

# Elasticité Basse Fréquence de Polymères Fondus au Voisinage de la Transition Vitreuse

O. POZO<sup>a</sup>, D. COLLIN<sup>a</sup>, H. FINKELMANN<sup>b</sup>, D. ROGEZ<sup>a</sup>, P. MARTINOTY<sup>a</sup>

a. Institut Charles Sadron, UPR 22 CNRS, 23 rue du Loess BP 84047, 67034 STRASBOURG Cedex France

b. Institut für Makromolekulare Chemie, Stefan-Meier-Str. 31, 79104 FREIBURG Germany

## Résumé :

*Nous montrons que des polymères fondus de type classique ou cristal liquide présentent, lorsque la transition vitreuse est approchée en abaissant la température, une réponse de type gel sur une échelle macroscopique (quelques dizaines de microns), au lieu de la réponse d'écoulement classique. Ce résultat surprenant, observé pour des conditions de non-glissement et pour de faibles déformations imposées, peut être expliqué par un mécanisme de percolation d'agrégats pré-vitreux, similaires à ceux observés par Fischer et al. par diffusion de lumière. La présence de ces agrégats est confirmée par des mesures en fonction de la contrainte dans le domaine de la réponse non linéaire de l'échantillon (effet Payne) et par des mesures effectuées sur un polymère classique chargé par des particules solides, qui miment les amas pré-vitreux.*

## Abstract:

*We show that polymer melts, either they are conventional or liquid crystalline, exhibit a gel-type response when the glass transition is approached from above on a macroscopic length-scale (a few tens of micron), instead of the conventional flow response. This unexpected result, observed for non-sliding conditions and very weak imposed shear strains, can be explained by a percolation-type mechanism of pre-glassy elastic clusters, which resemble those observed by the Fischer's group by light scattering. Further evidence for the existence of these clusters is provided by the non linear response of the sample as a function of the strain amplitude which can be explained by the Payne effect, and by measurements on a conventional polymer melt filled with solid particles, showing that the pre-glassy clusters can be mimicked by the solid particles.*

**Mots clefs :** polymères fondus, rhéologie, transition vitreuse, hétérogénéités dynamiques

## 1 Introduction et motivations

De nombreux liquides, qu'ils soient constitués de petites molécules ou de chaînes polymères, ne cristallisent pas lorsqu'ils sont refroidis, mais deviennent des verres lorsque leur température de transition vitreuse  $T_G$  est atteinte. Comprendre la transition vitreuse est d'un intérêt primordial pour plusieurs domaines de la physique, allant de la matière molle aux sciences des matériaux et à la biophysique. Toutefois, malgré un demi siècle de recherche intense, la transition vitreuse reste mystérieuse et demeure l'une des grandes énigmes de la physique actuelle [1].

Au cours de ces dernières années, il est apparu que la formation d'un verre fait appel à des effets coopératifs, s'étendant au-delà de l'échelle moléculaire, qui donnent naissance à des hétérogénéités spatiales [2]. C'est ainsi que des hétérogénéités ont été observées sur des polymères fondus et sur des liquides de bas poids moléculaire formant des verres, dans les expériences de diffusion de lumière du groupe de Fischer [3]. Le résultat marquant de ces études est la mise en évidence de fluctuations de densité à longue distance, qui présentent des longueurs de corrélation allant jusqu'à 2000 Å et des temps de corrélation pouvant être  $10^7$  fois plus longs que le temps de relaxation  $\alpha$ . Ces fluctuations de densité à longue distance, qui, au voisinage de  $T_G$  ne relaxent pas sur l'échelle de temps de l'expérience, rendent le système apparemment non ergodique. Ces dernières années, nous avons mis en évidence sur un certain nombre de polymères fondus, de type classique (polystyrène atactique, polyacrylate) ou cristal liquide, un phénomène inattendu montrant que le comportement d'écoulement observé à haute température est remplacé par un comportement élastique basse

fréquence de type gel, lorsque la température diminue et se rapproche de la température de transition vitreuse [4,5]. Ce changement de comportement, d'un liquide à un gel, est observé pour des épaisseurs d'échantillon suffisamment petites (quelques dizaines de microns), mais néanmoins macroscopiques. Ce changement n'est prévu par aucune théorie, et pour l'expliquer nous avons proposé l'existence d'amas dynamiques qui seraient les précurseurs de l'état vitreux. Ces amas seraient dus à des fluctuations de densité à longue distance, qui seraient gelées aux fréquences de mesure en raison de leurs temps de relaxation extrêmement longs. Ils seraient les équivalents des « amas de Fischer » observés par diffusion de lumière et mentionnés plus haut. Lorsque la température diminue, le nombre et la taille de ces amas augmentent de sorte qu'ils peuvent « percoler » dans la cellule de mesure, donnant ainsi naissance à une réponse élastique basse fréquence ( $G' \sim \text{constante}$ ,  $G'' \sim 0$ ), qui s'ajoute à la réponse d'écoulement du polymère ( $G' \sim f^2$ ,  $G'' \sim f$ ). Les très faibles déformations appliquées, et de fortes interactions entre l'échantillon et le substrat (pour éviter tout glissement des amas sur celui-ci) sont les conditions requises pour observer la réponse élastique.

Le but du présent travail est d'apporter de nouvelles preuves de l'existence de ces amas pré-vitreux. Pour cela nous avons étudié deux polymères cristaux liquides à chaînes latérales qui ne diffèrent que par leurs mésogènes. Les expériences ont été effectuées dans le régime de réponse linéaire en fonction de la température, de la pression appliquée sur l'échantillon lorsque l'on remplit la cellule, de la température à laquelle on remplit la cellule, de la méthode utilisée pour remplir la cellule et de l'évolution de la réponse de l'échantillon en fonction du temps. Nous avons également étendu ce travail suivant deux directions nouvelles :

- dans le régime de réponse linéaire, en étudiant la réponse mécanique d'un polymère fondu chargé par des particules solides pour déterminer si ces particules jouent le rôle des amas élastiques pré-vitreux.
- dans le régime de réponse non linéaire, en étudiant l'effet sur la réponse mécanique de la contrainte appliquée à l'échantillon, l'objectif étant de déterminer si le comportement observé présente des similitudes avec l'effet Payne relatif à la rupture d'un réseau de particules.

## 2 Matériaux et Méthode

### 2.1 Matériaux

Les polymères que nous avons étudiés sont deux polymères polyacrylates substitués l'un par des groupes méthoxy-phénylebenzoates et l'autre par des groupes cyanobiphényles (voir Fig. 1). Le premier composé appelé par la suite PAOCH<sub>3</sub> a été synthétisé à l'Institut de Chimie Macromoléculaire de Freiburg. Son poids moléculaire est de 24000 g/mol, et son indice de polydispersité de 1.7. Il présente une phase nématique ( $T_{NI} \sim 116^\circ\text{C}$ ), une phase smectique A ( $T_{N-SmA} \sim 92^\circ\text{C}$ ) et un état vitreux ( $T_G \sim 22^\circ\text{C}$ ). Le second composé appelé LCP105 provient de chez Merck. Son poids moléculaire est de 11680 g/mol, et son indice de polydispersité de 1.8. Il présente une phase nématique ( $T_{NI} \sim 120^\circ\text{C}$ ) et un état vitreux ( $T_G \sim 38^\circ\text{C}$ ).

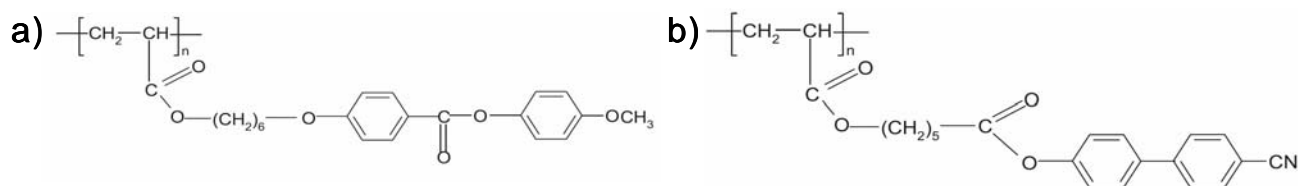


FIG.1- Structure chimique des échantillons étudiés, a) PAOCH<sub>3</sub>, b) LCP105

### 2.2 Technique expérimentale

Les mesures du module de cisaillement complexe ont été prises avec le rhéomètre piézoélectrique que nous avons développé ces dernières années et appliqué à l'étude des propriétés dynamiques de polymères [4,5], d'élastomères cristaux liquides [6,7], de gels magnétiques uniaxes [8] et de suspensions de particules magnétiques [9]. Ce dispositif est un rhéomètre plan-plan qui utilise des céramiques piézoélectriques vibrant en mode de cisaillement. La céramique d'émission impose une déformation  $\varepsilon$  à l'échantillon et la céramique de réception mesure la contrainte transmise  $\sigma$  sur l'autre face de l'échantillon. Le module de cisaillement complexe  $G$  de l'échantillon est donné par le rapport entre la contrainte et la déformation:

$$G = \sigma/\varepsilon \quad (1)$$

$G$  peut-être déterminé dans un large domaine de fréquence (de 0.2 Hz – 3kHz), et pour de très faibles déformations imposées (de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$ ). En pratique, l'échantillon est placé entre deux lames de silice collées, l'une à la céramique d'émission et l'autre à la céramique de réception.

Dans la présente étude, la déformation appliquée était de l'ordre de quelques  $10^{-5}$  (régime de réponse linéaire) à quelques  $10^{-3}$  (régime de réponse non linéaire), la température de la cellule était réglée à quelques  $10^2$  K près et le dispositif calibré avec des systèmes présentant des propriétés rhéologiques connues. Les lames de silice de la cellule ont été traitées par irradiation UV sous flux d'oxygène pour éviter le glissement de l'échantillon sur celles-ci. Deux méthodes de remplissage de la cellule ont été utilisées. Une méthode capillaire praticable uniquement à haute température lorsque la viscosité du composé est faible, et la méthode classique (appelée par la suite méthode de compression), qui consiste à placer l'échantillon entre les deux lames de la cellule et à les rapprocher.

### 3 Résultats et discussion

#### 3.1 Comportement du module de cisaillement $G$ observé en fonction de la température lorsque la cellule a été remplie à haute température avec la méthode de compression

Les mesures du module de cisaillement complexe, qui ont été effectuées sur le  $\text{PAOCH}_3$  après avoir rempli la cellule à haute température en rapprochant doucement les lames de la cellule, montrent que la réponse du composé est de type liquide ( $G' \sim f^2$ ,  $G'' \sim f$ ) à la température de remplissage et plus généralement aux températures élevées. Les expériences effectuées en diminuant la température et qui sont illustrées par la Fig. 2a, montrent qu'il existe une température  $T_0$  en dessous de laquelle la réponse en  $f^2$  de  $G'$  est remplacée spontanément par un plateau élastique ( $G' = \text{constant}$ ), dénoté  $G_{PL}$ . Le comportement de  $G''$  ne présente pas d'anomalie au voisinage de  $T_0$ , contrairement à celui de  $G'$ . Le composé se comporte par suite comme un gel, comme le montre l'encart de la Fig. 2a, avec une réponse élastique basse fréquence ( $G' = \text{constant}$ ) associée aux amas pré-vitreux, qui s'ajoute à la réponse d'écoulement du polymère fondu. Les expériences que nous avons effectuées en remplissant la cellule par capillarité à haute température conduisent au même type de comportement, ce qui indique que celui-ci n'est pas lié au mode de remplissage de la cellule. Ce comportement est similaire à ceux que nous avons déjà observés sur des fondus de polymère classique, comme le montre la Fig. 2b extraite de [4], ce qui suggère que le comportement de type gel pourrait être une caractéristique générale des polymères fondus présentant une transition vitreuse. D'autres expériences sur d'autres polymères sont toutefois nécessaires pour apporter une réponse définitive à cette question.

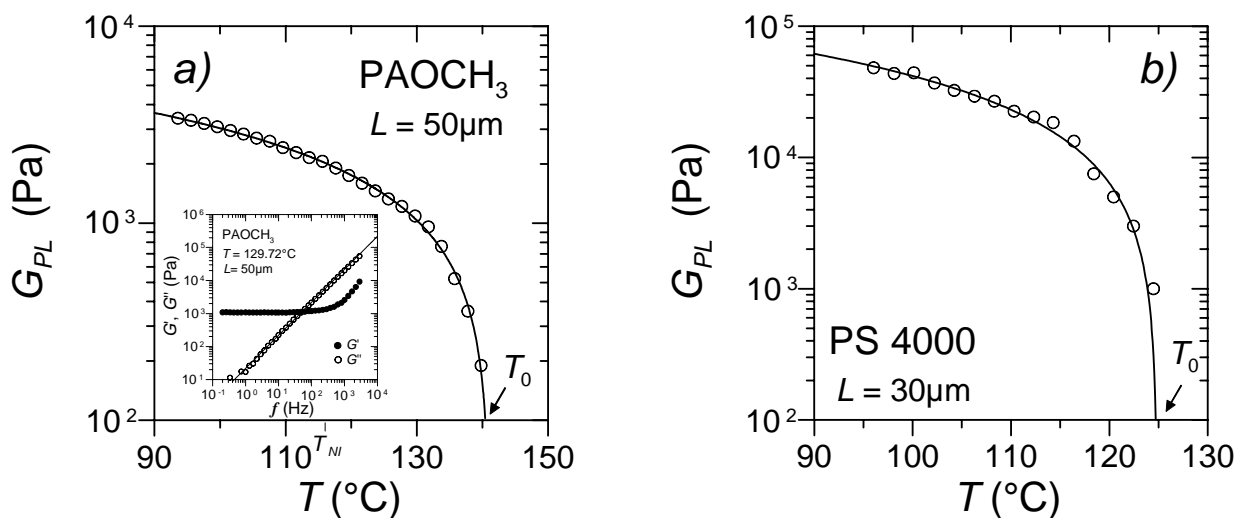


FIG.2- Variation du plateau élastique en fonction de la température, a)  $\text{PAOCH}_3$ , b) Polystyrène atactique. L'encart représente les variations de  $G'$  et de  $G''$  en fonction de la fréquence.

### 3.2 Comportement de $G$ observé lorsque la cellule a été remplie à basse température avec la méthode de compression

Par basse température, nous entendons une température inférieure à la température  $T_0$  pour laquelle les amas pré-vitreux percolent. Comme nous allons le voir maintenant, le remplissage de la cellule à une température inférieure à  $T_0$  donnent des résultats qui diffèrent de ceux observés après avoir rempli la cellule à une température supérieure à  $T_0$ . En réduisant doucement l'épaisseur de l'échantillon, on observe une augmentation progressive de la valeur du plateau élastique sans induire de variation sur  $G''$ , ce qui confirme que les comportements de  $G'$  et de  $G''$  n'ont pas la même origine. Ce renforcement du réseau sous l'action d'une compression de l'échantillon est illustré par la Fig. 3. Il peut être expliqué par une agrégation assistée par compression des amas élastiques pré-vitreux, qui augmente la rigidité du gel. Le nombre d'amas faisant le pont entre les deux lames de la cellule est par suite plus grand que celui associé à la percolation induite par la température. Leur distribution spatiale est aussi différente, le rapprochement des deux lames induisant un réarrangement des amas pré-vitreux. De fortes compressions de l'échantillon conduisent à une réponse anormale de celui-ci. Cette réponse est caractérisée non seulement par une réponse élastique de  $G'$  mais également par une réponse élastique basse fréquence de  $G''$  ( $G'' = \text{constant}$ ), qui résulte d'un effet non linéaire associé à une nouvelle répartition des chaînes polymères. Ce comportement élastique anormal n'est pas la signature d'un solide présentant un nouveau type d'élasticité [10], mais il traduit simplement l'influence d'une compression trop forte sur l'échantillon. Il ne présente pas de variation marquée au cours du temps (sur une période de 3 mois pour le matériau considéré), et reste visible lorsque la température augmente pour disparaître progressivement à mesure que la température s'élève de plus en plus au-dessus de  $T_0$ , et redonner le comportement d'écoulement habituel.

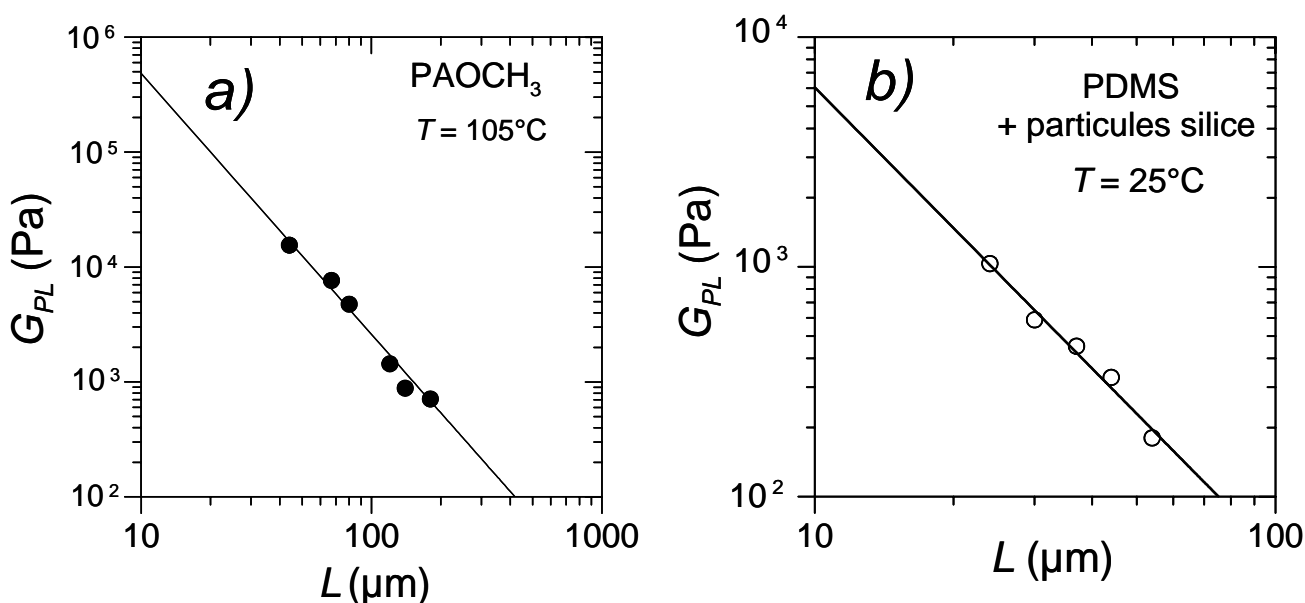


FIG. 3 -Renforcement du gel obtenu en réduisant progressivement l'épaisseur de l'échantillon ;  
a) PAOCH<sub>3</sub>, b) PDMS chargé par des particules de silice

### 3.3 Comportement de $G$ observé pour un fondu de polymère chargé par des particules de silice

Si l'hypothèse d'une agrégation assistée par compression des amas élastiques pré-vitreux permet d'expliquer les résultats obtenus en comprimant l'échantillon à une température donnée, il devrait être possible de reproduire la variation du plateau élastique en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (Fig. 3a) avec un polymère fondu chargé par des particules de silice et situé à une température très éloignée de  $T_G$ , les particules de silice jouant le rôle des amas élastiques pré-vitreux. La Fig. 3b, obtenue avec un polydiméthylsiloxane ( $M_w = 170\,250$  g/mol de chez Gelest) et des particules de silice (A 310 de chez Degussa-Huls) à la concentration de 6% en masse, montre que c'est effectivement le cas. On peut, en effet,

observer que le plateau élastique augmente lorsque l'on comprime l'échantillon en réduisant progressivement l'entrefer de la cellule, avec une loi de puissance dont l'exposant est  $\sim 2$  comme dans le cas de la Fig. 3a. Ce bon accord constitue un autre argument en faveur des amas pré-vitreux.

### 3.4 Influence de la contrainte appliquée sur la réponse mécanique d'un échantillon placé dans la cellule à basse température : Effet Payne

La figure 4 montre les variations de  $G'$  et de  $G''$  en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée à la fréquence de 0.5 Hz. La diminution de  $G'$  et l'accroissement simultané de  $G''$  sont réminiscent du comportement connu sous le nom d'effet Payne. Cet effet se réfère à l'influence de l'amplitude de la contrainte appliquée sur les propriétés dynamiques d'une matrice polymère chargée par des particules solides. En associant l'effet Payne à la rupture du réseau de charges, les expressions de  $G'$  et de  $G''$  sont données par [11]:

$$G'(\varepsilon) = G'_\infty + \frac{b}{1+u^2} \quad (2)$$

$$G''(\varepsilon) = G''_\infty + c(\varepsilon_c)^m b \frac{u}{1+u^2} \quad (3)$$

où  $b$ ,  $c$  et  $m$  sont des constantes.  $b$  est donné par  $b = G'_0 - G'_\infty$  où  $G'_0$  est la valeur de  $G'$  mesurée dans le régime de réponse linéaire, et  $G'_\infty$  la valeur de  $G'$  lorsque la contrainte  $\varepsilon$  tend vers l'infini.  $u$  est donné par  $u = (\varepsilon/\varepsilon_c)^m$  où  $\varepsilon_c$  est la valeur de  $\varepsilon$  lorsque  $u = 1$ . On peut observer que les données expérimentales sont bien représentées par les lignes en traits pleins, qui correspondent à un ajustement simultané des données avec les équations 2 et 3. Les paramètres résultants sont  $G''_\infty = 173$  Pa,  $G'_0 = 6295$  Pa,  $c = 40.7$ ,  $\varepsilon_c = 3.1 \times 10^{-3}$ ,  $m = 0.76$ . Dans cet ajustement, nous avons supposé que  $G''_\infty \sim 0$ , où  $G''_\infty$  représente la valeur de  $G''$  de l'échantillon non chargé (dans notre cas, lorsque les amas élastiques pré-vitreux glissent). Les mesures de  $G'$  effectuées dans ces conditions de glissement montrent que  $G'_\infty \sim 4 \times 10^{-2}$  Pa à la fréquence de 0.5 Hz, indiquant que l'approximation  $G'_\infty \sim \text{zéro}$  est correcte.

Le fait que la réponse non linéaire de l'échantillon puisse être interprétée par l'effet Payne constitue une preuve supplémentaire en faveur de l'existence d'amas élastiques pré-vitreux.

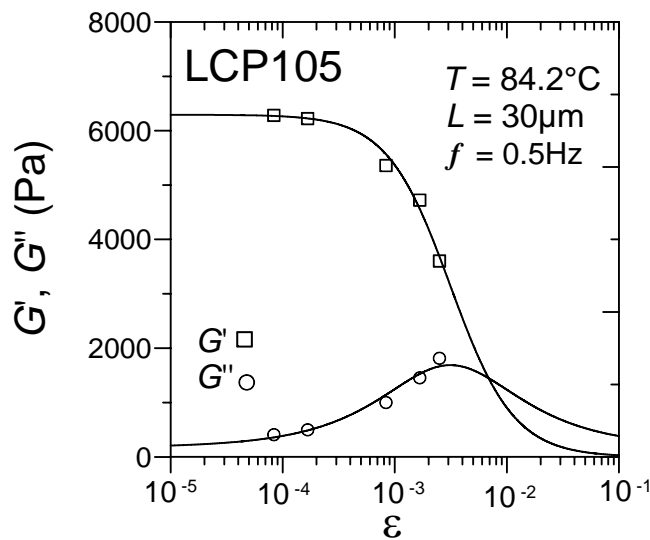


FIG. 4 Variations de  $G'$  et de  $G''$  en fonction de la déformation appliquée à l'échantillon

## 4 Conclusions

En conclusion, nous avons montré a) que le comportement du module de cisaillement complexe observé en fonction de la température lorsque la cellule a été remplie à haute température, peut-être expliqué par la présence d'amas élastique pré-vitreux qui percolent à une température  $T_0$ , b) que le renforcement du réseau élastique lorsque l'on comprime l'échantillon à une température inférieure à  $T_0$ , peut être expliqué par une agrégation assistée par compression des amas pré-vitreux, c) que cette agrégation assistée par compression peut être mimée par un polymère fondu (PDMS) chargé par des particules de silice, les particules de silice jouant le rôle des amas élastiques pré-vitreux, d) que la réponse non-linéaire de l'échantillon est similaire à celle prévue par l'effet Payne relatif à la rupture d'un réseau de charges. Toutes ces expériences semblent donc indiquer l'existence d'une percolation d'amas pré-vitreux, confirmant ainsi nos conclusions antérieures fondées sur la variation thermique du module de cisaillement, déterminée après avoir rempli la cellule à haute température par capillarité [4,5].

Nous concluons cet article en soulignant à nouveau que le comportement de gel observé sur des polymères fondus de type classique (polystyrène et polybutylacrylate) ou de type cristal liquide semble être un effet générique à la transition vitreuse. Cet effet devrait par suite être observé dans des liquides composés de petites molécules formant des verres. Récemment, la réponse mécanique de deux liquides formant des verres (glycérol et ortho-terphényle) a été étudiée par des expériences rhéologiques utilisant de très faibles déformations [12]. Les résultats obtenus montrent que les deux composés présentent une réponse complexe suggérant l'émergence graduelle d'un réseau élastique au-dessus de la transition vitreuse, qui a aussi été interprété en termes de fluctuations de densité gelées. Une autre expérience récente montrant des comportements simultanés de solide et de liquide a été effectuée sur du polypropylène glycol en étudiant la dynamique des ondes capillaires par spectroscopie de rayons X [13]. Comme cela a déjà été souligné dans les références [3] et [4], la présence des amas pré-vitreux invalide l'hypothèse communément admise de l'ergodicité au-dessus de la transition vitreuse, et a, par suite, un profond impact sur la compréhension de cette transition.

Nous remercions Madame Elke Stibal-Fischer pour la synthèse et la caractérisation du PAOCH<sub>3</sub>.

## References

- [1] Donth E., *The Glass Transition*, Springer-Verlag GmbH (2001).
- [2] Sillescu H., Heterogeneity at the glass transition: a review, *J. Non-Cryst. Solids*, 243, 81-108, 1999.
- [3] Fischer E.W., Light scattering and dielectric studies on glass forming liquids, *Physica A*, 201, 183-206, 1993.
- [4] D. Collin and P. Martinoty, Dynamic macroscopic heterogeneities in a flexible linear polymer melt *Physica A*, 320, 235-248, 2003.
- [5] D. Collin and P. Martinoty, Commentary on 'Solid-like rheological response of non-entangled polymers in the molten state', *Eur. Phys. J. E*, 19, 87-98, 2006.
- [6] D. Rogez, H. Brandt, H. Finkelmann, and P. Martinoty, Shear mechanical properties of main chain liquid crystalline elastomers, *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 735-745, 2006.
- [7] D. Rogez, G. Francius, H. Finkelmann, and P. Martinoty, Shear mechanical anisotropy of side chain liquid-crystal elastomers: Influence of sample preparation, *Eur. Phys. J. E.*, 20, 369-378, 2006.
- [8] D. Collin, G. Auernhammer, O. Gavot, P. Martinoty, and H. R. Brand, Frozen-in magnetic order in uniaxial magnetic gels: Preparation and physical properties, *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 737-741, 2003.
- [9] G.K. Auernhammer, D. Collin, and P. Martinoty, Viscoelasticity of suspensions of magnetic particles in a polymer: Effect of confinement and external field, *J. Chem. Phys.*, 124, 204907, 2006.
- [10] H. Mendil, P. Baroni, L. Noirez, and I. Grillo, The frozen state in the liquid phase of side-chain liquid crystal polymers, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 077801, 2006.
- [11] G. Kraus, *Journal of App. Polym. Science: App. Polym. Symp.*, Mechanical losses in carbon-black-filled rubbers, 39, 75-92, 1984.
- [12] R. Zondervan, T. Xia, H. Van der Meer, C. Storm, F. Kulzer, W. Van Saarloos, and M. Orrit, Soft glassy rheology of supercooled molecular liquids, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105, 4993-4998, 2008.
- [13] Y. Chushkin, C. Caronna, and A. Madsen, Low-frequency elastic behaviour of a supercooled liquid, *EPL*, 83, 36001, 2008.