



HAL
open science

Structures et propriétés rhéologiques de réseaux transitoires chargés par des nanoparticules de silice

Nicolas Puech

► **To cite this version:**

Nicolas Puech. Structures et propriétés rhéologiques de réseaux transitoires chargés par des nanoparticules de silice. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. NNT : . tel-00353271

HAL Id: tel-00353271

<https://theses.hal.science/tel-00353271>

Submitted on 15 Jan 2009

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

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

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Physique

Ecole Doctorale : I2S

présentée et soutenue publiquement par

Nicolas Puech

le 25 Novembre 2008

**Structure et propriétés rhéologiques de réseaux transitoires chargés
par des nanoparticules de silice**

JURY

PORTE Grégoire	Directeur de recherche, Université de Montpellier 2	Président du Jury
GRADZIELSKI Michael	Professeur, Technische Universität Berlin	Rapporteur
DIAT Olivier	Ingénieur-CEA, ICSM-CEA Marcoule	Rapporteur
BOUE François	Directeur de recherche, LLB, Saclay	Examineur
MONTES Hélène	Maître de Conférences, ESPCI Paris	Examineur
MORA Serge	Maître de Conférences, Université Montpellier 2	Co-Directeur de Thèse
OBERDISSE Julian	Chargé de Recherche, Université Montpellier 2	Directeur de Thèse

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Physique
Ecole Doctorale : I2S

présentée et soutenue publiquement par

Nicolas Puech

le 25 Novembre 2008

Structure et propriétés rhéologiques de réseaux transitoires chargés
par des nanoparticules de silice

JURY

PORTE Grégoire	Directeur de recherche, Université de Montpellier 2	Président du Jury
GRADZIELSKI Michael	Professeur, Technische Universität Berlin	Rapporteur
DIAT Olivier	Ingénieur-CEA, ICSM-CEA Marcoule	Rapporteur
BOUE François	Directeur de recherche, LLB, Saclay	Examineur
MONTES Hélène	Maître de Conférences, ESPCI Paris	Examineur
MORA Serge	Maître de Conférences, Université Montpellier 2	Co-Directeur de Thèse
OBERDISSE Julian	Chargé de Recherche, Université Montpellier 2	Directeur de Thèse

Remerciements

Tout d'abord je tiens à saluer les nombreux doctorants qui ont partagé mon quotidien tout au long de ces trois années de thèse : Guillaume, Djamel, Vincent, Mouna, Giovanni, Claire, Nadia, Gaëlle ainsi que les “nouvelles recrues” : Mohammed et Etienne. Je ne pouvais oublier mes deux inséparables partenaires de bureau : Myriam et Mathieu à qui je souhaite une excellente continuation.

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN) sous la direction de Walter Kob que je remercie vivement pour m'avoir accepté au laboratoire. Je remercie les permanents de l'axe matière molle pour leur accueil au sein de l'équipe et plus particulièrement Christophe Blanc pour ses compétences scientifiques et sa gentillesse.

Michael Gradzielsky et Olivier Diat ont accepté de relire cette thèse et d'en rapporter ses résultats. Je leurs en suis très reconnaissants. Je remercie Hélène Montes, François Boué et Grégoire Porte d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

Ce travail interdisciplinaire a été possible grâce à l'aide de nombreuses personnes : Philippe Dieudonné qui m'a formé sur la diffusion de RX, Ty Phou, avec qui je regretterai de ne plus partager la traditionnelle pause café. Un grand merci à l'ensemble des ingénieurs, techniciens et administratifs du laboratoire : Raymond Geneviève, Doris, Sylvie... pour leur disponibilité.

Les nombreuses expériences de diffusion de neutron figurant dans cette thèse ont été menées au Laboratoire Leon Brillouin à Saclay ainsi qu'à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble. Je tiens à remercier plus particulièrement Isabelle Grillo (ILL) et Jacques Jestin (LLB) pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée.

L'encadrement de cette thèse a été assumé par Serge Mora et Julian Oberdisse. Je remercie Serge Mora qui depuis le DEA m'a écouté, soutenu et a été d'une grande aide scientifique. Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Julian Oberdisse, qui m'a formé durant ces trois années au métier de chercheur.

Enfin, je souhaite remercier chaleureusement tous mes proches : mes parents, ma famille et bien entendu ma fiancée Cécile.

SOMMAIRE

Introduction générale	-8-
Chapitre I : Etude bibliographique	-12-
1.1) Systèmes amphiphiles dilués	-14-
1.2) Gels binaires de copolymères téléchéliques	-19-
1.3) Les microémulsions connectées	-23-
1.4) Insertions de nanoparticules dans des matrices viscoélastiques	-26-
Chapitre II : Techniques de caractérisation	-36-
2.1) Rhéologie des fluides viscoélastiques	-38-
2.2) Diffusion de neutrons aux petits angles	-47-
Chapitre III : Gels de micelles gonflées connectées et chargées	-56-
3.1) Le diagramme de phase de la microémulsion non connectée	-58-
3.2) Propriétés des micelles gonflées et connectées sans silice.	-65-
3.3) Propriétés des micelles gonflées et connectées avec silice	-78-
Chapitre IV : Gels de microémulsion connectées et chargées	-102-
4.1) Propriétés des microémulsions connectées sans silice	-104-
4.2) Rhéologie des microémulsions connectées avec silice	-116-
4.3) Structure des microémulsions connectées avec silice	-127-
Chapitre V : Solutions binaires de polymères téléchéliques	-132-
5.1) Propriétés des gels de polymère	-134-
5.2) Gels de polymères en présence de silice	-139-
Chapitre VI : Discussion et conclusion générale	-148-
Annexes	-160-

Introduction générale

La physique de la matière molle traite des propriétés physiques des systèmes moléculaires organisés comme des tensioactifs en solution, des polymères et copolymères, des cristaux liquides ou plus généralement des colloïdes. Aujourd'hui, ces systèmes sont de plus en plus complexes, notamment dû à l'accroissement constant du nombre de constituants.

Dans le cadre de cette thèse nous nous intéresserons à différents aspects. Les molécules amphiphiles dans l'eau peuvent s'auto-associer sous forme d'objets macromoléculaires appelés micelles. En ajoutant un cotensioactif, l'équilibre entre l'effet hydrophobe attractif des parties hydrocarbonés d'une part et l'effet stérique ou ionique répulsif des têtes polaires d'autre part est modifié. Ce critère déterminant pour la courbure spontanée de l'interface de la micelle est à l'origine d'une grande diversité morphologique (sphérique, cylindrique, bicouche). Lorsque des hydrocarbures sont ajoutés, ils se localisent dans les microdomaines hydrophobes notamment à l'intérieur des micelles, diminuant ainsi leur courbure.

Ces dix dernières années, des systèmes plus complexes ont été étudiés au laboratoire. Les microémulsions directes sont des gouttelettes d'huile dans l'eau de taille micrométrique stabilisée par ajout d'un couple de tensioactifs. En ajoutant un copolymère téléchélique, une transition sol-gel peut être obtenue. Le copolymère est constitué d'une chaîne hydrophile de polyoxyéthylène dont les extrémités sont fonctionnalisées par greffage d'un groupement hydrophobe appelé sticker. Les différents types de synthèses organiques permettent d'obtenir des copolymères téléchéliques aux géométries diverses. Ces derniers peuvent être mono ou bifonctionnalisés comportant des stickers pouvant être hydrogénés ou fluorés et dont la chaîne centrale est de longueur variable. Ces copolymères sont solubles dans l'eau en présence ou non de micelles suivant la longueur de la chaîne. Le pontage des micelles par le copolymère est à l'origine de la formation de gels microémulsions connectées disposant de propriétés viscoélastiques remarquables. D'autres réseaux viscoélastiques peuvent être obtenus en mélangeant directement des polymères auto-associatifs dans l'eau. L'absence de tensioactifs et d'huile diminue le nombre de constituants en comparaison des microémulsions connectées. Mais la taille et la fonctionnalisation des agrégats micellaires ne sont pas contrôlées dans les systèmes binaires.

Le but de mon travail consiste à étudier un système plus complexe constitué d'une matrice viscoélastique (microémulsion connectée ou gel binaire) chargée par une dispersion (nanoparticules hydrophiles de silice). Par analogie avec les matériaux composites, l'ajout d'une charge peut conduire à une amélioration des propriétés mécaniques du matériau. Dans les matériaux nanocomposites 'classiques' formés d'une matrice de polymère chargé de nanoparticules, l'origine du renforcement est dû à deux contributions majeures : d'une part, les interactions entre la surface des particules et la matrice, d'autre part, l'association des particules en un seul agrégat dans le volume. Les nanocomposites sont des objets que l'on rencontre fréquemment dans le quotidien. Par exemple dans l'industrie du pneumatique, l'ajout de noir de carbone permet une augmentation du module d'Young de l'élastomère. La loi d'Einstein décrit l'augmentation de la viscosité dans le cas de liquides colloïdaux, celle de Smallwood, possédant une forme identique, relie le facteur de renforcement d'un élastomère en fonction de la quantité de charges. La question reste ouverte concernant les systèmes viscoélastiques, possédant à la fois les propriétés de l'élastique de Hook et du liquide visqueux.

Notre problématique est de comprendre le lien existant entre la structure des réseaux chargés de nanoparticules de silice et leurs propriétés rhéologiques associées. Nous avons choisi comme matrice trois différents gels ayant un comportement de type maxwellien :

- deux microémulsions connectées dont les gouttelettes de tensioactifs ont des rayons différents de 30 Å et de 100 Å (système A et B).
- un gel de copolymère dissous dans de l'eau (système C).

La caractérisation de ces systèmes est menée par deux techniques expérimentales: la rhéologie et la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA).

Le premier chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique concernant les propriétés des systèmes auto-associatifs, des gels de polymères et des matrices renforcées par des nanoparticules. Dans le second chapitre, nous présenterons les deux principales techniques de caractérisation employées lors de cette étude : la rhéologie avec un rappel théorique sur le comportement des fluides maxwelliens et la diffusion de neutrons aux petits angles.

Le chapitre trois sera constitué de deux parties. Une première partie concernant le diagramme de phase et la stabilité de la microémulsion pure. La seconde partie sera consacrée à l'analyse des propriétés et de la structure du système A qui est constituée de petites micelles connectées avec et sans nanoparticules de silice. Dans le quatrième chapitre, une étude similaire sera menée sur la seconde matrice viscoélastique constituée d'une microémulsion connectée ($R = 100 \text{ \AA}$) avec et sans nanoparticules de silice.

Dans le cinquième chapitre, nous étudierons un gel de copolymère tribloc dissous dans de l'eau avec et sans nanoparticules de silice. L'intérêt de l'étude du système C réside dans son faible nombre de constituants comparé aux microémulsions. Enfin, nous reprendrons l'ensemble des résultats obtenus pour les trois systèmes dans une conclusion générale à la fin de cette thèse.

Chapitre I

Etude Bibliographique

- Table des matières -

1.1) Systèmes amphiphiles dilués	- 14 -
1.1.1) Molécules amphiphiles	- 14 -
1.1.2) Morphologie d'agrégats de tensioactifs dans l'eau	- 16 -
1.1.3) Les gouttelettes de microémulsion	- 17 -
a) Introduction	- 17 -
b) Influence de la température	- 18 -
c) Forme des gouttelettes de microémulsions	- 18 -
1.2) Gels binaires de copolymères téléchéliques	- 19 -
1.2.1) Agrégats de polymères associatifs	- 19 -
1.2.2) Influence de la longueur de la chaîne hydrophile	- 20 -
1.2.3) Influence de la rotule	- 21 -
1.2.4) Influence de longueur du segment hydrophobe	- 22 -
1.3) Les microémulsions connectées	- 23 -
1.3.1) Introduction	- 23 -
1.3.2) Comportement rhéologique des microémulsions connectées	- 24 -
1.3.3) Percolation des réseaux transitoires	- 25 -
1.4) Insertions de nanoparticules dans des matrices viscoélastiques	- 26 -
1.4.1) Introduction aux composites	- 26 -
1.4.2) Les différents types de charges	- 27 -
a) Les nanoparticules de silice	- 27 -
b) Le noir de carbone	- 29 -
c) Les nanotubes de carbone	- 29 -
1.4.3) Le renforcement dans les élastomères	- 30 -
1.4.4) Le renforcement dans les gels	- 31 -
Références Chapitre 1	-33-

1.1) Systèmes amphiphiles dilués

1.1.1) Molécules amphiphiles

Les émulsions sont des mélanges huiles dans eau qui sont instables thermodynamiquement et conduisent au bout d'un certain temps à une séparation de phase. L'emploi de molécules de tensioactif permet d'homogénéiser ces deux phases grâce à la formation de gouttelettes d'huiles formant une microémulsion. Les tensioactifs sont très courants dans notre vie quotidienne. Par exemple dans la mayonnaise, le jaune d'œuf contient un tensioactif, la lécithine. Cette molécule permet à la vinaigrette et l'huile de ne pas séparer de phase. C'est une propriété directe du tensioactif qui donne à chaque phase un environnement polaire favorable. Nous pouvons également citer comme autre exemple les acides gras contenu dans les savons qui sont également des tensioactifs pouvant solubiliser les impuretés.

Un tensioactif est une molécule amphiphile, c'est-à-dire qu'il possède deux groupements de polarité antagonistes. Il est composé d'une partie hydrophile appelée tête polaire reliée à une partie hydrophobe appelée queue hydrophobe composé généralement de groupements aliphatiques (cf. Figure 1.1).

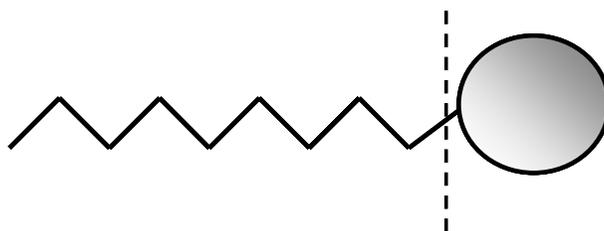


Figure 1.1 : *Molécule de tensioactif.*

Quand on les ajoute en solution aqueuse, en dessous d'une certaine concentration nommée concentration micellaire critique (CMC) les tensioactifs s'organisent à la surface de l'échantillon en formant un film amphiphile pour que les contacts entre les parties hydrophiles et hydrophobes soient minimisés.

Pour des concentrations supérieures à la CMC, les tensioactifs s'assemblent en agrégats micellaires en se plaçant à la frontière entre microdomaines polaires et apolaires [1]. La perte d'entropie de mélange associée au confinement des molécules est compensée par le gain en énergie associé à l'interaction hydrophobe. Ces objets possèdent une courbure spontanée c_0 (ou

optimal) due à la double interaction entre têtes polaires (chaque tête possédant une aire optimale) et queues hydrophobes. Les agrégats de tensioactifs peuvent adopter différentes morphologies directement reliées à la courbure spontanée de l'interface dont la valeur dépend de l'ensemble des interactions existant entre tensioactifs. Citons par exemple les interactions stériques entre têtes polaires ou encore les interactions coulombiennes entre surfactants chargés.

Les premières micelles provenant du latin *mica* signifiant "parcelle" [2] furent découvertes en 1913 par William McBain sous l'appellation "d'ions colloïdaux". Leur découverte permit d'expliquer la bonne conduction électrique des solutions de palmitate de sodium. Par la suite ces objets ont été longuement étudiés dans les années 1970-1980 [3, 4]. Leur forme globulaire a été déduite par des expériences de diffusion de rayonnement. Une propriété intéressante et à l'origine de nombreuses applications est de pouvoir solubiliser des composés hydrophobes à l'intérieur du cœur de la micelle.

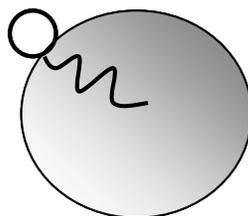


Figure 1.2 : Représentation schématique d'une micelle globulaire.

Il existe une grande variété de molécules disposant d'un caractère amphiphile. On peut citer les tensioactifs anioniques ou cationiques portant une charge sur la tête polaire, les tensioactifs amphotères ont une charge électrique sur chaque partie de la molécule et dont la charge totale est nulle. Il existe aussi des tensioactifs à doubles queues hydrophobes comme le DDAB avec une tête polaire chargée par un groupement de bromure d'ammonium qui peuvent être employés pour former des microémulsions inverses [5]. Nous avons choisi d'utiliser dans notre étude un tensioactif neutre, du triton X-100, formant dans l'eau des agrégats micellaires à partir d'une CMC valant 0.35 mmol.L^{-1} . [6-8].

1.1.2) Morphologie d'agrégats de tensioactifs dans l'eau

Il est possible de modifier les interactions stériques entre les molécules amphiphiles en ajoutant un cotensioactif. En général les cotensioactifs sont des alcools disposant d'une longueur de chaîne moyenne. Ils ont une tête polaire moins importante et donc un caractère amphiphile différent par rapport aux tensioactifs. L'utilisation d'un cotensioactif permet de régler la courbure c_0 d'un agrégat micellaire. Un couple de tensioactifs dans un solvant aqueux peut donner lieu à la séquence de phase classique suivante :

- micelle globulaire si $c_0 \approx 2/L$, avec L la longueur du tensioactif.
- micelles cylindriques pour $c_0 \approx 1/L$ (phase L_1)

Elles sont formées à partir de la condensation de plusieurs micelles de type globulaire. Les solutions de micelles cylindriques sont optiquement transparentes. Si les cylindres sont suffisamment longs en solution demi-diluée, ils s'enchevêtrent et forment des réseaux désordonnés de micelles géantes [9]. Les gels de micelles géantes sont viscoélastiques et disposent d'un caractère maxwellien [10]. En sollicitant ces gels, la contrainte relaxe par des mécanismes de reptation et de recombinaison [11].

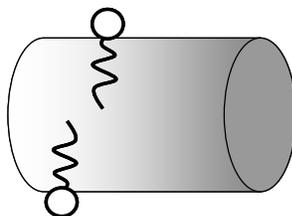


Figure 1.3 : Représentation schématique d'une micelle cylindrique.

- phases lamellaires lorsque $c_0 \approx 0$

Les premières phases smectiques lyotropes dans des mélanges binaires eau-savon furent découvertes par Luzzati en 1957 [12]. Une grande diversité de phases smectiques existe en matière molle parmi laquelle, la phase L_α correspond à l'empilement de bicouches de tensioactifs séparées par un solvant. Du fait de leur anisotropie, ces phases sont fortement biréfringentes.

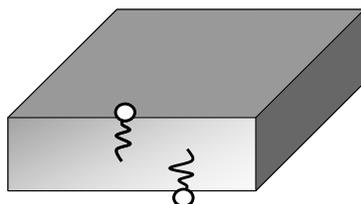


Figure 1.4 : Représentation schématique d'une phase lamellaire.

Les formes adoptées par les agrégats micellaires peuvent être soit d'extension finie (micelles globulaires, cylindriques...) soit infinie (phase lamellaire, cubique, éponge). Les bicouches peuvent se replier sur elles mêmes (phase vésiculaire ou L_4) ou se replier en une seule bicouche multi connectée (phase éponge ou L_3). Parmi les nombreux cotensioactifs disponibles, notre choix s'est porté sur l'octanol.

Le diagramme de phase du couple triton X-100-octanol- H_2O en fonction de la concentration est représenté sur la figure 1.5 [13]. Si l'on augmente la quantité de cotensioactif à une fraction volumique totale en surfactant fixée à 0.05, on retrouve une séquence de phase classique L_1 , L_3 et L_α séparée par des domaines multiphasiques.

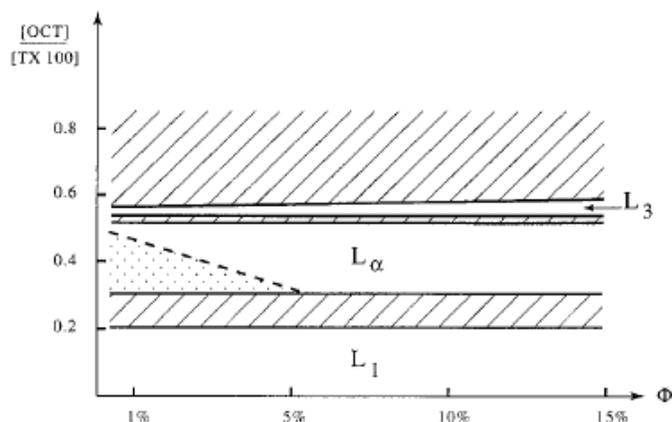


Figure 1.5 : Diagramme de phase du triton X-100-octanol- H_2O . Le rapport entre le cotensioactif [OCT], l'octanol, et le tensioactif [TX 100], le triton X-100, est porté en fonction de la fraction volumique totale Φ [11].

1.1.3) Les gouttelettes de microémulsion

a) Introduction

Les microémulsions sont des dispersions isotropes de gouttelettes d'huiles dans l'eau stabilisées par un ajout de tensioactifs [14]. Une de leurs propriétés les plus intéressantes

concerne leur microstructure. En effet elles peuvent servir de milieu réactionnel pour l'élaboration de nanoparticules inorganiques de silice [15], de nanoparticules métalliques [16] mais aussi pour des réactions de polymérisation [17]. La grandeur contrôlant tous les processus de structure d'une microémulsion est l'énergie libre de courbure gouvernée par l'équation d'Helfrich [18] ainsi que le rapport définissant la quantité d'huile sur la quantité d'eau.

b) Influence de la température

Les microémulsions disposent aussi d'une séquence de phase. La plus connue concerne les microémulsions non ioniques préparées à partir de tensioactifs de type (C_iE_j) appartenant à la famille des polyoxyéthylène glycol. Le poisson de Kahlweit [19] schématisé sur la figure 1.6 présente les différentes phases obtenues en variant la quantité de tensioactifs γ ou la température T . Dans la queue du poisson se situe des microémulsions de type L_1 et L_2 . $\bar{2}$, $\underline{2}$ et 3 correspondent à des échantillons de type multiphasiques.

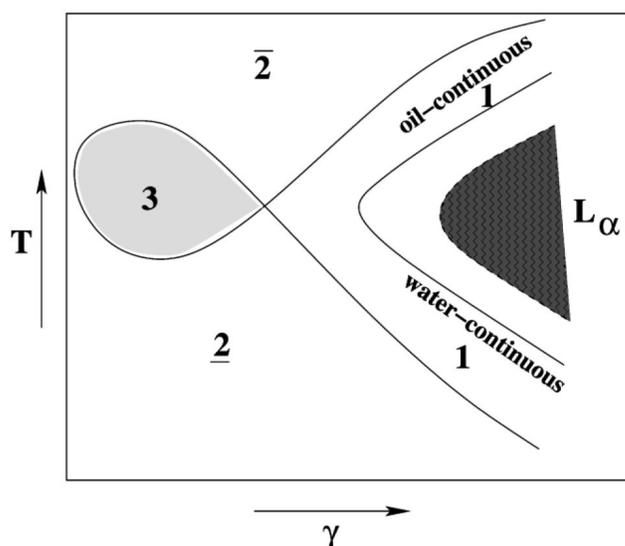


Figure 1.6 : Représentation schématique du poisson de Kahlweit. En variant la température T ou la quantité de tensioactifs γ la microémulsion adopte différentes morphologies [8].

c) Forme des gouttelettes de microémulsions

Plus récemment, des études sur la structure de microémulsions ont été menées par diffusion de neutron. Proche de la phase d'émulsification, les spectres de diffusion montre que les gouttelettes saturées en huile sont bien sphériques quelque soit la fraction volumique en microémulsion. La figure 1.7 représente les oscillations du facteur de forme de microémulsions

de CPCI-octanol préparées à différentes fractions volumiques [20]. On observe bien que les minima se superposent, indiquant une invariance de la forme sphérique.

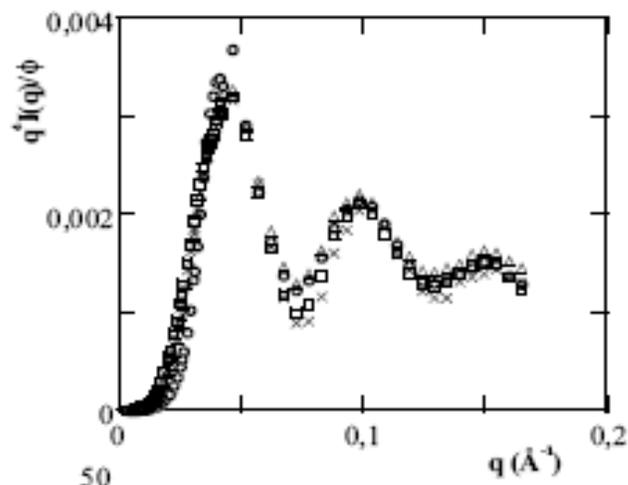


Figure 1.7 : Représentation en $q^4 I(q)$ d'intensités diffusées de microémulsions préparées à différentes concentrations et normalisées par la fraction volumique (microémulsion CPCI-octanol).

1.2) Gels binaires de copolymères téléchéliques

Ce sont des gels aqueux formé par des polymères dit auto-associatifs. Ces objets macromoléculaires sont composés de plusieurs blocs de nature chimique différente. Lorsqu'ils sont préparés en solution, à partir d'une certaine concentration ils forment des gels. Il existe dans la littérature une riche variété de copolymères, que ce soit dans leur structure : téléchélique, peigne ou étoile ou dans leur nature chimique. Ils peuvent être neutre, dans ce cas les plus courant sont le polyoxyéthylène, le polyacrylamide et l'hydroxyéthylcellulose ou chargés comme le polyméthacrylate de sodium ou le polyacideméthacrylique.

1.2.1) Agrégats de polymères associatifs

La longueur de chaque bloc est un des paramètres déterminant les propriétés du gel de polymère. Nous utilisons des copolymères triblocs de polyoxyéthylène (bloc hydrophile) fonctionnalisés à ses extrémités par un groupement aliphatique (bloc hydrophobe) appelé sticker. L'hydrophobie du sticker peut être modifié, soit en augmentant lors de la synthèse la longueur du bloc hydrophobe soit en remplaçant les atomes d'hydrogènes par des atomes de fluor [21-23] (l'hydrophobie d'un groupement CF_2 équivaut à 1,5 groupement CH_2 [24, 25]).

Nous détaillerons plus précisément le copolymère que nous utilisons dans le chapitre 3 (cf. paragraphe 3.2.1).

Lorsque l'on ajoute des copolymères auto-associatifs en solution, au dessus d'une certaine concentration appelée concentration d'agrégation critique (CAC) les polymères forment des agrégats nommés "fleurs". Les nœuds de réticulation de ces fleurs correspondent à l'association des stickers hydrophobes entre eux afin de minimiser les interactions répulsives avec le solvant de nature hydrophile. En augmentant la fraction volumique en polymère, les distances entre fleurs diminuent, permettant aux stickers de connecter un agrégat voisin (cf. figure 1.8).

Lorsque le seuil de percolation du système est franchi (cf. paragraphe 1.3.3), la viscosité augmente de plusieurs décades. Cela correspond à l'existence d'un seul cluster formé de fleurs de copolymère interconnectées dans le volume.

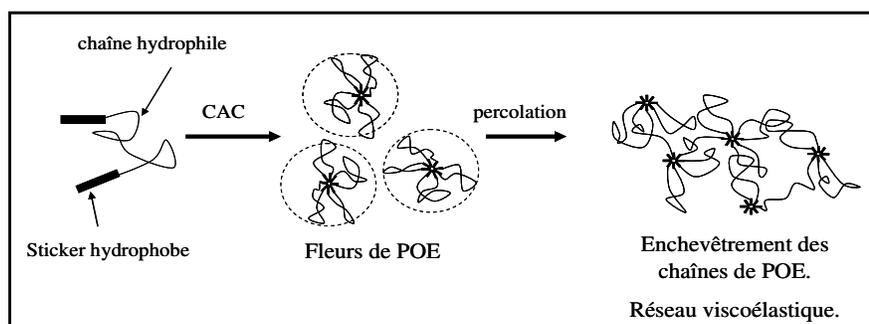


Figure 1.8 : Schéma représentant l'évolution de la structure des téléchéliques en fonction de la concentration en polymère. Au-delà de la CAC, les polymères s'ordonnent sous forme de fleurs. En franchissant le seuil de percolation, on obtient un gel viscoélastique grâce à l'enchevêtrement des chaînes de POE.

Les propriétés rhéologiques des gels de copolymères téléchéliques peut être décrit par un modèle de Maxwell (cf. chapitre 2.1.3). Un gel de maxwell possède une élasticité représentée par un module élastique G_0 et s'écoule avec un temps de relaxation τ dépendant de la durée de vie du sticker hydrophobe dans l'agrégat.

1.2.2) Influence de la longueur de la chaîne hydrophile

Annable *et al.* [26] ont étudié les propriétés rhéologiques d'hydrogels viscoélastiques formés par des polyoxyéthylènes de 10, 20 et 35 kg/mol fonctionnalisés par des groupements

hydrophobes. Leurs résultats rapportés sur la figure 1.9 montrent les variations du module élastique G_0 et du temps de relaxation τ du gel en fonction de la concentration en polymère pour chaque gel.

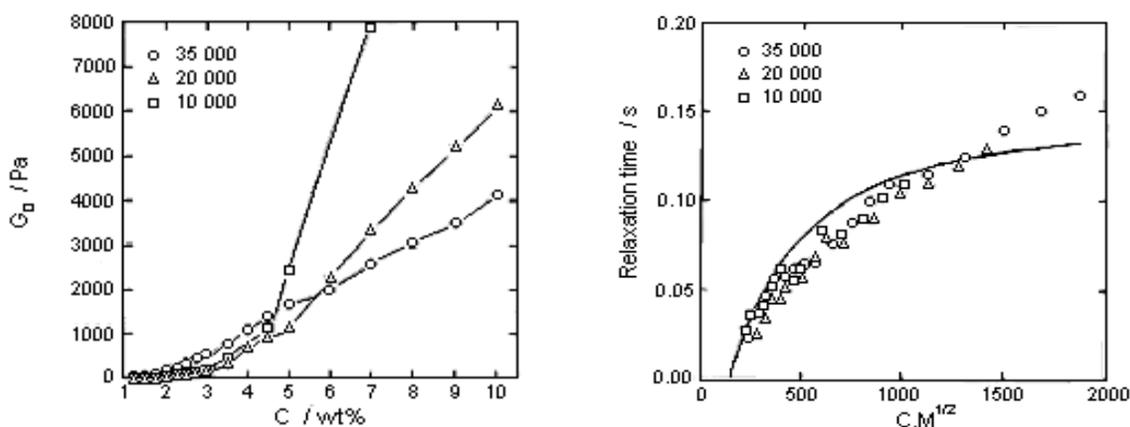


Figure 1.9 : Module élastique G_0 et temps de relaxation en fonction de la fraction massique c en polymère, d'après [26] pour des gels de polymère $(C_{16}H_{33}-IPDU)_2-POE$ de différentes masses molaires (\square : 10 kg/mol, Δ : 20 kg/mol, \circ : 35 kg/mol).

Pour le module élastique G_0 , on distingue deux régimes différents. Aux concentrations c inférieures à 5%, G_0 augmente avec la masse molaire de polymère. Cette propriété est reliée au seuil de percolation des gels dont nous reparlerons dans le paragraphe 1.3.3. A partir de 5% ce sont les polymères possédant les chaînes les plus courtes qui ont un module plus grand. Pour une concentration fixée en polymère, la connectivité (ou le nombre de stickers par nœud) est plus grande pour les polymères possédant les chaînes les plus courtes. Le module élastique, dépendant du nombre de liens actifs par unité de volume, est donc plus grand pour les polymères possédant les masses molaires les plus faibles.

Le temps de relaxation dépend de la longueur de la chaîne mais en normalisant l'échelle des concentrations par $M^{1/2}$, les temps de relaxation se superposent.

1.2.3) Influence de la rotule

La nature chimique de la rotule a un rôle important sur les propriétés rhéologiques du gel. Ce qui a été illustré dans les travaux de Kaczmariski et Glass qui ont étudié l'influence de la longueur de la rotule diuréthane (DU) sur le pouvoir viscosifiant des polymères téléchéliques [27]. Ils comparent la viscosité statique des polymères $R-[HDU-(OE)_{200}]_2-HDU-R$ à des

polymères similaires disposant d'une rotule $H_{12}MDU$, avec R un groupe hydrophobe composé de 6, 8, 12 ou 14 atomes de carbone (cf. Figure 1.10).

Pour un groupement R fixé, l'allongement de la rotule de $HDU(OCN-(CH_2)_6-NCO)$ à $H_{12}MDU(OCN-C_6H_{10}-CH_2-C_6H_{10}-NCO)$ induit une augmentation plus rapide de la viscosité en fonction de la concentration. Ce phénomène est comparable à celui observé lors de l'allongement du groupement hydrophobe. Ces rotules sont aussi hydrophobes, par conséquent les auteurs considèrent une longueur <<efficace>> des groupements hydrophobes du polymère, tenant compte à la fois de la rotule et du groupement hydrocarboné R.

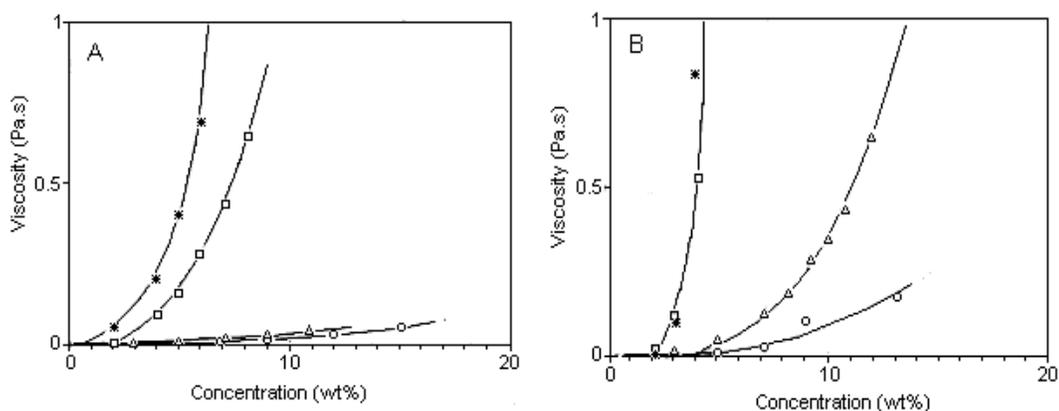


Figure 1.10 : Evolution de la viscosité statique en fonction de la concentration en polymère, d'après [19], A) $R-[HDU-(OE)_{200}]_2-HDU-R$ et B) $R-[H_{12}MDU-(OE)_{200}]_2-H_{12}MDU-R$: ■ : $C_{14}H_{25}$, □ : $C_{12}H_{25}$, Δ : C_8H_{17} , ○ : C_6H_{13} -[27].

1.2.4) Influence de longueur du segment hydrophobe

De nombreux articles traitent de l'influence des propriétés mécaniques, notamment le temps de relaxation, en fonction de la longueur des segments hydrophobes [23, 26, 28]. Le comportement de phase dépend également de l'hydrophobie de la macromolécule, c'est-à-dire de la longueur du bloc hydrophobe par rapport à la longueur de la chaîne hydrophile. Dans le cas où ce rapport entre bloc hydrophobe sur bloc hydrophile est trop grand, des séparations de phase peuvent apparaître [27, 29].

Le temps de résidence d'un sticker à l'intérieur d'un agrégat micellaire augmente avec l'hydrophobie du sticker. Le temps de relaxation du gel dépend fortement du temps de résidence du sticker dans la micelle. Il augmente de l'ordre d'un facteur dix par atome de carbone supplémentaire.

1.3) Les microémulsions connectées

1.3.1) Introduction

Nous avons choisi comme matrice la microémulsion connectée en raison des nombreuses études qui aujourd'hui en font un système modèle. C'est la microémulsion utilisant le couple de tensioactifs chlorure de cétyle-pyridinium (CPCI), un tensioactif ionique et l'octanol en cotensioactif qui a été le plus étudié au laboratoire ces dernières années [20]. Les diagrammes de phase des microémulsions connectées présentent une séparation entre une phase riche en gouttelette et fortement connectée et une phase pauvre en gouttelettes et peu connectée [30].

La microémulsion connectée (cf. figure 1.11a) est constituée de deux éléments essentiels :

- Les gouttelettes de microémulsion dispersées dans l'eau et composées d'un couple de tensioactifs et de l'huile. Elles forment les nœuds de la matrice viscoélastique.
- Un copolymère tribloc assumant les liens entre chaque nœud, du polyoxyéthylène dont les extrémités ont été modifiées par ajout d'un sticker de type $C_{18}H_{37}$. En solution, les copolymères téléchéliques adoptent deux configurations. Ils peuvent former des liens entre deux gouttes, dans ce cas les liens sont dit actifs et participent au réseau viscoélastique. Ou alors les deux stickers peuvent s'implanter dans la même micelle, le copolymère forme dans ce cas une boucle. En configuration boucle, le lien n'est pas actif et ne participe pas à la percolation et à l'élasticité du gel.

Les diagrammes de phase des microémulsions connectées en fonction de la connectivité r et du nombre de gouttelettes Φ_m présentent deux régions importantes :

- Une région composée d'échantillons monophasiques séparée en deux par une ligne de percolation.
- Une région biphasique contenant une phase diluée fluide coexiste avec une phase concentrée visqueuse. Elle due à une séparation de phase d'origine attractive entre gouttelettes.

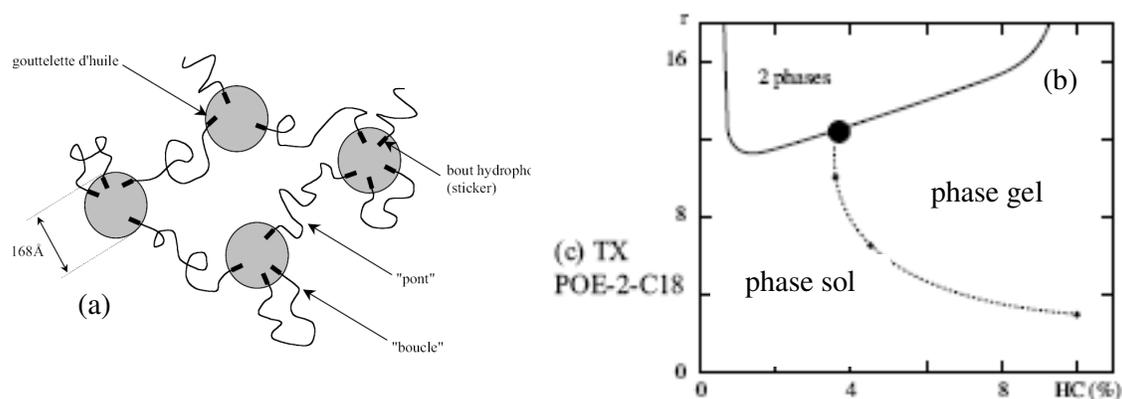


Figure 1.11: (a) Représentation schématique d'une microémulsion connectée par un copolymère téléchélique. (b) Diagramme de phase d'une microémulsion neutre triton X-100/triton X-35 [20].

1.3.2) Comportement rhéologique des microémulsions connectées

Les propriétés rhéologiques des microémulsions connectées furent investies dans les années 90. Eric Michel et *al.* analysèrent la rhéologie linéaire de ces réseaux en fonction du nombre de stickers r . Dans la figure 1.12 est représenté le module élastique G_0 et le temps de relaxation τ pour des microémulsions TX-100-TX-35-décane préparées à différentes connectivités r , r étant égal au nombre de stickers par micelles.

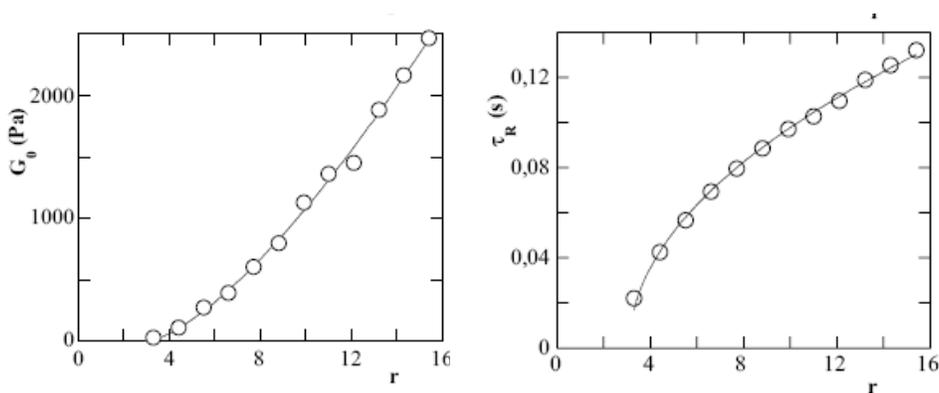


Figure 1.12: Module élastique G_0 et temps de relaxation τ de microémulsions TX100-TX35-décane en fonction de la connectivité r [20]. La courbe en trait plein correspond à une loi de percolation : $G_0=347.5[(r-3.1)/3.1]^{1.42}$, $\tau=0.066 [(r3.1-)/3.1]^{0.55}$.

Le module élastique dépend de la quantité de liens par unité de volume et augmente donc avec r . Le temps de relaxation τ augmente également avec la connectivité du système. Lors d'une sollicitation, la contrainte met plus de temps à relaxer quand le nombre de liens entre gouttes est important. Si aucun lien ne connecte deux gouttelettes, la contrainte est dissipée. G_0 et τ

peuvent être ajustés par une loi de percolation (en trait plein) que nous allons détailler dans le paragraphe suivant.

1.3.3) Percolation des réseaux transitoires

La percolation a été introduite dans une publication de Broadbent et Hammersley en 1957. Le mot «percolation» a pris son origine par analogie avec la possibilité pour un fluide de traverser un milieu poreux. Elle décrit l'une des manières dont une collection de petits objets ou d'évènements initialement indépendants peuvent former une structure plus grosse ou un évènement plus important en s'accolant, en se couplant, en se connectant localement ou en réagissant chimiquement. Elle s'applique plus particulièrement aux milieux concentrés, là où il n'est plus nécessaire de faire de grands mouvements pour que deux éléments voisins du système interagissent. Nous pouvons définir deux types de percolation ainsi que leur seuil de percolation (cf. figure 1.13) :

- La percolation de liens dans laquelle les liens sont distribués aléatoirement dans un réseau de sites.
- La percolation de sites dans laquelle les sites sont distribués aléatoirement dans un réseau de liens.

Dans les expériences d'Annable *et al* présentés dans la figure 1.9, le module élastique de gels binaires est à faible concentration plus grand pour les gels préparés avec les copolymères disposant de la chaîne hydrophile la plus longue. Cette propriété est directement reliée au seuil de percolation du gel qui est atteint pour de plus basses concentrations en polymère lorsque la chaîne hydrophile est plus longue. En effet, les copolymères ayant de plus longues chaînes, l'interaction entre fleurs est atteint pour des concentrations massiques en polymère plus faible.

La percolation pour les gels viscoélastiques est une transition de phase d'un état liquide vers un état gel. Ce seuil correspond à la formation d'un cluster de taille infini [31] dans le réseau. Dans la figure 13.a, nous avons schématisé la percolation étudiée par un schéma représentant la viscosité d'un réseau transitoire qui est composé de trois régions différentes. La première région à basses connectivités r correspond à une phase liquide où la viscosité tend vers zéro. Pour des connectivités plus grandes, la viscosité augmente par la formation d'agrégats isolés de gouttelettes connectées. Enfin quand le réseau viscoélastique est formé (troisième région), la viscosité augmente linéairement avec le nombre de liens par unité de volume.

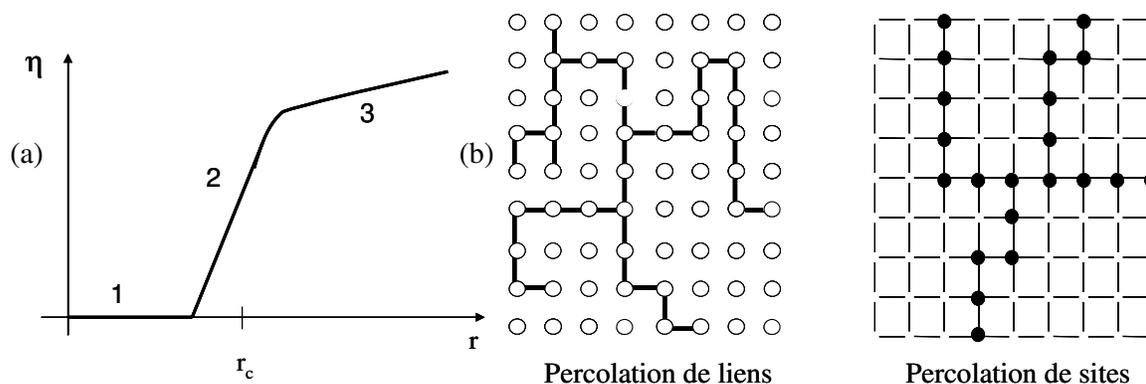


Figure 1.13: (a) Viscosité η en fonction de la connectivité r . (b) Représentation schématique de la percolation pour un réseau bidimensionnel.

Cette transition sol-gel est mesurable à partir des lois de percolation ajustant les grandeurs rhéologiques comme le module élastique et le temps de relaxation. La loi de percolation dont nous nous servons (cf. équation 1.1) est représentée dans la figure 1.12 par un trait plein.

$$X(r) = X \left(\frac{r - r_c}{r_c} \right)^\alpha \quad (1.1)$$

Dans cette équation, $X(r)$ représente une grandeur rhéologique dépendant de la connectivité r , r_c est le nombre de stickers nécessaire pour que le système puisse percoler et X une constante. Dans les chapitres suivants nous verrons que les microémulsions connectées présentent une percolation de liens. Le seuil de percolation de ces systèmes est franchit soit en augmentant la concentration en copolymères téléchéliques (liens), soit en augmentant la fraction volumique en microémulsion, rapprochant ainsi les gouttelettes entre elles et augmentant le nombre de liens actifs par unité de volume.

1.4) Insertions de nanoparticules dans des matrices viscoélastiques

1.4.1) Introduction aux composites

Il existe un grand nombre d'études se basant sur l'ajout de particules colloïdales dans différentes matrices. Ce sujet connaît un réel engouement, que ce soit dans l'agroalimentaire, la cosmétique, le transport ou la pharmacie. Les matériaux composites (matrice et charge) disposent en général de meilleures propriétés mécaniques. Par exemple dans les élastomères (semelles de chaussures, pneus...), les nanoparticules permettent d'obtenir une plus grande résistance à l'abrasion. L'amélioration de ces propriétés mécaniques est due à la création

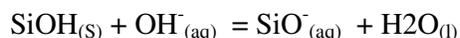
d'interactions fortes entre la surface solide de la bille et les chaînes de polymère, modifiant la structure de la matrice élastique. Il existe une deuxième contribution au renforcement, dans les pneumatiques, on utilise des charges formant une structure agrégée dans tout le volume. Cette structuration de la charge permet également à l'élastomère de disposer de meilleures propriétés.

En recherche, une des utilisations de particules disposant d'une taille comprise entre le nanomètre et le micron est en tant que traceurs. A de très faibles concentrations, on peut sonder les propriétés microrhéologiques des matériaux [32]. Il existe de nombreux systèmes dans lesquels des nanoparticules aux géométries et à la structure diverses sont utilisées. Nous pouvons citer par exemple les sphères de polystyrène (diamètre $d = 0,4 \mu\text{m}$) insérés dans des phases oignons [33], les disques de laponites ($d = 300 \text{ \AA}$, épaisseur de 10 \AA) ajoutés dans des phases lamellaires [34]. L'ajout de nanoparticules peut également changer la microstructure des objets. Des polymères triblocs de type PEO-PPO-PEO organisés en phase hexagonale peuvent se restructurer en phase lamellaire en présence de laponites [35] ou forment des structures anisotropiques dans des liquides lyotropes-nématiques [36]. Dans cette section, nous décrirons quelles sont les charges les plus couramment employées dans le cadre du renforcement des gels et des élastomères.

1.4.2) Les différents types de charges

a) Les nanoparticules de silice

Les nanoparticules de silice SiO_2 sont obtenues par la création de liaisons covalentes fortes entre les atomes de silicium et d'oxygène formant un réseau tridimensionnel de structure cristalline. Dans un environnement basique, la surface des billes de silice sont chargées par des groupements silanoates SiO^- d'après l'équation acido-basique ci-dessous :



Afin d'améliorer l'interaction surfacique des billes, des chaînes polymériques peuvent être greffées sur ces sites [37]. A un pH de 10, le nombre de groupements silanolates est compris entre 3 et 5 par nm^2 [38]. Comme il est indiqué dans la figure 1.14, le signe de la charge peut être modifié suivant la valeur du pH. Le point isoélectrique de ce système est à un $\text{pH} = 2$. Pour des pH inférieurs à cette valeur, les billes sont chargées positivement par des groupements

SiOH_2^+ . Pour des pH élevés, supérieur à 11, la silice se dissout dans l'eau. Dans des expériences préliminaires en rayonnements X, nous avons déterminé la structure des nanoparticules de silice à un pH = 10. Dans toute la gamme de concentration, le nombre d'agrégation vaut $N_{\text{agg}} = 1$.

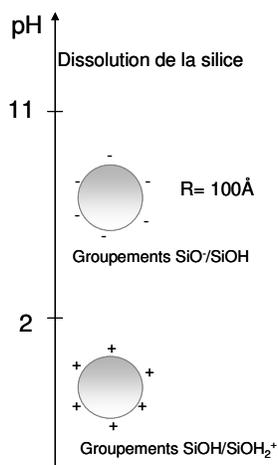


Figure 1.14 : Valeur de la charge surfacique des nanoparticules de silice suspendues dans l'eau en fonction de la valeur du pH.

L'amélioration des propriétés mécaniques du composite est conditionnée par la qualité de dispersion de la charge, en sachant que des agrégats composés de plusieurs unités élémentaires jouent le rôle de défaut dont l'effet est sensible aux grandes déformations. Les différentes structures de la silice sont présentées dans la figure suivante :

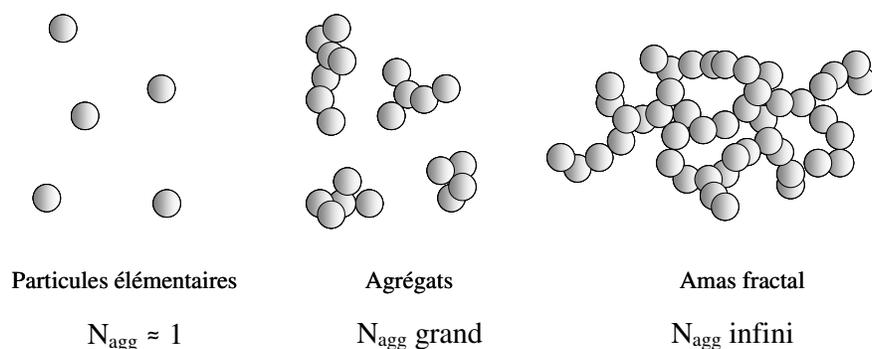


Figure 1.15: Structure des nanoparticules de silice dispersées dans de l'eau

L'intérêt d'utiliser les nanoparticules de silice est de pouvoir facilement contrôler par le pH la stabilité colloïdale de la dispersion. Un autre avantage des nanoparticules de silice est son importante production actuelle et sous des formes très variées (distribution en taille,

fonctionnalisation en surface par greffage de chaînes de polymère...). Ce polymorphisme permet d'adapter au mieux le travail de recherche en fonction des résultats souhaités.

Il existe de très nombreuses nanoparticules préparées à partir d'oxydes. Par exemple dans les crèmes solaires, les nanoparticules de dioxyde de zinc (ZnO_2) permettent d'obtenir une meilleure protection contre les rayonnements de types UV. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi comme charge les nanoparticules de silice pour les raisons suivantes. Elles sont de taille nanométrique, possèdent une surface négative et sont facilement effaçables par variation de contraste en diffusion de neutrons aux petits angles.

b) Le noir de carbone

Le noir de carbone est un matériau colloïdal carboné utilisé dans de nombreuses applications comme par exemple pour pigmenter l'encre de chine, pour renforcer les pneus de voiture ou employé plus généralement en tant que charge dans les nanocomposites. La structure primaire du noir de carbone se présente sous forme de particules colloïdales sphériques ou d'agrégats de particules coalescées. Ces agrégats peuvent se regrouper par la création de liaisons faibles en agglomérats puis à plus grande échelle en granulés. La figure 1.16 montre du noir de carbone de type Ensaco 250 constitué par une fine poudre de granulés dont la taille moyenne est d'environ $45 \mu m$ [39].

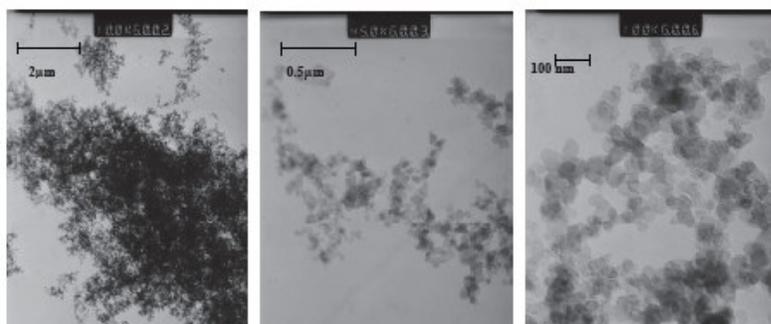


Figure 1.16: Images MET de noir de carbone Ensaco 250 [39].

c) Les nanotubes de carbone

Cette structure cristalline du carbone proche des fullerènes possède des propriétés exceptionnelles dans de nombreux domaines (mécanique, électrique, optique). Observés pour la première fois en 1991 par Sumio Iijima [26, 40], ce sont des feuillets de graphènes repliés en de long tubes cylindriques dont la longueur vaut quelques microns et possèdent un diamètre

de l'ordre du nanomètre. Ces objets monodimensionnels peuvent être monofeuillet (*Single Wall Carbon Nanotubes*, SWNT) ou multifeuillet (*Multi Wall Carbon Nanotubes*, MWNT).

1.4.3) Le renforcement dans les élastomères

La présence de charges améliore les propriétés mécaniques de l'élastomère grâce à la création d'interactions spécifiques entre la surface de la charge et la matrice. Il existe deux contributions majeures au renforcement : les interactions de surface entre la charge et la matrice et la structuration de la charge dans le volume. Les propriétés chimiques de l'interface et la surface spécifique déterminent la compatibilité entre la charge et la matrice. L'importance de l'état d'agrégation de la silice dans le comportement mécanique du composite est présentée dans la figure 1.17. Nous pouvons voir que le coefficient de renforcement d'un latex chargé par des nanoparticules de silice augmente avec le nombre d'agrégation de la silice.

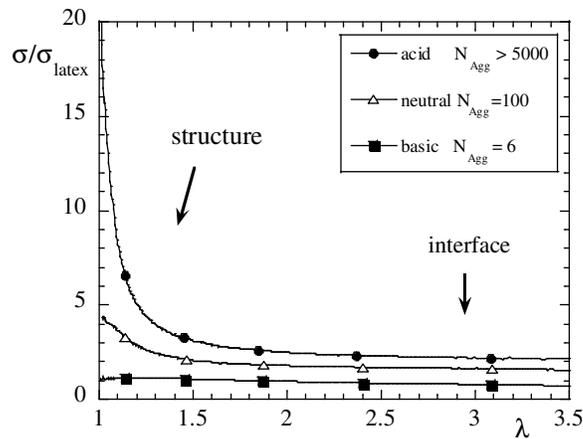


Figure 1.17 : Influence de l'agrégation dans un élastomère chargé en nanoparticules ($\Phi_{\text{Si}} = 0.05$, trois échantillons préparés à $\text{pH} = 4, 7$ et 9). Facteur de renforcement en fonction de l'élongation relative $\lambda = L/L_0$. Le nombre d'agrégation moyen ont été mesuré par diffusion de neutrons aux petits angles [41].

Des particules dans un état dispersé ont une surface spécifique disponible plus importante pour créer des interactions avec la matrice qu'un agrégat de particules. On peut citer par exemple les dispersions de nanotubes de carbone dans les élastomères présentant de bien meilleures tenues mécaniques [42-44]. Des essais mécaniques sur des filaments de nylon chargés par une dispersion de nanoparticules de silice montrent une augmentation significative du module élastique allant de 28 à 36% [45].

L'addition de nanoparticules dans des élastomères peut présenter des instabilités dynamiques. Le module dynamique $G'(\omega)$ d'élastomères chargés chute aux basses fréquence et l'amplitude de cette chute augmente avec la quantité de particules dans la matrice. Cette variation est connu sous le nom d'effet Payne [46]. Une autre instabilité connue sous le nom d'effet Mullins présente une hystérésis lorsque l'on soumet au matériau une rampe en déformation [47].

1.4.4) Le renforcement dans les gels

L'emploi de nanoparticules dans des gels visqueux est connu industriellement dans les crèmes solaires. Depuis quelques années, il existe également une recherche fondamentale active sur ce sujet. Dans les réseaux transitoires également, comme le montre les travaux de Bandyopadhyay *et al.* qui ajoutèrent des nanoparticules de latex dans des solutions de micelles géantes de CPCI – salicylate de sodium [48]. Les propriétés rhéologiques de leurs gels chargés en nanoparticules de silice sont représentées dans la figure 1.18. Nous pouvons voir qu'ils dépendent fortement de la concentration massique de nanoparticules de silice.

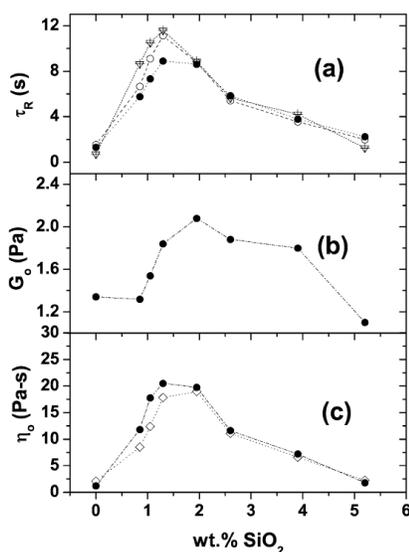


Figure 1.18 : Représentation du temps de relaxation τ , du module élastique G_0 et de la viscosité η en fonction de la concentration massique en SiO_2 [48].

Nous pouvons également citer les travaux de Dominique Hourdet *et al.* [49] sur des matrices composés par des nanoparticules de silice interagissant avec des polymères à base de poly(sodium acrylate) fonctionnalisé sur la chaîne par greffage de blocs de poly(*N*-lacrlyamide) ou de poly(alkylène d'oxyde).

Les études d'Otsubo et *al.* mentionnent également l'existence de fortes interactions entre la charge et la matrice dans des gels aqueux. Leurs récentes études traitent sur des fluides de polyoxyéthylène contenant une suspension de nanoparticules de silice. Pour de faibles sollicitations, le fluide présente un comportement newtonien puis à partir d'un certain cisaillement, la viscosité augmente d'un facteur dix, montrant une transition de type sol-gel par le biais d'interactions entre les particules et la matrice [50].

Références chapitre 1

- [1] J. Israelachvili, *J. Chem. Soc.*, **2**, 1525 (1976).
- [2] G. S. Hartley, *Paraffin Chain Salts, A Study in Micelle Formation* 1936).
- [3] C. Tanford, *The hydrophobic effect : Formation of micelles and biological membranes* 1973).
- [4] B. Cabane, R. Duplessix et T. Zemb, *J. Physique* **46**, 2161 (1985).
- [5] G. Toquer, T. Phou, S. Monge, A. Grimaldi, M. Nobili et C. Blanc, *J. Phys. Chem. B* **112**, 4157 (2008).
- [6] L. M. Kushner et H. W.D., *J.Phys.Chem* (1954).
- [7] S. K. Das et B. N. Ganguly, *Journal Of Colloid And Interface Science* **192**, 184 (1997).
- [8] S. P. Moulik et S. Ghosh, *Journal of Molecular Liquids* **72**, 145 (1997).
- [9] G. Porte et J. Appell, *Journal of Physical Chemistry* **85**, 2511 (1981).
- [10] J. F. Berret, J. Appell et G. Porte, *Langmuir* **9**, 2851 (1993).
- [11] M. E. Cates, *Macromolecules* **20**, 2289 (1987).
- [12] V. Luzzati, H. Mustacchi et A. Skoulios, *Nature* **180**, 600 (1957).
- [13] J. Oberdisse, 1997).
- [14] M. Gradzielski, A. Rauscher et H. Hoffmann, *Journal De Physique. IV : JP* **3**, 65 (1993).
- [15] P. Schmidt-Winkel, C. J. Glinka et G. D. Stucky, *Langmuir* **16**, 356 (2000).
- [16] M.-H. Lee, S.-G. Oh et S.-C. Yi, *Journal Of Colloid And Interface Science* **226**, 65 (2000).
- [17] C. C. Co, P. Cotts, S. Burauer, R. de Vries et E. W. Kaler, *Macromolecules* **34**, 3245 (2001).
- [18] W. Helfrich, *Elastic Properties of Lipid Bilayers : Theory and Possible Experiments* (Z Naturforschung, 1973).
- [19] M. Kahlweit, R. Strey et G. Busse, *Physical Review E* **47**, 4197 (1993).
- [20] E. Michel, *Thèse* (2001).
- [21] C. Rufier, A. Collet, x, M. Viguier, J. Oberdisse et S. Mora, *Macromolecules* **41**, 5854 (2008).
- [22] Y. Serero, V. Jacobsen, J. F. Berret et R. May, *Macromolecules* **33**, 1841 (2000).
- [23] J.-F. Berret, D. Calvet, A. Collet et M. Viguier, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **8**, 296 (2003).
- [24] J. C. Ravey et M. J. Stébé, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **84**, 11 (1994).
- [25] E. Blanco, A. González-Pérez, J. M. Ruso, R. Pedrido, G. Prieto et F. Sarmiento, *Journal Of Colloid And Interface Science* **288**, 247 (2005).
- [26] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie et D. Whittlestone, *Journal Of Rheology* **37**, 695 (1993).

- [27] J. P. Kaczmariski et J. E. Glass, *Langmuir* **10**, 3035 (1994).
- [28] H. Walderhaug, F. K. Hansen, S. Abrahmsén, K. Persson et P. Stilbs, *J. Phys. Chem.* **97**, 8336 (1993).
- [29] D. Calvet, A. Collet, M. Viguier, J. F. Berret et Y. Serero, *Macromolecules* **36**, 449 (2003).
- [30] M. Filali, M. J. Ouazzani, E. Michel, R. Aznar, G. Porte et J. Appell, *Journal Of Physical Chemistry B* **105**, 10528 (2001).
- [31] D. Stauffer, *Introduction to the Percolation Theory* 1985).
- [32] T. G. Mason, K. Ganesan, J. H. van Zanten, D. Wirtz et S. C. Kuo, *Physical Review Letters* **79**, 3282 (1997).
- [33] J. Arrault, W. C. K. Poon et M. E. Cates, *Physical Review E* **59**, 3242 (1999).
- [34] I. Grillo, P. Levitz et T. Zemb, *Langmuir* **16**, 4830 (2000).
- [35] V. Castelletto, I. A. Ansari et I. W. Hamley, *Macromolecules* **36**, 1694 (2003).
- [36] P. Poulin, N. Francès et O. Mondain-Monval, *Physical Review E* **59**, 4384 (1999).
- [37] M. El Harrack, *Thèse* (2005).
- [38] K. Shin, Y. Pu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, O. H. Seeck, S. K. Sinha, M. Tolan et R. Kolb, *Macromolecules* **34**, 5620 (2001).
- [39] M. Leboeuf, 2007).
- [40] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [41] J. Oberdisse et B. Deme, *Macromolecules* **35**, 4397 (2002).
- [42] L. Bokobza et M. Kolodziej, *Polymer International* **55**, 1090 (2006).
- [43] Y.-K. Choi, Y. Gotoh, K.-i. Sugimoto, S.-M. Song, T. Yanagisawa et M. Endo, *Polymer* **46**, 11489 (2005).
- [44] T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine et J. P. Quinn, *Polymer* **46**, 8222 (2005).
- [45] M. M. H. V. K. R. S. J. Hassan Mahfuz, *Macromolecular Materials and Engineering* **292**, 437 (2007).
- [46] A. R. Payne et R. E. Whittaker, *Rheologica Acta* **9**, 97 (1970).
- [47] L. Mullins, *Softening of Rubber by Deformation* 1969).
- [48] R. Bandyopadhyay et A. K. Sood, *Journal Of Colloid And Interface Science* **283**, 585 (2005).
- [49] D. Portehault, L. Petit, N. Pantoustier, G. Ducouret, F. Lafuma et D. Hourdet, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **278**, 26 (2006).
- [50] M. Kamibayashi, H. Ogura et Y. Otsubo, *Journal Of Colloid And Interface Science* **321**, 294 (2008).

Chapitre II

Techniques expérimentales

-Table des matières-

2.1) Rhéologie des fluides viscoélastiques	- 38 -
2.1.1) Introduction sur les réseaux transitoires	- 38 -
2.1.2) Fluide Newtonien, solide de Hooke, fluide viscoélastique	- 40 -
2.1.3) Modèle de Maxwell généralisé	- 41 -
2.1.4) Mesures expérimentales	- 43 -
a) Balayage en fréquence	- 43 -
b) Réponse d'un réseau transitoire pour un balayage en fréquence	- 43 -
c) Courbe d'écoulement	- 44 -
2.1.5) Description de l'expérience	- 45 -
a) Mobile cône-plan	- 45 -
b) Cellule de Couette	- 46 -
2.1.6) Spécificités de l'instrumentation	- 46 -
2.2) Diffusion de neutrons aux petits angles	- 47 -
2.2.1) Expérimentation	- 47 -
2.2.2) Diffusion par un ensemble de sphères	- 48 -
2.2.3) Variation de contraste	- 49 -
2.2.4) Diffusion par des sphères très diluées	- 50 -
2.2.5) Le facteur de forme	- 51 -
2.2.6) Le facteur de structure	- 52 -
Références Chapitre 2	- 54 -

2.1) Rhéologie des fluides viscoélastiques

L'étude des propriétés rhéologiques des fluides complexes est d'une grande importance industrielle aujourd'hui. Que ce soit les fondus de polymères dans les matières plastiques, les polymères enchevêtrés dans les peintures acryliques et les dentifrices, le contrôle de la viscosité est essentielle lors du processus de fabrication. Les fluides complexes présentent des comportements dépendant de la sollicitation imposée. Ils peuvent être rhéofluidifiants, ce qui se traduit par une chute de leur viscosité pour de forts cisaillements. Par exemple, lorsqu'on étale une peinture, on lui applique une contrainte, ce qui lui permet grâce à son caractère rhéofluidifiant de pouvoir plus facilement s'écouler. Au contraire, d'autres fluides voient leur viscosité augmenter lorsqu'ils sont sollicités mécaniquement. On parle dans ce cas de caractère rhéoépaississant, présent pour certaines solutions colloïdales concentrées, la Maizeina ou encore le sang. Il existe aussi d'autres types de fluides présentant des propriétés rhéologiques encore plus complexes (fluide à seuil, thixotrope...). Les microémulsions connectées sont des fluides fortement rhéofluidifiants. Elles sont aussi viscoélastiques : quand on les sollicite aux temps courts, elles possèdent les propriétés élastiques d'un solide de Hooke mais s'écoulent comme un liquide visqueux aux temps longs. Quand on leur impose un cisaillement, les microémulsions connectées emmagasinent l'énergie élastique puis la dissipent progressivement en relaxant la contrainte grâce à des processus de réorganisation. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 1, les microémulsions connectées ont un caractère transitoire car un lien à l'intérieure d'une micelle possède une durée de vie finie. Nous exposerons tout d'abord quelques rappels théoriques sur la rhéologie des réseaux transitoires puis nous décrirons les différents types d'expériences de rhéologie effectuées sur ces gels.

2.1.1) Introduction sur les réseaux transitoires

Tout d'abord rappelons quelques propriétés importantes sur les réseaux transitoires. Green et Tobolsky ont été les premiers en 1946 à décrire un modèle théorique sur la physique des réseaux transitoires [1]. Tanaka et Edwards [2-4] ainsi que Yamamoto [5,6] apportèrent ensuite leur contribution sur la physique de ces matériaux. Contrairement aux solides élastiques, les liaisons formées à travers les nœuds de la matrice ne sont pas permanentes. Dans le cas de la microémulsion connectée, un sticker peut se désancrer et se réancrer d'une micelle à une autre à cause du mouvement brownien. La probabilité β qu'un sticker se désengage d'une micelle peut être décrit à partir d'une loi de type Arrhénius :

$$\beta = \beta_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

Avec β_0 une constante et E l'énergie d'activation qui est de l'ordre de $k_B T$.

En exerçant un champ de force sur ce fluide, chaque lien du réseau va être étiré. Il est soumis à une force locale d'élongation f . Si une force f agit sur un lien possédant une longueur a , Tanaka et Edwards ont écrit que la probabilité qu'un sticker quitte une gouttelette suit la loi suivante :

$$\beta = \beta_0 \exp\left(-\frac{E - f \cdot a}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Le scalaire $f \cdot a$ correspond au travail de la force appliquée au sticker. Si $f \cdot a / k_B T \ll 1$, on est dans le régime linéaire et on retombe sur l'équation (2.1). Le temps caractéristique pour qu'un sticker quitte une gouttelette de microémulsion est proportionnel à $1/\beta$. Cette propriété permet macroscopiquement au fluide de pouvoir s'écouler (cf. figure 2.1).

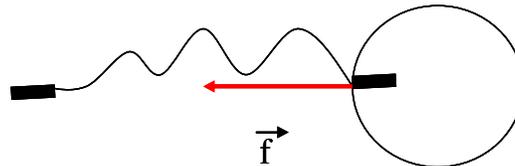


Figure 2.1 : Force f appliqué diminuant la barrière de potentiel afin que le sticker puisse se désancrer.

La rhéologie est une technique de caractérisation qui permet de sonder les grandeurs macroscopiques des matériaux grâce à des expériences d'écoulement. Grâce à la rhéologie, il est possible de voir quelles sont les modifications apportées par les nanoparticules de silice. Dans cette section, nous allons présenter les différentes sollicitations imposées aux échantillons ainsi que quelques rappels sur la rhéologie des réseaux viscoélastiques. Tout d'abord nous allons rappeler quelques notions sur le solide parfait de Hooke ainsi que sur le fluide visqueux Newtonien.

2.1.2) Fluide Newtonien, solide de Hooke, fluide viscoélastique

Pour un fluide newtonien, la contrainte (σ) est proportionnelle au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (cf. équation 2.3). Le facteur de proportionnalité η (en Pa.s) est la viscosité du fluide.

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

Les solides élastiques comme le caoutchouc sont maintenus sous tension lorsque l'on leur applique une déformation constante, l'élongation de l'élastique étant proportionnelle à la force appliquée. Mais si l'on stoppe la force, l'élastique retrouve sa position initiale. Cet exemple illustre la loi de Hooke (1678) stipulant que la déformation est proportionnelle à la force appliquée. La contrainte σ (en Pa) est égale au produit de la déformation γ par G_0 , le module de cisaillement du solide (en Pa).

$$\sigma = G_0 \cdot \gamma_0 \quad (2.4)$$

Un matériau viscoélastique possède à la fois les propriétés du solide élastique et du liquide visqueux. Sous un champ de déformation, il emmagasine de l'énergie qu'il dissipe durant un certain temps de relaxation τ sous forme visqueuse. D'après R.G. Larson [7] si toutes les sollicitations extérieures ont cessé et que la contrainte persiste durant un temps fini dans le fluide, le matériau est dit viscoélastique. La fonction de relaxation $G(t)$ pour un matériau viscoélastique est décrite dans l'équation (2.5). Elle décrit le comportement rhéologique d'un matériau en fonction du temps t après avoir subi une déformation γ_0 à $t = 0$. Nous verrons dans le prochain paragraphe quel sera son expression pour un fluide de Maxwell.

$$\sigma(t) = G(t) \cdot \gamma_0 \quad (2.5)$$

Nous avons représenté dans la figure 2.2 l'évolution temporelle de la contrainte pour le solide élastique, le fluide visqueux et le fluide viscoélastique. Contrairement au liquide visqueux et au solide élastique, dans un fluide viscoélastique la contrainte relaxe pendant un certain temps τ . On parle d'effet mémoire de la déformation reçue.

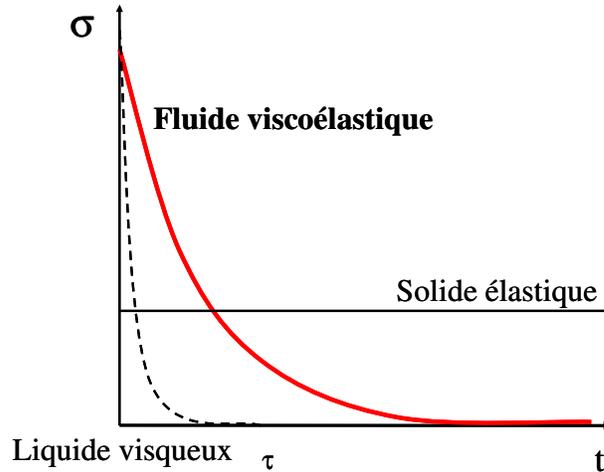


Figure 2.2 : Relaxation de la contrainte dans un fluide viscoélastique en fonction du temps t .

2.1.3) Modèle de Maxwell généralisé

Le modèle de Maxwell permet de décrire le comportement rhéologique de certains réseaux transitoires. Lorsque l'on soumet une sollicitation au matériau, la déformation totale est décomposée en deux contributions : le ressort élastique modélisant la réponse du gel aux temps court et l'amortisseur visqueux aux temps longs. A partir des équations 2.3 et 2.4, nous obtenons les relations suivantes avec γ_e la déformation subie par le ressort et γ_v la déformation subie par le piston.

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \text{ et } \sigma = G_0 \cdot \gamma_e = \eta \frac{d\gamma_v}{dt} \quad (2.6)$$

Pour des gels de polymères, cette loi ne s'applique que pour de faibles déformations constituant le régime linéaire de l'écoulement. Soit G_0 le module élastique, γ_0 la déformation à $t=0$ et τ le temps de relaxation. A partir des équations (2.4) et (2.5), on peut définir la fonction de relaxation $G(t)$ d'un matériau viscoélastique en relaxation de contrainte par :

$$G(t) = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.7)$$

Cette loi de comportement ne s'applique que pour de faibles déformations, ce qui correspond au régime linéaire de l'écoulement. La fonction de relaxation $G(t)$ est directement reliée à son

module élastique G_0 et à son temps de relaxation τ . Mais le comportement rhéologique des microémulsions connectées ne peut pas être totalement traduit par le modèle de Maxwell.

Un simple modèle de Maxwell ne suffit pas à reproduire le comportement mécanique du matériau pour différentes raisons. La statistique de la répartition des liens implique une distribution des temps de relaxation : les liens ne sont pas homogènes dans l'ensemble du volume de l'échantillon (présence d'agrégats plus ou moins connectés). De plus certains liens sont plus étirés que d'autres et la réorganisation des gouttelettes quand un lien casse entraînent des nouveaux temps de relaxation. Il faut donc tenir compte dans le modèle de Maxwell d'une distribution des temps de relaxation. L'équation (2.7) peut être généralisée en sommant toutes les contributions avec f_i , le facteur de participation :

$$G(t) = G_0 \cdot \sum \left(f_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right) \approx G_0 \cdot \exp\left[\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right] \quad (2.8)$$

Pour les microémulsions connectées, la fonction de relaxation $G(t)$ a une allure en forme d'exponentiel étirée. Cet écart à la maxwelliennité se traduit par un exposant α inférieur à 1 (cf. figure 2.3).

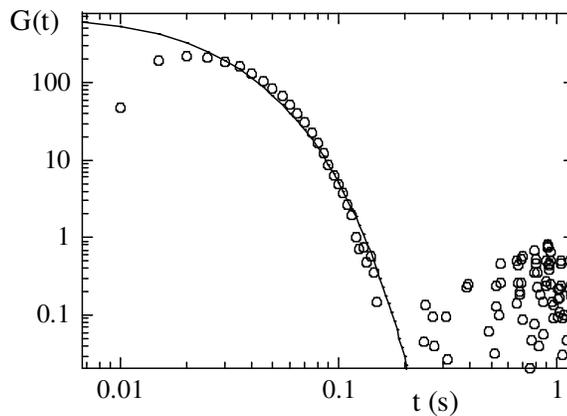


Figure 2.3 : Fonction de relaxation $G(t)$ d'une microémulsion connectée. En trait plein l'ajustement par le modèle de Maxwell donne $G_0 = 300 \text{ Pa}$, $\tau = 0.01 \text{ s}$ et $\alpha = 0.7$.

2.1.4) Mesures expérimentales

Dans cette partie, nous allons détailler quels ont été les différents types de sollicitations imposés à nos échantillons.

a) Balayage en fréquence

Une expérience classique en rhéométrie afin d'obtenir des informations sur les propriétés viscoélastiques du gel est de lui soumettre une déformation $\gamma(t)$ sinusoïdale, d'amplitude γ_0 constante et de fréquence angulaire ω (en rad.s^{-1}). On relève la contrainte subite dans le matériau, décomposée en deux parties, une en phase avec la déformation, une autre en opposition de phase.

$$\omega = 2\pi f, \quad \gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0' \cdot \sin(\omega t) + \sigma_0'' \cdot \cos(\omega t) \quad (2.9)$$

$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ est la transformée de Fourier de $G(t)$ multiplié par $i\omega$. G' est appelé module de stockage traduisant la réponse élastique du matériau et G'' le module de perte correspondant à la dissipation visqueuse.

Pour un fluide viscoélastique répondant au modèle de Maxwell, les modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ sont définis en fonction de G_0 et τ :

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{et} \quad G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.10)$$

b) Réponse d'un réseau transitoire pour un balayage en fréquence.

Dans la figure 2.4, nous avons représenté une courbe en balayage de fréquence à $\gamma_0 = 0.1$ d'un gel de copolymère. A l'intersection des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, si le fluide est maxwellien, nous pouvons relever la moitié du module élastique $G_0/2$ et l'inverse du temps de relaxation $1/\tau$. La valeur de G_0 au plateau est identique à celle obtenue à partir du croisement et on peut vérifier que la viscosité statique η_0 est bien égale à la viscosité dynamique lorsque ω tend vers les basses fréquences.

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = G_0 ; \eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\omega} \sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2} \quad (2.11)$$

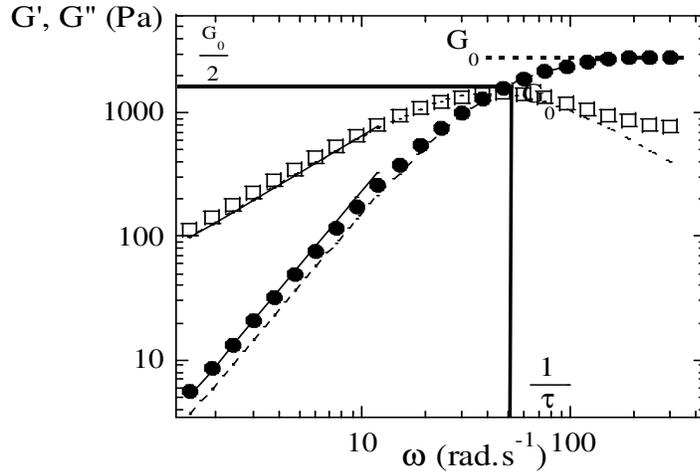


Figure 2.4 : $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ pour un gel de 35k ($\Phi_p = 3\%$) soumis à une amplitude $\gamma = 10\%$. A partir de l'intersection, on relève G_0 et τ . En pointillés, le modèle de Maxwell défini par l'équation (2.8).

c) Courbe d'écoulement

Dans une expérience d'écoulement ou *flow curve* on applique sur l'échantillon une vitesse de cisaillement constante par plateau et on relève la contrainte lorsque le régime stationnaire est atteint. Un exemple de ce type de sollicitation est représenté dans la figure 2.5. Aux faibles cisaillements ($\dot{\gamma} < 20 \text{ rad.s}^{-1}$), la pente égale à la viscosité, est constante. Cette première région correspond au régime linéaire de l'écoulement. A partir de 20 rad.s^{-1} , la contrainte chute traduisant le fort caractère rhéofluidifiant de la microémulsion dû à l'apparition de fractures.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.12)$$

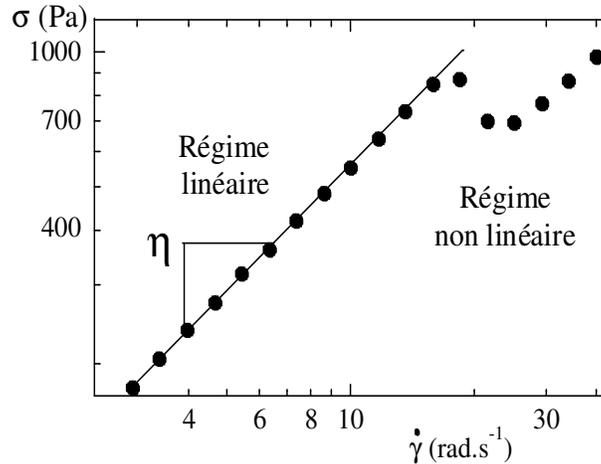


Figure 2.5 : Courbe d'écoulement d'un copolymère tribloc 35k ($\Phi_p = 3\%$). La pente dans le régime linéaire est égale à la viscosité du gel. A partir d'un cisaillement critique, le gel est fortement rhéofluidifiant.

2.1.5) Description de l'expérience

Nous nous sommes servis de deux rhéomètres différents. Ce sont des rhéomètres à déformation imposée, un RFSII et un Ares-RFS (TA Instruments).

a) Mobile cône-plan.

Le schéma du mobile cône plan est présenté dans la figure 2.6. Dans une expérience cône-plan, un déplacement d'un angle θ est effectué par le plateau par rapport au mobile supérieur qui est maintenu fixe. Le couple M nécessaire à l'immobilisation du plateau détermine la contrainte de cisaillement σ subie par l'échantillon placé entre le cône tronqué et le plan. En considérant que l'écoulement est laminaire et que les bords de l'échantillon sont cylindriques, l'équation (2.13) donne directement la contrainte subite par le matériau avec R_p le rayon du mobile et β l'angle du cône :

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R_p^3}; \gamma = \frac{\theta}{\beta} \quad (2.13)$$

Nous avons opté pour cette géométrie sur l'ensemble de nos gels viscoélastiques. Son avantage est de conserver une déformation et un taux de déformation constants dans tout le volume.

b) Cellule de Couette

La cellule de Couette est composée de deux cylindres coaxiaux, un extérieur de rayon R_e qui tourne autour de l'axe et un cylindre intérieur restant immobile grâce au couple appliqué M_i (voir la figure 2.6). L'échantillon est situé dans le fin interstice compris entre les deux cylindres. Soit θ le déplacement angulaire du cylindre extérieur, nous pouvons calculer la déformation subie par l'échantillon ainsi que la contrainte de cisaillement σ à partir de la relation suivante :

$$\gamma = \frac{2}{1 - (R_i/R_e)^2}; \sigma = \frac{M_i}{2\pi R_i^2 L} \quad (2.14)$$

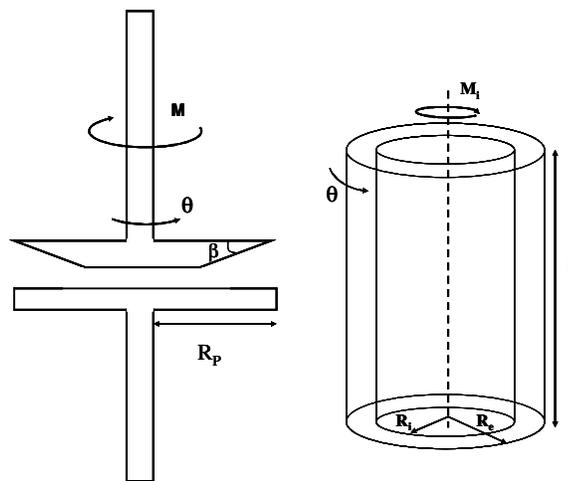


Figure 2.6 : Représentation schématique du cône-plan et de la cellule de Couette. Le diamètre du cône est de 30 mm, l'angle du cône de 0.02 rad et la distance entre le cône et le plan de 48 μm .

2.1.6) Spécificités de l'instrumentation.

Les rhéomètres utilisés produisent des écoulements dont le gradient de vitesse est compris entre $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et 2000 s^{-1} . En mode oscillant, l'échelle de fréquence angulaire que nous avons choisi est de $0.1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ à $300 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour les solutions liquides, nous avons utilisé une cellule de Couette de diamètre intérieur égale à 32 mm avec un entrefer de 1 mm et une longueur de 32, 2 mm.

Les gels sont mesurés grâce à une géométrie de type cône-plan ayant un angle $\beta = 0.02 \text{ rad}$ et tronqué à 0,05 mm. Nous avons utilisé deux types de cônes. Le premier possède un diamètre de

50 mm et il peut supporter des contraintes allant de 6.10^{-3} Pa à 300 Pa. Le second dispose d'un diamètre de 30 mm permet de mesurer des contraintes allant de 3.10^{-2} à 1500 Pa.

Au cours de ces expériences de rhéologie, la température est contrôlée par un thermocouple situé sous le module. Grâce à un module à effet relié par une circulation d'eau, on peut contrôler très précisément la température que nous avons fixée pour nos échantillons à 22°C.

2.2) Diffusion de neutrons aux petits angles

La seconde technique de caractérisation employée dans cette thèse est la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). Son principe est de mesurer les rayonnements diffusés par un échantillon irradié par un flux incident de neutrons froid. L'intensité diffusée (neutrons, RX, lumière) permet de déterminer la forme et la structure d'objets ayant une taille allant du nanomètre au micron [8,9]. Des expériences de diffusion de neutrons ont été menées au LLB à Saclay sur le spectromètre PACE ainsi qu'à l'ILL à Grenoble sur D11. Dans cette section, nous présenterons les principes de cette technique puis nous rappellerons quelques notions de base sur la diffusion de neutrons aux petits angles.

2.2.1) Expérimentation

Les expériences de diffusion de rayonnement sont réalisées à l'aide d'un spectromètre. Il est composé de trois parties importantes : le réacteur d'où provient le flux de neutrons, l'échantillon et le détecteur. Nous avons schématisé le principe d'une expérience de DNPA dans la figure 2.7.

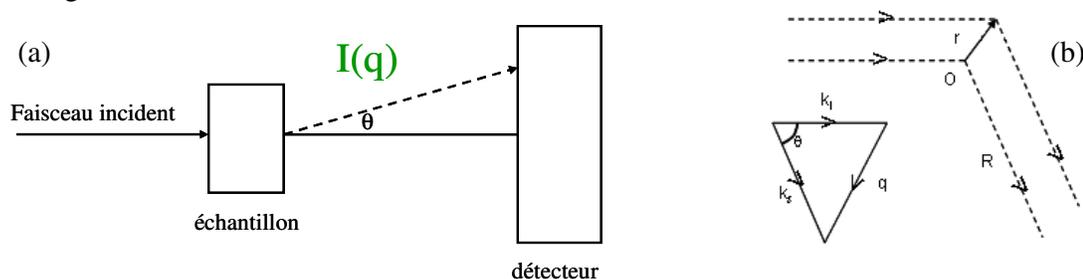


Figure 2.7 : (a) Schéma d'une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). (b) Vecteur de diffusion q et schéma d'une diffusion sur deux noyaux.

Le flux incident, un faisceau de neutrons plan et monochromatique de longueur d'onde λ , frappe l'échantillon. Dans le cas qui nous intéresse, la diffusion est élastique : la norme du vecteur de propagation de l'onde diffusée est identique à celle de l'onde incidente : $k = 2\pi/\lambda$.

Le détecteur mesure l'intensité des particules ainsi diffusées et à l'aide d'un ordinateur, pour des échantillons isotropes, nous effectuons un regroupement angulaire de l'intensité diffusée. Nous obtenons ainsi une intensité en fonction de l'angle θ .

Dans la figure 2.7b est représenté un schéma caractéristique d'une expérience de diffusion de rayonnement. Le flux incident est diffusé par un ensemble de noyaux compris dans un volume dV . Les ondes sphériques émises par chaque noyau se superposent, donnant lieu à des interférences en dehors du faisceau direct. Ces interférences nous renseignent sur les distances entre chaque noyau.

Le pouvoir de diffusion de l'échantillon dans une direction donnée est décrit par la section efficace différentielle par unité de volume $d\Sigma/d\Omega$ dépendant de q qui est appelé le vecteur d'onde directement relié à l'angle de diffusion θ . Plus généralement, l'intensité diffusée est exprimée en fonction du vecteur d'onde q directement relié à l'angle de diffusion θ .

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.15)$$

Soit $I(q)$ l'intensité diffusée par l'échantillon en fonction du vecteur d'onde q . Nous noterons $I(q) = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$.

2.2.2) Diffusion par un ensemble de sphères.

Dans cette partie, nous allons calculer l'intensité diffusée par un ensemble d'objets sphériques, monodisperses et de nature différente. Dans notre cas expérimental, ces sphères correspondent aux gouttelettes de microémulsion et aux nanoparticules de silice.

a) Intensité diffusée par un ensemble de deux sphères différentes

Nous obtenons la relation suivante :

$$I_S(\mathbf{q}) = \Phi_1 \Delta\rho_1^2 V_1 P_1(\mathbf{q}) S_{11}(\mathbf{q}) + \Phi_2 \Delta\rho_2^2 V_2 P_2(\mathbf{q}) S_{22}(\mathbf{q}) + \Phi_1 \Delta\rho_1 V_1 \Phi_2 \Delta\rho_2 V_2 \sqrt{P_1(\mathbf{q}) P_2(\mathbf{q})} S_{12}(\mathbf{q}) \quad (2.16)$$

$P(\mathbf{q})$ définit la forme de l'objet, $S(\mathbf{q})$ définit les interactions entre objets. Dans notre cas, ces interactions peuvent provenir soit entre objets de même nature (S_{11} et S_{22}) soit entre différents objets (S_{12}). Nous allons à présent discuter des cas limites qui nous intéressent.

2.2.3) Variation de contraste

L'équation (2.19) peut être simplifiée en travaillant par variation de contraste. Cette technique est employée pour observer les interactions d'une charge avec la matrice [10]. Plus généralement, en préparant des échantillons dans des solvants composés d'un mélange eau légère H_2O et d'eau lourde D_2O , il est possible de masquer le signal de certains objets du système (cf. figure 2.8). En modifiant la longueur de diffusion ρ du solvant et en la fixant au point d'extinction d'un des objets du système (c'est-à-dire quand l'objet possède la même longueur de diffusion ρ que le solvant), l'objet est invisible dans le signal. Dans nos expériences en DNPA, nous avons travaillé à trois contrastes différents. Le contraste est noté $\Delta\rho$ où $\Delta\rho = \rho - \rho_s$.

Les trois contrastes employés sont les suivants : quelconque : dans ce cas tous les objets sont visibles, contraste micelle effacée : seules les nanoparticules de silice sont visibles et enfin contraste silice effacée : la microémulsion et le copolymère restent visibles. Ces trois contrastes sont schématisés dans la figure 2.8.

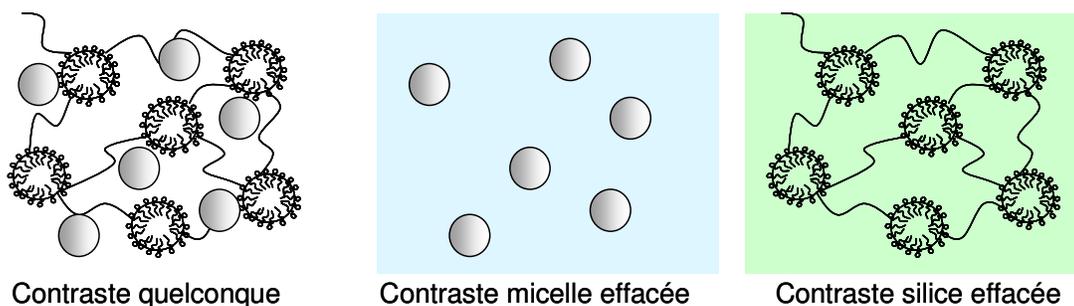


Figure 2.8 : Les trois contrastes utilisés pour l'étude du système

Pour travailler en variation de contraste, nous avons tout d'abord mesuré le point d'extinction de chaque objet en mesurant leurs intensités à différentes valeurs de longueur de diffusion du

solvant. Nous obtenons $\rho_{Si} = 3.4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et ρ_m dépendant des propriétés physico-chimique de la gouttelette (système A, $\rho_m = 0.2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; système B $\rho_m = -0.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

En masquant la microémulsion (particule i), le premier et le troisième terme disparaissent, seul le signal de la silice (particule j) apparaît sur l'intensité diffusée. Par exemple en effaçant le signal de la silice, l'équation 2.16 s'écrit :

$$I_S(q) = \Phi_m \Delta\rho_m^2 V_m P_m(q) S_m(q) \quad (2.17)$$

$$\text{avec } \Delta\rho_m = \rho_m - \rho_s$$

Avec Φ_m la fraction volumique en microémulsion, $\Delta\rho_m$ le contraste entre la microémulsion et le solvant (dans ce cas $\rho_s = \rho_{Si}$), V_m le volume d'une gouttelette de microémulsion, P_m son facteur de forme, S_m son facteur de structure.

On obtient une relation identique en effaçant la microémulsion.

2.2.4 Diffusion par des sphères très diluées

L'équation (2.16) peut davantage être simplifiée en travaillant dans des conditions diluées. En effet, les interactions dépendent de la concentration des objets dans l'échantillon. Pour de fortes corrélations de position entre chaque objet (cristaux, systèmes colloïdaux concentrés) le facteur de structure $S(q)$ est important. Dans le cas de systèmes faiblement concentrés, les centres de masse de chaque objet ne sont pas corrélés. Dans ce cas, le facteur de structure $S(q)$ tend vers 1.

Pour de faibles concentrations en microémulsion et silice, l'expression (2.16) devient :

$$I_s(q) = \Phi_m \Delta\rho_m^2 V_m P_m(q) + \Phi_{Si} \Delta\rho_{Si}^2 V_{Si} P_{Si}(q) \quad (2.18)$$

Pour N objets identiques (par exemple uniquement des nanoparticules de silice), on peut écrire que :

$$I(q) = \Delta\rho_{Si}^2 \Phi_{Si} V_{Si} P_{Si}(q) \quad (2.19)$$

Dans le paragraphe suivant, nous allons détailler l'expression du facteur de forme $P(q)$ et de structure $S(q)$.

2.2.5) Le facteur de forme

Pour un ensemble de sphères homogènes, le facteur de forme $P(q)$ a pour expression :

$$P(q, R) = F(q, R)^2 = \left[\frac{3}{(qR)^3} (\sin qR - qR \cos qR) \right]^2 \quad (2.20)$$

Cette fonction s'annule pour $\tan qR = qR$ ou pour $qR = 4,49 ; 7,73 \dots$. En faisant un développement limité du 1^{er} ordre sur $P(q)$, on obtient :

$$P(q) = \exp\left(\frac{-q^2 R_G^2}{5}\right) \quad (2.21)$$

Avec R_G le rayon de Guinier qui est relié au rayon de giration R_g de la sphère dense par $R_G^2/5 = R_g^2/3$. La limite de $P(q)$ quand q tend vers 0 est de 1. Pour des objets sans interaction, l'intensité I_0 est donc constante aux faibles vecteurs d'ondes (pour des angles de l'ordre de 0.1 à 0.5 \AA^{-1}). I_0 permet de déterminer le volume de l'objet à partir de sa masse sèche.

A partir de l'équation 2.19, nous obtenons :

$$I(q \rightarrow 0) = NV_0^2 \Delta\rho^2 = I_0 \quad (2.22)$$

Quand l'intensité $I(q)$ est égale à I_0 , on se situe dans le régime de Guinier. Dans les spectres d'intensités, ce régime se traduit par l'existence d'un plateau. Il ne s'établit que pour des systèmes suffisamment dilués ($S=1$).

Aux grands vecteurs d'ondes, on se situe dans le régime de Porod où pour des sphères monodisperses de rayon de Porod R_p :

$$I(q \rightarrow \infty) = \frac{A}{q^4} \quad \text{avec } A = 2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V} = 2\pi\Delta\rho^2 \frac{3\Phi_P}{R_P} \quad (2.23)$$

Avec Φ_P la fraction volumique de l'objet, S la surface de l'objet et V son volume. A est un facteur proportionnel à la surface par unité de volume. Cette équation est valable aussi bien dans des systèmes dilués que concentrés mais pour des objets ayant une surface lisse.

L'intensité diffusée par une gouttelette de microémulsion peut être décrite comme étant la contribution de deux objets : celle d'une couronne polaire et d'un cœur hydrophobe. Le modèle cœur-couronne ou *Core-Shell*, peut décrire analytiquement cette double contribution (cf. figure 2.9).

$$I(q) = \frac{I_0}{(V_1 + V_2)^2} [(\rho_1 - \rho_2) V_1 \cdot F(q, R_1) + (\rho_2 - \rho_s) V_2 \cdot F(q, R_2)]^2 \quad (2.24)$$

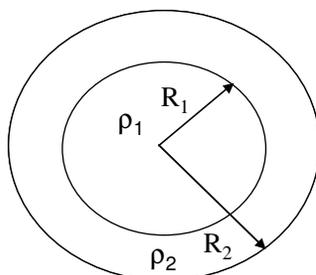


Figure 2.9 : Représentation schématique du modèle cœur-couronne.

Avec V_1 le volume du cœur, V_2 le volume de l'objet, R_1 le rayon du cœur, R_2 le rayon de la couronne, ρ_1 la densité de longueur de diffusion du cœur, ρ_2 la densité de longueur de diffusion de la couronne. Ce modèle permet également d'ajuster l'intensité diffusée par des fleurs de copolymère (cf. paragraphe 1.2.1) en considérant l'agrégat micellaire comme étant le cœur de l'objet enveloppé d'une couche composée des chaînes du copolymère.

2.2.6) Le facteur de structure

Quand les centres de masse entre objet sont corrélés, le facteur de structure ne tend plus vers un. Sur les intensités diffusées, un pic de structure apparaît à un certain vecteur d'onde q_0 . A partir de la position du pic, on peut calculer la distance moyenne centre-à-centre d_c de chaque objet :

$$d_c = \frac{2\pi}{q_0} \quad (2.25)$$

Par conservation de la matière, on peut calculer le rayon de l'objet par rapport à la position q_0 du pic de structure.

$$\phi_p = \frac{NV_0}{d_c^3} \text{ donc } R_s = d_c \left(\frac{3\phi_p}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.26)$$

Le facteur de structure $S(q)$ peut être déterminé dans un cas concentré si on connaît le facteur de forme de la particule. Il est égal au rapport, normalisé par la fraction volumique, entre l'intensité diffusée dans le cas concentrés et l'intensité dans le cas où elles sont diluées.

$$S(q) = \frac{\langle I_s(q) \rangle_{\text{conc}}}{\langle I_s(q) \rangle_{\text{dilué}}} \frac{\phi_{\text{dil}}}{\phi_{\text{conc}}} \quad (2.27)$$

Pour des microémulsions neutres, le facteur de structure est à l'origine dû aux interactions stériques entre gouttelettes non chargées.

Références Chapitre 2

- [1] M. S. Green et A. V. Tobolsky, *Journal of Chemical Physics* **14**, 80 (1946).
- [2] F. Tanaka et S. F. Edwards, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **43**, 273 (1992).
- [3] F. Tanaka et S. F. Edwards, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **43**, 289 (1992).
- [4] F. Tanaka et S. F. Edwards, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **43**, 247 (1992).
- [5] M. Yamamoto, *Journal of The Physical Society Of Japan* **12**, 1148 (1957).
- [6] M. Yamamoto, *Journal of The Physical Society of Japan* **13**, 1200 (1958).
- [7] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, 1999).
- [8] O. Glatter et O. Kratky, *Small angle X-ray scattering* 1982).
- [9] B. Cabane et R. Duplessix, *Colloids and Surfaces* **13**, 19 (1985).
- [10] J. Oberdisse, A. El Harrak, G. Carrot, J. Jestin et F. Boue, *Polymer* **46**, 6695 (2005).

Chapitre III

Gels de micelles gonflées connectées et chargées

-Table des matières-

3.1) Le diagramme de phase de la microémulsion non connectée	- 58 -
3.1.1) Exploration du diagramme de phase	- 58 -
3.1.2) Rôle du cotensioactif	- 60 -
3.1.3) Rôle de l'huile : "Effet Tunnel"	- 60 -
3.1.4) Stabilité de la microémulsion	- 62 -
3.2) Propriétés des micelles gonflées et connectées sans silice.	- 65 -
3.2.1) Le copolymère téléchélique	- 65 -
3.2.2) Diagramme de phase des micelles gonflées en r, Φ (système A).	- 66 -
3.2.3) Rhéologie en fonction de la connectivité r	- 68 -
3.2.4) Rhéologie des micelles pontés en fonction de Φ_m	- 73 -
3.2.5) Structure de la microémulsion connectée en fonction de la connectivité	- 76 -
3.2.6) Structure dans l'espace direct des micelles gonflées et connectées	- 77 -
3.3) Propriétés des micelles gonflées et connectées avec silice.	- 78 -
3.3.1) Les nanoparticules de silice	- 79 -
a) Forme et structure des nanoparticules de silice	- 79 -
b) Viscosité des nanoparticules de silice	- 80 -
3.3.2) Diagramme de phase en présence de silice	- 81 -
3.3.3) Evolution des propriétés mécaniques des gels en présence de silice	- 83 -
3.3.4) Facteur de renforcement en fonction de r et Φ_m	- 85 -
3.3.5) Temps de relaxation et viscosité en fonction de r et Φ_m	- 86 -
3.3.6) Ecart au modèle de Maxwell : deuxième temps de relaxation.	- 88 -
3.3.7) Dispersion des nanoparticules de silice dans les gels viscoélastiques	- 90 -
3.3.8) Structure des gouttelettes de microémulsion en présence de silice	- 91 -
a) Forme de la gouttelette en présence de silice	- 91 -
b) Forme de la gouttelette en présence de silice et de polymère	- 92 -
3.3.9) Hypothèses sur l'origine du second pic	- 94 -
a) Point d'extinction de la silice	- 94 -
b) Trous de corrélation dans le volume	- 95 -
c) Modèle cœur-coque	- 96 -
3.4) Conclusion chapitre 3	- 98 -
Références Chapitre 3	- 99 -

3.1) Le diagramme de phase de la microémulsion non connectée

La première étape de ce travail a été de comprendre la physico-chimie des gouttelettes pures, c'est-à-dire en l'absence de polymère et de nanoparticules. Les gouttelettes suspendues dans l'eau sont formées par trois molécules : le surfactant, le cosurfactant et l'huile. Nous avons construit le diagramme de phase de la microémulsion en fonction du rapport de chaque constituant et en vérifiant sa stabilité en fonction de différents paramètres.

3.1.1) Exploration du diagramme de phase

Ce diagramme de phase a été construit grâce à une cinquantaine d'échantillons de microémulsion composée de triton X-100 (tensioactif), d'octanol (cotensioactif) et de décane (huile) dans de l'eau. Les propriétés des différents composés fournis par Aldrich sont indiqués dans l'annexe 1 et furent utilisés tels que nous les avons reçus.

Les échantillons ont été préparés dans des tubes pyrex à partir de mélange de solutions mères monophasiques. Ils ont été homogénéisés à l'aide d'un vortex ainsi que d'un plateau vibrant. Nous les avons ensuite stockés dans une pièce à température ambiante de 22°C. On a relevé l'aspect des échantillons sur plusieurs jours dans l'attente de l'équilibre thermodynamique du système (resp. 24 h environ).

Pour un volume total V_T fixé, le diagramme (cf. figure 3.1.) est régi par trois paramètres : la fraction volumique en gouttelettes Φ_m , le rapport entre la masse de cotensioactif et la masse de tensioactif Ω et le rapport entre la masse d'huile et la masse totale de surfactants Γ . La fraction volumique Φ_m est égale au rapport entre la somme des volumes V_i des différents constituants et du volume total V_T . Le paramètre Ω contrôle la courbure de l'interface hydrophile-hydrophobe de la micelle (cf. chapitre 1.1.1). Γ est le paramètre définissant la quantité d'huile présente dans une micelle, déjà employé dans différents diagramme de phase triton X-100/octanol [51, 52].

$$\Omega = \frac{m_{\text{oct}}}{m_{\text{TX100}}} ; \Gamma = \frac{m_{\text{dec}}}{m_{\text{TX100}} + m_{\text{oct}}} ; \Phi_m = \frac{\sum V_i}{V_T} \quad (3.1)$$

Dans le diagramme de phase présenté dans la figure 3.1, nous avons fixé la fraction volumique Φ_m à 5%, ce qui correspond à des systèmes dilués étant donné le caractère non ionique des tensioactifs. Les parties non hachurées correspondent à des régions multiphasiques et celles non hachurées, le “tunnel” et la région L_α , sont des régions monophasiques.

En ajoutant seulement du triton X-100 dans de l’eau à faible fraction volumique fixée (de l’ordre de 0.05 à 0.3), des micelles de forme globulaires sont obtenues, composées d’une couronne polaire de polyoxyéthylène et d’un cœur plein en hydrocarbures. Cette première morphologie correspond au point ($\Omega = 0$; $\Gamma = 0$) du diagramme. Dans les paragraphes suivants, nous allons montrer l’évolution de la forme des micelles lorsque l’on varie les rapports Ω et Γ .

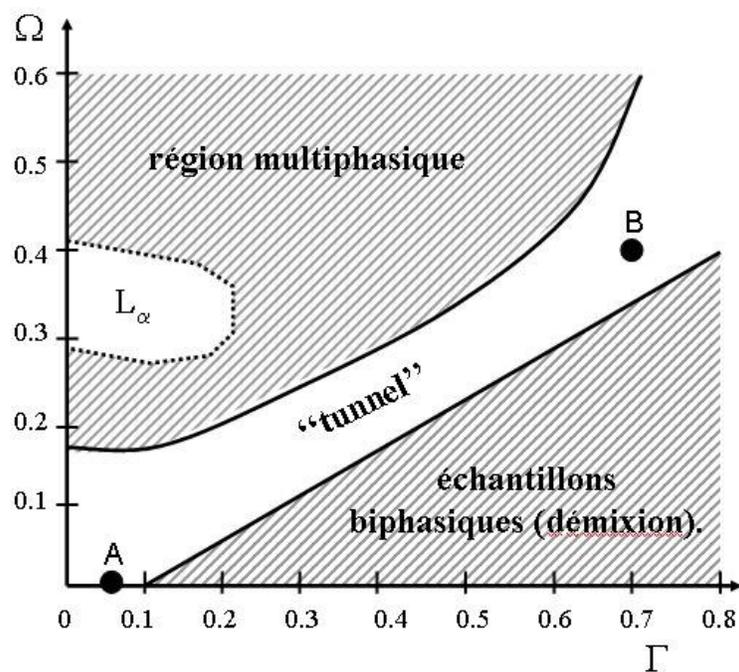


Figure 3.1 : Diagramme de phase du système triton X-100-octanol-décane $\Phi_m=0.05$, $T=22^\circ\text{C}$. Les parties hachurées correspondent à des échantillons biphasiques. Les parties non hachurées correspondent à des échantillons monophasiques.

3.1.2) Rôle du cotensioactif

En ajoutant seulement de l'octanol, par effet stérique entre les têtes des surfactants, on diminue progressivement la courbure spontanée de l'interface hydrophile-hydrophobe de la micelle.

En augmentant le rapport massique entre le cotensioactif et le tensioactif Ω , on se déplace le long de l'axe des ordonnées sur le diagramme ($\Gamma = 0$). On assiste à une séquence topologique classique [53]. Les micelles s'allongent puis deviennent localement cylindriques. La transformation micelle globulaire en micelle cylindrique n'est pas séparée par une transition de phase macroscopique. Tout comme les micelles globulaires, les micelles cylindriques montrent peu de d'écart de viscosité avec l'eau, elles sont beaucoup trop courtes pour pouvoir s'enchevêtrer entre elles. Micelles sphériques et cylindriques appartiennent à une même phase appelée phase micellaire L_1 .

Lorsqu'on atteint des valeurs élevées en Ω (de 0.3 à 0.4), la courbure spontanée a suffisamment diminuée pour qu'en moyenne les tensioactifs s'ordonnent en couches planes (ou bicouches). Elles peuvent être planes et parallèles entre elles, séparées d'une distance appelée pas smectique. Pour ces valeurs en Ω , on retrouve dans les diagrammes de phase classiques du triton X-100 / octanol une phase lamellaire (cf. figure 1.5). Cette phase est notée L_α (cf. figure 3.1) [54]. Elle est anisotrope et biréfringente. Pour caractériser cette phase, nous avons effectué des tests de biréfringence entre analyseur et polariseur croisés sur l'ensemble des échantillons. Au-delà de $\Omega = 0.4$, les échantillons sont biphasiques Les phases éponge (L_3) et vésiculaire (L_4) n'ont pas été l'objet de notre étude dans ce diagramme.

3.1.3) Rôle de l'huile : "Effet Tunnel"

Dans cette partie, nous allons décrire l'évolution du diagramme lorsque de l'huile (décane) est ajoutée dans nos solutions en l'absence d'octanol ($\Omega=0$). Jusqu'à un rapport $\Gamma = 0.1$, l'huile s'ajoute directement dans les microdomaines hydrophobes de chaque micelle, ce qui correspond à une microémulsion. Pour une valeur de $\Gamma = 0.1$, l'intérieur de la micelle est saturé en huile, tout excédant surnage pour $\Gamma > 0.1$ à l'interface solution-air de l'échantillon, l'*emulsification failure*.

Lorsque nous augmentons simultanément les rapports Ω et Γ , nous nous déplaçons le long de la région monophasique. Par diffusion de neutrons aux petits angles, nous avons mesuré la microstructure des microémulsions connectées préparée dans des conditions très diluées ($\Phi_m = 1\%$). A partir de l'intensité diffusée $I(q)$ et pour des objets sans interactions, nous pouvons déterminer le rayon de Guinier R_G et R_0 correspondant respectivement au rayon hydraté de l'objet et au rayon à sec, proportionnel à la masse, de l'objet (cf. chapitre 2.2.5).

Dans cette thèse, nous avons choisi deux points d'étude dans le diagramme de phase de la microémulsion.

- A : Le point ($\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$; $R = 30 \text{ \AA}$) : correspond à des micelles globulaires de X-100, légèrement gonflées en décane [55].
- B : Le point ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$; $R = 100 \text{ \AA}$) : correspond à de grosses gouttelettes de X-100, octanol et décane.

Le rayon de la gouttelette en fonction de la quantité d'huile à l'intérieure d'une micelle est représenté dans la figure 3.2. Dans l'insert, nous avons tracé l'intensité diffusée des échantillons A et B (cf. figure 3.1). Entre le point A correspondant aux petites gouttelettes dont le rayon est égal à 30 \AA jusqu'au point B correspondant à des grosses gouttelettes de 100 \AA , les rayons R_G et R_0 (cf. chapitre 2.2.5) augmentent d'environ un facteur 3. Lorsque l'on analyse l'intensité diffusée des échantillons lorsque l'on se déplace de gauche à droite dans le tunnel, le plateau de Guinier se réduit aux faibles vecteurs d'ondes, ceci étant dû à l'augmentation en taille des objets hydratés. L'intensité $I_0 = I(q \rightarrow 0)$ qui permet de déduire la masse à sec des objets présents dans l'échantillon, augmente.

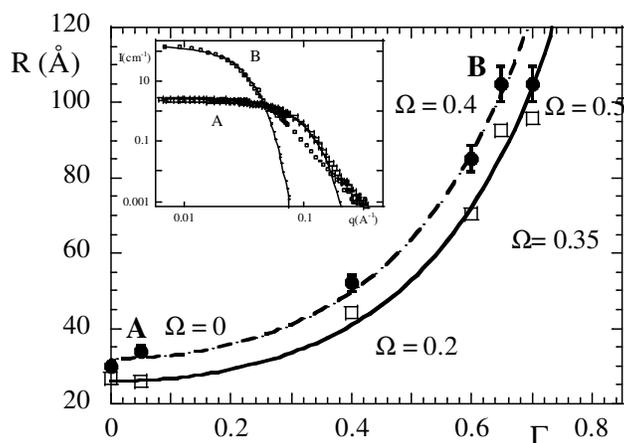


Figure 3.2 : “Effet tunnel” : rayon des gouttelettes en fonction de la quantité de décane Γ (\square : R_G , le rayon de Guinier, \bullet : R_0 , rayon de la masse à sec de l'objet). En insert, intensités diffusées par le système A ($\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$; $R = 30 \text{ \AA}$) et B ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$; $R = 100 \text{ \AA}$).

Un des avantages de notre matrice élastique est de pouvoir contrôler la taille des nœuds en se déplaçant de A à B dans le diagramme de phase. La distance entre nœuds peut être également fixée à partir de la fraction volumique en microémulsion.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons seulement à des microémulsions connectées dont les nœuds du réseau sont formées par les gouttelettes de type A. Dans le chapitre 4, nous verrons en quoi la taille du nœud modifie les propriétés physiques du gel en étudiant des systèmes basés sur des plus grosses gouttelettes (point B).

3.1.4) Stabilité de la microémulsion

a) Stabilité en concentration

De précédentes études ont montré que lorsqu'on se situe proche d'une ligne d'émulsification (ou *emulsification failure* cf. figure 3.1), les gouttelettes de microémulsion adoptent une forme sphérique et possèdent un rayon correspondant à la courbure spontanée du film amphiphile [56]. De plus, la forme des gouttelettes ne dépend pas de la concentration à de faibles fractions volumiques [57]. Dans ce paragraphe, nous verrons l'influence de la concentration sur la forme des gouttelettes correspondant au point A de notre diagramme de phase ($\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$). Nous avons préparé des échantillons à différentes fractions volumiques : $\Phi_m = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$. Macroscopiquement, tous ces échantillons sont bien monophasiques.

La figure 3.3 montre l'intensité diffusée par des gouttelettes de microémulsions pour différentes fractions volumiques ($\Phi_m = 0.01$ à $\Phi_m = 0.2$). Ces solutions sont préparées dans du D_2O dont la densité de longueur de diffusion ρ_s vaut $6.38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Pour de faibles concentrations, les centres de masses des objets ne sont pas corrélés et $S(q) \rightarrow 1$. Dans ce cas, l'intensité diffusée est proportionnelle au facteur de forme $P(q)$ d'une sphère pleine. Par ajustement de courbe dans le régime de Guinier, nous obtenons $R_G = 33 \text{ \AA}$.

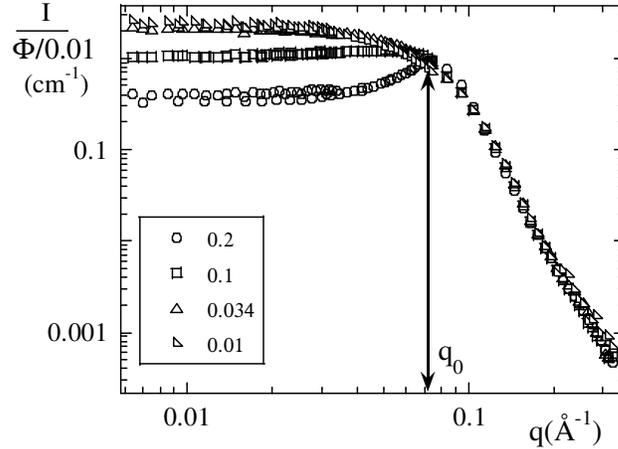


Figure 3.3 : Intensités diffusées par des solutions de micelles gonflées ($\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$) sans polymère ($\Phi_m = 0.04$) préparées à différentes fractions volumiques (\circ $\Phi_m = 0.2$; \bullet $\Phi_m = 0.1$; Δ $\Phi_m = 0.034$; \square : $\Phi_m = 0.01$) dans du D_2O pur ($\rho_s = 6.38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Les intensités sont normalisées par rapport à la fraction volumique.

En augmentant la fraction volumique, un pic de structure apparaît. Dans un premier temps nous pensions que ce pic était dû à des interactions de type volume exclu. Mais des ajustements de type Percus-Yevick sur le facteur de structure ne suffisent pas pour ajuster les données expérimentales. Il existe donc d'autres interactions entre gouttelettes, par exemple des ions en solution peuvent charger la surface des micelles entraînant des interactions de type électrostatique. A partir de la position du pic q_0 , nous calculons la distance centre-à-centre entre objets diffusants et déduisons le rayon R_S (cf. équation 2.26) : pour $\Phi_m = 0.2$, $q_0 = 0.074 \text{ \AA}^{-1}$, $R_S = 32 \text{ \AA}$; pour $\Phi_m = 0.1$, $q_0 = 0.053 \text{ \AA}^{-1}$, $R_S = 34 \text{ \AA}$. Sur les grands vecteurs d'ondes, les courbes sont superposables. Ce qui signifie que la surface par tête polaire n'est pas modifiée, suggérant que les tensioactifs ne changent pas de morphologie. En comparant le rayon d'une micelle dans le cas le plus dilué ($R_G = 33 \text{ \AA}$) au cas le plus concentré ($R_S = 34 \text{ \AA}$) nous pouvons en conclure que la taille des micelles ne dépend pas de la concentration utilisée dans notre intervalle d'étude ($\Phi_m = 0.01$ à 0.2).

b) Stabilité en pH

La silice que nous utiliserons par la suite est dispersée dans de l'eau à un pH = 10 (cf. chapitre 1.3.2). Nous avons préparé des microémulsions au même pH afin de ne pas diminuer les interactions répulsives entre nanoparticules. Elles restent bien monophasiques.

c) Stabilité des gouttelettes en présence de copolymère

Lors de l'ajout de copolymère téléchélique dans une microémulsion, on peut penser qu'en s'ancrant à l'intérieur de la gouttelette, les stickers modifient sa courbure spontanée. De précédentes études sur d'autres microémulsions (système CPCI/octanol ; triton X-100/triton X-35) ont montré que la forme n'était pas affectée pour un ajout modéré de polymère [58, 59].

Macroscopiquement, les microémulsions des systèmes A et B ne présentent pas de démixtion ou de séparation de phase lors de l'ajout de copolymère téléchélique (à $\Phi_m = 0.04$ pour le système A, $\Phi_m = 0.2$ pour le système B). Les échantillons restent monophasiques. Nous analyserons par diffusion de neutrons (cf. paragraphe 3.2.5) que l'ajout de copolymère ne modifie pas la forme des gouttelettes dans nos systèmes

d) Invariance de forme des gouttelettes par rapport au solvant

Avant d'étudier des cas plus complexes où l'on effacera par variation de contraste le signal de certains objets, nous avons regardé comment la forme des gouttelettes évolue avec la nature du solvant. Par des mélanges d'eau légère H_2O et d'eau lourde D_2O , nous avons préparé des microémulsions dans des solvants qui ont des contrastes différents (cf. chapitre 2.2.3).

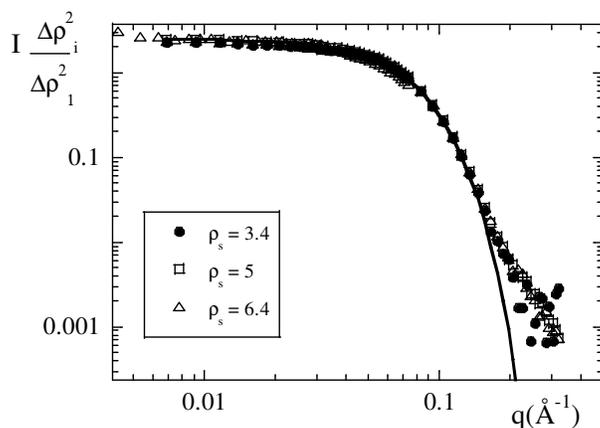


Figure 3.4: Intensités diffusées par des microémulsions et normalisées par le contraste au carré $\Delta\rho^2$. Elles sont préparées à des valeurs de densités de longueur de diffusion différentes (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05, \rho_s = 3.4 ; 5.0$ et $6.4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

Sur la figure 3.4 nous avons normalisé l'intensité diffusée de chaque microémulsion en la multipliant par le rapport $\Delta\rho_i^2 / \Delta\rho_1^2$ ($\Delta\rho_1$ densité de longueur de diffusion la plus faible, $\Delta\rho_i$

densité de longueur de diffusion de l'échantillon i). Pour le système A, les intensités se superposent sur l'ensemble des vecteurs d'ondes. Par un ajustement de courbe dans le régime de Guinier, on obtient quelque soit la nature du solvant, un rayon constant $R_G \approx 33 \text{ \AA}$.

En comparant ces intensités et surtout vu la superposition que nous obtenons, on peut en conclure que le solvant ne modifie pas la forme des gouttelettes.

e) Influence de la température

Tous les échantillons ont été conservés dans une enceinte à température contrôlée de 21°C. En effet les tensioactifs non ioniques sont très sensibles à la température. Les échantillons monophasiques sont très sensibles à tout gradient de température et peuvent séparer de phase pour une variation de quelques degrés.

3.2) Propriétés des micelles gonflées et connectées sans silice.

Dans cette section, nous présentons les propriétés mécaniques et la structure d'un gel de microémulsion connectée (point A du diagramme de phase, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$) en l'absence de nanoparticules de silice. Les propriétés en présence de silice seront discutées dans la section 3.3, tandis que les propriétés des gels basés sur le point B ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$) le seront dans le quatrième chapitre.

3.2.1) Le copolymère téléchélique

Ce copolymère tribloc est composé de deux extrémités hydrophobes $(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ appelées stickers C_{18} et d'une longue chaîne hydrophile d'oxyéthylène $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{227}$ de masse molaire 10^5 g/mol (abrégé par la nomination 10k).

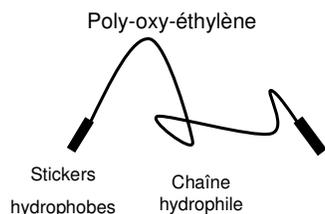


Figure 3.5 : Représentation schématique du polymère téléchélique tribloc :



Le rayon de giration de la partie POE du copolymère téléchélique est obtenu par la relation suivante [26] :

$$R_g (\text{\AA}) = 1.194 N_m^{0.63} \quad (3.2)$$

où N_m est le nombre de monomères d'oxyéthylène. Nous obtenons $R_g = 37 \text{ \AA}$ pour le polyoxyéthylène 10k (cf. Annexe 2).

3.2.2) Diagramme de phase des micelles gonflées en r, Φ (système A).

Trois séries d'échantillons ont été préparées à trois différentes connectivités ($r = 7, r = 10$ et $r = 12$) dans lesquelles la fraction volumique a été modifiée (de $\Phi_m = 0.008$ à $\Phi_m = 0.04$). Ces échantillons ont été stockés dans une enceinte thermostatée à $21 \text{ }^\circ\text{C}$. Nous avons durant deux semaines relevé leur comportement de phase qui est reporté dans le diagramme de phase de la figure 3.6. Nous avons représenté les points expérimentaux, ainsi que les points de percolation déterminés grâce aux expériences en rhéologie (cf. paragraphe 3.2.3). Par conséquent, les limites de phases et le tracé exact de la ligne de percolation n'ont pas été déterminés avec précision.

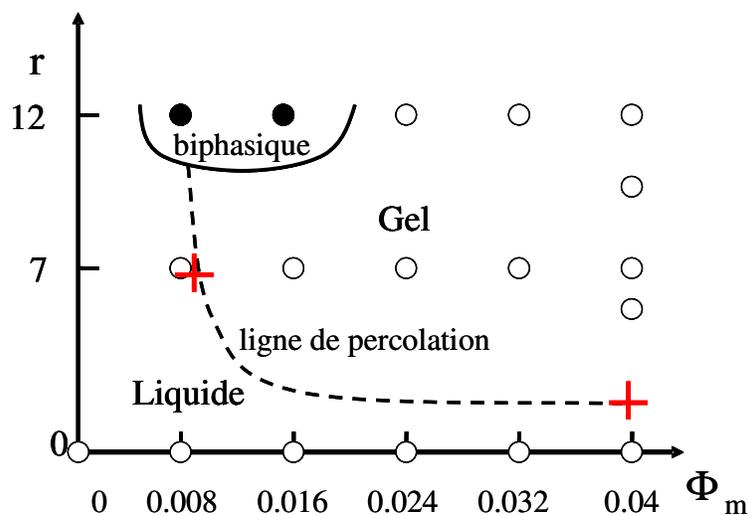


Figure 3.6: Diagramme de phase en fonction de la connectivité r et de la fraction volumique Φ_m de la microémulsion connectée pour des gouttelettes du point A ($\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$).

Par soucis de clarté, nous n'avons pas reporté dans ce diagramme l'ensemble des échantillons préparés, notamment la ligne $r = 7$ et $\Phi_m = 0.04$ (tous monophasiques). Les croix correspondent aux points de percolation du réseau obtenus dans le paragraphe 3.2.3. On distingue trois régions différentes. Pour des faibles r et Φ_m , les échantillons sont de type liquide (1^{ère} région, Φ et r faible). En effet, lorsque les gouttes sont très éloignées les unes des autres (à très basse fraction volumique), les deux stickers d'un polymère téléchélique se

mettent sur une même gouttelette. On dit que dans cette conformation, le polymère forme une boucle (cf. figure 3.7.a.) et ne participe pas au réseau élastique. Des micelles ainsi décorées sont appelées fleurs.

En augmentant la fraction volumique Φ_m , la distance entre gouttelettes de microémulsion diminue jusqu'à atteindre des échantillons de type gel (2^{ème} région, Φ élevé) en franchissant une ligne de percolation. Les polymères repliés en fleur forment progressivement des ponts (cf. figure 3.7.b) entre gouttelettes. Des simulations de Monte Carlo ont réussi à reproduire le diagramme de phase d'une microémulsion connectée en modélisant le phénomène de percolation [60]. D'autres simulations ont décrit l'évolution des populations de boucles et de ponts de téléchéliques entre deux gouttelettes, en fonction de la distance. Elles montrent qu'à mesure que les gouttelettes se rapprochent, la population de ponts augmente jusqu'à ce qu'un minimum dans le potentiel d'interaction entre gouttelettes soit atteint. Le minimum de ce potentiel ne dépend pas ou très peu de la quantité de polymère, ordonnant ainsi le système. Nous aborderons plus en détails dans le chapitre 3.2.6 ce dernier point.

La ligne de percolation, tracée en pointillées sur le diagramme de phase, indique une transition de type sol-gel. Elle symbolise le passage entre des agrégats isolés de gouttelettes pontés par du polymère téléchélique vers un agrégat de taille infinie. La position de la ligne a été déterminée par des expériences en rhéologie. Nous reviendrons dans les paragraphes suivants (cf. paragraphe 3.2.3) sur les expériences de rhéologie permettant sa caractérisation.

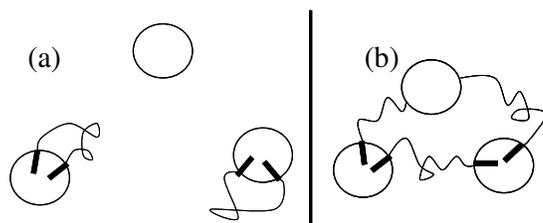


Figure 3.7 : *Microémulsion connectée : (a) A très basse fraction volumique, pas de pontage. (b) A haute fraction volumique, possibilité de pontage : création du gel viscoélastique.*

Les deux configurations possibles pour le polymère téléchélique sont schématisées dans la figure 3.7. Son entropie de configuration est plus grande dans le cas où il connecte deux micelles (cf. figure 3.7.b) plutôt que de former une boucle sur la même gouttelette (cf. figure 3.7.a). En effet le nombre de configurations accessibles par le polymère lorsque la distance entre deux micelles est suffisante pour permettre un pontage, est multiplié par 2. La variation

d'énergie libre lorsque deux gouttelettes se rapprochent est donc de l'ordre de $-k_B T \log 2$ par chaîne de polymère. Ce gain en énergie libre favorise une séparation de phase en une phase diluée et une phase dense.

Cette séparation de phase qui mène à un domaine biphasique été identifiée sur notre diagramme de phase (3^{ème} région r élevés, Φ intermédiaires). Elle correspond à des échantillons biphasiques composés d'une phase gel riche en gouttelettes et polymère et une autre phase liquide, sans aucune viscoélasticité. L'emplacement exact de cette région biphasique sur le diagramme dépend de la longueur du polymère et de la nature de la microémulsion [20].

Cette séparation de phase est de type liquide-gaz. Il existe un point critique pour lequel les échantillons diffusent la lumière de façon intense [61]. Nous ne nous sommes pas intéressé dans cette thèse à la détermination de la position exacte de ce point critique dans les diagrammes de phases.

3.2.3) Rhéologie en fonction de la connectivité r

Comme il a déjà été mentionné dans la littérature [22, 62-65], les $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ des microémulsions connectées présentent essentiellement un comportement maxwellien, c'est-à-dire que leur propriétés rhéologiques sont caractérisées par un module élastique G_0 et un temps de relaxation τ .

Les propriétés rhéologiques des microémulsions connectées ont été obtenues par des expériences de balayage en fréquence. Pour chaque balayage en fréquence, l'amplitude de déformation a été fixée à $\gamma = 0.1$.

Nous avons systématiquement vérifié de rester dans le régime linéaire de l'écoulement en effectuant une seconde mesure à $\gamma = 0.2$. Si les modules de pertes et de stockage se superposent, les propriétés rhéologiques du matériau ne dépendent donc pas de la déformation et on est bien dans le régime linéaire.

Dans la figure 3.8, une courbe en balayage de fréquence est représentée pour un gel de microémulsion connectée. Le module de perte G'' et de stockage G' ont été déterminés en fonction de la fréquence angulaire ω (de $\omega = 1$ à $\omega = 300 \text{ rad.s}^{-1}$). Pour un fluide de Maxwell,

l'intersection des deux courbes permet d'obtenir le module élastique G_0 et le temps de relaxation τ (cf. paragraphe 2.1.3). Aussi nous pouvons vérifier que la viscosité statique η_0 est bien égale à la viscosité dynamique lorsque ω tend vers les basses fréquences.

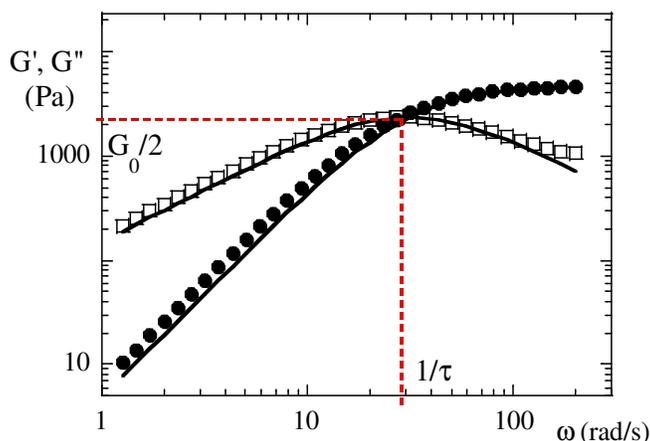


Figure 3.8 : Module de stockage G' (●) et de perte G'' (□) en fonction de la fréquence ω pour un réseau de microémulsion (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$ $r = 10$). En trait plein, l'ajustement par un modèle de Maxwell.

En relevant pour chaque échantillon les coordonnées de l'intersection de $G'(\omega)$ et de $G''(\omega)$, nous pouvons tracer l'évolution des paramètres rhéologiques des échantillons en fonction du nombre de nœuds et de liens du réseau. C'est ce qui est indiqué dans la figure 3.9 où nous représentons le module élastique G_0 d'une microémulsion connectée (système A : $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$), $\Phi = 0.04$) en fonction de la connectivité r . Le nombre moyen de stickers par gouttelette varie de $r = 0$ à $r = 10$.

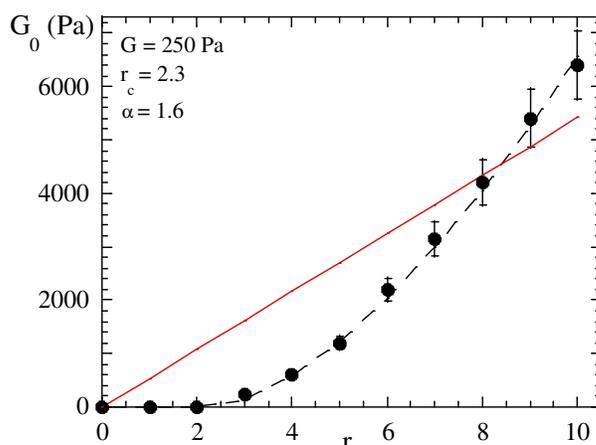


Figure 3.9 : Module élastique G_0 (Pa) des micelles gonflées (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$) en fonction de la connectivité r . En pointillées la loi de percolation dont les paramètres G , r_c et α sont indiqués dans la figure. En trait plein est représenté le module obtenu à partir de la théorie champ moyen

Lorsque l'on augmente le nombre de liens actifs par unité de volume tout en conservant un nombre de nœuds constant, on franchit le seuil de percolation du système à une certaine connectivité r_c . Avant ce seuil, le nombre de polymères permettant de connecter l'ensemble du volume est trop faible. Le liquide est alors constitué par des clusters isolés de micelles pontés. La viscosité des échantillons liquides est dix fois supérieure à celle du solvant : $\eta_{\text{Pure}} = 1.2 \text{ mPa.s}$, $\eta (r = 2) \approx 12 \text{ mPa.s}$ et reste bien inférieur à la viscosité mesurée juste au dessus du seuil de percolation : $\eta (r = 3) = 300 \text{ mPa.s}$.

Au dessus de r_c , un phénomène de percolation apparaît. Tous les échantillons présentent un comportement de type gel. Nous pouvons relever un module élastique ainsi qu'un temps de relaxation non nul. Dans un premier temps nous pouvons estimer ce module pour un réseau isotrope de chaînes gaussiennes se comportant comme des ressorts entropiques. Dans ce cas le module élastique vaut [66] :

$$G_0 = \nu kT \quad (3.3)$$

Avec ν le nombre de liens actifs par unité de volume, k la constante de Boltzmann et T la température. Dans l'équation 3.2, on peut exprimer ν en fonction du nombre de stickers par gouttelettes r et du volume d'une gouttelette V_D :

$$G_0 = \frac{r}{2} \frac{\phi}{V_D} .kT \quad (3.4)$$

En comparant le module obtenu à partir de l'équation (3.4) avec les données expérimentales (cf. figure 3.9), l'évolution non linéaire en r du module élastique ne peut donc pas être prédite par cette théorie de type champ moyen. Cette différence est due à l'effet de percolation. Nous remarquons cependant qu'à partir de $r = 7$, les modules déterminés par l'équation 3.3 sont du même ordre de grandeur que ceux que nous avons mesurés. L'équation (3.3) n'ajuste pas les données expérimentales entre $r = 0$ et $r = 8$. A $r = 9$ et 10 , le module mesuré est proche de celui prédit par l'équation (3.3).

Nous avons ajusté le module élastique G_0 par une loi de percolation [59, 67] (cf. chapitre 1.3.3) puis déterminé à partir de quelle connectivité le système passe d'un état liquide vers un état gel.

$$G_0(r) = G \left[\frac{r - r_c}{r_c} \right]^\beta \quad (3.5)$$

Nous obtenons $G = 950 \text{ Pa}$, $r_c = 2.3 \pm 0.3$ et $\beta = 1.6 \pm 0.2$. Les facteurs G , r_c et β provenant des ajustements ne sont pas uniques, ce qui a été indiqué dans les travaux d'Eric Michel [20]. Nous avons vérifié que chacun de ces paramètres est bien indépendant. Une incertitude provenant de l'expérimentation est évaluée à 10% sur chaque grandeur expérimentale.

L'évolution des autres grandeurs rhéologiques en fonction de la connectivité comme le temps de relaxation τ et la viscosité η sont également ajustables par des lois de percolation. Dans la figure 3.10 est représentée le temps de relaxation τ en fonction de la connectivité r . Nous ajustons les points expérimentaux par une loi de percolation identique à l'équation (3.5). On obtient $\tau = 0.0085 \text{ s}$, $r_c = 2.5 \pm 0.3$ et $\beta = 1.6$.

Lorsque l'on travaille à de très faibles connectivités (entre $r = 0$ et 2), le système est de type liquide visqueux. Dans ce cas, en lui soumettant une contrainte, elle est immédiatement dissipée et le temps de relaxation tend vers zéro (cf. figure 3.10). Quand on franchit la ligne de percolation (entre $r = 2$ et $r = 3$), on mesure un temps de relaxation non nul qui va devenir de plus en plus grand au fur et à mesure que le nombre de liens par gouttelette augmente. En effet la contrainte est dissipée localement quand il n'existe plus de liens entre deux nœuds du réseau pour pouvoir la transmettre. Le matériau met donc plus de temps à s'écouler au fur et à mesure que le nombre de liens augmente.

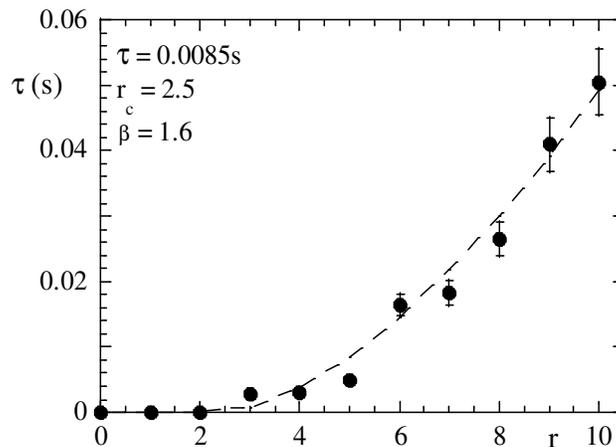


Figure 3.10 : Temps de relaxation τ (s) des micelles gonflées (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$) en fonction de la connectivité r . En pointillées la loi de percolation.

Dans la figure 3.11, la viscosité en fonction de la connectivité est tracée. Elle a été obtenue en mesurant la valeur au plateau, mesurée par rampes en vitesse de cisaillement $\eta_0 = \eta(\dot{\gamma} \rightarrow 0)$. L'ajustement par la loi de percolation donne : $\eta = 10 \text{ Pa.s}$, $r_c = 2.6 \pm 0.5$ et $\beta = 3.2$. Pour un nombre de liens supérieur au point de percolation, la relation maxwellienne $\eta = G_0 \cdot \tau$ est vérifiée. En multipliant les préfacteurs des lois de percolations, on vérifie que $\eta_0 = G_0 \cdot \tau_0$ et que les exposants se somment parfaitement ($1.6 + 1.6 = 3.2$).

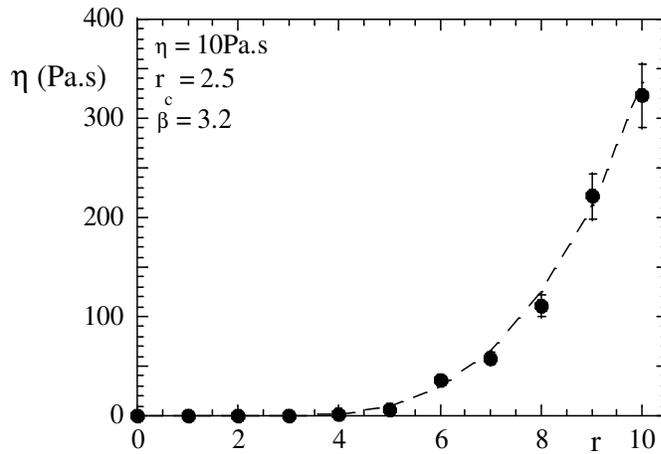


Figure 3.11 : Viscosité η (Pa.s) des micelles gonflées (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$) en fonction de la connectivité r . En pointillées la loi de percolation.

Le rôle du copolymère téléchélique dans les gels de microémulsions est illustré dans la figure 3.12. A partir du seuil de percolation r_c , le fluide passe d'un état liquide vers un état gel possédant un module et un temps de relaxation non nul. Les grandeurs viscoélastiques du réseau G_0 , τ et η augmentent lorsque le nombre de liens actifs par unité de volume est plus important.

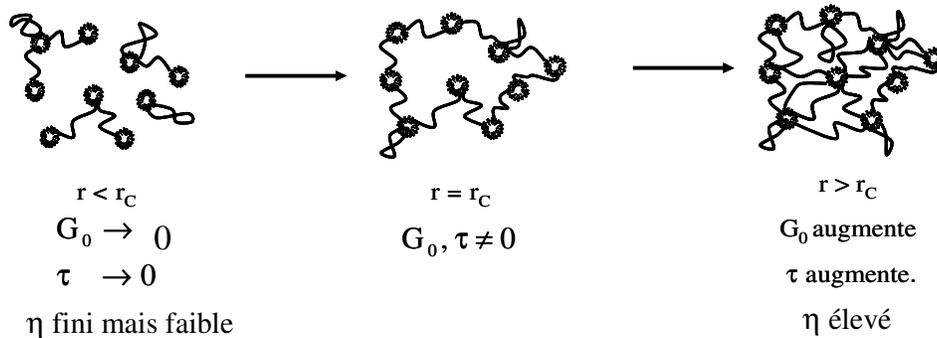


Figure 3.12 : Représentation schématique de la percolation d'une microémulsion connectée (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$) lorsque la connectivité r varie.

3.2.4) Rhéologie des micelles pontés en fonction de Φ_m

Nous avons dans les paragraphes précédents étudiés les propriétés rhéologiques des micelles gonflées en se déplaçant verticalement sur le diagramme de phase (cf. figure 3.6) en variant la connectivité r . Dans ce paragraphe, nous allons nous décaler horizontalement sur le diagramme en modifiant cette fois dans nos échantillons le nombre de nœuds par unité de volume ($\Phi_m = 0.008$ à $\Phi_m = 0.04$). Le nombre de stickers par gouttelettes est fixé à $r = 7$.

Tout comme dans les expériences illustrées dans le paragraphe précédent, les propriétés rhéologiques des microémulsions connectées ont été caractérisées par balayage en fréquence. Les fluides restent bien maxwelliens.

En mesurant le module élastique en fonction de la fraction volumique pour un nombre de liens fixés à $r = 7$, un seuil de percolation est à nouveau observable (cf. figure 3.13). A partir de $\Phi_m = 0.016$, les échantillons présentent un comportement de type gel (présence d'un module et d'un temps de relaxation non nul). En effet, en diminuant la distance entre les nœuds du réseau, le nombre de liens actifs augmente au dépend du nombre de boucles [68] (cf. annexe 3). A partir d'une certaine fraction volumique critique Φ_c , le nombre de ponts est suffisant pour percoler l'ensemble du volume. De même qu'en variant la connectivité, on peut ajuster l'ensemble des points expérimentaux par une fonction de percolation. A partir de l'équation (3.4), nous obtenons : $G = 1.0$ Pa; $\Phi_C = 0.009$ et $\beta = 1.8$.

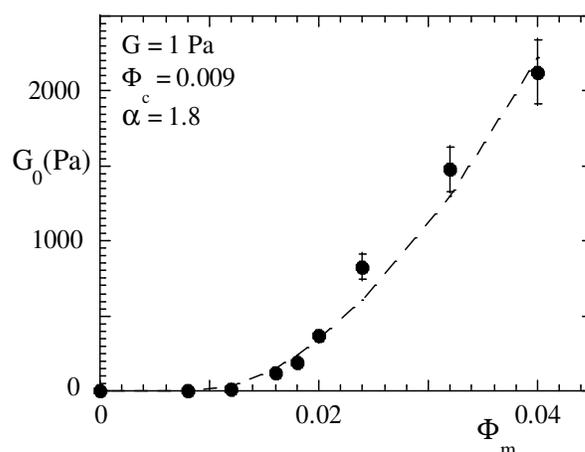


Figure 3.13 Module élastique G_0 (Pa) des micelles gonflées (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $r = 7$) en fonction de la fraction volumique Φ_m . En pointillées la loi de percolation.

La variation du temps de relaxation τ en fonction de la fraction volumique Φ_m des mêmes échantillons sont montrées dans la figure 3.14. Après avoir franchi le seuil de percolation, le temps de relaxation augmente en fonction de Φ_m jusqu'à un maximum situé vers 0.03 secondes puis semble diminuer pour des fractions volumiques plus élevées.

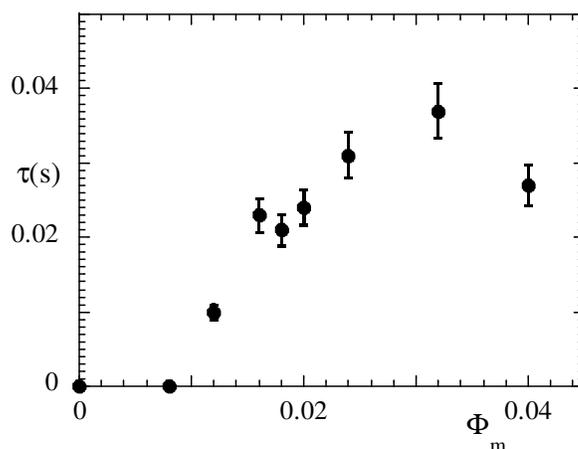


Figure 3.14 : Temps de relaxation τ (s) des micelles gonflées (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $r = 7$) en fonction de la fraction volumique Φ_m .

Même s'il n'existe dans notre mesure qu'un seul point expérimental illustrant la décroissance du temps de relaxation aux hautes fraction volumiques, nous verrons dans le chapitre 4 que ces variations sont vérifiées dans le cas des grosses gouttelettes (système B). De récentes expériences sur des microémulsions de type CPCI-octanol connectées par du polyoxyéthylène 35k montrent également que le temps de relaxation possède un maximum en variant la fraction volumique en microémulsion Φ_m .

L'allure du temps de relaxation en fonction de Φ_m est pour l'instant encore incomprise. Un argument purement diffusif peut expliquer cette variation. En augmentant la fraction volumique, le nombre de gouttelettes pouvant accueillir un sticker est plus important. En quittant une micelle, un sticker met donc moins de temps pour retrouver un autre site d'accueil. Le temps de relaxation diffusif du sticker τ_D est donc plus court.

Cette propriété est en compétition avec le temps de résidence τ_R d'un sticker dans une micelle. A basse fraction volumique, les gouttelettes sont plus éloignées, l'élongation de la chaîne de polyoxyéthylène est plus grande et donc la force appliquée sur le sticker diminue la barrière d'énergie nécessaire pour que le copolymère puisse quitter la micelle (cf. chapitre 2.1.1).

Nous avons mesuré la viscosité η par rampe en vitesse de cisaillement (cf. figure 3.15). Après la percolation, nous observons une forte augmentation de la viscosité. Aux hautes fractions volumiques cette augmentation est atténuée à cause de la diminution du temps de relaxation.

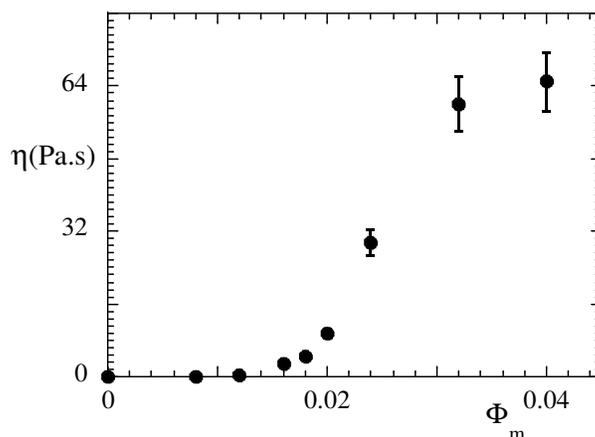


Figure 3.15 : Viscosité η (Pa.s) des micelles gonflées (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $r = 7$) en fonction de la fraction volumique Φ_m .

Dans la figure 3.16 nous résumons les variations des propriétés rhéologiques du système A. Nous avons mis en évidence dans cette section l'existence d'un seuil de percolation en variant le nombre de gouttelettes (et non par rapport à la quantité de polymère cf. figure 3.12) La transition liquide-gel est atteint pour une fraction volumique $\Phi = \Phi_c$.

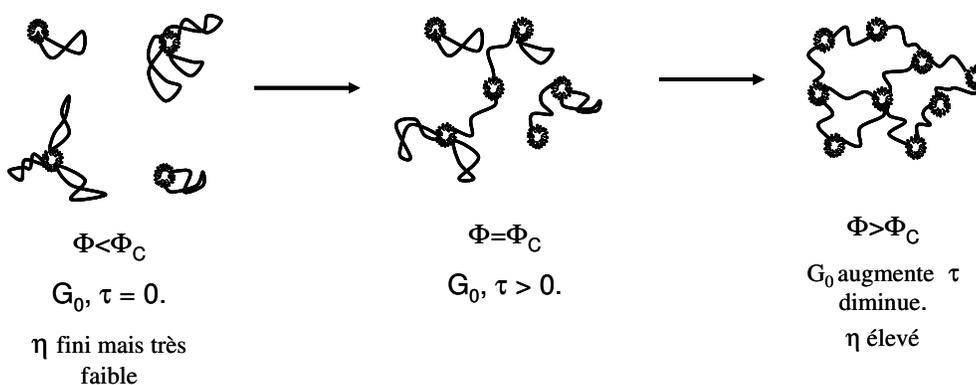


Figure 3.16 : Représentation schématique de la percolation de la microémulsion connectée (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $r = 7$) lorsque l'on varie la fraction volumique Φ_m .

3.2.5) Structure de la microémulsion connectée en fonction de la connectivité

Afin de comprendre comment se répartissent les nanoparticules (charges) dans la matrice, il est important au préalable de bien caractériser la structure du réseau non chargée. Dans le paragraphe 3.1.4a nous avons analysé la forme et la structure des gouttelettes de microémulsion en l'absence de copolymère. Dans ce paragraphe, nous allons justement analyser l'influence du copolymère dans la structure de gouttelettes. Le rôle du copolymère téléchélique dans une microémulsion a été étudié dans le milieu des années 90 par diffusion de neutrons. Les expériences montrent qu'un des rôles du polymère téléchélique est d'ordonner le réseau de gouttelettes [58, 63, 65, 69]. Dans le cas de microémulsions diluées, de récentes expériences effectuées par S. Maccarrone *et al.* ont mis l'accent sur les phénomènes d'interactions entre le polymère et les gouttelettes, donnant lieu pour des basses fractions volumiques à la formation d'agrégats micellaires [70].

Afin de comprendre le rôle du copolymère, nous avons choisi d'opérer via une nouvelle approche en traitant les données expérimentales par des simulations Monte Carlo Inverse [71] (cf. paragraphe 3.2.6). Une autre façon de voir la structure du polymère est de remplacer le décane à l'intérieur des micelles par du décane deutéré pour visualiser plus facilement la structure du polymère. Les données obtenues restent difficiles à exploiter (cf. chapitre 4).

La figure 3.17 représente l'intensité diffusée par trois échantillons de micelles gonflées préparées à différentes connectivités ($r = 0, 3$ et 5), à une fraction volumique fixée à $\Phi_m = 0.04$. Toutes les intensités présentent une légère hausse aux petits vecteurs d'ondes q due à des fluctuations de concentration à plus grande échelle. Lorsque l'on augmente la connectivité, un pic de structure situé à $q = 0.042 \text{ \AA}^{-1}$ ($r = 3$) et 0.045 \AA^{-1} ($r=5$) apparaît.

Le facteur de structure est lié à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires des centres de masses des objets. La position du pic de structure q_0 permet de calculer la distance centre-à-centre $d = 2\pi/q_0$ la plus probable entre objets diffusants. Par un calcul de type réseau cubique (cf. équation 2.28), nous avons estimé le rayon des micelles : $R_S = 32 \pm 1 \text{ \AA}$ ($r = 3$) et $30 \pm 1 \text{ \AA}$ ($r = 5$). Ces valeurs sont proches du rayon des micelles sans polymère $R = 33 \pm 1 \text{ \AA}$, démontrant, comme ce qui a été mentionné dans les travaux de Filali *et al.*, que la forme de la micelle ne dépend pas de la quantité de polymère ajouté [30]. Enfin,

en analysant l'intensité $I(q)$ diffusée aux grands vecteurs d'ondes, les trois courbes se superposent. La surface par unité de volume ne dépend pas de la quantité de polymère ajoutée. En traçant la loi de Porod aux grands vecteurs d'ondes, on déduit le rayon de Porod R_P (cf. équation 2.23).

La valeur obtenue est très différente de celle que l'on obtient à partir de la masse hydratée de l'objet ($R_P = 50 \text{ \AA}$ au lieu de $R_G = 33 \text{ \AA}$). Nous pensons que cette différence est due à la mauvaise estimation du préfacteur de Porod, à cause de la gamme de q trop étroite (objets trop petits), en représentation $q^4 I = f(q^4)$, seule la première oscillation est visible.

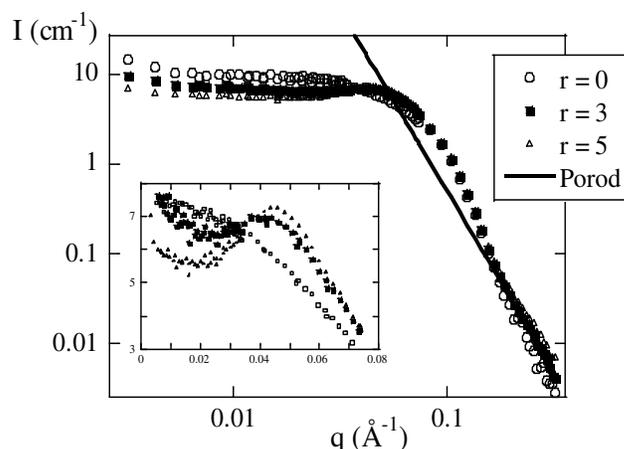


Figure 3.17 : Intensité diffusée dans du D_2O par des gels de micelles gonflées et connectées (système A, $\Phi_m = 0.04$; $\rho_s = 6.38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) préparées à différentes connectivités (\circ $r = 0$; \bullet $r = 3$; \square $r = 5$). En trait plein la loi de Porod en q^4 , En insert les courbes en représentation linéaire.

3.2.6) Structure dans l'espace direct des micelles gonflées et connectées

Par simulation de Monte Carlo Inverse (cf. figure 3.18a), nous avons modélisé la position de 8000 micelles placées dans un volume V tel que les distances entre les gouttelettes ainsi que leur taille représentent celles de nos échantillons mesurés ($R = 30 \text{ \AA}$, $\Phi_m = 0.04$). Chaque particule est déplacée au hasard et si l'intensité diffusée calculée numériquement se rapproche à celle mesurée expérimentalement on valide la nouvelle position de la gouttelette et ainsi de suite. Connaissant la distance entre chaque gouttelette, on peut tracer la fonction de corrélation de paires du réseau $g(r)$ représentée dans la figure 3.18b.

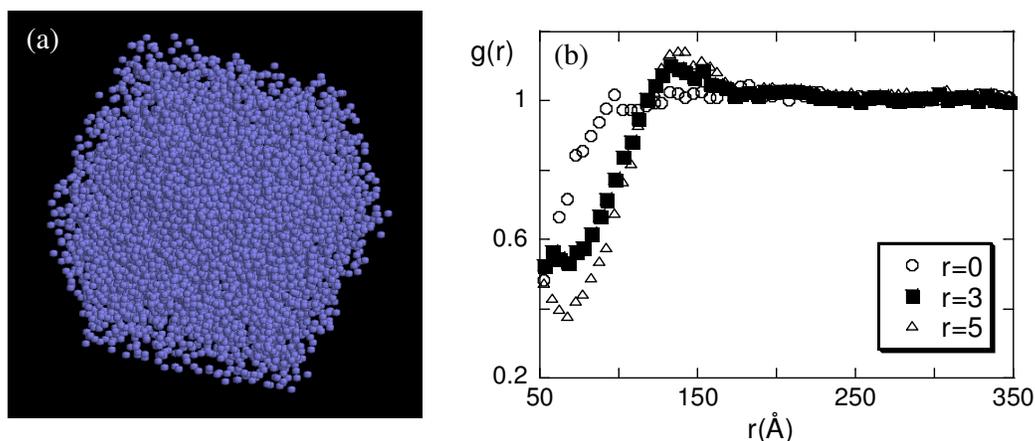


Figure 3.18 : (a) Image par simulation de Monte Carlo de 8000 micelles avec $R = 30 \text{\AA}$ et $\Phi_m = 0.04$. (b) : Fonction de corrélation de paires $g(r)$ en fonction de la distance R (\AA) du réseau déterminé par simulation de Monte Carlo Inverse (\circ $r=0$; \bullet $r=3$; \square $r=5$).

A partir des variations de $g(r)$, nous obtenons deux résultats importants. Tout d’abord, lorsqu’on augmente la connectivité, $g(r)$ présente un pic à une distance $r = 140 \text{\AA}$. Ce pic traduit l’existence d’un maximum dans la probabilité de trouver deux micelles séparées d’une distance r . Lorsque l’on ajoute du polymère, les micelles s’ordonnent en moyenne à une distance de 140\AA , ce qui est égal à la distance du polymère étiré (80\AA en moyenne) plus celle des deux rayons. On peut également voir que pour de faibles distances r , $g(r)$ diminue quand la connectivité du réseau augmente. Fort de ce point, il apparaît que pour les courtes distances, un potentiel répulsif entre gouttelettes est induit par ajout de polymère.

Une des principales difficultés dans l’interprétation des données expérimentales en diffusion se pose sur l’observation du polymère. Il est souvent très peu visible à cause des faibles quantités présentes dans les échantillons et de sa conformation spatiale étendue contrairement aux gouttelettes de microémulsions qui diffusent énormément.

3.3) Propriétés des micelles gonflées et connectées avec silice.

Dans cette section, nous décrivons les résultats que nous avons obtenus lors de l’ajout des nanoparticules de silice dans la matrice élastique formée de micelles gonflées et connectées (point A du diagramme de phase, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, cf. section 3.1). Nous rappelons que les propriétés des systèmes basés sur les grosses gouttelettes de microémulsion (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$) seront décrites dans le chapitre 4.

3.3.1) Les nanoparticules de silice

a) Forme et structure des nanoparticules de silice

La forme et les interactions entre nanoparticules de silice ont été déterminées par des expériences de diffusion de neutron aux petits angles. Dans la figure 3.19, nous avons mesuré l'intensité diffusée par une solution de nanoparticules de silice diluée dans du D₂O presque pur ($\Phi_{Si} = 0.005$).

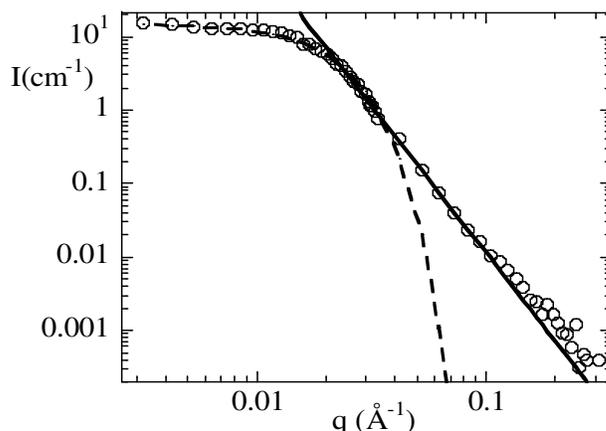


Figure 3.19 : Intensité diffusée par une solution de nanoparticules de silice diluée dans du D₂O ($\Phi_{Si} = 0.005$, $\rho_s = 6.02 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Le trait plein correspond à la loi de Porod en q^{-4} et la courbe en pointillées correspond au facteur de forme d'une sphère dans le régime de Guinier.

L'intensité présente un plateau aux faibles vecteurs d'ondes q (entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, régime de Guinier). En ajustant par une gaussienne, nous pouvons déduire les rayons R_G et R_0 des nanoparticules. Pour les grands vecteurs d'ondes (à partir de $3 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$), l'intensité suit une loi de puissance en q^{-4} (régime de Porod). A l'aide des équations vues dans le chapitre 2.2 et des ajustements de courbes représentés sur la figure, nous pouvons déduire la valeur des différents rayons: $R_G = 110 \pm 5 \text{ Å}$; $R_0 = 96 \pm 3 \text{ Å}$ et $R_P = 56 \pm 6 \text{ Å}$.

La silice utilisée possède donc un rayon de l'ordre de 100 Å et présente une surface lisse. Le rayon R_0 obtenu à partir de la masse à sec de l'objet est proche du rayon mesuré R_G . La masse est donc homogène dans la particule. La différence entre les rayons R_0 , R_G et R_P nous indique qu'elle est soit polydisperse (plus de surface par unité de volume donc un R_P plus faible (cf. équation 2.23) soit non sphérique.

Une gamme de suspensions de nanoparticules de silice a été préparée à différentes fractions volumiques Φ_{Si} . Dans la figure 3.20a, nous avons représenté en fonction du vecteur d'onde q l'intensité diffusée par l'ensemble de ces échantillons.

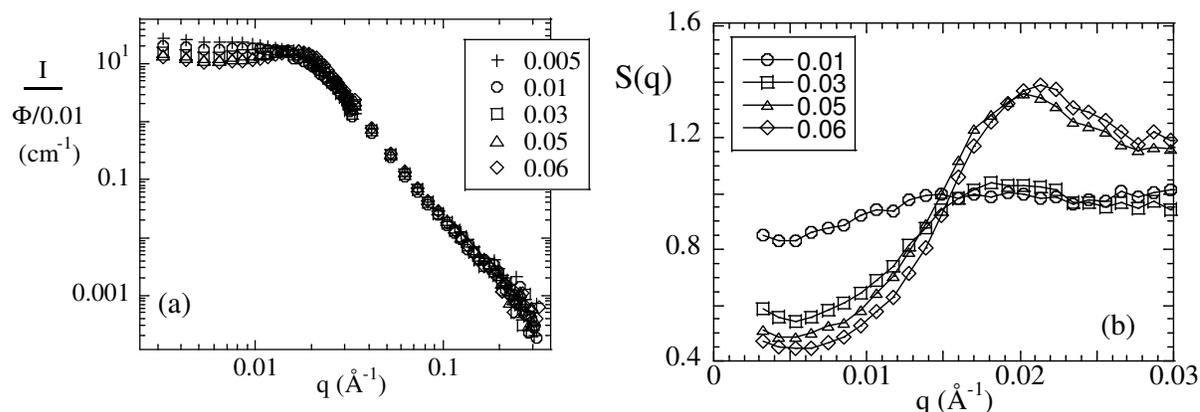


Figure 3.20 : (a) Intensité normalisée par la fraction volumique d'une série d'échantillons de nanoparticules de silice à différents Φ_{Si} . (+ : 0.005, \circ : 0.01, \square : 0.03, Δ : 0.05) (b) Facteur de structure $S(q)$ pour cette même série.

Quand on augmente la fraction volumique Φ_{Si} , les distances entre nanoparticules diminuent et les interactions électrostatiques entre billes ne sont plus écartées. A partir de $\Phi_{Si} = 0.01$, un pic de structure apparaît à un vecteur d'onde $q_0 = 0.010 \text{ \AA}^{-1}$. L'intensité du pic augmente avec Φ_{Si} . En calculant la distance centre-à-centre $d = 2\pi/q_0$ correspondant aux positions du pic, nous obtenons les distances entre nanoparticules de silice. Lorsque Φ_{Si} augmente, l'intensité du pic devient plus importante et logiquement la distance entre nanoparticules est plus faible. Les interactions électrostatiques répulsives entre billes favorisent une position moyenne entre billes à mesure que la fraction volumique augmente. Le facteur de structure $S(q) = I/I(\Phi_{Si} = 0.005)$ est présenté dans la figure 3.20b pour un ensemble de vecteurs d'ondes compris entre $3 \cdot 10^{-3}$ et $3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

b) Viscosité des nanoparticules de silice

La viscosité de suspensions de nanoparticules de silice à un pH =10 a été mesurée par des rampes en vitesse de cisaillement. La viscosité a été mesurée à partir de la valeur moyenne de l'ensemble des points expérimentaux obtenus le long d'une rampe de cisaillement. Nous avons ensuite ajusté les points expérimentaux par la loi d'Einstein [72] et de Mooney [73], valable pour les suspensions colloïdales à différentes fractions volumiques Φ_{Si} .

La viscosité η (en mPa.s) de solutions de nanoparticules de silice en fonction de Φ_{Si} est représentée dans la figure 3.21. Aux faibles fractions volumiques (comprises entre 0 et 0.05), la viscosité est compatible avec la loi d'Einstein. Dans ce cas, les lois de Mooney et d'Einstein sont confondues et sont compatibles avec nos données expérimentales. Nous pouvons donc écrire pour les faibles fractions volumiques en silice :

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{2.5\phi}{1-\phi/\phi_B}\right] \approx \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (3.3)$$

Quand on augmente la quantité de billes de silice, les interactions entre particules ne sont plus négligeables et la viscosité peut être décrite par la relation de Mooney. Le paramètre d'empilement maximum est $\Phi_B = 0.25$. Par rapport aux suspensions colloïdales non chargées, cette valeur est très inférieure à celle de l'empilement compact ou *close packing* $\Phi = 0.64$ [74], ce qui est dû aux interactions répulsives à longue portée, d'origine électrostatique.

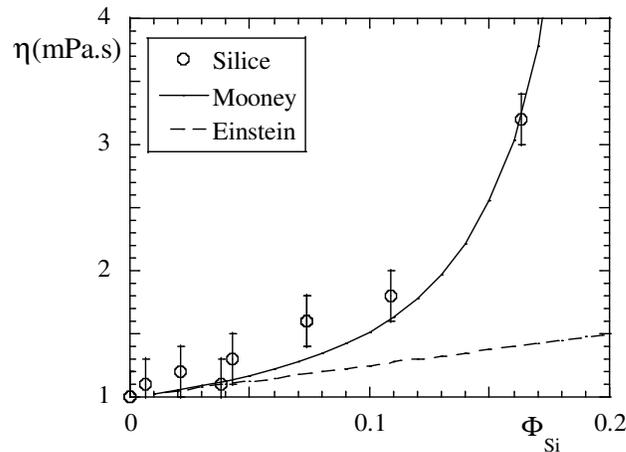


Figure 3.21 : Viscosité η (Pa.s) d'une dispersion aqueuse de nanoparticules de silice ($R \approx 10$ nm, $pH = 10$). En trait plein, la loi de Mooney, en trait continu, la loi d'Einstein.

3.3.2) Diagramme de phase en présence de silice

Tout d'abord nous avons reconstruit le diagramme de phase en (r, Φ_m) en présence de nanoparticules de silice. On présentera dans les paragraphes suivants la structure et les propriétés mécaniques de ces "composites". Le diagramme de phase des micelles gonflées connectées (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$) et chargées par des nanoparticules de silice ($\Phi_{Si} =$

6.54%) est représenté dans la figure 3.22. En comparant les diagrammes avec et sans nanoparticules, on peut voir deux grandes différences :

(i) La ligne de percolation se décale vers des r et des Φ plus faibles.

Nous rappelons que cette ligne a été construite à partir des valeurs obtenues sur les ajustements de courbes du module élastique G_0 en fonction de r et de Φ_m comme nous l'avons déjà montré dans le paragraphe 3.2.3. En présence de nanoparticules, le système passe d'un état liquide vers un état gel à des valeurs pour r et Φ_m plus faibles qu'en l'absence de nanoparticules. La transition de l'état liquide vers l'état gel viscoélastique nécessite un nombre de liens actifs par unité de volume (ou de densité de nœuds formés par les gouttelettes) qui est moins important en présence de silice. La silice contribue donc à la percolation du réseau viscoélastique.

(ii) La région biphasique se décale vers des Φ plus faibles.

La région biphasique due à une séparation de phase attractive déjà décrite dans le précédent diagramme de phase (cf. paragraphe 3.2.2) se déplace vers des Φ_m plus faibles, de l'ordre de 6% en Φ_m .

En résumé il apparaît clairement que le diagramme de phase se décale vers des valeurs plus faibles en r et Φ_m , ce qui signifie en quelque sorte que les billes de silices se comportent comme des nœuds dans le réseau viscoélastique. Nous reviendrons sur ce décalage dans le chapitre 4 en présence des grosses gouttelettes de microémulsion.

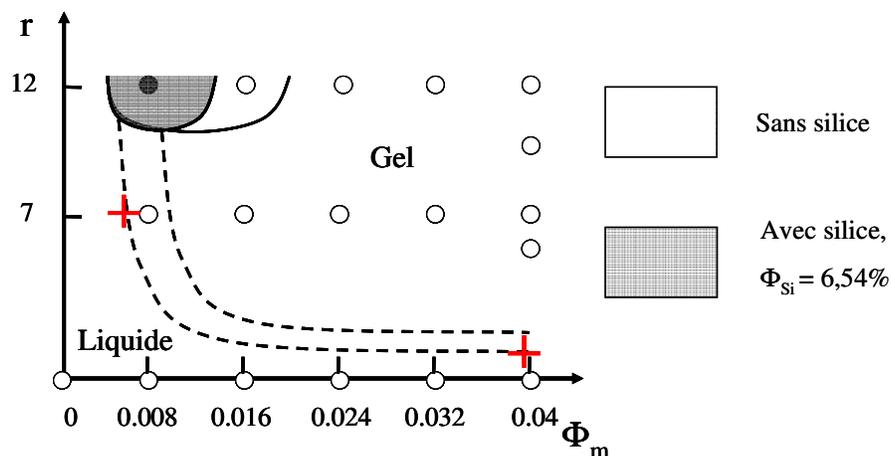


Figure 3.22 : Diagramme de phase en fonction de r et de Φ_m des micelles gonflées en présence de polymère et de silice (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_{Si} = 6.54\%$).

3.3.3) Evolution des propriétés mécaniques des gels en présence de silice

Nous avons étudié l'évolution des propriétés rhéologiques en fonction de la quantité de nanoparticules de silice. Pour cela, nous avons préparé des microémulsions connectées à différentes fractions volumiques Φ_{Si} . Comme dans les systèmes purs, des balayages en fréquence ont été effectués afin de mesurer le module de stockage $G'(\omega)$ et de perte $G''(\omega)$ puis nous avons déterminé G_0 et τ à partir de l'intersection des deux modules. Les variations de G_0 en fonction de la quantité de silice sont représentées dans la figure 3.23a pour des gels préparés à trois différentes connectivités ($r = 5, 7$ et 10). Les données indiquent clairement que le module élastique augmente linéairement avec la quantité de silice, qu'on soit proche de la percolation ($r = 5$) ou bien plus éloigné ($r = 10$).

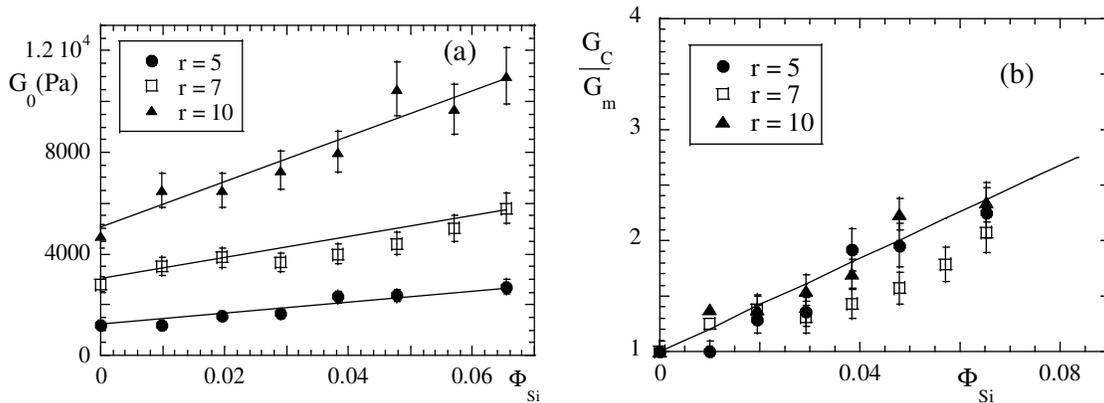


Figure 3.23 : (a) *Module élastique G_0 (Pa) des micelles gonflées (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$) en fonction de la fraction volumique en silice Φ_{Si} et à trois connectivités : (\bullet) $r = 5$, (\square) $r = 7$, (\blacktriangle) $r = 10$.* (b) *Facteur de renforcement G_c/G_m en fonction de Φ_{Si} pour chaque connectivité.*

Dans la figure 3.23b est représenté le rapport G_c/G_0 que nous nommons par analogie avec les élastomères chargés <<facteur de renforcement>>. Il définit l'augmentation relative du module élastique du composite par rapport à celui de la matrice. Dans le cas des micelles connectées et chargées, ce facteur de renforcement peut être ajusté par une seule et même droite : $G(\Phi_{Si}) = G_0(1+18 \Phi_{Si})$.

En l'absence de lois quantitatives sur le renforcement des gels viscoélastiques, nous comparons cette évolution à la loi d'Einstein $\eta = \eta_0(1+2.5 \Phi_{Si})$ (cf. équation 3.3) définissant la viscosité de suspensions colloïdales diluées. Smallwood a montré que la loi d'Einstein peut être appliquée pour le module élastique d'un élastomère chargé [75]. Nous allons l'appliquer

dans une première approximation pour les gels viscoélastiques possédant un comportement maxwellien. Mais pour pouvoir comparer le module et la viscosité $\eta = G_0\tau$ il faut que le temps de relaxation soit indépendant de la quantité de silice. Dans la figure 3.24, le temps de relaxation τ en fonction de Φ_{Si} est représenté pour un gel de micelles gonflées préparées à $r = 7$.

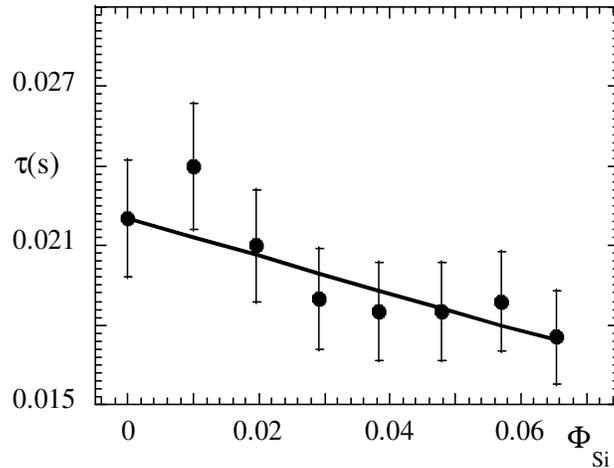


Figure 3.24 : Temps de relaxation τ (s) des micelles gonflées en fonction de la fraction volumique en silice Φ_{Si} pour une connectivité $r = 7$ (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$).

Nous remarquons que le temps de relaxation diminue linéairement : $\tau(\Phi_{Si}) = 0.022 - 0.07\Phi_{Si}$ lorsque l'on ajoute des nanoparticules (de $\tau = 0.022$ s pour la matrice pure à $\tau = 0.0175$ s pour $\Phi_{Si} = 6.54\%$). Certains gels viscoélastiques présentent des seconds modes d'écoulements bien dissociés, ce qui est le cas des micelles géantes pontés par du polyoxyéthylène [76]. Nous verrons par la suite que dans nos échantillons (cf. paragraphe 3.3.6) un second mode apparaît aux temps courts lorsque l'on augmente la quantité de nanoparticules.

Dans cette partie, nous avons mis en évidence les modifications des propriétés rhéologiques des gels viscoélastiques chargés en silice. Le module élastique dépend fortement de la quantité de silice ajoutée alors que le temps de relaxation reste à peu près constant quelque soit la quantité de silice. La relation d'Einstein, applicable pour des solutions colloïdales ne suffit pas à expliquer ce renforcement. Nous essaierons dans le chapitre 3.3.8 de comprendre ce résultat en étudiant la structure des gels.

3.3.4) Facteur de renforcement en fonction de r et Φ_m

Nous avons mesuré les propriétés rhéologiques des gels représentés dans le diagramme de la figure 3.22. Dans ce diagramme, nous avons choisi deux axes correspondant à deux séries d'échantillons où nous avons fait varier un paramètre à la fois (nombre de nœuds ou de liens).

- 1^{er} axe : modification de la connectivité r à fraction volumique fixée à $\Phi_m = 0.04$.
- 2nd axe : modification de la fraction volumique Φ_m à connectivité fixée à $r = 7$.

Le module du composite G_C de chaque échantillon a été mesuré à partir de l'intersection des courbes G' et G'' par balayage en fréquence. Dans la figure 3.25, le facteur de renforcement est représenté en fonction de la connectivité r (a) et de la fraction volumique Φ_m (b). Nous obtenons deux résultats importants.

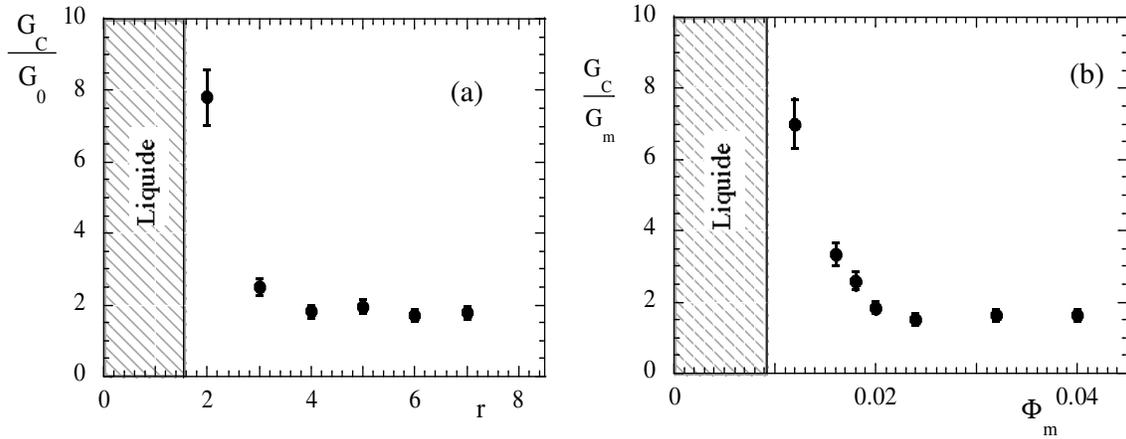


Figure 3.25 : (a) Facteur de renforcement G_C/G_0 en fonction de la connectivité, $\Phi_m = 0.04$
 (b) Facteur de renforcement G_C/G_0 en fonction de la fraction volumique ($r = 7$, système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_{Si} = 0.0654$).

(i) Le facteur de renforcement tend vers 2 lorsque l'on se situe à des valeurs de r et de Φ_m élevées (à partir de $r = 4$ sur la figure 3.25a ou à partir de $\Phi_m = 0.02$ sur la figure 3.25b). Il reste constant et ne dépend pas de la quantité de liens actifs du système. Dans cette gamme de valeur, en calculant le facteur de renforcement à partir de la loi d'Einstein-Smallwood nous obtenons : $G_C(\Phi_{Si} = 0.0654) / G_0 = 1.2$ ce qui est bien plus faible que notre mesure expérimentale du facteur de renforcement qui tend vers 2. Rappelons que cette loi est

applicable pour des gels viscoélastiques si le temps de relaxation dans le rapport $G = \eta / \tau$ reste constant quelque soit la quantité de nanoparticules ajoutée (cf. paragraphe 3.3.2).

(ii) Dès que l'on s'approche du seuil de percolation, le rapport diverge que ce soit en r ou en Φ_m . Ce résultat montre qu'en présence de silice le système percole plus tôt, donnant lieu à des facteurs de renforcement tendant vers de hautes valeurs lorsque la matrice est proche de l'état liquide.

3.3.5) Temps de relaxation et viscosité en fonction de r et Φ_m

Ce saut de percolation peut être retrouvé en mesurant le temps de relaxation. Dans la figure 3.26 nous avons représenté le rapport entre le temps de relaxation τ_c du composite et le temps de relaxation τ de la matrice. Nous voyons à nouveau que lorsque nous approchons du seuil de percolation, le rapport diverge alors que pour de hautes connectivités r ou fraction volumique Φ_m , le rapport tend vers 1. La silice n'affecte pas le temps de relaxation de la matrice loin de la percolation comme nous l'avons déjà vu dans le paragraphe précédent.

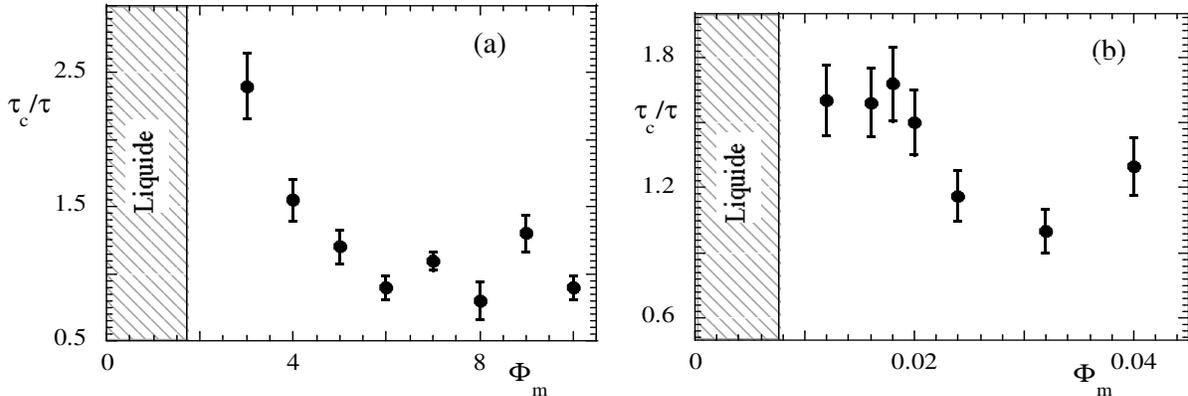


Figure 3.26 : (a) Rapport entre les temps de relaxation τ_c/τ_0 en fonction de la connectivité, $\Phi_m = 0.04$. (b) Rapport entre les temps de relaxation τ_c/τ_0 en fonction de la fraction volumique, $r = 7$ ($r = 7$, système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_{Si} = 0.0654$).

Nous avons vu dans le paragraphe 3.2.4 que le temps de relaxation τ et la viscosité η en fonction de la fraction volumique en gouttelettes ne peuvent être ajustés par une loi de percolation. En ajoutant de la silice, nous retrouvons le même type d'évolution comme nous le montrons dans la figure 3.27.

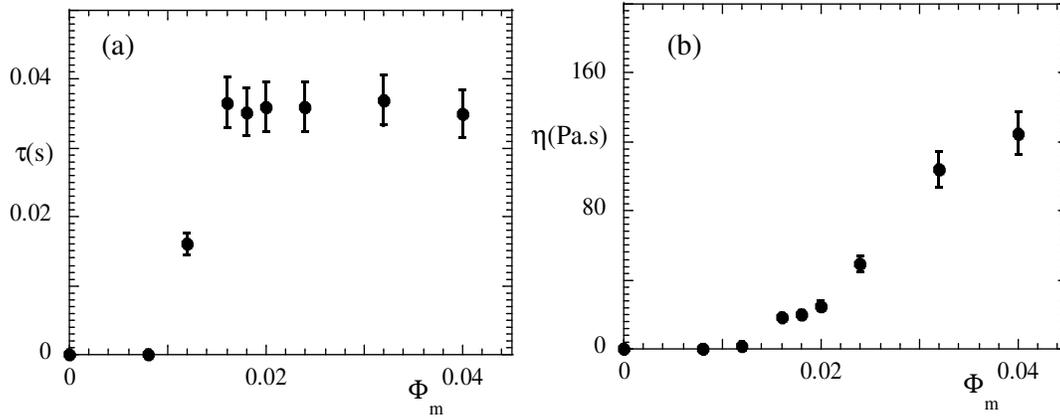


Figure 3.27 : (a) Temps de relaxation τ (s) des micelles gonflées (b) viscosité η (Pa.s) en fonction de la fraction volumique en microémulsion Φ_m pour une connectivité $r = 7$ (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$, $\Phi_{Si} = 0.0654$).

Dans le tableau 3.1, nous avons résumé les différentes valeurs des points de percolations obtenus par ajustement de courbes à partir de l'équation (3.5). Comme nous venons de le voir, il n'est pas possible quand la fraction volumique varie d'ajuster le temps de relaxation et la viscosité par une loi de percolation.

En r	G_0 (Pa)	τ (s)	η (Pa.s)
Sans silice $\Phi_m = 0.04$	$r_c = 2.3 \pm 0.2$	$r_c = 2.5 \pm 0.5$	$r_c = 2.6 \pm 0.5$
Avec silice $\Phi_m = 0.04$	$r_c = 1 \pm 0.2$	$r_c = 1 \pm 0.3$	$r_c = 2.6 \pm 0.5$

En Φ_m	G_0 (Pa)	τ (s)	η (Pa.s)
Sans silice $r = 7$	$\Phi_c = 0.010 \pm 0.002$	/	/
Avec silice $r = 7$	$\Phi_c = 0.007 \pm 0.002$	/	/

Tableau 3.1 : Détermination des points de percolation par ajustement de courbe.

Lorsque l'on compare les seuils de percolation dans le tableau en r, on s'aperçoit que r_c est décalé de 2.5 sans silice à 1 avec silice pour G et τ , mais pas pour η . Comme $G = \eta\tau$, cela nous semble normal. En fraction volumique, les seuils de percolations sont aussi affectés par la présence de silice, on observe un écart en fraction volumique de 0.003.

3.3.6) Ecart au modèle de Maxwell : deuxième temps de relaxation.

Que ce soit en saut de déformation $G(t)$ ou en rampe de cisaillement $\dot{\sigma}(\dot{\gamma})$, les microémulsions connectées et chargées ne présentent pas de second mode de relaxation mesurable. Néanmoins, en sollicitant des gels chargés par balayage en fréquence, nous avons trouvé un comportement rhéologique qui diverge du modèle de Maxwell.

Dans la figure 3.28 sont représentés le module de stockage G' et de perte G'' d'une microémulsion connectée et chargée ($r = 7$, $\Phi_{Si} = 0.057$). En ajustant les deux modules par le modèle de Maxwell (trait plein), la courbe expérimentale G' se décale au modèle vers les basses et les hautes fréquences. Le décalage du modèle vers les hautes fréquences est dû au mode de relaxation des chaînes de polymères, observable que ce soit avec ou sans nanoparticules de silice. A l'aide de quatre paramètres dont un second module élastique G_2 et un second temps de relaxation τ_2 , nous obtenons un bien meilleur ajustement (traits pointillés sur la figure).

$$G' = G_1 \frac{\omega^2 \tau_1^2}{\omega^2 \tau_1^2 + 1} + G_2 \frac{\omega^2 \tau_2^2}{\omega^2 \tau_2^2 + 1} \quad G'' = G_1 \frac{\omega \tau_1}{\omega^2 \tau_1^2 + 1} + G_2 \frac{\omega \tau_2}{\omega^2 \tau_2^2 + 1} .$$

A noter que pour le second mode contrairement à G_1 et τ_1 , le couple de valeurs choisi ($G_2 = 170$ Pa; $\tau_2 = 0.2$ s) n'est pas unique. Cependant pour chacun des couples G_2 reste bien inférieur à G_1 et τ_2 est supérieur à τ_1 traduisant que cet écart au modèle de Maxwell s'observe aux temps longs (ou aux basses fréquences) et possédant une amplitude bien inférieure au premier mode.

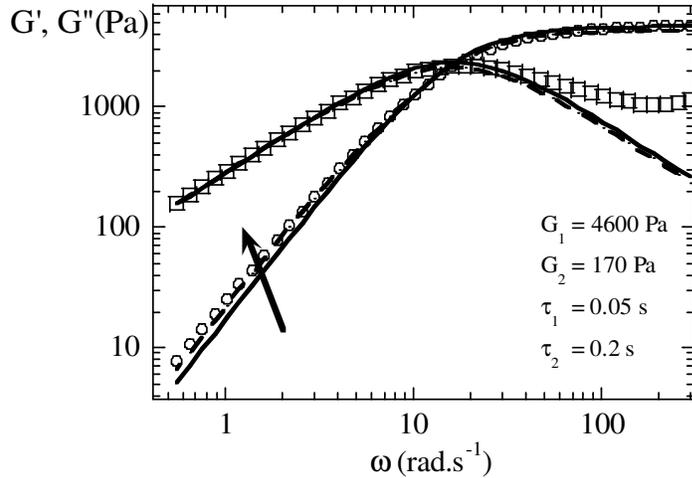


Figure 3.28 : Courbes de balayages en fréquence de microémulsions chargées par des nanoparticules de silice (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $r = 10$, $\Phi_m = 0.04$, $\Phi_{Si} = 0.057$). En trait plein le modèle de Maxwell et en pointillés le double modèle de Maxwell.

Le module élastique G_2 en fonction de la fraction volumique Φ_{Si} en nanoparticules est représentée dans la figure 3.29. Pour de basses fractions volumiques, l'amplitude du module élastique est négligeable et un simple modèle de Maxwell suffit à ajuster les données expérimentales. Au fur et à mesure que nous ajoutons des nanoparticules de silice, le second mode G_2 augmente.

Dans l'insert présenté de la figure 3.29, nous observons qu'il existe une dépendance linéaire entre le rapport G_2/G_1 et la fraction volumique de silice. Nous pouvons directement écrire que $G_2/G_1 = k \cdot \Phi_{Si}$ (k étant une constante). Ici le temps de relaxation $\tau_2 = 0.2$ s a été fixé quelque soit la fraction volumique de silice Φ_{Si} ajoutée.

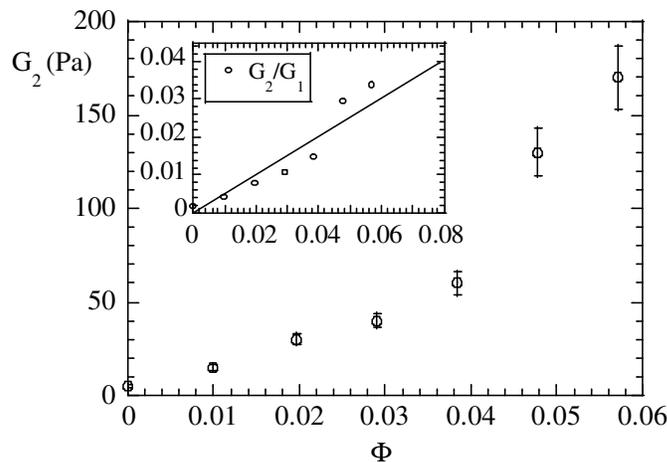


Figure 3.29 : Evolution de G_2 en fonction de la fraction volumique en nanoparticules de silice (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $r = 7$, $\Phi_m = 0.04$). Le temps de relaxation τ_2 est fixé à 0.2 s. En insert le rapport G_2/G_1 en fonction de Φ_{Si} .

3.3.7) Dispersion des nanoparticules de silice dans les gels viscoélastiques

Dans ce paragraphe, nous allons analyser la structure des nanoparticules de silice introduites dans un gel de microémulsion connectée par diffusion de neutrons aux petits angles. Etant donné la complexité de nos échantillons qui sont composés de nombreux objets (silice, polymère, gouttelettes de microémulsion), nous avons choisi de travailler en variation de contraste afin d'analyser la structure de chaque objet pris séparément.

Nous avons réalisé une série d'échantillons de microémulsions chargées à $\Phi_{\text{Si}} = 6\%$ en silice et à différentes connectivités r (0,5 et 10). Par variation de contraste, nous avons effacé le signal des gouttelettes en préparant un solvant $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ à $\text{pH} = 10$ ayant comme densité de longueur de diffusion $\rho_s = \rho_m = 0.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Les seuls objets visibles sont les nanoparticules de silice, l'intensité du polymère étant négligeable à cause de sa faible concentration.

Nous présentons dans la figure 3.30 l'intensité diffusée par ces gels. En trait plein nous indiquons par comparaison l'intensité diffusée par une dispersion de billes de silice pure à la même fraction volumique, normalisée au même contraste. Toutes ces courbes se superposent sur l'ensemble des vecteurs d'ondes q . Nous observons un pic de structure à $q_0 = 0.016 \text{ \AA}^{-1}$ provenant des interactions électrostatiques répulsives entre les nanoparticules de silice. La position du pic reste inchangée quelque soit la quantité de copolymère ajoutée.

Cette superposition des courbes indique que les nanoparticules de silice sont dans un état dispersé dans le gel viscoélastique. L'intensité du pic ne varie pas (sauf très légèrement dans le cas $r = 10$ où $q_0 = 0.018 \text{ \AA}^{-1}$) et les courbes se superposent aux grands angles, indiquant que la surface par unité de volume reste constante.

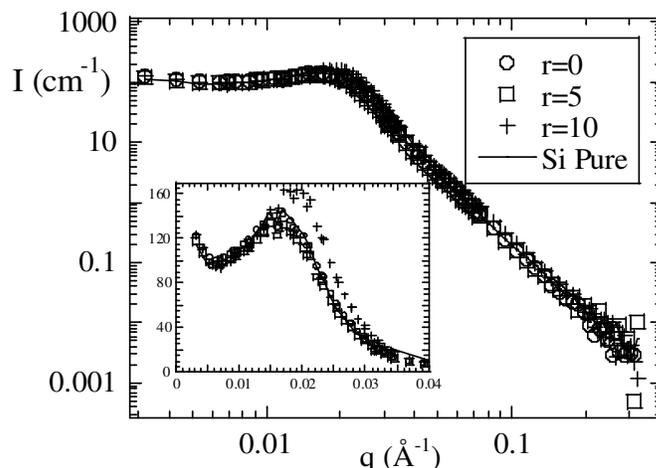


Figure 3.30 : Intensité diffusée par une microémulsion connectée et chargée en nanoparticules de silice à différentes connectivités, $\rho_s = 0.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$: seule la silice est visible. En trait plein, l'intensité diffusée par une solution de silice pure à la même fraction volumique et normalisée au même contraste. En insert figure la représentation en échelle linéaire (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$, $\Phi_{Si} = 6 \%$).

3.3.8) Structure des gouttelettes de microémulsion en présence de silice

Après avoir étudié la structure des nanoparticules dispersées dans le gel, dans ce paragraphe nous allons analyser la structure des gouttelettes en présence de polymère et de silice. Par variation de contraste, nous effaçons donc le signal des nanoparticules de silice, seules les gouttelettes de microémulsion restent visibles.

a) Forme de la gouttelette en présence de silice

Nous comparons dans la figure 3.31 l'intensité diffusée par deux microémulsions non connectées ($r = 0$). La première ne contient pas de silice (son allure est décrite dans le chapitre 3.1.4). La seconde est chargée à $\Phi_{Si} = 0.06$ en nanoparticules de silice. Les deux intensités sont normalisées au même contraste ainsi qu'à la même fraction volumique (sans silice $\Phi_m = 0.034$, avec silice $\Phi_m = 0.04$).

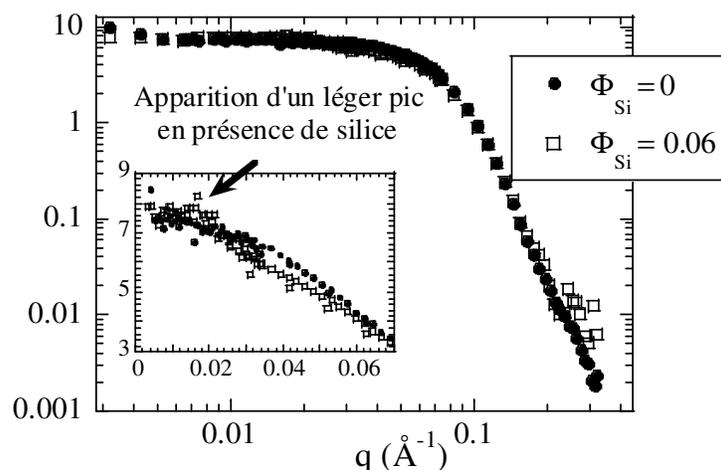


Figure 3.31 : Comparaison entre l'intensité diffusée par deux microémulsions non connectées. Une est préparée sans silice ($\circ : \Phi_{Si} = 0$) l'autre avec silice ($\square : \Phi_{Si} = 0.06$). La silice est effacée, $\rho_s = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, seules les gouttelettes sont visibles. En insert la représentation linéaire (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$, $r = 0$).

Les deux intensités se superposent, la forme des micelles ne semble pas être modifiée par l'ajout de silice. Par contre, nous pouvons remarquer aux faibles vecteurs d'onde l'apparition d'un léger pic de structure, pas très discernable à $q_0 = 0.016 \text{ \AA}^{-1}$. Les mesures de Despert et al. [77] concernant l'absorption de triton X-100 sur la surface de la silice mesuré en DNPA présente également un pic mais situé à un vecteur d'onde différent de notre cas.

b) Forme de la gouttelette en présence de silice et de polymère

L'intensité diffusée par une microémulsion connectée ($\Phi_m = 0.04$, $r = 10$) préparées à différentes fractions volumiques en silice ($\Phi_{Si} = 0.01, 0.03$ et 0.06) est représentée dans la figure 3.32. Par variation de contraste, nous effaçons la silice, $\rho_s = 0.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Les seuls objets visibles sont les gouttelettes de microémulsion (ainsi que polymère, très faiblement visible).

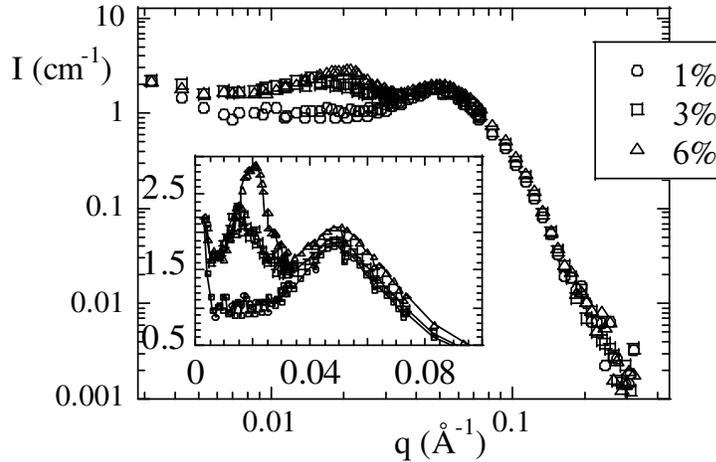


Figure 3.32 : Intensité diffusée par des microémulsions connectées et chargées en nanoparticules de silice ($\Phi_{Si} = 0.06$) à même connectivité $r = 10$. Par variation de contraste, on efface la silice, $\rho_s = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, seules les gouttelettes sont visibles. Dans l'insert, la représentation lin-lin (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$).

Toutes les courbes se superposent aux grands vecteurs d'ondes q (entre 0.05 et 0.3 \AA^{-1}). Le pic de structure caractéristique des interactions entre micelles est visible au vecteur d'onde $q_1 = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Sa position ne dépend pas de la quantité de silice ajoutée dans les échantillons.

Aux petits angles, nous observons l'apparition d'un second pic de structure à partir de $\Phi_{Si} = 3\%$. L'intensité du pic augmente avec la quantité de silice, ainsi que sa position qui se déplace vers les grands q ($q_2 = 0.015 \text{ \AA}^{-1}$: $\Phi_{Si} = 0.03$; $q_2 = 0.020 \text{ \AA}^{-1}$: $\Phi_{Si} = 0.06$) suggérant que les distances entre objets diminuent. Par le modèle réseau cubique (cf. équation 2.29) nous avons déterminé la position moyenne entre objets diffusants d_1 dans le réseau cubique.

Nous avons représenté dans le tableau 3.2 les distances entre objets d_1 (resp. d_2) calculées à partir du modèle cubique apparaissant au vecteur d'onde q_1 (resp. q_2). A partir de la fraction volumique et du rayon mesuré par diffusion de neutron précédemment, nous pouvons calculer les distances typiques entre objet : d'_1 et d'_2 .

Φ_{Si}	q_1 (\AA^{-1})	q_2 (\AA^{-1})	d_1 (\AA)	d_2 (\AA)	d'_1 (\AA)	d'_2 (\AA)
0.03	0.05	0.015	420	125	495	150
0.06	0.05	0.020	315	125	395	150

Tableau 3.2 : Position q_1 et q_2 des pics de structure de la figure 3.32, calcul de d_1 et de d_2 , distance entre les objets diffusants à ce vecteur d'onde. Calcul des distances expérimentales entre gouttelettes et nanoparticules de silice.

En comparant ces valeurs, nous nous apercevons que d_1 correspond aux distances entre micelles et que d_2 correspond aux distances entre nanoparticules de silice. En effaçant du signal les nanoparticules de silice, elles restent néanmoins visibles en présence de microémulsion.

3.3.9) Hypothèses sur l'origine du second pic

a) Point d'extinction de la silice

Nous venons de voir que la silice est visible en présence de microémulsion. Afin d'expliquer ce phénomène, nous allons envisager différentes pistes. L'apparition du second pic est peut être dû au fait que la silice est mal effacée à $\rho_s = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Dans la figure 3.33, nous avons représenté les résultats d'une expérience de variation de contraste de la silice pure. Dans ce graphique figurent les premiers, deuxièmes, cinquièmes et dixièmes points de l'intensité diffusée aux grands angles par des échantillons de silice préparés à une même fraction volumique et à des densités de longueur de diffusion du solvant ρ_s différents.

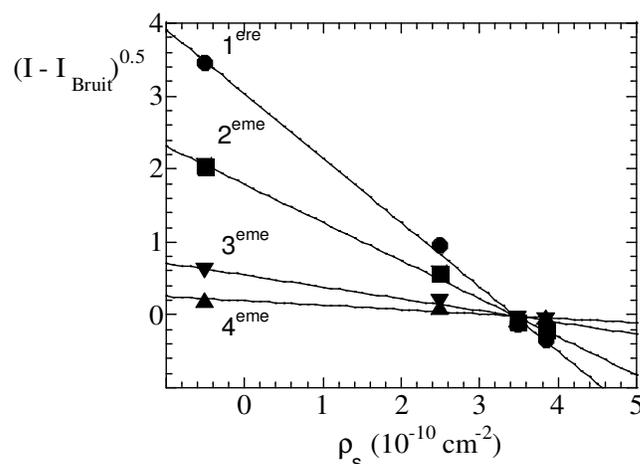


Figure 3.33 : Représentation de l'intensité grands angles à quatre vecteurs d'ondes différents d'une série d'échantillons de nanoparticules de silice préparés dans des compositions de solvants $H_2O - D_2O$ différents.

Chaque série de points est ajustée par une droite car l'intensité diffusée cohérente $I(q)$ est proportionnelle à $\Delta\rho^2$ (cf. équation 2.19). Au point d'extinction de la silice, c'est-à-dire lorsque le solvant a la même densité de longueur de diffusion que la silice, $\Delta\rho = \rho_s - \rho_{Si} = 0$ et donc $I = 0$. Sur notre figure, toutes les droites passent par 0 au même point : $\rho_s = 3.45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Nous obtenons une différence minimale entre la valeur du point d'extinction de la silice ρ_s et celle que nous avons utilisée de $0.05 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. En calculant l'intensité I_0 de la silice d'une microémulsion connectée et chargée en nanoparticules ($\rho_s = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $\Phi_{Si} \approx 0.1$) et en prenant $\rho_{Si} = 3.45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, il apparaît que sa contribution est négligeable par rapport à l'intensité diffusée par les gouttelettes. Nous en concluons que la silice est bien effacée à $\rho_s = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

b) Trous de corrélation dans le volume

Lorsque l'on ajoute des nanoparticules de silice dans un gaz de micelles, les micelles ne peuvent plus occuper les emplacements des nanoparticules. Cela correspond à des positions interdites pour les micelles (cf. figure 3.34).

Seules les micelles diffusent, entraînant une réorganisation du tensioactif. Deux hypothèses sont possibles. Les nanoparticules exercent des interactions de type volume exclu sur les micelles, leurs positions dans le volume forment un trou de corrélation dans la fonction de corrélation des micelles. Mais en effectuant des simulations Monte Carlo sur des échantillons contenant des micelles et de la silice dans les mêmes conditions expérimentales, nous n'observons pas de second pic apparaître dans le facteur de structure des micelles (cf. Annexe 5). Cette hypothèse n'est donc pas valable ou pas suffisante pour prédire l'existence expérimentale du second pic dans nos conditions (faible fraction volumique en nanoparticules).

Les nanoparticules peuvent également créer des interactions attractives avec les micelles, ce qui est notre seconde hypothèse. Une adsorption de tensioactifs sur la surface de la silice a déjà été mesurée grâce à des expériences de calorimétrie [32].

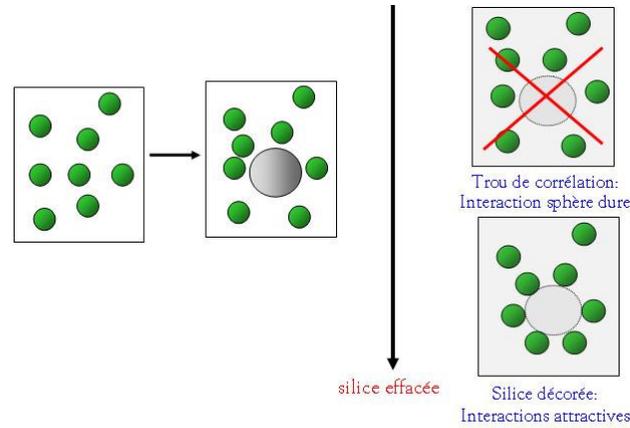


Figure 3.34 : Représentation schématique d'un gaz de micelle dans lequel on introduit des nanoparticules de silice. Soit les silices forment des trous de corrélation soit elle est décorée par les tensioactifs, expliquant ainsi l'apparition du second pic sur l'intensité diffusée.

c) Modèle cœur-coque

Si des micelles sont adsorbées à la surface de la silice, on peut les décrire dans un premier temps comme une coque de tensioactifs entourant les nanoparticules. Grâce à un modèle cœur-coque (cf. équation 2.24), nous pouvons estimer la quantité de tensioactif adsorbée α sur la surface des billes. L'expression (3.6) permet d'ajuster l'intensité expérimentale en tenant compte d'une couche de tensioactifs adsorbée sur la surface de chaque bille (ce modèle est détaillé dans l'annexe 4).

$$I(q) = \alpha(N/V)_{Si} \Delta\rho^2 V_{ad}^2 \left[\frac{V_2}{V_{ad}} F(q, R_2) - \frac{V_1}{V_{ad}} F(q, R_1) \right]^2 S(q)_{Si} + (1 - \alpha) I_m(q) \quad (3.6)$$

Dans cette expression, $(N/V)_{Si}$ représente le nombre de billes de silice par unité de volume, $\Delta\rho = \rho_{Si} - \rho_m$ est le contraste, V_2 est le volume de l'objet (nanoparticule + couche de tensioactif), V_1 est égal au volume d'une bille de silice, $V_{ad} = V_2 - V_1$ est le volume de tensioactifs adsorbés, $I_m(q)$ correspond à l'intensité diffusée par les micelles non adsorbées. Par conservation de masse, la quantité de micelles non adsorbées est $(1 - \alpha)$.

Dans la figure 3.35 nous indiquons l'ajustement par un modèle cœur-coque (cf. équation 3.4) de l'intensité expérimentale décrite dans la figure 3.32 (système A, $\Omega = 0$, $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$, $\Phi_{Si} = 6\%$). Dans ces ajustements nous avons fait varier comme paramètre la quantité α de tensioactifs adsorbés de 0% (toutes les micelles sont libres) à 100% (toutes les micelles sont adsorbées sur la surface des nanoparticules).

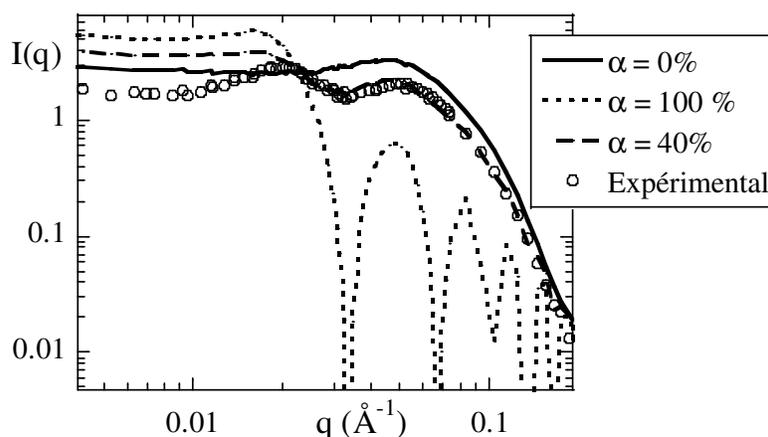


Figure 3.35 : Intensité diffusée par une microémulsion connectée et chargée en nanoparticules de silice ajustée par un modèle cœur-coque. Trois ajustements ont été effectués pour différentes quantités de tensioactifs adsorbés α (système A, $\Omega = 0$, $\Gamma = 0.05$, $\Phi_m = 0.04$, $\Phi_{Si} = 6\%$, contraste silice effacée $\rho_s = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

Pour $\alpha = 40\%$, le modèle est raisonnable avec les données expérimentales sauf aux faibles vecteurs d'ondes. Ces ajustements ont été faits sur l'intensité diffusée par des gels préparés à différentes connectivités ($r = 5, 10$) et à différentes fractions volumiques de silice ($\Phi_{Si} = 3$ et 6%). A partir de α , nous déterminons une épaisseur de couche comprise entre 7 et 15 Å dans le cas des micelles gonflées.

3.4) Conclusion chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons vu la structure et les propriétés rhéologiques du premier réseau transitoire : des micelles gonflées et connectées (système A, $\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$). Que ce soit en variant le nombre de liens ou de gouttelettes, un seuil de percolation est franchi à partir d'une certaine connectivité r_c ou fraction volumique Φ_c . Les gouttelettes de microémulsion conservent leur forme lorsque l'on varie le nombre de nœud ou de liens mais la structure est affectée. En effet, l'ajout de copolymère ordonne les micelles à des distances correspondant à la longueur du polymère étiré. L'augmentation du nombre de gouttelette fait également apparaître un pic de structure sur l'intensité diffusée. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons vu que la silice modifie les propriétés du réseau. Au niveau de la percolation, en présence de nanoparticules elle intervient pour un nombre de nœud ou de liens moins important. De plus en mesurant les propriétés rhéologiques des microémulsions chargées, nous avons obtenu des facteurs de renforcements largement supérieur aux prévisions d'Einstein et de Smallwood. Ces résultats sont à l'origine d'une absorption de tensioactifs sur les nanoparticules de silice (cf. annexe 4), Dans le chapitre 4, nous allons voir si la taille du nœud (de la micelle) affecte les propriétés de ce renforcement.

Références Chapitre 3

- [1] J. Oberdisse, C. Couve, J. Appell, J. F. Berret, C. Ligoure et G. Porte, *Langmuir* **12**, 1212 (1996).
- [2] J. Oberdisse et G. Porte, *Physical Review E* **56**, 1965 (1997).
- [3] M. Daoud et C. Williams, *La Juste Argile* 1995).
- [4] G. Porte, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, M. Skouri, I. Billard et M. Delsanti, *Physica A* **176**, 168 (1991).
- [5] P. S. Goyal, S. V. G. Menon, B. A. Dasannacharya et P. Thiyagarajan, *Physical Review E* **51**, 2308 (1995).
- [6] L. A. Turkevitch, S. A. Safran et P. A. Pincus, *Surfactants in solution*.
- [7] S. A. Safran, *Phys.Rev. A* **43** (1991).
- [8] M. Filali, R. Aznar, M. Svenson, G. Porte et J. Appell, *J. Phys. Chem.* **34** (1999).
- [9] E. Michel, M. Filali, R. Aznar, G. Porte et J. Appell, *Langmuir* **16**, 8702 (2000).
- [10] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie et D. Whittlestone, *Journal Of Rheology* **37**, 695 (1993).
- [11] P. I. Hurtado, L. Berthier et W. Kob, *Physical Review Letters* **98**, 4 (2007).
- [12] E. Michel, *Thèse* (2001).
- [13] J. S. Huang et M. W. Kim, *Physical Review Letters* **47**, 1462 (1981).
- [14] L. Xu, L. Li, A. Yekta, Z. Masoumi, S. Kanagalingam, K. Winnik, W. Zhang et P. M. Macdonald, *Langmuir* **13** (1997).
- [15] H. Bagger-Jorgensen, L. Coppola, K. Thuresson, U. Olsson et K. Mortensen, *Langmuir* **13**, 4204 (1997).
- [16] P. Kujawa, H. Watanabe, F. Tanaka et F. M. Winnik, *European Physical Journal E* **17**, 129 (2005).
- [17] Y. Serero, V. Jacobsen, J. F. Berret et R. May, *Macromolecules* **33**, 1841 (2000).
- [18] S. T. Milner et T. A. Witten, *Macromolecules* **25**, 5495 (1992).
- [19] M. Doi et S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford University Press, 1986).
- [20] F. Molino, J. Appell, M. Filali, E. Michel, G. Porte, S. Mora et E. Sunyer, *Journal Of Physics-Condensed Matter* **12**, A491 (2000).
- [21] V. Testard, J. Oberdisse et C. Ligoure, *Macromolecules* **41**, 7219 (2008)

- [22] D. Vollmer, J. Vollmer, B. Stühn, E. Wehrli et H. F. Eicke, *Physical Review E* **52**, 5146 (1995).
- [23] S. Maccarrone, H. Frielinghaus, J. Allgaier, D. Richter et P. Lindner, *Langmuir* **23**, 9559 (2007).
- [24] J. Oberdisse, P. Hine et W. Pyckhout-Hintzen, *Soft matter*, 476 (2007).
- [25] M. Filali, M. J. Ouazzani, E. Michel, R. Aznar, G. Porte et J. Appell, *Journal Of Physical Chemistry B* **105**, 10528 (2001).
- [26] A. Einstein, *Ann. Phys* **19** (1906).
- [27] M. Mooney, *Journal of Colloid Science* **6**, 162 (1951).
- [28] J. G. Berryman, *Physical Review A* **27**, 1053 (1983).
- [29] H. M. Smallwood, *Journal of Applied Physics* **15**, 758 (1944).
- [30] K. Nakaya, L. Ramos, H. Tabuteau et C. Ligoure, *Journal Of Rheology* **52**, 359 (2008).
- [31] G. Despert et J. Oberdisse, *Langmuir* **19**, 7604 (2003).
- [32] Findenegg et al. *Langmuir* **16**, 23 8842 (2003)

Chapitre IV

Gouttelettes de microémulsion connectées et chargées

Table des matières

4.1) Propriétés des microémulsions connectées sans silice	- 104 -
4.1.1) Stabilité de la microémulsion (point B)	- 104 -
a) Stabilité en concentration	- 105 -
b) Invariance de forme des gouttelettes par rapport au solvant	- 106 -
c) Invariance de forme des gouttelettes par rapport à la connectivité r	- 107 -
4.1.2) Diagramme de phase des micelles gonflées en r, Φ (système B)	- 108 -
4.1.3) Rhéologie en fonction de la connectivité r	- 109 -
4.1.4) Rhéologie des micelles pontées en fonction de la fraction volumique Φ_m	- 111 -
4.1.5) Décane deutéré.	- 113 -
4.2) Rhéologie des microémulsions connectées avec silice	- 116 -
4.2.1) Diagramme de phase en présence de silice	- 117 -
4.2.2) Evolution du module élastique des gels en présence de silice	- 119 -
4.2.3) Evolution du temps de relaxation des gels en présence de silice	- 120 -
4.2.4) Comportement rhéologique des gels en fonction de Φ_m	- 121 -
4.2.5) Evolution du temps de relaxation en fonction de Φ_m	- 123 -
4.2.6) Ecart au modèle de Maxwell : apparition d'un second mode	- 125 -
4.3) Structure des microémulsions connectées avec silice	- 127 -
4.3.1) Dispersion des nanoparticules de silice dans les gels viscoélastiques	- 127 -
4.3.2) Structure des gouttelettes de microémulsion en présence de silice	- 128 -
4.3.3) Modèle cœur-coque	- 128 -
4.4) Conclusion chapitre 4	- 130 -
Références Chapitre 4	- 131 -

4.1) Propriétés des microémulsions connectées sans silice

Dans une même approche que les micelles gonflées correspondant au point A du diagramme de phase décrites dans le chapitre 3, nous allons analyser dans cette section les propriétés rhéologiques et la structure d'échantillons de microémulsions connectées composés de grosses gouttelettes ($R = 100 \text{ \AA}$, point B du diagramme de phase, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$). Nous rappelons dans ce début de chapitre l'allure du diagramme de phase de la microémulsion pure triton X-100-octanol-décane. Après avoir vu les propriétés de cette nouvelle matrice, nous analyserons dans la section 4.2 les modifications structurales et rhéologiques apportées par les nanoparticules de silice.

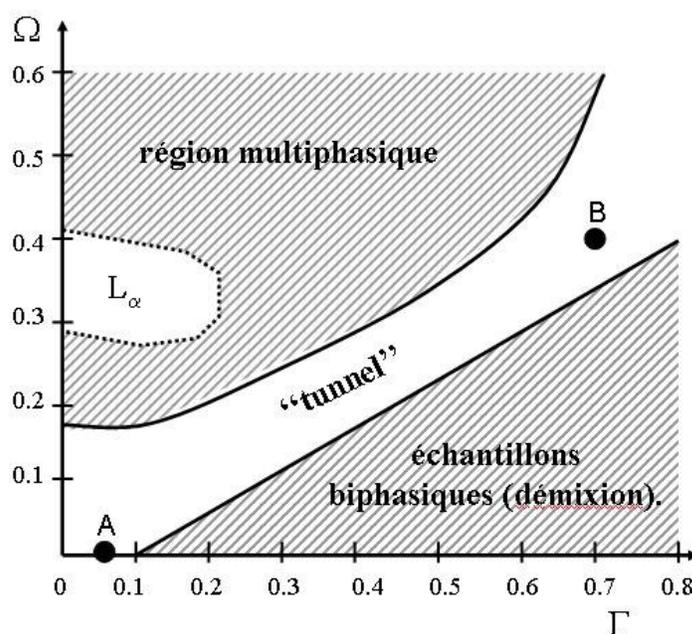


Figure 4.1 : Diagramme de phase du système TX100-octanol-décane $\Phi_m=0.05$. Les parties hachurées correspondent à des échantillons biphasiques. Les parties non hachurées correspondent à des échantillons monophasiques

4.1.1) Stabilité de la microémulsion (point B)

Nous avons vérifié que les microémulsions restent stables sur les mêmes critères (concentration, solvant...) que les micelles gonflées. Nous reviendrons donc dans cette partie sur l'influence de la concentration, du solvant et du polymère sur la stabilité des micelles.

a) Stabilité en concentration

Afin de conserver une distance surface-à-surface de 75 Å entre gouttelettes, la fraction volumique de microémulsion Φ_m nécessaire en microémulsion diffère par rapport aux micelles gonflées préparées à partir du point A du diagramme de phase (point B : $R = 100 \text{ \AA}$, $\Phi_m = 0.2$; point A : $R = 30 \text{ \AA}$, $\Phi_m = 0.04$). Cette différence est due au rayon de la micelle, plus grand d'un facteur trois dans le système B. Dans la figure 4.2 est représentée l'intensité diffusée par une microémulsion préparée dans du D_2O à $\Phi_m = 0.01$.

A cette fraction volumique les centres de masse entre gouttelettes sont décorrélés. Aux faibles vecteurs d'ondes, entre $q = 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, l'intensité $I(q)$ est ajustée par une loi de Guinier. A partir du facteur de forme $P(q)$ d'une sphère (cf. équation 2.23), l'ajustement de courbe donne comme rayon $R_G (\text{Å}) = 105 \text{ \AA}$. L'intensité aux grands angles est très bien approchée par une loi de Porod et grâce à l'équation 2.13, nous obtenons $R_P (\text{Å}) = 94 \text{ \AA}$. Par ailleurs à partir de l'intensité I_0 (cf. chapitre 2.25), nous obtenons le rayon déduit de la masse sèche de la gouttelette : $R_0 (\text{Å}) = 93 \text{ \AA}$.

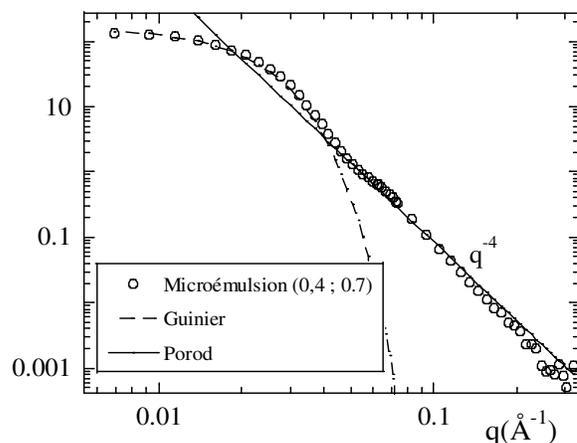


Figure 4.2: Intensité diffusée par une microémulsion dans du D_2O , $\rho_s = 6.38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$: $\Phi_m = 0.01$ (système B : $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $r = 0$).

Les gouttelettes de microémulsion ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$) sont donc des objets sphériques de rayon $R = 100 \text{ \AA}$ et possédant une surface lisse.

Dans la figure 4.3, nous avons mesuré l'intensité diffusée par des microémulsions préparées dans du D_2O à différentes fractions volumiques : $\Phi_m = 0.01, 0.1$ et 0.2 . Les intensités ont été normalisées par rapport à la fraction volumique de 0.01.

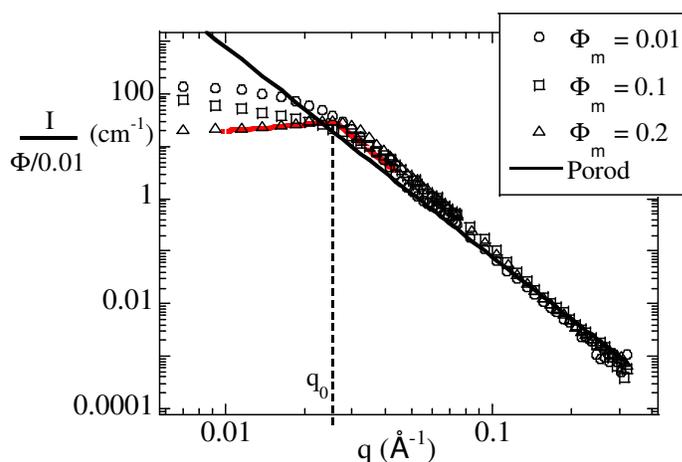


Figure 4.3: Intensité diffusée par des microémulsions non connectées dans du D_2O préparées à différentes fractions volumiques : (\circ) : $\Phi_m = 0.01$, (\square) : $\Phi_m = 0.1$, (Δ) : $\Phi_m = 0.2$ (système B : $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $r = 0$).

Les intensités se superposent aux grands angles, la surface par unité de volume reste proportionnelle à Φ_m quelle que soit la fraction volumique. Les intensités à $\Phi_m = 0.1$ et $\Phi_m = 0.2$ diminuent aux faibles vecteurs d'ondes q à cause des interactions entre les gouttelettes. A $\Phi_m = 0.2$, apparaît un pic de structure situé à $q_0 = 0.024 \text{ \AA}^{-1}$. Par un calcul de type modèle cubique, nous obtenons $R_S = 95 \text{ \AA}$, ce qui reste proche des autres rayons. En conclusion, la taille de la gouttelette ne dépend pas de la fraction volumique en microémulsion.

b) Invariance de forme des gouttelettes par rapport au solvant

Les intensités diffusées par des microémulsions préparées dans différents solvants de composition eau légère H_2O -eau lourde D_2O sont montrées dans la figure 4.4. La longueur de diffusion du solvant ρ_S varie de 1.9 à $5.0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et les échantillons ont été préparés à une fraction volumique en microémulsion Φ_m constante et égale à 0.1 .

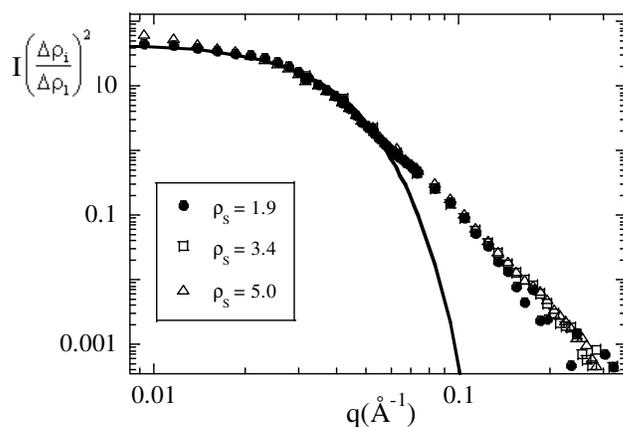


Figure 4.4: Intensité diffusée par des microémulsions non connectées préparées à différents mélanges H_2O - D_2O : (\bullet) : $\rho_S = 1.9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (\square) : $\rho_S = 3.4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (Δ) : $\rho_S = 5.0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$). La courbe correspond à un ajustement de type Guinier.

Comme nous venons de le voir dans la figure 4.3, pour une fraction volumique Φ_m de 0.1, des interactions entre gouttelettes existent et l'intensité I_0 chute aux faibles vecteurs d'ondes. Nous avons ajusté les petits angles par une gaussienne (cf. équation 2.24) et obtenons un rayon $R_G = 92 \pm 3 \text{ \AA}$ (soit 10 \AA de moins qu'à $\Phi_m = 0.01$). D'après ces résultats et surtout vu la superposition des courbes aux grands angles, nous pouvons conclure que quel que soit $\Delta\rho$, la forme des gouttelettes ne varie pas.

c) Invariance de forme des gouttelettes par rapport à la connectivité r

La forme des gouttelettes est-elle modifiée lorsque l'on ajoute du polymère ? Dans la figure 4.5 est tracée l'intensité diffusée par trois échantillons de microémulsions connectées ($r = 0, 3$ et 5), préparée à une même fraction volumique $\Phi_m = 0.2$. Les intensités se superposent sur l'ensemble des vecteurs d'ondes excepté au petits angles (de $q = 5 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$). Nous avons vu dans le chapitre 3.2.6 que cette augmentation de l'intensité aux petits angles était dû à une interaction attractive induite par le polymère téléchélique, ordonnant les micelles à une distance surfacique d'environ 80 \AA . Le pic de structure se situe pour les trois microémulsions à $q_0 = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui donne à l'aide de l'équation 2.26 un rayon $R_S = 92 \text{ \AA}$. Aux grands angles, les intensités se superposent. La forme des gouttelettes ne dépend pas de la connectivité.

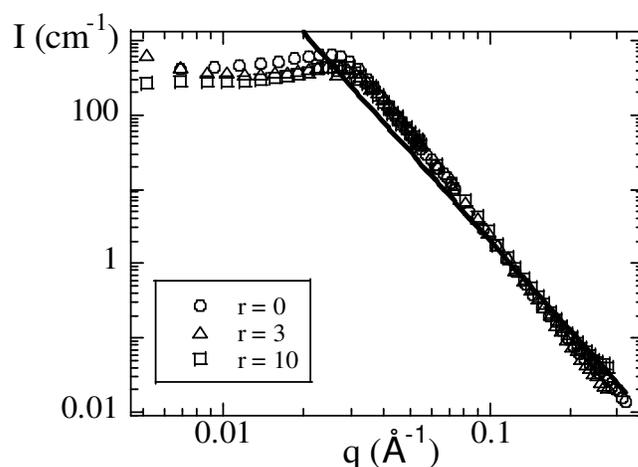


Figure 4.5 : Intensité diffusée par des microémulsions dans du D_2O pour différentes connectivités : (\circ) $r = 0$, (Δ) $r = 5$ (\square) $r = 10$. En trait plein la loi de Porod en q^{-4} (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$).

4.1.2 Diagramme de phase des micelles gonflées en r, Φ (système B)

Le diagramme de phase de la figure 4.6 a été construit à partir d'une série d'échantillons préparés à des connectivités r et à des fractions volumiques en microémulsion Φ_m différentes. A partir de solutions mères ($r = 10, 15$ et $20, \Phi_m = 0.2, \text{pH} = 10$) nous avons soit ajouté de l'eau pour diminuer la fraction volumique (de $\Phi_m = 0.2$ à $\Phi_m = 0.005$) soit ajouté de la microémulsion pour diminuer la connectivité (de $r = 20$ à 0). Ces échantillons ont été ensuite conservés dans une enceinte thermostatée à 21°C puis caractérisés en rhéologie. Durant deux semaines leur comportement macroscopique a été relevé et est indiqué dans le diagramme ci-dessous.

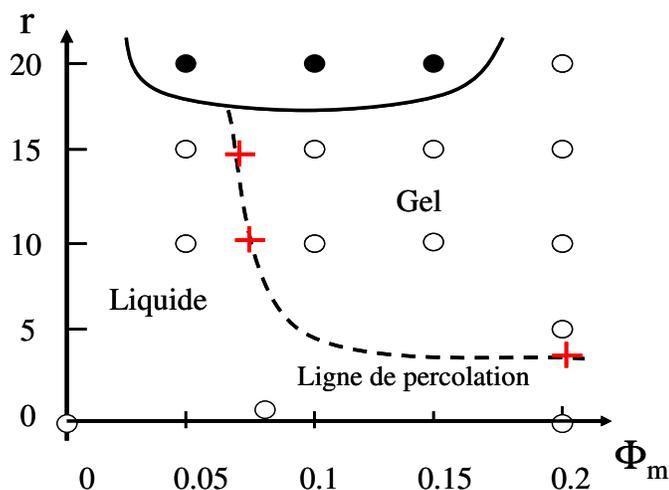


Figure 4.6: Diagramme de phase en fonction de la connectivité r et de la fraction volumique Φ_m de la microémulsion connectée (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$).

Les points blancs correspondent à des échantillons monophasiques, les points noirs à des échantillons biphasiques. La ligne de percolation a été tracée à partir des croix qui correspondent aux points de percolations du gel. Ces points de percolations ont été déterminés à partir d'expériences de balayage de fréquence en rhéologie (cf. paragraphe 4.1.3 et 4.1.4). Afin de ne pas surcharger le diagramme de phase, nous n'avons pas représenté tous les échantillons monophasiques (ligne $r = 10, 15$ en variant Φ_m , ligne $\Phi_m = 0.2$ en variant r). Ce diagramme étant analogue à la figure 3.6, nous ne reviendrons pas dans la description des trois régions (liquide, gel, biphasique).

4.1.3) Rhéologie en fonction de la connectivité r

Tout comme les micelles gonflées et connectées (système A, chapitre 3), les microémulsions connectées présentent un comportement maxwellien. Nous avons réitéré le même type d'expérience que celles qui sont présentées dans le chapitre 3.2.3. A partir de mesure en balayage en fréquence (déformation $\gamma = 0.1$, régime linéaire de l'écoulement) nous avons relevé le module élastique G_0 et le temps de relaxation τ à partir de l'intersection du module de stockage $G'(\omega)$ et de perte $G''(\omega)$ sur l'ensemble des échantillons.

Le module élastique G_0 en fonction de la connectivité r est représenté dans la figure 4.7 (système B : $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.4$, $\Phi = 0.2$). Le nombre moyen de stickers par gouttelettes varie de $r= 0$ à $r = 20$. Les modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ ont été mesurés dans une gamme de fréquence ω allant de 1 à 300 rad.s^{-1} .

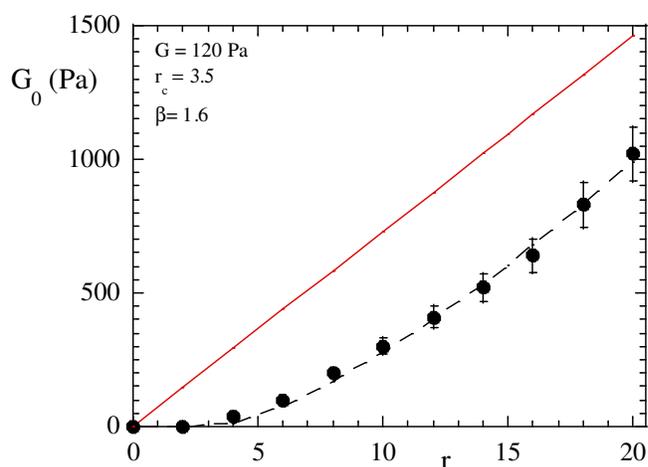


Figure 4.7 : Module élastique G_0 (Pa) de la microémulsion connectée en fonction de la connectivité r . En pointillés la loi de percolation et en trait plein la théorie de type champ moyen (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$).

Chaque paramètre de la loi de percolation (cf. équation 3.4) a été déterminé par ajustement de courbe. Les valeurs obtenues sont : $G = 120 \pm 12 \text{ Pa}$, $r_c = 3.5 \pm 0.3$ et $\beta = 1.6 \pm 0.2$. Nous retrouvons la même valeur pour l'exposant que dans le cas des micelles gonflées connectées (cf. paragraphe 3.2.3).

Pour une connectivité $r_c = 3.5$, le système franchit un seuil de percolation. En effet à un nombre de stickers par gouttelette $r < r_c$, le système est de type liquide possédant un module élastique et

un temps de relaxation mesuré par le rhéomètre proche de zéro. A partir d'une connectivité $r > r_c$, l'échantillon est de type gel. Il possède un module G_0 et un temps de relaxation τ mesurables. Par rapport au système A, nous remarquons que le nombre moyen de stickers par gouttelette pour que le système percole est plus important ($3.5 > 2.3$). Ce résultat provient de la taille de la gouttelette, trois fois plus grande, qui à une distance fixée, impose plus de conformations de type boucles que ponts pour le polymère. Ce résultat a été vérifié par les simulations Monte Carlo de Vincent Testard et *al.* qui ont montré que le nombre de boucles augmente avec le rayon de giration de la micelle [78].

Nous avons également tracé dans la figure 4.7 l'évolution linéaire obtenue par l'approche de type champ moyen du module G_0 en fonction de r (cf. équation 3.3) et nous pouvons observer que dans ce cas, la droite est bien au dessus des points expérimentaux quelque soit la valeur de r . Toutes les molécules présentes ne participent donc pas à l'élasticité du réseau. Pour des connectivités $r > 13$ environ 50 % des stickers des copolymères téléchéliques ne forment pas de liens actifs dans le réseau viscoélastique.

Dans la figure 4.8 et 4.9 sont représentés le temps de relaxation τ et la viscosité η en fonction de la connectivité r . Les points expérimentaux ont été ajustés par une loi de percolation du même type que l'équation (3.3). Pour le temps de relaxation, nous obtenons : $\tau = 0.0067$ s, $r_c = 3.5 \pm 0.3$ et $\beta = 0.65$. Quand on franchit la ligne de percolation (entre $r = 3$ et $r = 4$), nous mesurons un temps de relaxation non nul qui va devenir de plus en plus grand au fur et à mesure que le nombre de liens par gouttelette augmente. En effet la contrainte est relaxée localement quand il n'existe plus de liens initialement présents entre deux nœuds du réseau pour pouvoir la transmettre. Par contre, le matériau met plus de temps à s'écouler au fur et à mesure que le nombre de liens entre chaque nœud augmente.

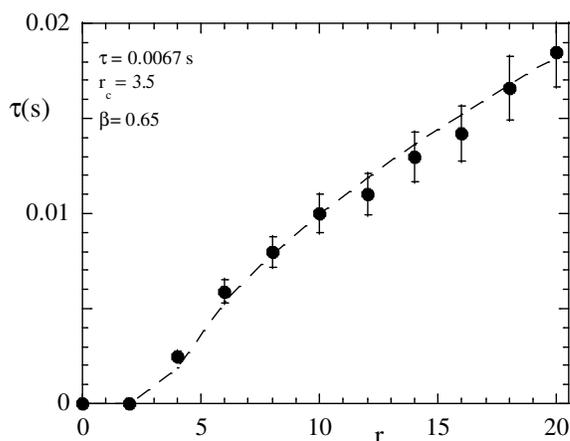


Figure 4.8 : Temps de relaxation τ (s) de la microémulsion connectée en fonction de la connectivité r . En pointillés la loi de percolation (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$).

La viscosité $\eta_0 = \eta (\dot{\gamma} \rightarrow 0)$ est mesurée par des rampes en vitesse de cisaillement dont l'évolution en fonction de la connectivité est représentée sur la figure 4.9. L'ajustement par la loi de percolation donne : $\eta = 1.1 \text{ Pa.s}$, $r_c = 3.5 \pm 0.3$ et $\beta = 1.85$. Pour cette microémulsion, nous pouvons également vérifier la relation maxwellienne $\eta = G_0 \cdot \tau_0$, valable pour des connectivités supérieures à r_c . Lorsque l'on travaille à de très faibles connectivités (entre $r = 0$ et 3), le système est de type liquide visqueux. Dans ce cas, en lui soumettant une contrainte, elle est immédiatement dissipée et le temps de relaxation tend vers zéro. Par rapport aux préfacteurs des lois de percolations, on peut vérifier également que $\eta_0 = G_0 \cdot \tau_0$ et que les exposants se somment presque ($1.4 + 0.65 = 2.05 \approx 1.85$).

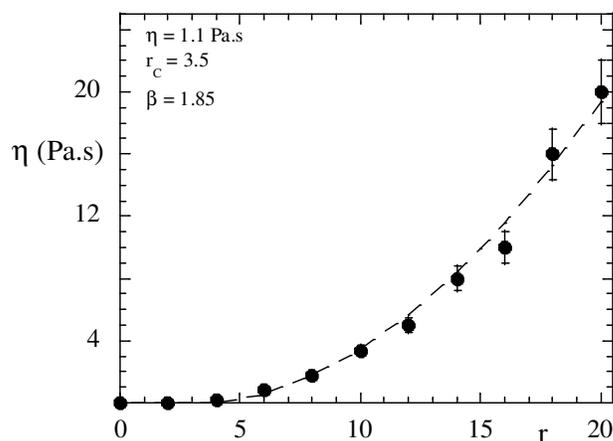


Figure 4.9 : Viscosité η (Pa.s) de la microémulsion connectée en fonction de la connectivité r . En pointillés la loi de percolation (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$ $\Phi_m = 0.2$).

4.1.4) Rhéologie des micelles pontées en fonction de la fraction volumique Φ_m

Après avoir analysé le comportement rhéologique des microémulsions en fonction du nombre de liens, nous allons dans ce paragraphe analyser l'évolution des propriétés rhéologiques quand la distance entre nœuds varie (de $\Phi_m = 0.0075$ à $\Phi_m = 0.2$). Pour l'ensemble des échantillons, le nombre de stickers par gouttelette est fixé à $r = 10$. Tout comme dans les expériences en fonction de la connectivité, les propriétés rhéologiques des microémulsions connectées ont été caractérisées par balayage en fréquence. Les propriétés mécaniques du fluide restent bien celles d'un fluide de Maxwell.

Le module élastique G_0 de microémulsions connectées à $r = 10$ en fonction de la fraction volumique est décrit dans la figure 4.10 (point B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$). La fraction volumique critique correspondant au passage de l'état liquide vers l'état gel est déterminé par une loi de

percolation dont les paramètres sont les suivants : $G = 150$; $\Phi_C = 0.0075$ et $\beta = 1.8$. L'évolution de G_0 est analogue à celle que nous avons obtenu pour les micelles gonflées dans le paragraphe 3.2.4 : la taille de la gouttelette ne modifie pas la valeur de l'exposant β de la loi de percolation.

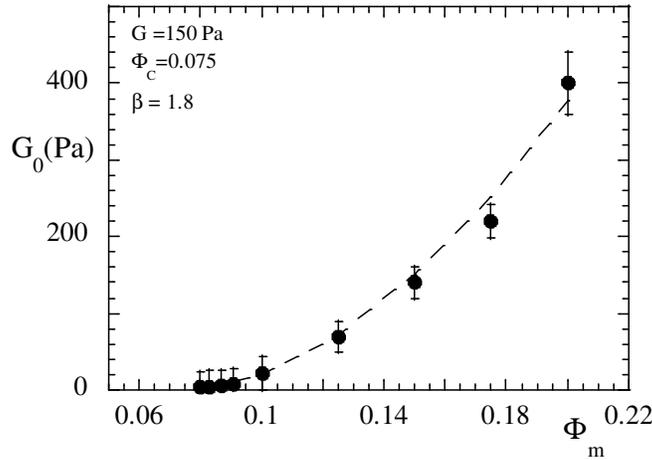


Figure 4.10 : Module élastique G_0 (Pa) de la microémulsion connectée en fonction de la fraction volumique Φ_m (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $r = 10$).

Le temps de relaxation τ et la viscosité η en fonction de la fraction volumique Φ_m sont représentés dans la figure 4.11. Nous retrouvons les mêmes variations que dans le cas des petites gouttelettes (cf. paragraphe 3.2.4). Le temps tend vers zéro à l'approche de la percolation, possède un maximum à $\Phi_m = 0.1$ puis diminue d'un facteur deux supérieurs aux hautes fractions volumiques.

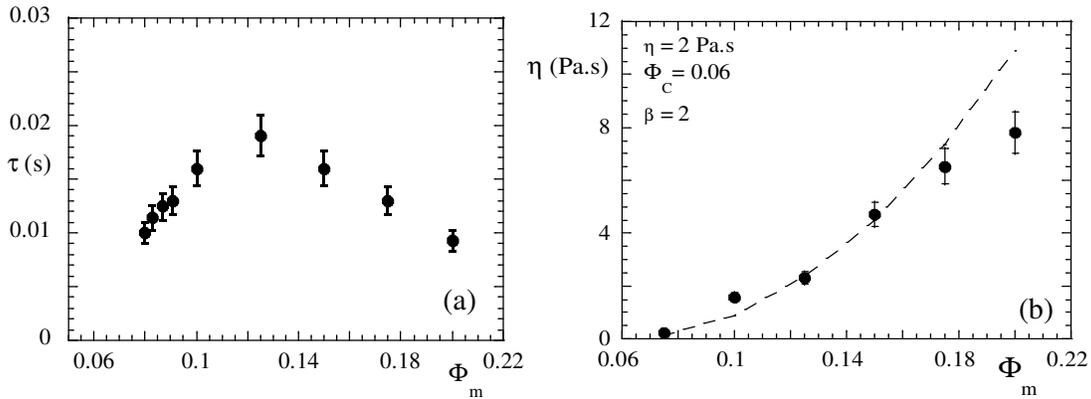


Figure 4.11 : (a) Temps de relaxation τ (s) et (b) viscosité η (Pa.s) de la microémulsion connectée en fonction de la fraction volumique Φ_m (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $r = 10$).

La viscosité mesurée par rampe en vitesse de cisaillement est présentée dans la figure 4.11.b. Un ajustement par une loi de percolation ($\eta = 2$ Pa.s, $\Phi_c = 0.06$ et $\beta = 2$) n'est plus valable pour les hautes fractions volumiques. Contrairement aux variations par rapport à r , la diminution du temps de relaxation aux hautes fractions volumiques influence la viscosité qui n'est plus ajustable par une loi de percolation.

4.1.5) Décane deutéré.

Afin de déterminer qu'elle est la structure qu'adopte le copolymère téléchélique autour des micelles, nous avons mesuré l'intensité diffusée par une microémulsion connectée dont le décane a été substitué par du décane deutéré. Pour pouvoir observer dans de meilleures conditions la contribution du polymère dans le signal, nous avons préparé une nouvelle microémulsion. Elle est constituée par le même couple de tensioactifs que celles étudiées dans cette thèse : du triton X-100, de l'octanol et du décane. La seule différence se situe au niveau des paramètres Ω et Γ qui ont été modifiés. Dans le diagramme de phase présenté dans le paragraphe 4.1.1, cette microémulsion se situe également dans le tunnel monophasique et ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes : $\Omega = 0.3$, $\Gamma = 0.55$, $\Phi_m = 0.15$ et $r = 20$.

Nous avons mesuré l'intensité de microémulsions (0.3 ; 0.55) possédant un cœur non deutéré (cf. figure 4.12). Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes : $\Phi_m = 0.15$, $r = 0$, $\Phi_{Si} = 0.01$. Le pic de structure figurant à $q = 0.027 \text{ \AA}^{-1}$ indique un rayon $R_s = 70 \text{ \AA}$ et aux grands angles, à partir de la loi de Porod, nous obtenons $R_p = 70 \text{ \AA}$.

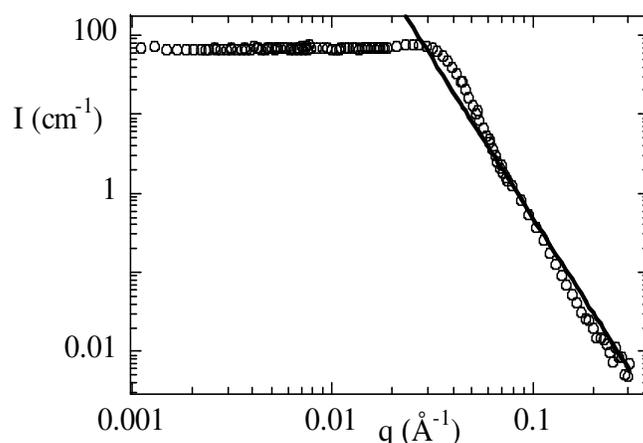


Figure 4.12 : Intensité diffusée par une microémulsion non deutéré ($\Omega = 0.3$; $\Gamma = 0.55$, $\rho_s = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ avec $\Phi_{Si} = 0.01$ et $r = 0$).

Dans la figure 4.13 nous mesurons l'intensité diffusée par une microémulsion dont le cœur composé par du décane est remplacé par du décane deutéré. Les paramètres physico-chimiques de cette microémulsion sont identiques à celle analysée dans la figure 4.12 ($\Phi_m = 0.15$, $r = 0$, $\Omega = 0.3$, $\Gamma = 0.55$).

La longueur de diffusion du solvant est $\rho_S = -0.56 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$. A cette valeur, l'objet diffusant majoritairement est le cœur plein en décane ($\rho_S = 5.7 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$). Aux petits angles, l'intensité $I(q)$ remonte traduisant la fluctuation du polymère entre microdomaines hydrophobes. La position du pic de structure situé à $q_0 = 0.032 \text{ \AA}^{-1}$ permet à partir d'un calcul de type modèle cubique (cf. équation 2.28) d'obtenir la distance centre-à-centre entre micelles à 195 \AA , ce qui nous donne $R_S = 64 \text{ \AA}$. Grâce à l'ajustement dans le régime de Porod par une droite en q^{-4} , nous en déduisons le rayon de Porod $R_P = 70 \text{ \AA}$.

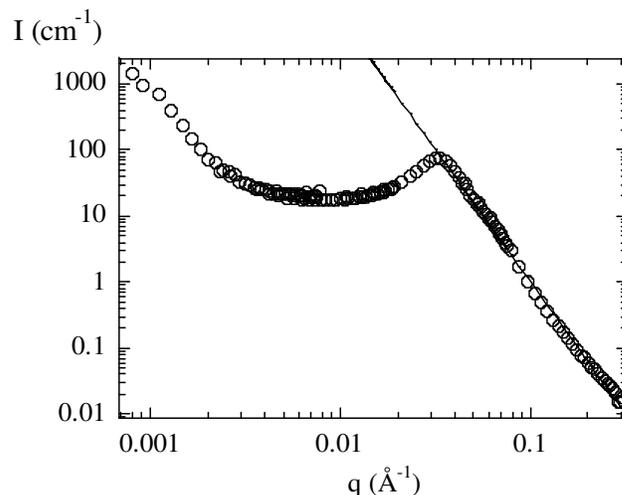


Figure 4.13 : Intensité diffusée par une microémulsion connectée ($\Omega = 0.3$; $\Gamma = 0.55$, $r = 20$, $\Phi_m = 0.15$, contraste couronne effacée : $\rho_S = -0.56 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$).

Nous pouvons en conclure à partir de la comparaison entre les différents rayons que la présence de décane deutérée à l'intérieur de la micelle ne modifie pas sa forme. Dans la figure 4.14, nous nous sommes placés dans un contraste moyen nul, c'est-à-dire en préparant un solvant dont la longueur de diffusion correspond à la moyenne entre la contribution du cœur deutéré et de la couronne hydrophile ($\rho_S = 2.55 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$).

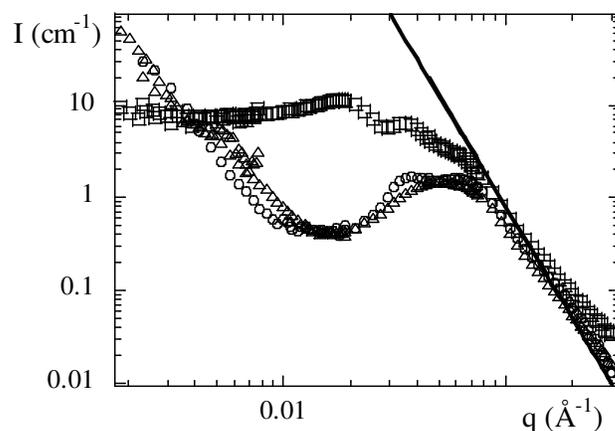


Figure 4.14 : Intensité diffusée par une microémulsion connectée ($\Omega = 0.3$; $\Gamma = 0.55$, $\Phi_m = 0.15$ contraste objet effacé: $\rho_S = 2.55 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) (Δ) sans polymère, (\circ) avec polymère $r = 20$ (\square) avec polymère et silice $\Phi_{Si} = 0.06$.

Pour la microémulsion sans silice et sans polymère, nous observons un pic de structure situé à $q_0 = 0.052 \text{ \AA}^{-1}$ (soit une distance centre à centre entre objets diffusants de 120 \AA). L'intensité aux grands angles suit une loi de puissance en q^{-4} avec un préfacteur A qui vaut $8.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. En ajoutant du polymère, un second pic à $q = 0.036 \text{ \AA}^{-1}$ apparaît sur le spectre. Aux grands q , l'intensité suit la même loi de puissance. Enfin en présence de silice, nous retrouvons le pic correspondant aux nanoparticules de silice à $q = 0.018 \text{ \AA}^{-1}$ ainsi que les deux autres pics. L'intensité n'est plus tout à fait superposable aux grands vecteurs d'ondes q à cause de la contribution dans le signal des nanoparticules de silice. Enfin aux faibles vecteurs d'ondes on observe plus de remontée de l'intensité.

Dans la figure 4.15 nous avons effacé le cœur deutéré de la micelle et nous représentons l'intensité diffusée avec et sans polymère. La longueur de diffusion du solvant ρ_S est alors égale à $5.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Toujours en l'absence de nanoparticules de silice, les seuls objets visibles sont le polymère et les tensioactifs. Etant donné que ces deux objets ont une longueur de diffusion proche ($\rho_{POE} = \rho_{TX}$), il est difficile de séparer leur contribution dans la seconde courbe.

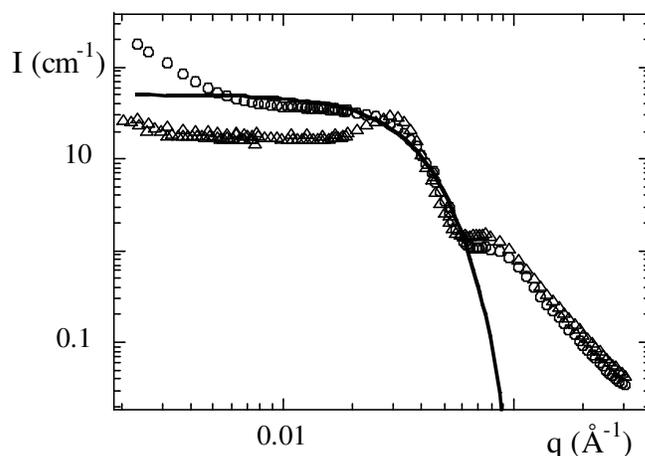


Figure 4.15 : Intensité diffusée par une microémulsion deutérée, contraste cœur effacé ($\Omega = 0.3$; $\Gamma = 0.55$, $\Phi_m = 0.15$, $\rho_s = 5.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) (○) sans polymère, (Δ) avec polymère $r = 20$ et préparée à partir de décane deutérée.

Nous pouvons voir qu'aux petits vecteurs d'ondes q (10^{-3} \AA^{-1}), l'intensité diffusée par la microémulsion deutérée remonte légèrement, traduisant des attractions entre objet. En présence de polymère, à $q = 3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, nous retrouvons le pic de structure dû aux interactions entre gouttelettes de microémulsions. Ce pic est confirmé par l'ajustement d'une loi de type Guinier en trait plein indiquant un rayon de l'ordre de 75 \AA , caractéristique des microémulsions (0.3 ; 0.55). Mais à $q = 0.07 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ que ce soit avec ou sans polymère un second pic, de nature inconnue, apparaît sur le spectre. Toujours par l'intermédiaire d'un calcul de type cubique, nous déterminons une distance entre objets valant 80 \AA .

Malgré la difficulté lors de l'analyse de ces courbes, nous pouvons dégager quelques résultats. La structure adoptée par le polymère est la suivante : les micelles sont ordonnées à des distances moyennes de l'ordre de 200 \AA . Possédant un rayon de 60 \AA , la distance surface-à-surface entre micelles est de 80 \AA , ce qui correspond à la distance du polymère étiré. Le second pic peut être dû à la fleur de polymère entourant la micelle. Les liens non actif (les boucles) de polyoxyéthylène, forme une couronne autour des micelles dont la distance entre objet serait de 80 \AA , soit à peu près deux fois le rayon de giration du polymère.

4.2) Rhéologie des microémulsions connectées avec silice

Après avoir caractérisé les propriétés et la structure des gels composée de grosses gouttelettes de microémulsion et de copolymère téléchélique (point B du diagramme de phase, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$) dans le paragraphe 4.1, nous allons analyser cette microémulsion en présence d'une

dispersion de nanoparticules de silice. Cette étude sera menée suivant la même approche que dans le système A ($\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, cf. section 3.1).

4.2.1) Diagramme de phase en présence de silice

Le diagramme de phase en (r, Φ_m) des microémulsions chargées en silice est illustré dans la figure 4.16. Il a été élaboré à partir de lignes d'échantillons à r fixé préparées grâce à des solutions mères chargées en nanoparticules de silice ($r = 10, 15, 20$; $\Phi_m = 0.2$, $\text{pH} = 10$, $\Phi_{\text{Si}} = 0.0654$). En ajoutant de l'eau au même pH, des échantillons à différentes fractions volumiques ont été obtenus (de $\Phi_m = 0.2$ à $\Phi_m = 0.05$). Dans la figure 4.13 nous avons superposé le diagramme de phase des microémulsions sans nanoparticules que nous avons déjà décrit dans la section 4.1 (cf. figure 4.5). Les points de percolation symbolisés par des croix ont été obtenus comme pour les autres diagrammes par des mesures en rhéologie. Lorsque l'on ajoute de la silice nous observons comme dans le cas des micelles gonflées, deux différences majeures :

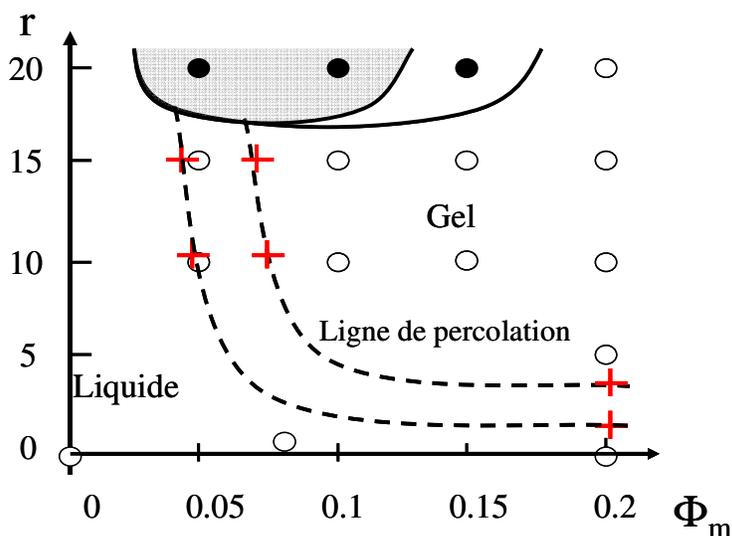


Figure 4.16 : Diagramme de phase en fonction de la connectivité r et de la fraction volumique Φ de la microémulsion connectée avec et sans silice (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$).

(a) Décalage de la ligne de percolation vers des r et des Φ plus faibles.

Comme pour les micelles gonflées (cf. paragraphe 3.3.2), en présence de silice la ligne de percolation se décale vers des r et des Φ plus faible. La transition liquide-gel nécessite un nombre de liens actifs par unité de volume moins important.

Il existe une différence concernant la percolation des microémulsions dépendant de la taille de la gouttelette. Notons une zone dans le diagramme de phase (entre $\Phi_m = 0.05$ et 0.075) où la différence entre la fraction volumique nécessaire pour que le système puisse percoler avec et sans silice est constant. Appelons ce décalage $\Delta\Phi$. Aussi nous pouvons déterminer pour les microémulsions A et B le nombre de gouttelettes de microémulsion N_A et N_B avec et sans silice nécessaire pour que le système puisse percoler. Dans le tableau 4.1 nous avons calculé pour les systèmes A et B la différence du nombre de gouttelettes $N_B - N_A$ quand le système franchit le seuil de percolation avec et sans silice. Cette différence correspond à la diminution du nombre de nœuds (gouttelettes) qui ne sont plus nécessaire au système pour percoler lors de l'ajout de silice.

	$N_{\text{goutte}} \text{ (sans silice) } / \text{cm}^3$	$N_{\text{goutte}} \text{ (avec silice) } / \text{cm}^3$	$\Delta N \text{ (avec-sans silice) } / \text{cm}^3$	$N_{\text{Si}} / \text{cm}^3$	Efficacité silice
système A	$8.84 \cdot 10^{16}$	$6.19 \cdot 10^{16}$	$2.65 \cdot 10^{16}$	$1.56 \cdot 10^{16}$	1.7
système B	$1.79 \cdot 10^{16}$	$1.19 \cdot 10^{16}$	$0.6 \cdot 10^{16}$	$1.56 \cdot 10^{16}$	0.4

Tableau 4.1 : Calcul du nombre de gouttelette N_A et N_B pour les microémulsions A et B au seuil de percolation avec et sans silice pour un volume de 1cm^3 d'échantillon.

Pour une fraction volumique de 6.54%, nous obtenons $1.56 \cdot 10^{16}$ billes de silice. Ce nombre ne correspond pas à la différence de gouttelettes dans les systèmes A et B calculée dans le tableau 4.1. Si les nanoparticules forment des sites actifs (où le copolymère puisse les ponter), ils ne participent pas au même titre qu'une gouttelette de microémulsion.

Lorsque le système percole en présence de nanoparticules de silice, le nombre de gouttelettes est moins important. En comparant les systèmes A et B, nous pouvons voir que ce nombre est quatre fois plus important dans le cas des petites gouttelettes.

(b) La région biphasique se décale vers des Φ plus faibles.

En ajoutant des nanoparticules, la région biphasique se déplace vers des Φ_m plus faibles. Sans silice, les configurations accessibles au copolymère téléchélique sont soit de type boucle ou soit de type pont. Si les nanoparticules sont des sites actifs pour le polymère, une troisième configuration est désormais accessible pour le sticker. Cette configuration Ω_3 est schématisée

dans la figure 4.17. En présence de silice, l'entropie de configuration du polymère est plus grande et la séparation de phase diminue vers des fractions volumiques en microémulsion Φ_m plus faibles. En conclusion puisque l'ajout de silice décale le diagramme de phase, c'est qu'elle participe bien au réseau viscoélastique.

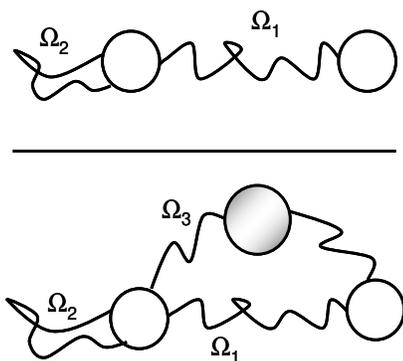


Figure 4.17 : Représentation schématique des différentes configurations accessibles par le copolymère en présence de silice.

4 2.2) Evolution du module élastique des gels en présence de silice

Dans ce paragraphe nous allons décrire le comportement rhéologique de gels de microémulsions connectés en fixant le nombre de nœuds et de liens (système B : $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$) et en variant la fraction volumique de silice Φ_{Si} . Les propriétés rhéologiques des gels ont été obtenues à partir du croisement des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ et nous avons vérifié que des ajustements à partir des relations de Maxwell (cf. équation 2.10) donnent les mêmes valeurs pour G_0 et τ .

Les échantillons ont été préparés à différentes connectivités ($r = 10, 15, 20$) dans de l'eau à pH = 10 et stockés dans une enceinte à 21°C. La fraction volumique de silice varie de 0 à 0.085. Dans la figure 4.18.a, nous observons que le module élastique augmente avec la quantité de silice introduite quelle que soit la connectivité.

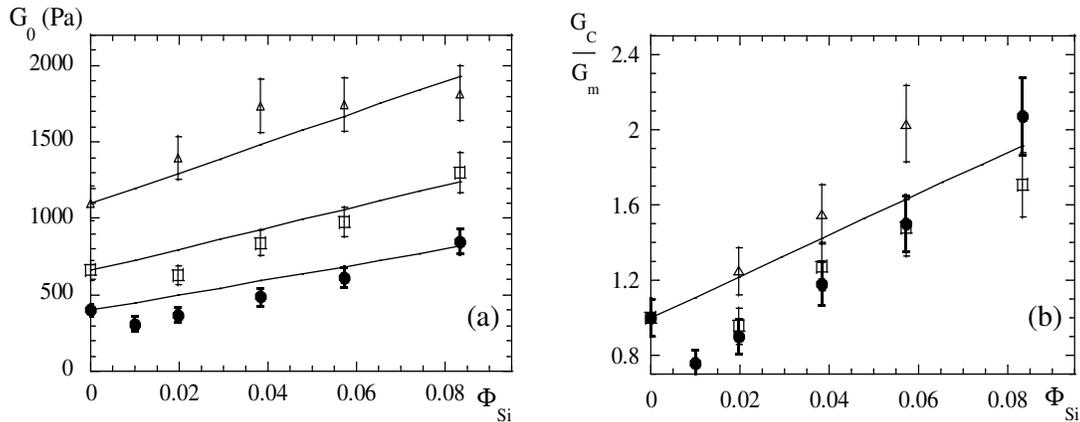


Figure 4.18 : (a) Module élastique G_0 (Pa) de la microémulsion en fonction de la fraction volumique en silice Φ_{Si} pour trois connectivités r différentes : $r = 10$ (●) ; $r = 15$ (□) ; $r = 20$ (Δ). (b) Facteur de renforcement G_c/G_0 en fonction de Φ_{Si} pour chaque connectivité r (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$).

Nous avons tracé dans la figure 4.18 le facteur de renforcement G_c/G_0 (cf. paragraphe 3.3.3). Ce rapport tend vers deux pour les plus grandes valeurs en Φ_{Si} . Comme dans le cas des micelles gonflées, le facteur de renforcement peut être ajusté par une droite d'équation : $G_c/G_0 = (1+11\pm 4 \Phi_{Si})$. Nous remarquons que cette évolution est un peu plus faible que dans le système A mais reste supérieur à la loi de Smallwood où $G_c/G_0 = (1+2.5 \Phi_{Si})$. Enfin pour de basses fractions volumiques, nous relevons une chute du facteur de renforcement qui est retrouvé dans le cas des réseaux binaires. A faible fraction volumique, le système perd de l'élasticité.

4 2.3) Evolution du temps de relaxation des gels en présence de silice

Le temps de relaxation τ en fonction de Φ_{Si} est exposé dans la figure 4.19 pour des échantillons de microémulsions ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$) connectés à $r = 10$ et 15. Le temps de relaxation de la matrice ($\Phi_{Si} = 0$) est inférieur à celui des micelles gonflées (10^{-2} s contre $2 \cdot 10^{-2}$ s cf. paragraphe 3.3.3). Pour des temps s'approchant du centième de seconde, son acquisition se situe proche de la limite temporelle du rhéomètre ($\tau_{Limite} = 0.005$ s). Comme pour les micelles gonflées, le temps de relaxation diminue linéairement lorsque l'on augmente la quantité de silice (d'environ 50% aux hautes fractions volumiques). Cette diminution est du même ordre que pour les micelles gonflées (qui est de 30% environ cf. paragraphe 3.3.3).

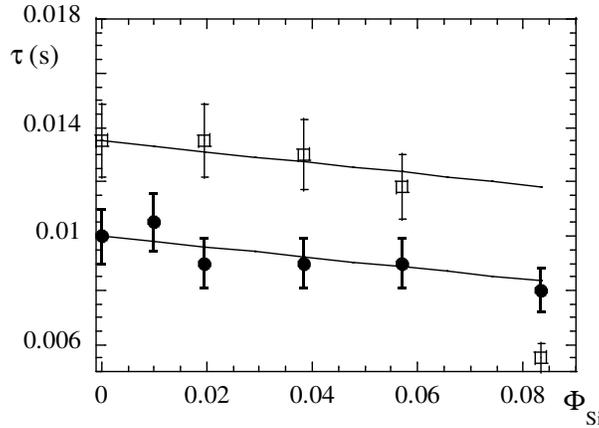


Figure 4.19 : (a) Temps de relaxation τ (s) de la microémulsion en fonction de la fraction volumique en silice Φ_{Si} pour deux connectivités différentes : $r = 10$ (●) ; $r = 15$ (□) (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$)

4.2.4) Comportement rhéologique des gels en fonction de Φ_m

Nous avons préparé deux séries d'échantillons, une contenant de la silice à $\Phi_{Si} = 0.0654$, l'autre sans silice, en variant soit le nombre de nœuds soit la connectivité de la microémulsion :

- 1^{er} axe : modification de la connectivité r à fraction volumique fixée à $\Phi_m = 0.2$.
- 2nd axe : modification de la fraction volumique Φ_m à connectivité fixée à $r = 10$.

A partir de l'intersection des courbes G' et G'' nous mesurons le module du composite G_C et le module de la matrice G_0 mesuré pour les échantillons ne contenant pas de silice. Dans la figure 4.20 nous avons tracé le facteur de renforcement G_C/G_0 en fonction de la connectivité r (a) et de la fraction volumique en microémulsion (b). Pour cette dernière courbe, quand on se situe proche de la limite de phase, l'incertitude du module élastique de la matrice G_0 est importante (le module mesuré étant faible).

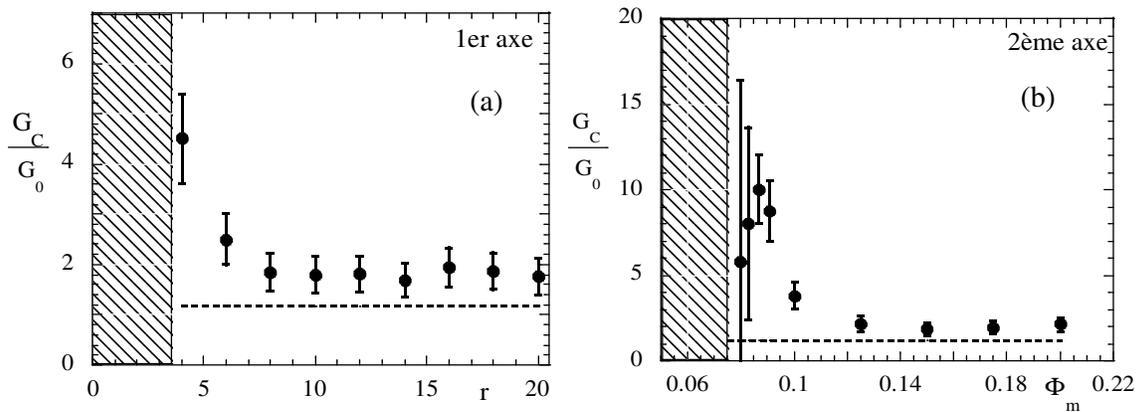


Figure 4.20 : (a) Facteur de renforcement G_C/G_0 en fonction de la connectivité, $\Phi_m = 0.2$, (b) Facteur de renforcement G_C/G_0 en fonction de la fraction volumique, $r = 10$. En pointillées, la loi d'Einstein-Smallwood (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_{Si} = 0.0654$).

Les graphiques ci-dessus présentent les mêmes propriétés que les micelles gonflées (cf. paragraphe 3.3.4).

(i) Lorsque l'on tend vers de hautes connectivités ou fractions volumiques, le facteur de renforcement s'approche de 2 (resp. à partir de $r = 8$ en fig. 4.20.a ou à partir de $\Phi_m = 0.15$ en fig. 4.20.b). Ce qui est une bien supérieur aux prévisions d'Einstein-Smallwood (cf. droite en pointillées) donnant un facteur de renforcement égal à 1.2 pour $\Phi_{Si} = 0.0654$. Dans ce cas également, le facteur de renforcement atteint un régime constant et ne dépend plus de la quantité de liens actifs présent dans le réseau transitoire. On rappelle que la comparaison aux lois de Smallwood-Einstein ne peut être valable seulement si le temps de relaxation reste constant quelque soit la fraction volumique en nanoparticules.

(ii) Pour de faibles connectivités et fractions volumiques, le facteur de renforcement diverge. On obtient des valeurs largement supérieur aux prévisions d'Einstein à cause du décalage en percolation observé sur le diagramme de phase (paragraphe 4.2.1). Quand on s'approche du seuil de percolation, les modules de la matrice sont extrêmement faibles (de l'ordre de la dizaine de Pa) contrairement aux échantillons avec silice possédant un module qui peut être jusqu'à dix fois supérieur.

La silice participe bien à la matrice viscoélastique quelque soit le nombre de nœuds ou de liens. Son influence qualitative sur les propriétés rhéologiques du gel ne dépend pas de la taille de la micelle. Que ce soit pour des gouttelettes préparées à partir du point A ou B du diagramme de phase (cf. figure 3.1), nous assistons à une augmentation similaire du module élastique et d'un temps de relaxation qui reste à peu près constant.

Dans la figure 4.21 figure le module élastique d'une microémulsion connectée en fonction de $(\Phi_m - \Phi_C)$. En représentation log-log, le module suit bien une loi de puissance en $\beta = 1.8$. Dans le tableau 4.2 sont représentés tous les exposants déterminés grâce aux lois de percolations obtenus pour les microémulsions A et B. Nous remarquons que quelque soit la connectivité, la fraction volumique ou la taille de la gouttelette, les exposants β tendent vers une même valeur approchant les 1.8, que ce soit avec ou sans nanoparticules de silice.

Cette universalité a été évoquée à travers des simulations de Monte Carlo par Megha Surve *et al.*[79] qui ont déterminé pour des systèmes polymères-colloïdaux une valeur de β égale à 1.8.

Des phénomènes de déplétions à l’approche de la percolation dans d’autres types de systèmes peuvent expliquer des valeurs de β plus grandes [80, 81].

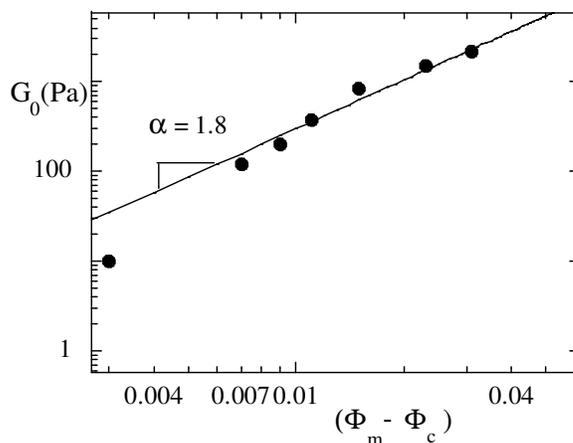


Figure 4.21 : Module élastique G_0 d’une microémulsion connectée ($\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $r = 7$) en représentation log-log en fonction de $(\Phi_m - \Phi_c)$.

Microémulsion A ($\Omega=0$; $\Gamma=0.05$)	Sans silice	Avec silice $\Phi_{Si} = 0.0654$
r varie $\Phi_m = 0.04$	$\beta = 1.6$	$\beta = 1.6$
Φ_m varie r = 7	$\beta = 1.8$	$\beta = 1.8$

Microémulsion B ($\Omega=0.4$; $\Gamma= 0.7$)	Sans silice	Avec Silice $\Phi_{Si} = 0.0654$
r varie $\Phi_m = 0.2$	$\beta = 1.6$	$\beta = 1.6$
Φ_m varie r = 10	$\beta = 1.8$	$\beta = 1.8$
Φ_m varier = 15	$\beta = 1.8$	$\beta = 1.8$

Tableau 4.2 : Exposants β obtenus à partir de la loi de percolation $G_0 = G [(X-X_c)/X_c]^\beta$ pour les microémulsions A et B.

4.2.5) Evolution du temps de relaxation en fonction de Φ_m

Dans la figure 4.22.a nous avons représenté le rapport entre le temps de relaxation τ_c du composite divisé par le temps de relaxation τ_0 de la matrice en fonction de la connectivité r de

la matrice. Quand on augmente le nombre de stickers par gouttelette, le rapport entre les temps de relaxation tend vers 1.

La silice affecte le temps de relaxation de la matrice à l'approche de la percolation. En fonction de la fraction volumique (fig. 4.22.b), le rapport entre les modules suit la même tendance que dans le cas des micelles gonflées (paragraphe 3.3.4). En s'approchant de la percolation, le rapport diverge.

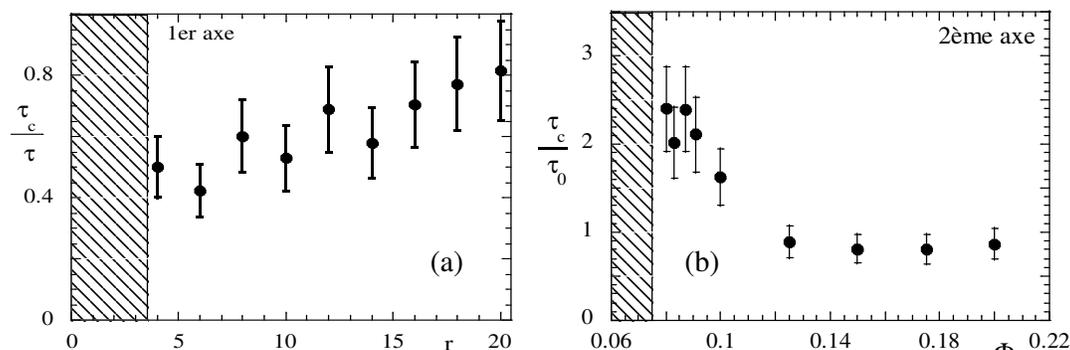


Figure 4.22 : Microémulsion ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_{Si} = 0.0654$) : (a) Rapport entre les temps de relaxation τ_c/τ_0 en fonction de la connectivité r , $\Phi_m = 0.04$. (b) en fonction de la fraction volumique, $r = 7$.

Dans le tableau 3.3.1, nous avons résumé les différentes valeurs des points de percolations obtenus par ajustement de courbes à partir de la loi de percolation (cf. équation 3.5). Comme nous venons de l'évoquer, il est impossible quand on modifie la fraction volumique d'ajuster par une loi de percolation le temps de relaxation et la viscosité dans toute la gamme de mesure.

En r	G_0 (Pa)	τ (s)	η (Pa.s)
Sans silice $\Phi_m = 0.2$	$r_c = 3.5 \pm 0.2$	$r_c = 3.5 \pm 0.3$	$r_c = 3.5 \pm 0.3$
Avec silice $\Phi_m = 0.2$	$r_c = 1.5 \pm 0.2$	$r_c = 1.5 \pm 0.3$	$r_c = 3.5 \pm 0.3$

En Φ_m	G_0 (Pa)	τ (s)	η (Pa.s)
Sans silice $r = 10$	$\Phi_c = 0.075 \pm 0.010$	X	X
Avec silice $r = 10$	$\Phi_c = 0.050 \pm 0.010$	X	X

Tableau 4.3 : Détermination des points de percolation par ajustement de courbe.

4.2.6) Ecart au modèle de Maxwell : apparition d'un second mode

Les microémulsions connectées et chargées par des nanoparticules de silice présentent un comportement rhéologique qui dévie légèrement de la loi de Maxwell (cf. équation 2.10). Cet écart est illustré dans la figure 4.23 où sont représentés le module de stockage G' et de perte G'' d'une microémulsion connectée et chargée ($r = 20$, $\Phi_{Si} = 0.0654$). Les deux modules sont ajustés par les lois classiques de Maxwell (trait plein) et par un double Maxwell (cf. paragraphe 3.3.6). Comme pour les micelles gonflées, un simple mode de Maxwell ne suffit plus à ajuster G' aux basses fréquences. A l'aide de quatre paramètres dont un second module élastique G_2 et un second temps de relaxation τ_2 , nous arrivons à un bien meilleur ajustement (traits pointillés sur la figure).

$$G' = G_1 \frac{\omega^2 \tau_1^2}{\omega^2 \tau_1^2 + 1} + G_2 \frac{\omega^2 \tau_2^2}{\omega^2 \tau_2^2 + 1} \quad G'' = G_1 \frac{\omega \tau_1}{\omega^2 \tau_1^2 + 1} + G_2 \frac{\omega \tau_2}{\omega^2 \tau_2^2 + 1} .$$

Pour un couple de valeur G_1 , τ_1 donné dépendant des propriétés physico-chimiques du gel étudié, le couple de valeurs $G_2 = 100$ Pa; $\tau_2 = 0.05$ s avec lequel nous avons ajusté les courbes (G' , G'') n'est pas unique. Cette imprécision dans les ajustements conserve les mêmes propriétés que pour les micelles gonflées. Elle se situe aux basses fréquences (ou aux temps longs) puisque τ_2 est inférieur à τ_1 et G_2 reste bien inférieur à G_1 . Aux très basse fréquence pour $\omega < 1$ rad.s⁻¹, G' change de pente. Le couple mesuré aux basses fréquences étant dans la limite d'acquisition du rhéomètre (de l'ordre de 10⁻⁵ g.cm), il est difficile de dire s'il s'agit d'un bruit expérimental ou d'un autre mode.

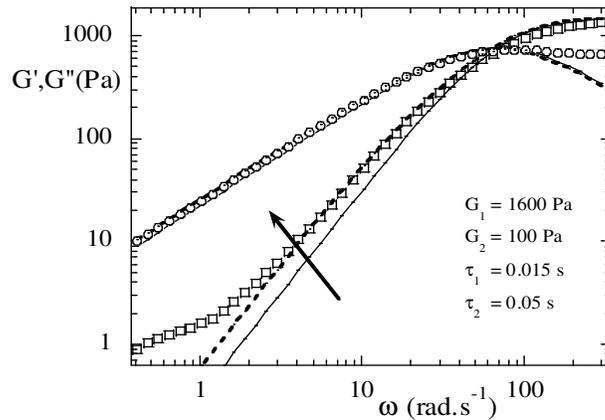


Figure 4.23 : Courbes de balayages en fréquence de microémulsions connectées ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_{Si} = 0.0654$, $r = 20$) et chargées par des nanoparticules de silice ($\Phi_{Si} = 0.0654$). En trait plein le modèle de Maxwell en pointillés le double modèle de Maxwell.

Nous avons représenté dans les figures 4.24a et 4.24b les variations du module G_2 en fonction de la fraction volumique en silice et de la connectivité. Comme pour les micelles gonflées (système A, cf. paragraphe 3.3.6), l'amplitude du second mode dépend de la quantité de silice. Le rapport des modules G_2/G_1 est égal à $1.7 \Phi_{Si}$ (cf. insert figure 4.24a). Ce module dépend également de la connectivité. Nous avons mesuré pour une série d'échantillons à différents r et chargés en silice l'amplitude du second mode (cf. figure 4.24b). En traçant le rapport des deux modules, on obtient une expression linéaire de type $G_2/G_1 = 0.003(r-3.5)$. Le temps de relaxation τ_2 a été fixée à 0.05 s pour chaque connectivité.

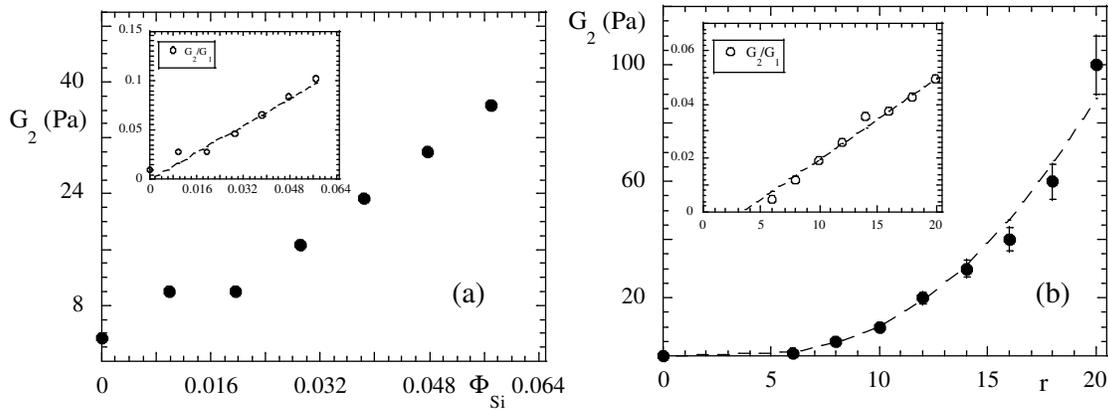


Figure 4.24 : Evolution de G_2 en fonction de la connectivité r . Le temps de relaxation τ_2 a été fixé par ajustements à 0.05 s. En insert le rapport G_2/G_1 en fonction de r (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, (a) $r = 20$ et $\Phi_m = 0.2$, (b) $\Phi_{Si} = 0.0654$ et $\Phi_m = 0.2$).

En conclusion, nous venons de voir que comme pour les micelles gonflées et connectées, un second mode apparaît lorsque l'on ajoute des nanoparticules. Ce mode dépend des interactions de type silice polymère. A basse connectivité ou fraction volumique de silice, les microémulsions connectées A et B ont un comportement maxwellien. Lorsque l'on augmente la quantité de copolymère à fraction volumique fixée (ou la quantité de nanoparticules pour une certaine connectivité).

4.3) Structure des microémulsions connectées avec silice

4.3.1) Dispersion des nanoparticules de silice dans les gels viscoélastiques

Dans la figure 4.25 nous avons représenté l'intensité diffusée d'un gel de microémulsion connecté et chargé en nanoparticules de silice ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$, $\Phi_{Si} = 0.05$). Par variation de contraste, le signal des gouttelettes de microémulsion est effacé ($\rho_s = -0.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). A ce contraste, seules les nanoparticules de silice sont visibles. Sur le même graphique est tracé l'intensité diffusée par une dispersion de billes de silice ($\Phi_{Si} = 0.05$, $\rho_s = 0.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

Cette intensité a été normalisée au même contraste. Nous pouvons voir que les courbes se superposent sur l'ensemble des vecteurs d'ondes q . Comme pour les micelles gonflées, la silice est bien dispersée dans le réseau viscoélastique. Le pic de structure situé à $q_0 = 0.016 \text{ \AA}^{-1}$ est dû aux interactions électrostatiques entre nanoparticules de silice. En présence de microémulsion, l'intensité du pic diminue. Les tensioactifs provenant des gouttelettes de microémulsions écrantent les charges superficielles des nanoparticules. Des expériences préliminaires de diffusion de rayonnements X nous avaient déjà montré ce résultat.

L'absence de modifications fortes sur l'intensité indique que les nanoparticules de silice restent bien dispersées dans le gel viscoélastique [5]. Les courbes se superposent aux grands angles, indiquant que la surface par unité de volume reste constante, ce qui illustre aussi que nous avons préparé les solutions à concentration de silice égale.

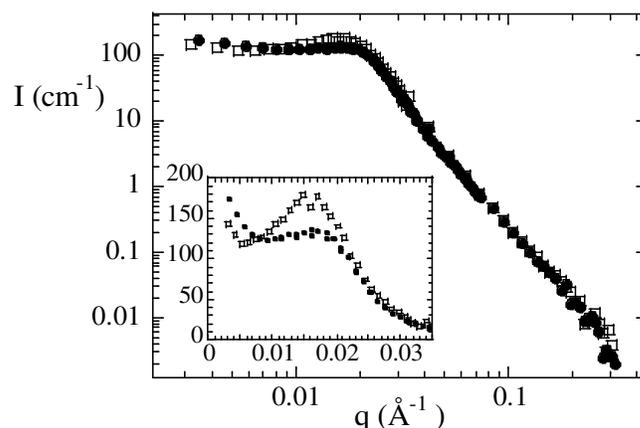


Figure 4.25 : (●) Intensité diffusée par une microémulsion connectée $r = 10$ et chargée en nanoparticules de silice ($\Phi_{Si} = 0.05$) $\rho_s = -0.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, seule la silice est visible. (□) : Intensité diffusée par une solution de silice pure à iso fraction volumique. En insert figure la représentation lin-lin (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_{Si} = 0.05$).

4.3.2) Structure des gouttelettes de microémulsion en présence de silice

Nous avons mesuré l'intensité diffusée par une microémulsion contenant 1, 3 et 5% de silice ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$). Les courbes sont superposables aux grands vecteurs d'ondes, l'ajout de nanoparticules de silice n'affecte pas la surface par unité de volume des gouttelettes de microémulsion.

Par variation de contraste, nous avons effacé les nanoparticules de silice ($\rho_s = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Nous observons qu'un second pic apparaît aux faibles vecteurs d'ondes (cf. figure 4.26). L'intensité de ce pic, observable dans les deux microémulsions, dépend de la quantité de silice. La distance centre-à-centre entre objets diffusants situés à la position de ce second pic est égale aux distances entre nanoparticules de silice. Ce pic est dû à une adsorption de tensioactifs sur la surface des nanoparticules, les rendant ainsi visible.

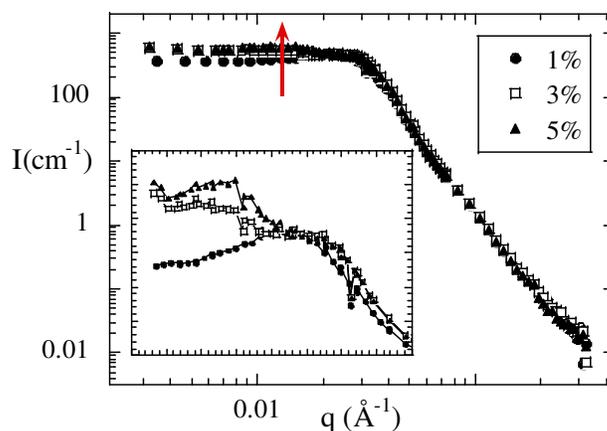


Figure 4.26 : (●) Intensité diffusée par une microémulsion non connectée et chargée en nanoparticules de silice ($\Phi_{Si} = 1, 3$ et 5%), contraste micelle effacée : $\rho_s = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, seule la silice est visible. (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$).

Nous avons représenté dans le tableau 3.3.6 les distances entre objets d_1 (resp. d_1) calculées à partir du modèle cubique apparaissant au vecteur d'onde q_1 (resp. q_2). A partir de la fraction volumique et du rayon mesuré par diffusion de neutron précédemment, nous pouvons calculer les distances typiques entre objet : d'_1 et d'_2 .

Φ_{Si}	q_1 (\AA^{-1})	q_2 (\AA^{-1})	d_1 (\AA)	d_2 (\AA)	d'_1 (\AA)	d'_2 (\AA)
0.01	/	0.023	/	273	/	274
0.03	0.011	0.023	571	273	515	274
0.05	0.013	0.023	483	273	434	274

Tableau 4.3 : Position q_1 et q_2 des pics de structure de la figure 4.26, calcul de d_1 et de d_2 , distance entre les objets diffusants à ce vecteur d'onde. Calcul des distances expérimentales entre gouttelettes et nanoparticules de silice.

En comparant ces valeurs, nous voyons que d_1 correspond aux distances entre micelles et que d_2 correspond aux distances entre nanoparticules de silice. Comme dans le cas des micelles gonflées (système A, cf. chapitre 3), ce double pic pourrait être à l'origine dû à une adsorption de tensioactif sur la surface des billes de silice [6]. Les ajustements par un modèle cœur-coque (cf. annexe 4) donnent une épaisseur de couche adsorbée plus importante que pour les petites micelles, de l'ordre de la cinquantaine d'angströms, pour une quantité de tensioactifs adsorbée de l'ordre de 30%.

4.3.3) Modèle cœur-coque

Nous avons repris le modèle cœur-coque décrit dans le chapitre 3 (cf. paragraphe 3.3.9) pour les grosses gouttelettes de microémulsion. A partir de l'expression (3.4), nous ajustons l'intensité expérimentale présente dans la figure 4.26 (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$, $\Phi_{Si} = 5\%$, $r = 0$) en tenant compte d'une couche de tensioactifs adsorbée sur la surface de chaque bille (cf. annexe 4).

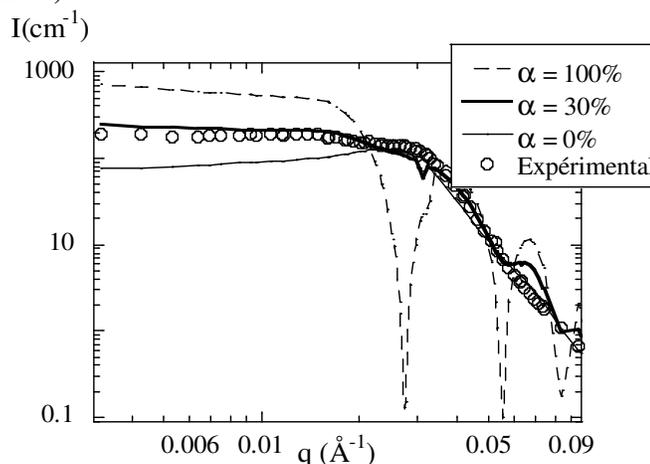


Figure 4.27 : Intensité diffusée par une microémulsion non connectée et chargée en nanoparticules de silice. L'intensité est ajustée par un modèle cœur-coque. Trois ajustements ont été effectués pour différentes quantités de tensioactifs adsorbés α (système B, $\Omega = 0.4$, $\Gamma = 0.7$, $\Phi_m = 0.2$, $\Phi_{Si} = 5\%$, contraste silice effacée $\rho_s = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

Le modèle ajuste les données expérimentales sur toute la gamme de vecteurs d'onde. Nous obtenons $\alpha = 30\%$, ce qui donne une épaisseur de couche d'environ 40 Å.

4.4) Conclusion chapitre 4

Dans ce chapitre, nous avons vu la structure et les propriétés rhéologiques du second système : les gouttelettes de microémulsion connectées (système B, $\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$). Comme dans le cas des micelles gonflées, en variant le nombre de liens ou de gouttelettes, un seuil de percolation est franchi à partir d'une certaine connectivité r_c ou fraction volumique Φ_c . Nous retrouvons également les mêmes propriétés lorsque l'on ajoute une dispersion de nanoparticules : le seuil de percolation est décalé et le facteur de renforcement est supérieur aux prévisions d'Einstein et de Smallwood. Par variation de contraste, nous avons mis en évidence l'adsorption d'une couche de tensioactifs sur la surface de la silice, permettant au copolymère téléchélique de pouvoir ponter les nanoparticules. Cette augmentation du nombre de sites disponibles pour le copolymère diminue les configurations de type boucle, entraînant une augmentation du module élastique et une percolation du réseau s'établissant pour un nombre de liens moins importants. Dans le prochain chapitre, nous allons travailler avec une troisième matrice, le système C, un hydrogel de copolymère 35k. La particularité de ce système par rapport aux microémulsions est de ne pas posséder de tensioactifs.

Références Chapitre 4

- [1] V. Testard, J. Oberdisse et C. Ligoure, *Macromolecules* (2008).
- [2] M. Surve, V. Pryamitsyn et V. Ganesan, *Physical Review Letters* **96**, 177805 (2006).
- [3] S. Ramakrishnan, Y. L. Chen, K. S. Schweizer et C. F. Zukoski, *Physical Review E* **70**, 040401 (2004).
- [4] T. B. J. Blijdenstein, E. vanderLinden, T. vanVliet et G. A. vanAken, *Langmuir* **20**, 11321 (2004).
- [5] N. Puech et al. *EPJE* **26** (1-2) 13 (2008).
- [6] G. Despert et J. Oberdisse, *Langmuir* **19**, 7604 (2003).

Chapitre V

Solutions binaires de polymères téléchéliques

-Table des matières-

5.1) Propriétés des gels de polymère	- 134 -
5.1.1) Physico-chimie du binaire	- 134 -
5.1.2) Rhéologie en fonction de la fraction volumique en polymère Φ_p .	- 135 -
5.1.3) Structure du polymère	- 137 -
5.2) Gels de polymères en présence de silice	- 139 -
5.2.1) Rhéologie des binaires en présence de silice.	- 139 -
5.2.2) Ecart au modèle de Maxwell.	- 142 -
5.2.3) Structure du copolymère en présence de silice.	- 144 -
5.2.4) Dispersion des nanoparticules de silice dans le gel binaire	- 145 -
5.3) Conclusion	- 146 -
Références Chapitre 5	- 147 -

5.1) Propriétés des gels de polymère

Dans ce chapitre nous avons étudié des gels viscoélastiques binaires formé par un copolymère téléchélique tribloc : du polyoxyéthylène C₁₈-POE(35k)-C₁₈ ($R_g = 90 \text{ \AA}$). Nous avons tout d'abord étudié la rhéologie de la matrice pure en fonction de la fraction volumique en polymère Φ_P puis nous avons analysé sa structure par diffusion de neutrons aux petits angles. Après avoir étudié la matrice pure, nous aborderons dans la section 5.2 les propriétés et la structure de ces gels chargés en nanoparticules de silice. La grande différence par rapport aux microémulsions connectées étudiées dans les chapitres 3 et 4 se situe dans l'absence de tensioactifs en solution.

5.1.1) Physico-chimie du binaire

Le copolymère utilisé dans ce chapitre est de nature identique à celui utilisé pour les microémulsions connectées. C'est un polyoxyéthylène fonctionnalisé à ses extrémités par greffage de deux blocks hydrophobes C₁₈. La différence entre les deux polymères se situe au niveau de la longueur de la chaîne centrale qui est ici trois fois et demi plus longue (35k). L'intérêt d'utiliser un polymère possédant une chaîne centrale plus longue est dû à ses propriétés de solubilité dans l'eau. Pour les gels de téléchéliques binaires, la solubilité dans l'eau dépend de la longueur de la partie hydrophile par rapport aux blocs hydrophobes. Tae *et al.* [1] ainsi que Kaczmariski *et al.*[2] observèrent une séparation de phase dépendant de la longueur relative de la chaîne hydrophile et des segments hydrophobes. Contrairement aux copolymères téléchéliques 10k insolubles sans ajout de tensioactifs, les polyoxyéthylène 35k sont bien solubles dans l'eau.

Nous avons étudié le comportement de phase du polymère dans l'eau stockée dans une pièce à température contrôlée de 22°C. Dans la figure 5.1 figure les propriétés physico-chimiques du système pur (figure 5.1a) et en présence de nanoparticules de silice (figure 5.1b). Lorsque l'on ajoute des copolymères téléchéliques, ils s'associent entre eux en formant des agrégats micellaires de type fleur (cf. paragraphe 1.2.1). En augmentant la quantité de copolymère, la distance entre les micelles diminue et un réseau viscoélastique est formé lorsque les fleurs s'interpénètrent entre elles.

Dans le diagramme de phase, nous observons pour des fractions volumiques en polymère $\Phi_P < 0.025$ une région biphasique provenant d'une séparation de phase entre des agrégats de type fleur et des régions micellaires connectées [3-5].

A partir de $\Phi_P = 0.025$ le gel est monophasique et transparent.

En ajoutant des nanoparticules de silice dans des gels de polyoxyéthylène à pH = 10, $\Phi_P = 0.03$, le système reste monophasique pour des fractions volumiques en nanoparticules de silice Φ_{Si} inférieures à 0.08. Au dessus de cette valeur, des phénomènes de floculation apparaissent. Par diffusion de neutrons aux petits angles, nous avons déterminé les grandeurs des objets formant ce réseau viscoélastique. Elles sont représentées dans le schéma 5.1c. Nous reviendrons dans la partie 5.1.3 à la structure du réseau viscoélastique pur. La distance entre les nœuds du réseau formés par les stickers hydrophobes est de 400 Å. Le rayon de ces agrégats mesure 12 Å. Les nanoparticules de silice sont identiques à celles décrites dans le chapitre 3 Ce sont des sphères ayant un rayon égal à une centaine d'angströms environ.

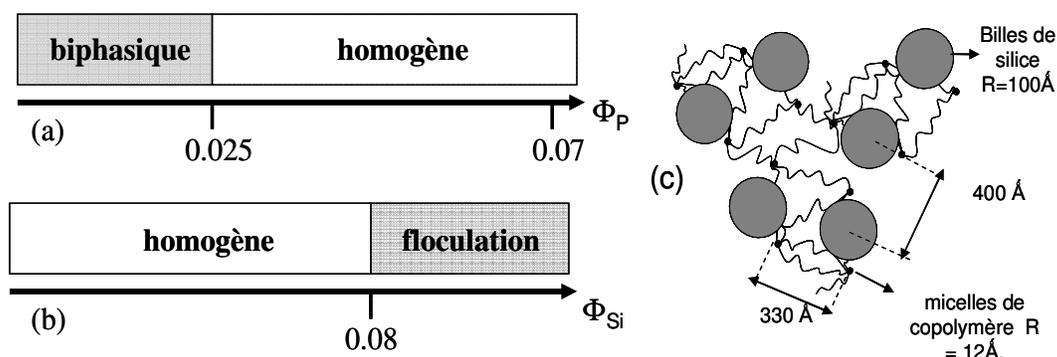


Figure 5.1 : (a) Diagramme de phase du copolymère 35k dans l'eau en fonction de la fraction volumique en polymère Φ_P . (b) Diagramme de phase du copolymère 35k $\Phi_P = 0.03$ en fonction de Φ_{Si} . (c) Représentation schématique du gel viscoélastique formé par le copolymère et la silice. Les distances entre objets ont été déterminées par diffusion de neutron.

5.1.2) Rhéologie en fonction de la fraction volumique en polymère Φ_P .

Les propriétés rhéologiques de la matrice de copolymère pure ont été étudiées en fonction de la fraction volumique en copolymère Φ_P . Dans toutes les expériences de rhéologie présentées

dans cette section, nous avons étudié des échantillons situés dans la région monophasique ($\Phi_P > 0.025$).

Les gels de copolymère 35k ont un comportement rhéologique proche du modèle de Maxwell, ce qui a déjà été montré pour d'autres gels de copolymères téléchéliques [6,7]. Par balayage en fréquence à déformation imposée ($\gamma = 0.1$), nous avons relevé à partir de l'intersection des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ (cf. paragraphe 2.1.4) le module élastique G_0 et le temps de relaxation τ . Les expériences de rhéologie ont été menées dans le régime linéaire de l'écoulement pour des fréquences ω allant entre 1 et 300 rad.s^{-1} .

La viscosité a été mesurée à l'aide d'expérience en rampe de cisaillement. Nous avons relevé la viscosité au plateau η_0 situé aux faibles cisaillements ($\eta_0 = G_0 \tau$). L'évolution des trois paramètres rhéologiques en fonction de Φ_P est présentée dans la figure 5.2. A cause de la présence du domaine biphasique à $\Phi_P < 0.025$, des ajustements par des lois de percolations ne sont pas valables dans toute la gamme de concentration en polymère. A partir de $\Phi_P = 0.03$, les propriétés rhéologiques G_0 , τ et η sont ajustables par une loi de percolation.

$$\begin{aligned} G_0 &= 2200 \text{ Pa } [(\Phi_P - 0.02)/0.02]^{0.8} \\ \tau &= 0.022 \text{ s } [(\Phi_P - 0.02)/0.02]^{0.55} \\ \eta &= 60 \text{ Pa.s } [(\Phi_P - 0.02)/0.02]^{1.35} \end{aligned} \quad (5.1)$$

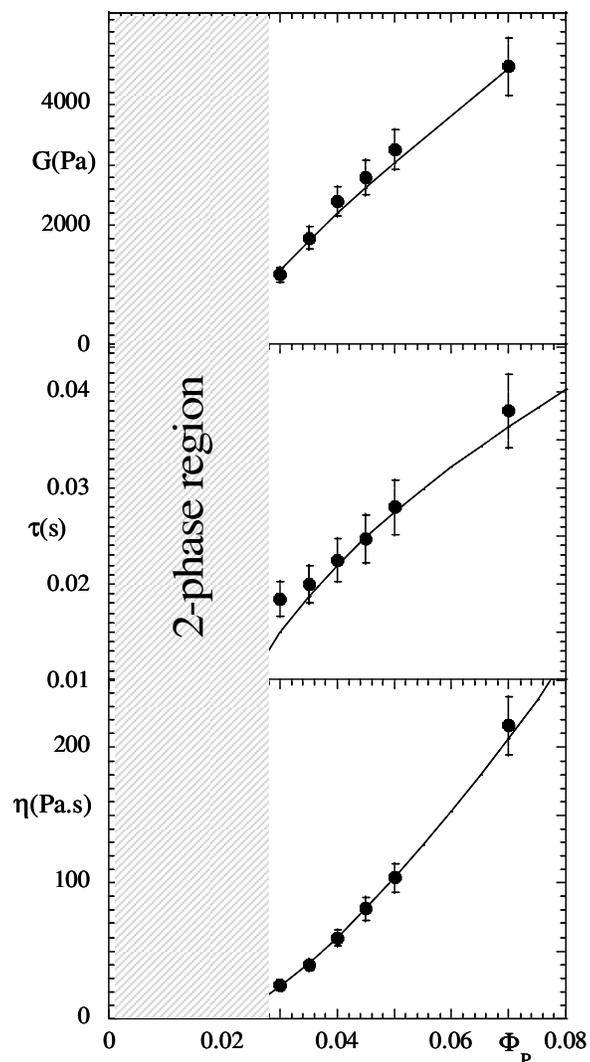


Figure 5.2 : Module élastique G_0 (Pa), temps de relaxation τ (s) et viscosité η du copolymère 35k en fonction de la fraction volumique en polymère Φ_p (système C, gel de copolymère 35k).

La fraction volumique en polymère nécessaire pour que le système puisse percoler est identique dans les trois équations : $\Phi_p = 0.02$. Les exposants et les préfacteurs vérifient la relation des fluides de Maxwell, le produit des préfacteurs est comparable à celui de la viscosité et les puissances se somment ($2200 \cdot 0.022 = 50 \approx 60$ Pa.s et $0.8 + 0.55 = 1.35$).

5.1.3) Structure du polymère

Dans cette section nous avons étudié la structure du copolymère tribloc par diffusion de neutrons aux petits angles dans du D_2O . La préparation des échantillons dans de l'eau deutérée est nécessaire pour augmenter significativement l'intensité diffusée par le copolymère. Contrairement à un solvant composé d'eau légère uniquement, des échantillons de copolymère

tribloc dans un solvant D₂O sont à $\Phi_p = 0.02$ monophasiques. Il existe donc un décalage dans le diagramme de phase lorsque l'on modifie la nature du solvant par mélange H₂O et D₂O.

Dans la figure 5.3 est représentée l'intensité diffusée par un échantillon de copolymère 35k, $\Phi_p = 0.02$ dans du D₂O : $\rho_s = 6.38 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$. Nous pouvons distinguer trois régimes de diffusion différents. Aux faibles vecteurs d'ondes, l'intensité décroît linéairement en $q^{-1.1}$. Ce comportement à bas q est dû aux fluctuations de concentrations du copolymère dont les blocs hydrophobes connectent et rompent des microdomaines micellaires.

A une position de $q_0 \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ nous observons un pic de structure dû aux corrélations de positions entre régions micellaires. En calculant la distance centre à centre entre objets d , nous obtenons $d = 320 \text{ \AA}$ (cf. équation 2.26). Le nombre de micelles par unité de volume est de $3.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ alors que le nombre de molécules de polymères à $\Phi_p = 0.02$ est de $3.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. On obtient directement le nombre moyen de stickers par micelle qui est de 22 unités. Connaissant la taille d'un sticker, nous pouvons déduire le volume V d'une micelle et donc son rayon. On obtient avec $V = 10^5 \text{ \AA}^3$, un rayon de 12 \AA .

Le facteur de forme de ces régions hydrophobiques devrait se situer à très bas q à une intensité :

$$I_0 = \Phi_H \Delta\rho^2 V = 0.1 \text{ cm}^{-1} \quad (5.2)$$

Les facteurs utilisés dans l'équation (5.2) sont les suivants : Φ_H est la fraction volumique hydrophobe = $3 \cdot 10^{-4}$ et $\Delta\rho$ est la valeur du contraste estimé à $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. La valeur I_0 obtenue est très faible par rapport au signal mesuré et montre que ce sont essentiellement les chaînes de polyoxyéthylène qui diffusent majoritairement (un calcul analogue nous donne $I_0 = 3 \text{ cm}^{-1}$).

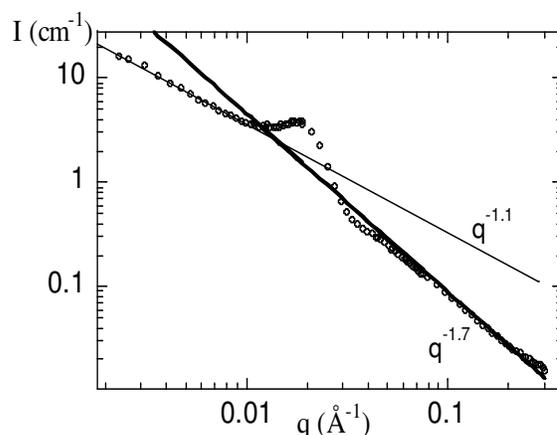


Figure 5.3 : Intensité diffusée $I(q)$ par le copolymère téléchélique 35k dans du D_2O ($\Phi_p = 0.02$, $\rho_s = 6.38 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$)

Aux grands vecteurs d'ondes, une diffusion en $q^{-1.7}$ de type chaîne en bon solvant est observée. A partir de ces données nous avons fait la représentation schématique de la structure du gel de copolymère téléchélique (cf. figure 5.1c)

5.2) Gels de polymères en présence de silice

5.2.1) Rhéologie des binaires en présence de silice

En suivant le même protocole que dans le paragraphe 5.1.2 les grandeurs rhéologiques de gels de copolymère 35k ($\Phi_p = 0.03$) en présence de silice ont été relevées. La quantité de silice ajoutée dans les échantillons préparés à $\text{pH} = 10$ varie de 0 à 0.0654 en fraction volumique.

Dans la figure 5.4 nous avons représenté le module élastique G_0 en fonction de la quantité de silice. Le module élastique dépend de la quantité de silice, en augmentant de 30% pour les plus hautes fractions volumiques Φ_{Si} . Un ajustement de type linéaire représenté dans la figure par la droite donne :

$$G_0 = 2300\text{Pa} (1 + (3.5 \pm 1)\Phi_{Si})$$

En comparant cette évolution par rapport aux microémulsions (paragraphe 3.3.3 et 4.2.2), nous remarquons que l'augmentation du module est inférieure à celui des microémulsions connectées (système A : 18, système B : 11) et est comparable au modèle de Smallwood-Einstein [8,9].

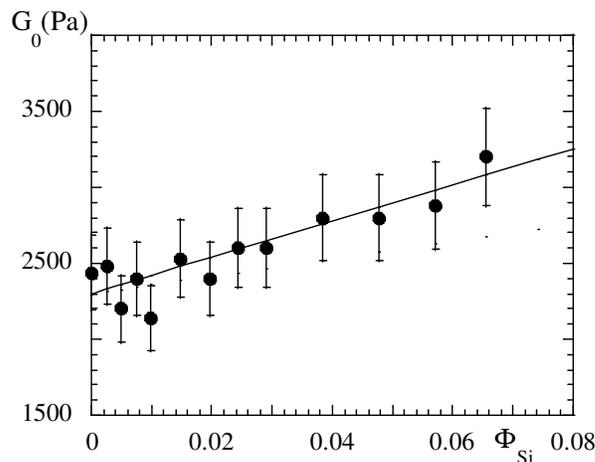


Figure 5.4 : Module élastique G_0 (Pa) du copolymère 35k chargé en nanoparticules ($\Phi_P=0.03$, $pH = 10$) en fonction de la fraction volumique en silice Φ_{Si} .

Dans la figure 5.5 est représenté l'évolution du temps de relaxation τ du gel, déterminé à l'intersection de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, en fonction de la quantité de silice. Contrairement aux microémulsions connectées, l'addition de nanoparticules de silice augmente le temps de relaxation d'environ 50%. Un ajustement linéaire donne $\tau = 0.02(1+\Phi_{Si})$. Par rapport aux microémulsions, l'amplitude de cette évolution est d'un facteur deux plus faible : $\tau = 0.02(1-2\Phi_{Si})$.

L'origine de cette augmentation peut provenir de l'interaction entre les nanoparticules de silice et les chaînes de POE par la formation de liaisons hydrogènes. La durée de vie d'un sticker à l'intérieure d'une micelle sera dans ce cas plus importante. Cependant le coût énergétique pour rompre une liaison hydrogène est de l'ordre de kT , bien en dessous des 20 kT nécessaire pour qu'un sticker C_{18} se désancre d'une micelle. Une autre explication sur l'augmentation du temps de relaxation peut venir de l'encombrement stérique provoqué par les nanoparticules de silice, empêchant la réorganisation des chaînes de polymère et donc leur relaxation. Dans ce cas, un sticker se désengageant d'une micelle atteindra plus difficilement d'autres micelles, ce qui augmentera donc sa durée de vie dans une même micelle.

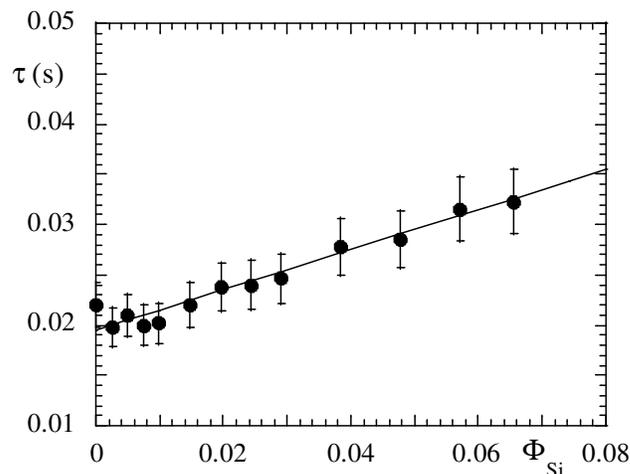


Figure 5.5 : Temps de relaxation τ (s) du copolymère 35k chargé en nanoparticules ($\Phi_P=0.03$, $pH=10$) en fonction de la fraction volumique en silice Φ_{Si} .

Grâce à l'augmentation du module élastique et du temps de relaxation, la viscosité augmente radicalement avec la fraction volumique de silice. Dans la figure 5.6 nous montrons cette évolution en fonction de la quantité de silice. La viscosité expérimentale des gels de copolymères déduite des courbes d'écoulements (cf. chap.2.1.4) est tracée en fonction de Φ_{Si} . Pour des hautes fractions volumiques, la viscosité du gel est d'un facteur 2.5 fois plus important.

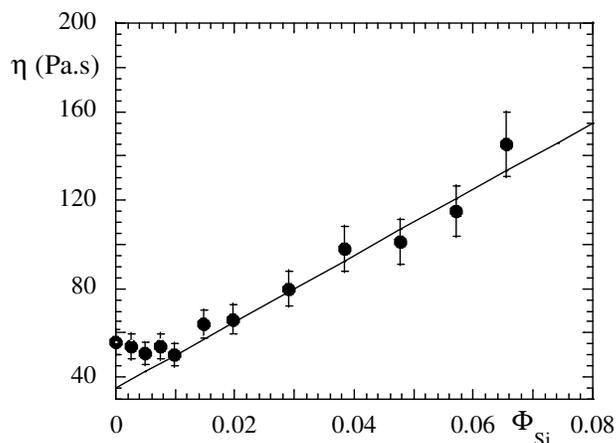


Figure 5.6 : Viscosité η (Pa.s) du copolymère 35k chargé en nanoparticules ($\Phi_P=0.03$, $pH=10$) en fonction de la fraction volumique en silice Φ_{Si} .

Nous avons comparé dans la figure 5.7 le rapport entre la viscosité du gel η_C et la viscosité de la matrice η_0 à la prévision d'Einstein en $(1+2.5\Phi_{Si})$ valable pour les suspensions colloïdales diluées ainsi qu'à l'augmentation de viscosité de la suspension de silice pure au même pH. Nous pouvons voir que la viscosité du copolymère 35k est largement supérieure aux prévisions d'Einstein et à la viscosité de la silice pure.

Le facteur de renforcement de la viscosité du gel ne peut pas être seulement due aux interactions électrostatiques entre nanoparticules de silice. En comparant la viscosité réduite des solutions de silice et celle du gel nous pouvons voir qu'à partir de $\Phi_{Si} = 0.03$ la viscosité du gel est largement supérieure. L'origine du renforcement dans le cas des copolymères 35k chargés en nanoparticules ne peut pas être expliqué par les prévisions d'Einstein et n'est pas comparable à la silice pure. C'est grâce à l'augmentation du temps de relaxation lorsque l'on ajoute des nanoparticules de silice que l'on obtient une viscosité bien supérieure aux prédictions théoriques.

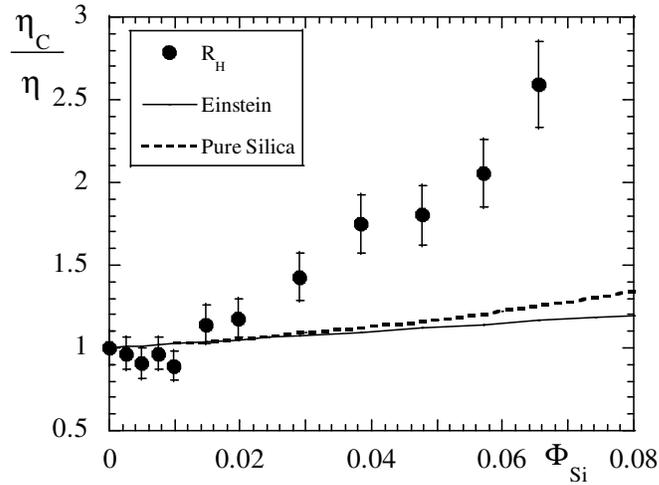


Figure 5.8 : Comparaison entre les facteurs de renforcement du gel de copolymère 35k chargé en silice ($\Phi_P = 0.03$, $pH = 10$), de la silice pure (ligne pointillée) et de la prévision d'Einstein (ligne pleine) en fonction de la fraction volumique en silice Φ_{Si} .

5.2.2) Ecart au modèle de Maxwell : apparition d'un second mode

Comme dans le cas des microémulsions connectées, une déviation par rapport au modèle de Maxwell est observée lorsque l'on augmente la quantité de silice. Nous avons représenté dans la figure 5.9 le module de stockage G' et de perte G'' de deux gels de copolymère 35k, l'un contenant de la silice ($\Phi_{Si} = 0.0654$), et l'autre sans silice [10]. Les deux modules sont ajustés par un double mode de Maxwell (cf. paragraphe 3.3.5). Ce double mode dépend de quatre paramètres dont un second module élastique G_2 et un second temps de relaxation τ_2 . Les points expérimentaux ont été ajustés à partir des deux expressions suivantes :

$$G' = G_1 \frac{\omega^2 \tau_1^2}{\omega^2 \tau_1^2 + 1} + G_2 \frac{\omega^2 \tau_2^2}{\omega^2 \tau_2^2 + 1} \quad G'' = G_1 \frac{\omega \tau_1}{\omega^2 \tau_1^2 + 1} + G_2 \frac{\omega \tau_2}{\omega^2 \tau_2^2 + 1} .$$

Nous obtenons les paramètres suivants : $G_1 = 3200$ Pa, $G_2 = 140$ Pa, $\tau_1 = 0.032$, $\tau_2 = 0.2$ s pour le gel chargé en silice, $G_1 = 2400$ Pa, $G_2 = 15$ Pa, $\tau_1 = 0.024$, $\tau_2 = 0.2$ s pour le copolymère pur. Comme dans les microémulsions, le couple G_2 , τ_2 n'est pas unique. Les propriétés de cette écart au modèle de Maxwell reste identique aux microémulsions : l'instabilité s'établie aux temps courts et l'amplitude G_2 de ce mode est faible (supérieur à un facteur 10) par rapport à G_1 .

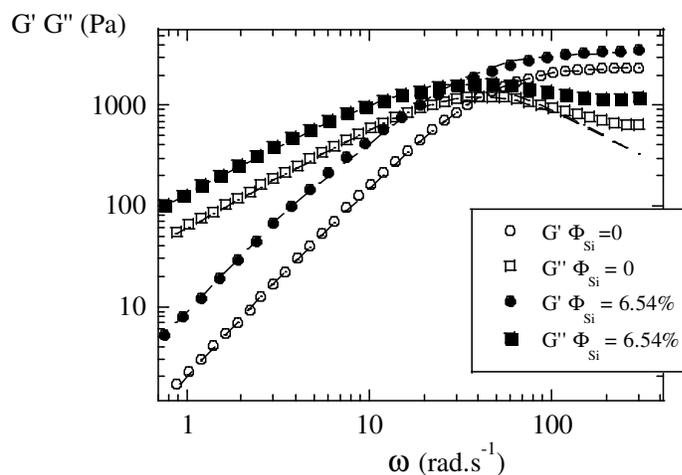


Figure 5.9 : Module de stockage G' (Pa) (●) et de perte G'' (Pa) (■) du gel de copolymère 35k chargé en silice ($\Phi_P = 0.03$, $pH = 10$, $\Phi_{Si} = 0.0654$), comparé à du copolymère 35k sans silice : G' (Pa) (○), G'' (Pa) (□). Chaque paramètre est ajusté par un double mode de Maxwell [10].

Dans la figure 5.10 est représentée l'amplitude du second mode G_2 en fonction de la fraction volumique de silice Φ_{Si} . Nous pouvons voir que G_2 augmente avec la quantité de charges. Dans l'insert de la figure 5.10, nous avons représenté le rapport entre G_2 et G_1 . Il augmente linéairement avec Φ_{Si} , ($G_2/G_1 = 0.75 \Phi_{Si}$), ce qui est également le cas des microémulsions connectées. En conclusion, l'instabilité dépend directement de la quantité de nanoparticules insérées dans la matrice viscoélastique. Dans le cas des microémulsions, la présence de tensioactifs ne semble pas affecter les propriétés de ce second mode.

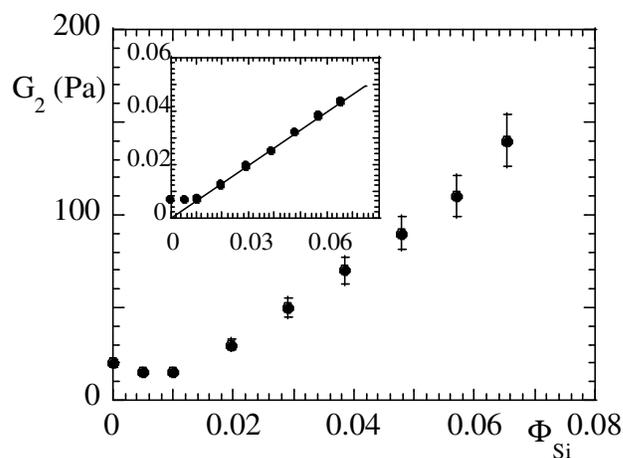


Figure 5.10 : Evolution de G_2 en fonction de la fraction volumique Φ_{Si} . Le temps de relaxation τ_2 reste constant et égal à 0.03 s. En insert le rapport G_2/G_1 en fonction de Φ_{Si} (système C, gel de copolymère 35k, $\Phi_p = 3\%$).

5.2.3) Structure du gel de copolymère en présence de silice.

Dans la figure 5.11 nous représentons l'intensité diffusée par un gel de copolymère 35k avec et sans silice, $\Phi_p = 0.02$, $\Phi_{Si} = 0.0654$. La structure du gel sans silice a été abordée précédemment dans le paragraphe 5.1.3.

Par variation de contraste, nous avons effacé les nanoparticules de silice en préparant un solvant possédant une longueur de diffusion égale au point d'extinction de la silice ($\rho_s = 3.5 \cdot 10^{-10} \text{cm}^{-2}$). Les deux courbes ont été normalisées à des contrastes identiques.

La superposition aux grands angles entre les deux courbes indique que la statistique des chaînes reste identique en présence ou non de nanoparticules. Enfin la différence aux petits angles ainsi que le léger décalage du pic de structure montre que la silice perturbe les corrélations entre les microdomaines hydrophobes.

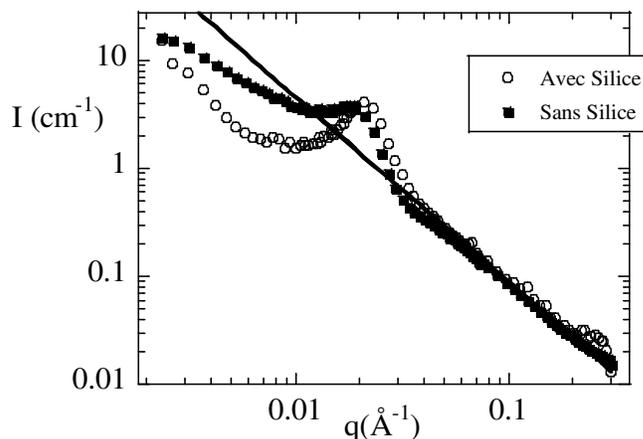


Figure 5.11 : Intensité diffusée $I(q)$ par le copolymère téléchélique 35k. (○) Avec silice : $\Phi_{Si} = 6\%$, contraste silice effacée ($\Phi_p = 2\%$, $\rho_s = 3.5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$), (■) sans silice dans du D_2O pur ($\Phi_p = 2\%$, $\rho_s = 6.38 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$).

5.2.4) Dispersion des nanoparticules de silice dans le gel binaire

Nous avons vérifié que les billes de silice étaient bien dispersées dans le gel viscoélastique. Dans la figure 5.12 est tracée l'intensité diffusée par une solution de nanoparticules de silice à $\Phi_{Si} = 6\%$ et un gel de copolymère 35k contenant 6% de silice. Les deux courbes se superposent, la silice est donc bien dispersée dans le gel de polymère.

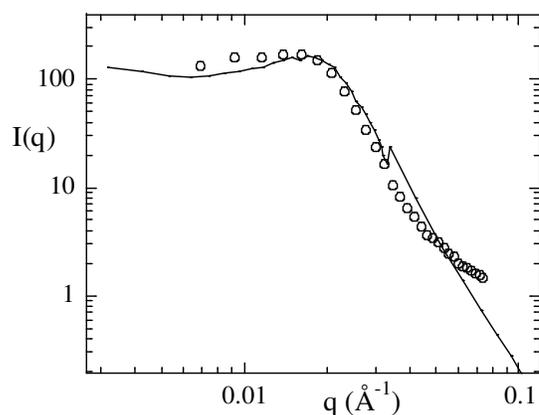


Figure 5.12 : (o) Intensité diffusée $I(q)$ par le copolymère téléchélique 35k chargé en silice ($\Phi_{Si} = 6\%$, $\Phi_P = 3\%$) pour un contraste polymère effacé ($\rho_s = 0.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). En trait plein, l'intensité diffusée par une solution de nanoparticules de silice à même fraction volumique.

5.3) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structure et les propriétés rhéologiques d'un hydrogel chargé en nanoparticules de silice. Contrairement aux microémulsions connectées, l'évolution du module élastique en fonction de la quantité de nanoparticules est proche des lois de Smallwood-Einstein. Ce qui donne lieu à un facteur de renforcement G_c/G_0 plus faible que dans les microémulsions connectées, indiquant que le nombre de liens actifs par unité de volume n'augmente pas en présence de nanoparticules à cause de l'absence de tensioactif. Par contre, le temps de relaxation augmente lorsque l'on ajoute de la silice. En raison des propriétés maxwelliennes des gels de copolymère 35k dans l'eau, la viscosité qui est égale au produit du module par le temps de relaxation augmente radicalement ($\eta = \eta_0(1 + 20 \Phi_{Si})$), ce qui n'est pas le cas des microémulsions (système A : $\eta = \eta_0(1 + 15 \Phi_{Si})$, système B : $\eta = \eta_0(1 + 10 \Phi_{Si})$, cf. chapitre 6). Cette augmentation de τ implique des interactions spécifiques entre le copolymère et les nanoparticules de silice. Ces interactions peuvent être à l'origine dues à l'encombrement stérique provoqué par les nanoparticules ou par l'interaction des groupements surfaciques des charges SiO^- avec la chaîne de polymère augmentant la durée de vie d'un sticker dans une micelle. L'étude de la structure du gel de copolymère indique que les nanoparticules de silice participent au réseau viscoélastique en perturbant les fluctuations entre microdomaines hydrophobes.

Références Chapitre 5

- [1] G. Tae, J. A. Kornfield, J. A. Hubbell et J. Lal, *Macromolecules* **35**, 4448 (2002).
- [2] J. P. Kaczmariski et J. E. Glass, *Macromolecules* **26**, 5149 (1993).
- [3] T. A. Witten, *Journal De Physique* **49**, 1055 (1988).
- [4] S. T. Milner et T. A. Witten, *Macromolecules* **25**, 5495 (1992).
- [5] A. N. Semenov, J. F. Joanny et A. R. Khokhlov, *Macromolecules* **28**, 1066 (1995)
- [6] H. Walderhaug, F. K. Hansen, S. Abrahmsen, K. Persson, P. Stilbs, *J. Phys. Chem.* **97**(31), 8336-8342 (1993).
- [7] K. C. Tam, R. D. Jenkins, M. A. Winnik, D. R. Bassett, *Macromolecules* **31**, 4149-4159 (1998)
- [8] H. M. Smallwood, *Journal of Applied Physics* **15**, 758 (1944).
- [9] A. Einstein, *Ann. Phys* **19** (1906)
- [10] N. Puech, S. Mora, G. Porte, I. Grillo, T. Phou et J. Oberdisse, *J. Braz Physics* **à paraître** (2008).

Chapitre VI

Discussion et conclusion générale

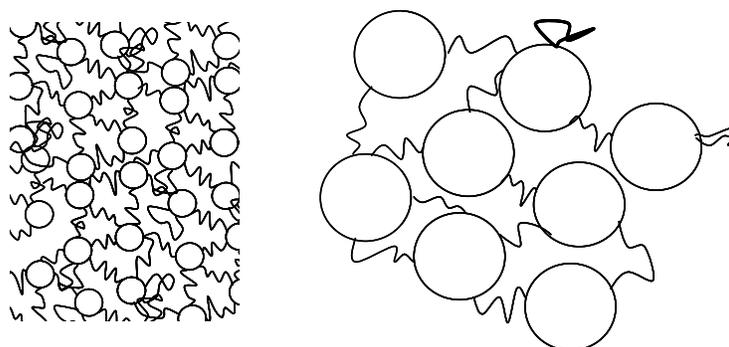
Dans ce dernier chapitre nous allons résumer et comparer les principaux résultats que nous avons obtenus. Dans cette thèse nous avons étudié la structure et les propriétés rhéologiques d'un fluide complexe original : une microémulsion connectée et chargée par une dispersion de nanoparticules de silice. Ce gel viscoélastique sans particules est un système modèle qui a été étudié depuis de nombreuses années au laboratoire. Il est constitué de deux principaux constituants: les liens, formés par un copolymère téléchélique (du polyoxyéthylène (10k) (C₁₈)₂) et les nœuds, des gouttelettes de microémulsion (triton X-100, octanol et décane). Les deux techniques que nous avons employées pour caractériser ces fluides sont la rhéologie et la diffusion de neutrons aux petits angles. Dans les chapitres 3, 4 et 5 nous avons étudié trois systèmes différents : des gouttelettes de microémulsions dont le rayon varie (système A, rayon de 30 Å et système B, rayon de 100 Å) connecté par un copolymère de POE(10k) et un gel de copolymère téléchélique de POE(35k) (système C). Dans ce chapitre de conclusion, nous comparons les trois systèmes de la structure de la matrice à la rhéologie des gels chargés en nanoparticules.

• Structure des matrices pures

Un schéma à l'échelle et à deux dimensions des deux microémulsions connectées est représenté sur la figure 6.1. Les polymères ont deux configurations accessibles. Les deux stickers peuvent ponter la même micelle, dans ce cas ils forment des boucles ou les polymères peuvent former un pont entre deux gouttelettes. Dans cette dernière configuration, les liens sont actifs et participent à la matrice viscoélastique. Les diagrammes de phase des microémulsions en fonction du nombre de liens et de nœuds ont la même allure. Il existe dans chaque diagramme une région liquide à faibles connectivités et fractions volumiques, une région gel pour un nombre de gouttelettes élevées puis une région biphasique à hautes connectivités et faibles fractions volumiques. Dans le cas du gel binaire (système C), nous observons une séparation de phase à faible fraction volumique en polymère.

Nous avons tout d'abord étudié la structure de la matrice. Elle a été analysée par diffusion de neutrons. Des interactions fortes entre gouttelettes sont observables quand la fraction volumique est importante. Un ajustement de type Percus-Yevick ne suffit pas à ajuster le facteur de structure des gouttelettes. Il existe donc d'autres types d'interactions que sphères dures, par exemple électrostatiques à longues portées si quelques molécules ioniques à pH = 10

se greffent à la surface des micelles. L'ajout du copolymère téléchélique se traduit sur les spectres de diffusion par une remontée de l'intensité aux faibles vecteurs d'ondes. Grâce à des simulations de type Monte Carlo Inverse, nous avons montré qu'en augmentant la connectivité du réseau, la probabilité de trouver une micelle à de faibles distances diminue mais ordonne les micelles à une distance correspondant à la longueur du polymère étiré.



Microémulsion A ($\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$) Microémulsion B ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$)

Figure 6.1 : Représentation schématique à la même échelle des deux microémulsions connectées : systèmes A et B. La distance surface-à-surface entre les gouttelettes est fixée à 75 Å pour les deux microémulsions ($\Phi_{mA} = 0.04$; $R = 30$ Å, $\Phi_{mB} = 0.2$; $R = 100$ Å).

- **Rhéologie des matrices pures**

Les microémulsions sont des fluides maxwelliens possédant un module élastique G_0 et un temps de relaxation τ . Ces deux paramètres évoluent en fonction du nombre de liens (connectivité r) et de nœuds par unité de volume (fraction volumique Φ_m). En déterminant à partir d'une loi de percolation de type $G_0 = G(r-r_c/r)^\beta$ le nombre minimum de liens nécessaires r_c pour que le système percole, il apparaît que la taille de la gouttelette modifie ce seuil de percolation (cf. tableau 6.1).

	systeme A	systeme B
r_c	2.3 ± 0.2	3.5 ± 0.3
Φ_c	0.009 ($r=7$)	0.075 ($r = 29$)

Tableau 6.1 : Seuil de percolation r_c pour les deux microémulsions. Dans ce cas la distance surfacique entre micelles est fixée à 80 Å ($\Phi_{mA} = 0.04$, $\Phi_{mB} = 0.2$).

Pour les grosses gouttelettes de microémulsion, la quantité de polymère minimale r_c pour que le système percole à Φ_m constant est plus importante que dans le cas des petites gouttelettes. Cette différence s'explique par le nombre de boucles qui augmente avec le rayon de la gouttelette, en accord avec les simulations de Monte Carlo de Vincent Testard *et al.* Dans le cas des grosses gouttelettes, il faut donc davantage de polymère pour former un nombre suffisant de liens actifs pour que le système puisse percoler.

Une théorie de type champ moyen ne suffit pas à expliquer l'évolution du module élastique pour les microémulsions à cause de la percolation. Mais pour des connectivités suffisamment éloignées de r_c , le module élastique calculé à partir de la théorie de type champ moyen est du même ordre de grandeur pour les systèmes A et B. Notons également que pour les micelles gonflées (système A), le module théorique tend vers les valeurs expérimentales à des connectivités bien plus faibles dans le cas des grosses gouttelettes (système B). Ce qui traduit une fois de plus un nombre de liens actifs plus élevés dans le cas des petites micelles.

Si l'on diminue le nombre de nœuds dans un gel de microémulsion par dilution (en gardant la connectivité r constante), on modifie les distances entre gouttelettes. Au fur et à mesure que l'on éloigne les micelles, la configuration de type boucle est favorisée. Au dessous d'une certaine fraction volumique Φ_c , le nombre de ponts est insuffisant pour que le système percole (cf. figure 6.2). Nous remarquons que la valeur de Φ_c dépend de la taille des nœuds. Rappelons que nous avons fixé la concentration des gels (A : 4%, B : 20%) par un argument géométrique afin que la distance surface-à-surface soit égale au rayon de giration du polymère. Les concentrations expérimentales se trouvent donc à un facteur trois voir quatre de la percolation.

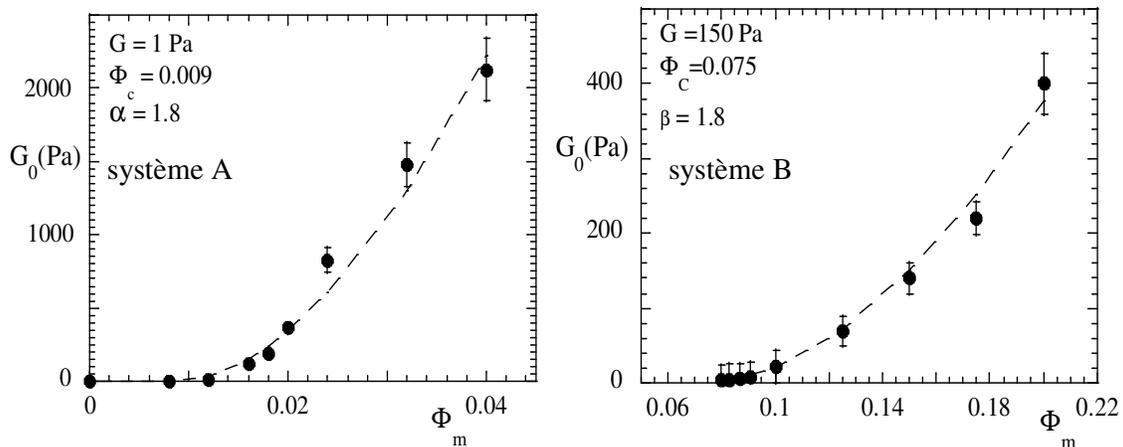


Figure 6.2 : Module élastique G_0 des systèmes A ($\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $r = 7$) et B ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $r = 10$) en fonction de la fraction volumique. En pointillées la loi de percolation $G_0 = G(\Phi - \Phi_c / \Phi)^\beta$.

Toutes les lois de percolation ajustant les modules élastiques en r et en Φ_m des systèmes purs et avec silice nous donne un exposant β dont la valeur appartient à un intervalle compris entre 1.6 et 1.8. Ce résultat est en excellent accord avec les simulations de Monte Carlo de Megha Surve *et al.* Enfin il apparaît qu'en variant la fraction volumique, le temps de relaxation des microémulsions connectées passe par un maximum puis diminue à des valeurs élevées en concentration. Cette évolution du temps de relaxation, visible pour les deux tailles de gouttelettes, se répercute sur la viscosité qui n'est plus ajustable par des lois de percolation à hautes fractions volumiques.

• **Structure des matrices chargées en silice**

Dans cette thèse, nous avons choisi de travailler dans un environnement basique à $\text{pH} = 10$ et pour cette valeur de pH , les nanoparticules de silice sont dans un état dispersé. En travaillant dans un contraste microémulsion effacée en diffusion de neutrons aux petits angles, les intensités des gels avec silice et les suspensions pures se superposent dans chaque système (A,B et le gel binaire C). Cette superposition indique que la silice ajoutée dans les gels viscoélastiques reste bien dans un état dispersé.

En effaçant par variation de contraste les nanoparticules de silice dans les systèmes A et B, un second pic apparaît aux faibles vecteurs d'ondes (cf. figure 6.3). L'intensité de ce pic, observable dans les deux microémulsions, dépend de la quantité de silice. La distance centre-à-centre entre objets diffusants déduite de la position de ce second pic est égale aux distances entre nanoparticules de silice alors que la silice est invisible. L'apparition de ce pic doit être due à une adsorption de tensioactifs sur la surface de la silice.

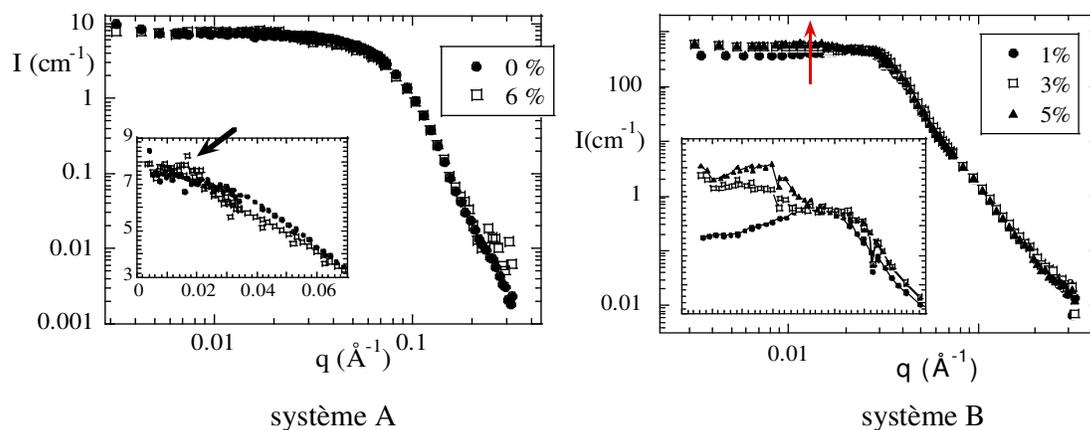


Figure 6.3 : Intensité diffusées par les systèmes A ($\Omega = 0$; $\Gamma = 0.05$, $r = 7$) et B ($\Omega = 0.4$; $\Gamma = 0.7$, $r = 10$) à un contraste silice effacée.

- **Rhéologie des gels chargés en nanoparticules de silice**

Nous avons observé que dans les diagrammes de phase des microémulsions connectées avec silice, la ligne de percolation se décale vers des fractions volumiques et des connectivités plus faibles. De plus, en présence de silice, la région biphasique se décale vers de plus basses connectivités et fractions volumiques. Ce décalage s'explique par la participation des nanoparticules de silice au réseau élastique en devenant des sites d'accueils pour le polymère téléchélique, augmentant le nombre de liens actifs par unité de volume.

Si la silice participe à la percolation, elle joue le rôle des nœuds (gouttelettes). Nous nous sommes posés la question de savoir avec quelle efficacité les nanoparticules de silice remplacent les gouttelettes. Nous avons donc converti le décalage $\Delta\Phi$ de la percolation en présence de silice en un nombre de gouttelettes, pour le comparer en un nombre de nanoparticules de silice ($N_{Si} = 1.56 \cdot 10^{16}$ billes/cm³). Nous pouvons voir à partir du tableau 6.2 que l'efficacité μ de la silice est plus grande d'un facteur quatre dans le cas des petites micelles.

	Nombre de gouttelettes en moins en présence de silice à la percolation	$\Delta\Phi$	μ
Micelles gonflées (système A)	$2.65 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$	0.003	1.7
Gouttelettes de microémulsion (système B)	$0.60 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$	0.025	0.4

Tableau 6.2 : Nombre de sites supplémentaires occupés par la silice à la percolation pour les deux microémulsions.

Le saut de percolation provoqué par l'ajout de nanoparticules est très facilement repérable en mesurant le facteur de renforcement du composite en fonction du nombre de liens ou de nœuds, atteignant de hautes valeurs à la percolation de la matrice. Pour des connectivités et des fractions volumiques élevées, le facteur de renforcement atteint un régime stationnaire, proche de deux. Dans la figure 6.4, nous avons reporté le facteur de renforcement en fonction de la quantité de silice pour les systèmes A, B et C. Le facteur de renforcement est supérieur lorsque la matrice est composée par des micelles de plus petite taille.

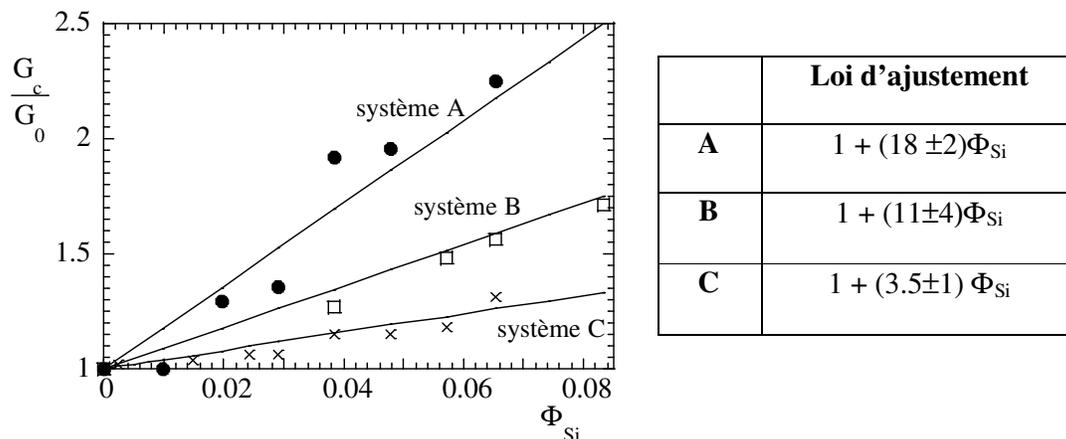


Figure 6.4 : Facteur de renforcement pour les systèmes A (micelles gonflées $r = 10$, $\Phi_m = 0.04$), B (grosses gouttelettes $r = 15$, $\Phi_m = 0.2$) et C (copolymère 35k dans l'eau, $\Phi_p = 0.03$). En trait plein la loi d'ajustement indiquée dans le tableau de droite pour chaque système.

Les réseaux transitoires que nous avons étudiés dans cette thèse ont tous un comportement maxwellien, ce qui peut être vérifié en mesurant le module de perte et de stockage $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. Si l'on ajoute de la silice, un second mode apparaît aux temps courts, ajustable par un double mode de Maxwell à quatre paramètres (G_1 , G_2 , τ_1 et τ_2). L'amplitude du second mode porté par G_2 augmente avec la quantité de nanoparticules mais aussi avec la connectivité du réseau.

Dans la figure 6.5, le second mode, normalisé par le module de la matrice, est tracé pour chaque système en fonction de la fraction volumique en silice. Nous voyons qu'il augmente linéairement avec la quantité de silice et dépend aussi de la connectivité du système (cf. chapitre 4.2.6). Les coefficients des droites ajustant les rapports G_2/G_1 sont du même ordre de grandeur (système A : 0.5, système B : 1.7, système C : 0.75). On peut écrire que $G_2/G_1 = a\Phi_{Si}$. Enfin G_2/G_1 dépend de la connectivité r du réseau. Nous avons vu que dans le cas des microémulsions (système B), G_2 dépend linéairement de la quantité de copolymère. En conclusion, l'origine du second mode est due aux interactions entre les nanoparticules de silice et le copolymère. Son amplitude dépend de la connectivité du réseau et de la fraction volumique en silice.

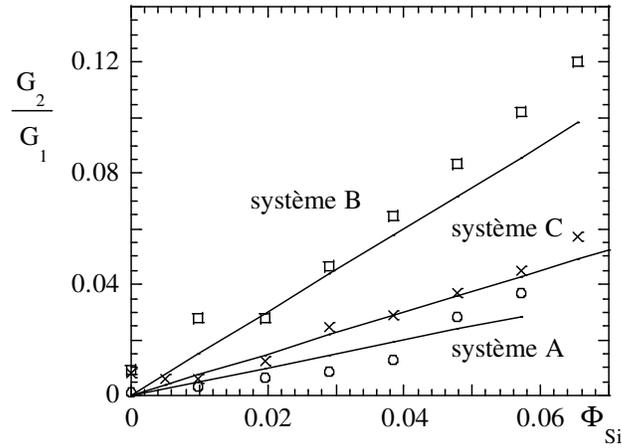


Figure 6.5 : Second mode de Maxwell G_2 normalisé par le module de la matrice en fonction de la quantité de silice pour les systèmes A (micelles gonflées $r=7$, $\Phi_m = 0.04$), B (grosses gouttelettes $r = 15$, $\Phi_m = 0.2$) et C (copolymère 35k dans l'eau, $\Phi_p = 0.03$).

A fraction volumique fixée (ici à 0.0654) en nanoparticules, nous avons vu que le facteur de renforcement des microémulsions connectées atteint des valeurs élevées lorsque l'on s'approche du seuil de percolation de la matrice. Pour des hautes fractions volumiques et connectivités, il tend à une valeur finie, supérieure aux prédictions de Smallwood/Einstein dans le cas des élastomères chargés. Pour les copolymères 35k, le facteur de renforcement est du même ordre de grandeur que la loi de Smallwood voir de l'augmentation de viscosité de la suspension colloïdale.

	Expérimental	Smallwood /Einstein	Silice pure
système A	1.8	1.2	1.3
système B	2.0	1.2	1.3
système C	1.3	1.2	1.3

Tableau 6.3 : Facteur de renforcement G/G_0 à $\Phi_{Si} = 0.0654$ pour les trois systèmes A (micelles gonflées $r = 7$, $\Phi_m = 0.04$), B (grosses gouttelettes $r = 15$, $\Phi_m = 0.2$) et C (copolymère 35k dans l'eau, $\Phi_p = 0.03$). Comparaison avec la loi de Smallwood-Einstein et la viscosité de la silice pure.

Par contre, l'ajout de silice augmente le temps de relaxation du copolymère 35k. Ce qui influence la viscosité du gel qui est largement au dessus des prévisions obtenues à partir de l'équation d'Einstein applicable dans le cas des suspensions colloïdales diluées.

Dans le tableau 6.4 sont représentés le temps de relaxation et la viscosité en fonction de Φ_{Si} . A cause du temps de relaxation qui diminue lorsque Φ_{Si} augmente dans le cas des microémulsions, la viscosité croît plus faiblement. Dans le cas du système C, le temps de relaxation au contraire croît lorsque la quantité de silice augmente (d'un facteur 2.5 à 6,54% de silice).

	Evolution du temps de relaxation	Evolution de la viscosité
système A	$1-3\Phi_{Si}$	$1 + 15 \Phi_{Si}$
système B	$1-2\Phi_{Si}$	$1 + 10 \Phi_{Si}$
système C	$1+ \Phi_{Si}$	$1+ 20 \Phi_{Si}$

Tableau 6.4 : Evolution du temps de relaxation et de la viscosité en fonction de la quantité de silice pour les trois systèmes.

Que ce soit à partir de la viscosité ou du module élastique, le facteur de renforcement que nous obtenons dans chaque système ne peut s'expliquer à partir des prédictions d'Einstein (visqueux) ou de Smallwood (élastique).

L'amélioration des propriétés rhéologiques des microémulsions chargées est due à une adsorption de micelles sur la surface de la silice mesurée par diffusion de neutrons. Cette adsorption de micelles permet d'augmenter le nombre de liens actifs par unité de volume (cf. figure 6.6).

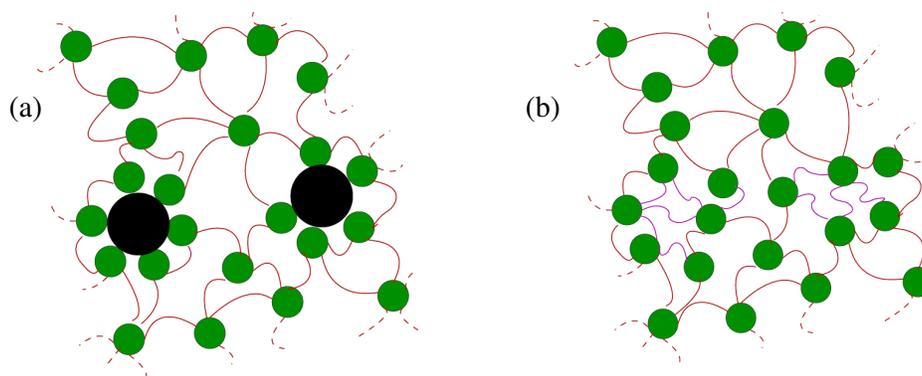


Figure 6.6 : (a) Schéma représentant un gel de microémulsion chargé par des nanoparticules de silice. L'adsorption de micelles à la surface de la silice augmente la quantité de liens actifs dans le volume (b).

- **Conclusion générale**

Dans cette thèse nous avons étudié des gels viscoélastiques chargés par des nanoparticules de silice. Trois différentes matrices ont été choisies, deux microémulsions connectées et un gel de copolymère. Le diagramme de phase des microémulsions présente un grand domaine monophasique. Par diffusion de rayonnements, nous avons vu que l'avantage des microémulsions est de pouvoir contrôler la taille de la gouttelette à partir de ses paramètres physico-chimique. Nous avons choisi deux tailles de gouttelettes différentes dans le diagramme, correspondant au système A et B (rayon de 30 et de 100 Å) dont les propriétés sont décrites dans les chapitres 3 et 4 de cette thèse. Dans ces systèmes, il a été montré que la présence de silice augmente le nombre de liens actifs par unité de volume. Tout d'abord au niveau de la percolation, en fixant le nombre de nœuds par unité de volume (les gouttelettes), la transition liquide-gel est atteinte pour un nombre de liens moins important (le copolymère téléchélique). En fixant le nombre de liens, nous retrouvons une propriété identique : la fraction volumique nécessaire pour que le système percole est plus faible en présence de nanoparticules de silice. Nous avons également vu que les propriétés rhéologiques du gel dépendent de la quantité de nanoparticules. Le facteur de renforcement correspondant au module de la matrice divisé par le module du <<composite>> est supérieur aux prévisions de Einstein-Smallwood et à la viscosité de la silice pure. En étudiant la structure par variation de contraste des microémulsions chargées en silice, nous avons observé une adsorption de tensioactifs sur la surface des nanoparticules qui est à l'origine de l'augmentation du nombre de liens actifs, les nanoparticules de silice jouant le rôle de liens actifs. La variation de la taille de la gouttelette induit un facteur de renforcement moins important pour les gouttelettes de 100 Å que de 30 Å, la participation de la silice est également plus faible au niveau de la percolation des grosses gouttelettes connectées. Enfin, nous avons mis en évidence pour ces réseaux chargés de l'apparition d'un second mode à basses fréquences. En variant la quantité de silice et de polymère, nous avons vu que l'amplitude de ce second mode dépend directement des interactions silice-polymère. Dans le chapitre 5, nous avons étudié un gel de copolymère sans tensioactifs. En le chargeant avec des nanoparticules, on a mesuré un facteur de renforcement G/G_0 mais plus faible que celui obtenu dans le cas des microémulsions, comparable à la silice pure et aux prévisions d'Einstein-Smallwood. Contrairement aux microémulsions, l'intensité diffusée par ces gels ne présente pas de second pic distinguable, la nature du renforcement serait purement hydrodynamique.

Ce sujet ouvre de nombreuses pistes dans l'inclusion de nanoparticules dans les hydrogels. Une première approche serait de modifier la charge, en choisissant du latex ou des nanotubes de carbone par exemple possédant une surface hydrophobe et des géométries spécifiques. Une étude plus approfondie en modifiant la longueur de l'extrémité hydrophobe du sticker C₁₈ et de la chaîne hydrophile permettrait également de mieux comprendre les interactions charge-polymère. De plus, une dualité forte existe dans les matrices élastiques chargés entre le renforcement dû aux charges dispersées et aux agrégats volumiques. Dans nos systèmes, il est possible de différencier ces deux types de renforcement à partir d'un contrôle du pH pour favoriser la création d'agrégats de nanoparticules de silice. Enfin, l'ajout de nanoparticules permettrait de modifier l'apparition de fractures se propageant dans les microémulsions connectées lorsqu'elles sont fortement sollicitées.

Annexes

Annexe 1 : Listes des composés chimiques utilisés

Les gouttelettes de microémulsion

produit	formule semi développée	masse molaire (g.mol ⁻¹)	densité volumique (g.cm ⁻³)
eau	H ₂ O	18	1.00
triton X-100	[H ₃ C-(C-(CH ₃) ₂ -CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -Ph)-(O-CH ₂ CH ₂) _{9,5} -OH	339.5	1.07
Octanol	[CH ₃ -(CH ₂) ₇]-OH	142	0.83
Décane	[CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃]	130	0.73

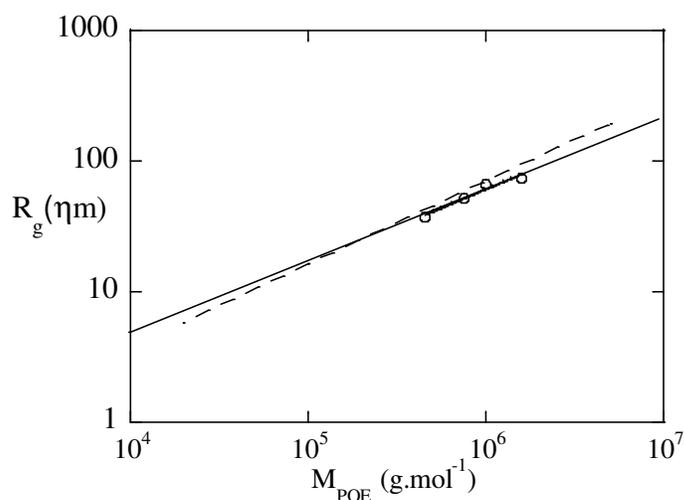
Le copolymère téléchélique

produit	formule semi développée	masse molaire (g.mol ⁻¹)	densité volumique (g.cm ⁻³)
polyoxyéthylène bi-fonctionnalisés 10k	[CH ₃ -(CH ₂) ₁₇]-NH-CO-(O-CH ₂ CH ₂) ₂₁₇ - CO-NH-[-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃]	10592	1.0
polyoxyéthylène bi-fonctionnalisés 35k	[CH ₃ -(CH ₂) ₁₇]-CO-(O-CH ₂ CH ₂) ₇₉₅ -CO-[- (CH ₂) ₁₇ -CH ₃]	35491	1.0

Annexe 2 : Rayon de giration du copolymère téléchélique

Calcul du rayon de giration du copolymère 10k

A partir de mesures en diffusion de lumière, Serero et *al.* ont déterminé le rayon de giration R_g d'un copolymère téléchélique en fonction de sa masse molaire. La loi ajustant les points expérimentaux, $R_g = 0.1194 N^{0.6355}$ est en accord avec les prévisions de Cabane et *al.* [1] : $R_g = 0.022357 M^{0.5724}$.



Rayon de giration (ηm) du polyoxyéthylène, (o) : mesure de R_g en diffusion de la lumière, en trait plein la loi d'ajustement et en pointillées la loi de Cabane [1].

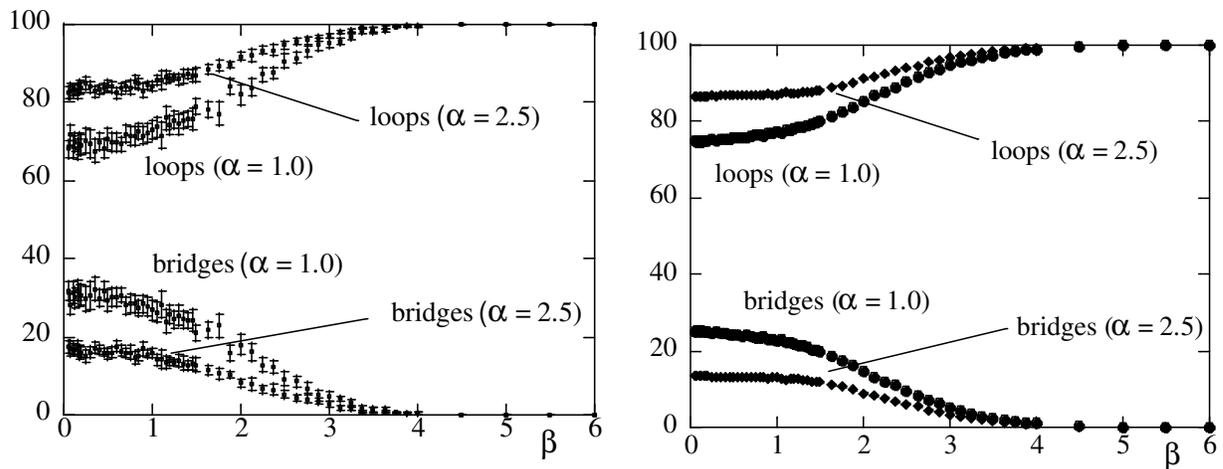
Les deux lois sont proches. En appliquant la formule de Cabane et *al.* nous obtenons $R_g(10k) = 37 \text{ \AA}$ et $R_g(35k) = 83 \text{ \AA}$. A partir de la loi d'ajustement des expériences de Serero et *al.* on trouve $R_g(10k) = 43 \text{ \AA}$ et $R_g(35k) = 89 \text{ \AA}$.

[1] B. Cabane et R. Duplessix, *Journal de Physique* **43**, 1529 (1982)

Annexe 3 : Simulations Monte Carlo

Dans notre étude, nous avons analysé les propriétés de gouttelettes de microémulsion disposant de deux tailles différentes (30 et 100 Å). Dans une microémulsion connectée, deux configurations sont accessibles pour le copolymère : soit en pontant deux gouttelettes (ponts) soit une seule (nœud). Afin de comprendre comment ces deux configurations évoluent en fonction de la taille de polymère et de la distance entre micelles, Vincent Testard *et al.* [1,2] ont mené des expériences en Simulation de Monte Carlo Inverse.

Dans les deux graphiques ci-dessous sont représentés la quantité en pourcentage de ponts et de boucles en variant deux paramètres : $\alpha = R/R_g$, et $\beta = d/R_g$ avec R le rayon de la micelle, d la distance entre micelles et R_g le rayon de giration du polymère.



Résultats provenant de simulations Monte Carlo sur la quantité de boucles et de ponts (%) pour deux tailles de gouttelettes ($\alpha = 1$ et 2.5) en fonction du rapport $\beta = d/R_g$. (a) Cas chaînes idéales ($N = 200$), (b) chaînes auto-évitantés ($N = 100$).

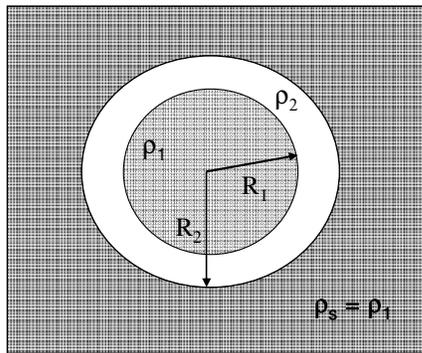
- [1] N. Puech, S. Mora, V. Testard, G. Porte, C. Ligoure, I. Grillo, T. Phou et J. Oberdisse, *European Physical Journal E* **26**, 13 (2008).
[2] V. Testard, J. Oberdisse et C. Ligoure, *Macromolecules* **41**, 7219 (2008).

Annexe 4 : Modèle cœur-couronne

Soit $I(q) = N/V |A(q)|^2$, l'intensité diffusée par un ensemble de N objets indépendants par unité de volume V .

Pour un ensemble de sphères de rayon R , il vient $I(q) = N/V \left| \int_0^R 4\pi r^2 \Delta\rho(r) e^{iqr} dr \right|^2$.

On considère que la silice est recouverte d'une couche de tensioactifs (triton X-100 et octanol). Si l'on efface par variation de contraste le signal de la silice, seule l'intensité diffusée par la couronne de tensioactifs est visible.



Silice recouverte d'une couche de surfactants. Soit R_1 le rayon de la silice (cœur), R_2 le rayon de la silice plus la couche de tensioactifs (couronne).

Nous appelons $I_{CS}(q)$ l'intensité diffusée par l'objet cœur couronne, R_1 le rayon de la silice, R_2 le rayon de la silice plus la couche de tensioactifs, ρ_1 la densité de longueur de diffusion de la silice, ρ_2 la densité de longueur de diffusion du solvant.

L'intensité diffusée $I(q)$ d'un échantillon de microémulsion préparé dans des conditions silice effacée ($\rho_s = \rho_1$) est égale à la somme de deux contributions : $I_m(q)$ correspond aux gouttelettes de microémulsions non adsorbées et $I_{CS}(q)$ est l'intensité diffusée par le cœur-couronne. Avec α la quantité de tensioactifs adsorbés, nous obtenons (en négligeant le terme croisé) :

$$I(q) \approx \alpha I_{CS}(q) + (1 - \alpha) I_m(q)$$

En considérant un volume de tensioactif V_{ad} , et pour une sphère de rayon R dans un contraste silice effacée, $I_{CS}(q)$ s'écrit :

$$I_{CS}(q) = (N/V)_{Si} \Delta\rho^2 V_{ad}^2 \left[\frac{V_2}{V_{ad}} F(q, R_2) - \frac{V_1}{V_{ad}} F(q, R_1) \right]^2$$

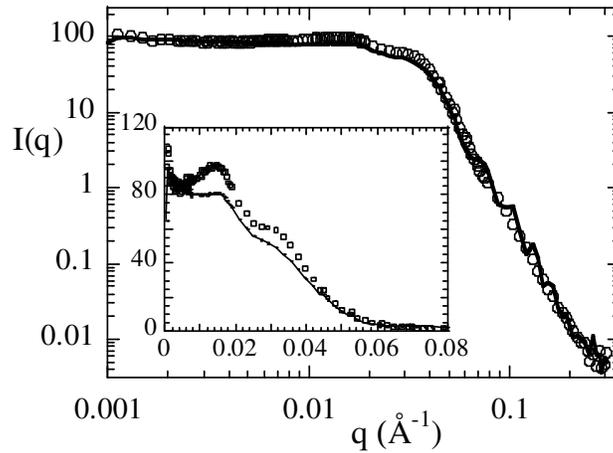
Avec $(N/V)_{Si}$ le nombre de nanoparticules de silice par unité de volume, $F(q, R)^2 = P(q, R)$ le facteur de forme d'une sphère de rayon R (cf. équation 2.23). Le volume adsorbé par les nanoparticules de silice V_{ad} peut être directement déterminé à partir de la quantité α adsorbée :

$$V_{ad} = \frac{\alpha \cdot \Phi_m}{\Phi_{Si}} V_{Si} = \frac{4\pi}{3} [(R_1 + e)^3 - R_1^3]$$

Avec Φ_{Si} la fraction volumique en nanoparticules de silice, Φ_m la fraction volumique en microémulsion, $e = R_2 - R_1$ l'épaisseur de la couche de tensioactifs adsorbée. Les nanoparticules de silice sont chargées, il faut donc aussi considérer le facteur de structure $S(q)_{Si}$ de la silice. Nous obtenons finalement :

$$I(q) = \alpha(N/V)_{Si} \Delta\rho^2 V_{ad}^2 \left[\frac{V_2}{V_{ad}} F(q, R_2) - \frac{V_1}{V_{ad}} F(q, R_1) \right]^2 S(q)_{Si} + (1 - \alpha) I_m(q)$$

Dans la figure suivante, nous comparons l'intensité diffusée mesurée expérimentalement au modèle cœur-couronne pour $\alpha = 0.3$.

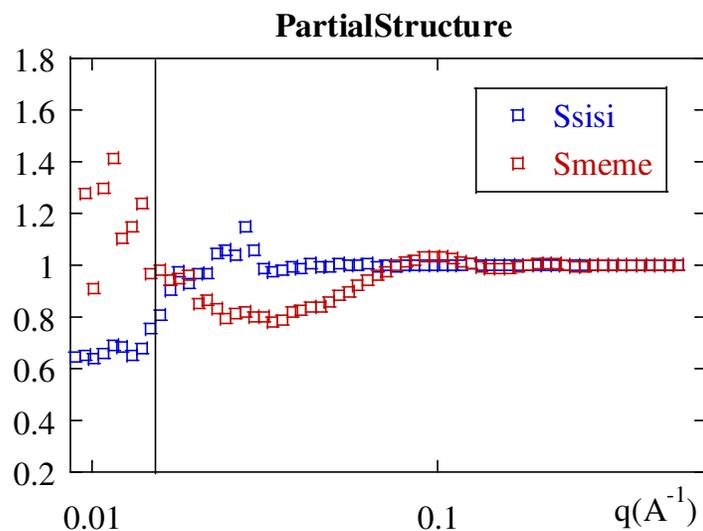


Intensité diffusée par une microémulsion non connectée et chargée en nanoparticules de silice (o) points expérimentaux, en trait plein l'ajustement par le modèle cœur-couronne (microémulsion $\Omega = 0.3$; $\Gamma = 0.55$, $\Phi_m = 0.15$, $\Phi_{Si} = 0.06$).

Annexe 5 : Facteur de structure des micelles avec silice par simulation de Monte Carlo

Lorsque l'on ajoute des nanoparticules de silice dans une microémulsion, si on les efface par variation de contraste, les courbes de diffusions de neutrons aux petits angles montrent un second pic situé au même vecteur d'onde que les nanoparticules (cf. paragraphes 3.3.8, 4.3.2). Les micelles ne peuvent interpénétrer les nanoparticules provoquant des interactions de type volume exclu. La présence de ces trous de corrélations dans la distribution spatiale des micelles est une des hypothèses sur l'apparition d'un second pic dans le facteur de structure des micelles mesuré en diffusion de neutrons.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons procédé par simulation de Monte Carlo en calculant le facteur de structure des gouttelettes de microémulsion (S_{meme}) et le facteur de structure des nanoparticules de silice (S_{sisi}). Le nombre et la taille des objets est identique aux données expérimentales ($R=30\text{\AA}$, $\Phi_m=0.04$). Dans la figure ci-dessous, nous pouvons voir qu'à la position du pic de structure des nanoparticules, il n'apparaît pas de pic dans le cas des gouttelettes de microémulsion. La présence de trous de corrélation dans la fonction de distribution des micelles n'est pas un argument suffisant pour prédire l'apparition d'un second pic.



Facteur de structure des gouttelettes de microémulsion (S_{meme}) et des nanoparticules de silice (S_{sisi}) calculés par simulation de Monte Carlo. Pour les vecteurs d'ondes à gauche du trait plein la simulation n'est plus valable.

La réorganisation de la structure des micelles doit être plus importante que l'exclusion simple des positions.

Nous avons étudié les propriétés structurales et rhéologiques de gels viscoélastiques de réseaux transitoires connectés et chargés par des nanoparticules de silice. Trois matrices viscoélastiques ont été préparées : deux microémulsions connectées possédant des gouttelettes de taille différente (30 et 100 Å) et un gel aqueux de copolymère tribloc. Les deux techniques de caractérisation employées sont la rhéologie et la diffusion de neutrons aux petits angles, ce qui nous a permis de relier les propriétés rhéologiques à la structure de ces réseaux chargés. Le facteur de renforcement rhéologique de ces gels est supérieur aux prévisions de Smallwood et d'Einstein appliquées respectivement aux élastomères et aux solutions colloïdales diluées. D'autre part, l'investigation de la structure menée par diffusion de neutrons aux petits angles montre des particules de silice bien dispersées dans la matrice. Une couche de tensioactifs est absorbée sur la surface de la silice dans le cas des microémulsions. Ce mécanisme mène à une augmentation du nombre de liens actifs par unité de volume en présence de nanoparticules. Macroscopiquement, cette augmentation permet d'expliquer le décalage du seuil de percolation.

Mots clés : reseaux transitoires, copolymère téléchélique, microémulsion, micelles, gels viscoélastiques, diffusion de neutrons aux petits angles, rhéologie, renforcement mécanique.

Structural and rheological properties of viscoelastic fluids - transient networks filled with silica nanoparticles - have been studied. Three different viscoelastic matrices have been prepared: two connected and filled microemulsion networks with different droplet sizes (30 and 100 Å) and an aqueous telechelic tribloc copolymer gel. The two characterisation techniques, rheology and small angles neutron scattering allow us to link the rheological properties to the structure of this filled matrix. The rheological reinforcement factor of the gel is greater than the theoretical predictions by Smallwood and Einstein, which apply to elastomers and dilute colloidal solutions. The structure measured by small angles neutron scattering proves that silica nanoparticles are well dispersed in the viscoelastic medium. A surfactant layer appears to be absorbed on the hydrophilic surface in the microemulsion case. This phenomenon leads to an increase of the number of active links per unit volume upon addition of silica nanoparticles. Macroscopically, this increase allows us to understand the shift of the percolation thresholds.

Keywords : transient networks, telechelic copolymer, microemulsion, micellar solutions, viscoelastic gels, neutron scattering, rheology, mechanical reinforcement.