

RAPPORT DE STAGE

D.E.A. SCIENCES

DES MATERIAUX

ET DES SURFACES

LYON 1

L'ELASTICITE DES GELS RIGIDES

MARQUES SERRA, Carlos

RESPONSABLE:

J.F. JOANNY



INTRODUCTION

Les quelques pages qui suivent sont le fruit d'un stage effectué en 85/86 dans le cadre du D.E.A de Sciences des Matériaux et des Surfaces, à la Faculté Claude Bernard.

C'est l'existence dans le Département de Physique des Matériaux d'une branche de recherche consacrée à l'étude des gels de silice qui a motivé ce travail.

L'équipe de J.Dumas et J.Seruggetti disposait déjà de résultats de mesures mécaniques de l'élasticité de tels gels, qui n'étaient pas interprétables à la lumière des théories existantes pour les gels caoutchoutiques; c.à.d, gels dont le réseau ne comporte de chaînes polymériques flexibles.

Nous avons donc tenté une nouvelle approche pour essayer d'expliquer quelques caractéristiques de cette élasticité des gels rigides, catégoriel à laquelle les gels de silice semblent appartenir.

Cette approche théorique sera l'objet du troisième chapitre où nous la comparerons aussi avec les résultats expérimentaux obtenus sur d'autres systèmes de gels rigides.

Le premier chapitre présente une synthèse des principales techniques d'étude des gels de silice, qui pour la plupart d'entre elles sont utilisées par l'équipe de J.Dumas et J.Seruggetti.

Le deuxième chapitre aborde les principaux problèmes et les résultats les plus importants des théories microscopiques qui décrivent l'élasticité des gels caoutchoutiques.

C'est grâce à la gentillesse des membres du Département de Physique des Matériaux où ce stage s'est déroulé que ce mémoire a pu être rédigé.

Sa rédaction en langue française doit beaucoup à la patience de ma femme, Cécile.

Son véritable soutien est l'enthousiasme avec lequel J.F. JOANNY fait de la physique... enthousiasme contagieux...

PAGE

INTRODUCTION	1
sommaire	3
CHAPITRE I : CARACTERISATION DES GELS DE SILICE	
introduction	5
fabrication des gels	7
Thermopométrie	9
microscopie électronique	16
mesures de module élastique	21
la perméation	24
diffusion quasi élastique de la lumière	28
commentaires	31
bibliographie I	33
CHAPITRE II : ELASTICITÉ CAOUTCHOUCIQUE	
introduction	35
élasticité d'une chaîne polymérique	38
élasticité d'un caoutchouc	43
élasticité d'un gel	49
conclusion	56
bibliographie II	57
CHAPITRE III : ELASTICITÉ DES GELS RIGIDES	
introduction	59
l'élasticité des éléments rigides	60
élasticité du réticulat	63
élasticité d'une barre rigide de forme quelconque	65
élasticité du réticulat: généralisation	68
l'élasticité de plaques planes	70
durcissement des gels	71
élasticité d'un réticulat mobile: origine entropique	72
le système réel	74
résumé des résultats	75
comparaison aux résultats expérimentaux	77
bibliographie III = APP.	83
CONCLUSION	85
APPENDICE A: CALCULS DE RÉSISTANCE DES MATERIAUX	87
APPENDICE B: ELASTICITÉ NON LINÉAIRE, MODÈLE DE DOI	93

INTRODUCTION

La possibilité de formation d'un état amorphe par le séchage de gels a stimulé plusieurs études relatives aux méthodes de préparation dites de sol-gel.

Industriellement l'intérêt porte sur les gels fermés à partir de composés organométalliques et plus particulièrement à partir des alcoxydes $[M(OR)_n]^*$ est justifié surtout par le fait que ces gels peuvent être utilisés comme des précurseurs des verres et des céramiques dans une méthode de préparation sol-gel.

Celle-ci présente quelques avantages importants par rapport aux méthodes conventionnelles de mélange de poudre [1, pag. 20] :

- une meilleure homogénéité du système
- une purification améliorée, dépendante de la pureté des précurseurs.
- des températures de travail nettement inférieures aux températures de travail habituelles. Dans certains cas un travail à une température proche de la température ambiante peut même être envisagé.

* M est un métal

R est un alkyl C_nH_{2n+1}

Une conséquence directe est la possibilité d'éviter toutes les contaminations et pollutions qui ont lieu lors de la fusion, et d'obtenir des matériaux à haut degré de pureté. De meilleures fibres de verres résistantes aux milieux alcalins, des préparations de couches minces en électronique et de membranes minérales peuvent être obtenus à l'aide de cette méthode.

Du point de vue théorique cette voie ouvre la porte à des états de la matière jusqu'ici inaccessibles par refroidissement ; par exemple à la formation de solides non cristallins en dehors du domaine de formation des verres normaux.

Les études sur les gels de silice s'inscrivent dans ce champ de recherches.

Elles se révèlent assez importantes car une connaissance profonde de l'étape gel est nécessaire à la maîtrise de la production des verres par la méthode sol-gel.

FABRICATION DES GELS

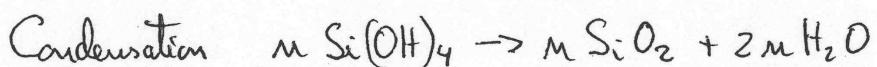
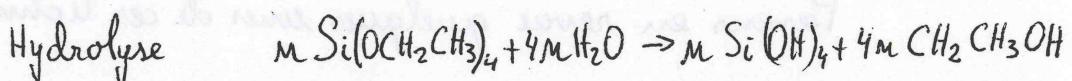
La fabrication d'un gel de silice se fait par polymérisation d'un alcoxyde. Prenons par exemple le tétraéthylorthosilicate : $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$ TEOS.

Au cours de cette polymérisation des structures primaires — dernières ou particules d'un degré de polymérisation plus grand — s'associent pour former un amas infini.

Plusieurs méthodes sont à l'heure actuelle utilisées [2, 3, 4].

Le TEOS, l'eau, l'éthanol et un catalyseur acide ou basique — HCl, NH₄OH — y sont normalement présents dans des rapports molaires tels que l'hydrolysatian complète du TEOS soit assurée.

Cette réaction peut être décrite de la façon suivante :



Plusieurs facteurs jouent un rôle important dans le type de gel obtenu [1, pag 40].

Les deux plus importants semblent être le rapport molaire eau/TEOS ($R_M = \text{nb moles d'eau/nb de moles de TEOS}$) et le pH du catalyseur.

Même si le rôle de ce dernier n'est pas expliqué, on peut formuler quelques remarques [3] :

- Dans un amas formé pendant la polymérisation l'acidité des groupes silanol augmente avec le nombre de liaisons Si-O-Si de l'amas.
Ainsi, en milieu basique la réaction de condensation des groupes très enchevêtrés va être favorisée : les grands amas mangent les petits.
- En milieu acide l'hydrolyse constitue la réaction prépondérante et c'est donc elle qui gouvernera la croissance.
Or l'hydrolyse est une attaque électrophile de l'oxygène de l'alkoxyde et n'est donc pas très sensible aux effets électroniques provoqués par le degré d'enchevêtrements mais plutôt sensible aux empêchements stériques. Ceci favorise l'attaque des extrémités de l'amas et la structure sera plus ouverte.

Dans ce qui suit nous serons concernés surtout par les gels préparés en milieu acide, par le mélange simultané de divers constituants [2].

Ces gels sont préparés à température ambiante ou proche de la température ambiante, suivant les techniques d'observation et de mesure utilisées.

Pensons en revue quelquesunes de ces techniques.

THERMOPOROMETRIE

La thermoporométrie permet de mesurer la distribution en taille des trous dans un milieu poreux et aussi d'estimer si la forme des pores est plutôt cylindrique ou sphérique [5, pag 1].

Son principe repose sur le fait bien connu que la température de solidification d'un milieu finement divisé est différente de celle d'un milieu continu, car les contributions énergétiques en surface deviennent alors très importantes.

Expérimentalement le remplissage d'un milieu poreux avec un liquide entraîne l'abaissement de sa température de solidification.

Ceci, bien sûr, à condition que la porosité oblige le liquide à se présenter sous forme de gouttes de petites dimensions.

Theoriquement il suffit de relever l'écart de température entre le point de solidification T , du milieu finement divisé et le point normal T_0 au rayon des pores [5, pag 4].

Pour ce faire il faut écrire l'équilibre des potentiels chimiques des trois phases et des trois interphases au point triple.

Ces potentiels sont reliés aux autres grandeurs thermodynamiques par les relations de Gibbs Duhem.

En outre l'équation de Laplace permet de relier les grandeurs thermodynamiques interfaciales - différence de pression, tension - au rayon de courbure des interphases.

On a

$$S_i dT_i - N_i dp_i + m_i d\mu_i = 0 \quad \text{pour les phases} \quad \underline{1}$$

$$S_{ij} dT_{ij} - A_{ij} dx_{ij} + m_{ij} d\mu_{ij} = 0 \quad \text{pour les interphases} \quad \underline{2}$$

$$\mu_i = \mu_j = \mu_{ij} = \mu_{in} = \dots \quad \underline{3}$$

$$d\mu_i = d\mu_j = \dots \quad \underline{4}$$

$$P_j - P_i = \gamma_{ij} \frac{dA_{ij}}{dN_j} \quad \underline{5}$$

où $\frac{dA_{ij}}{dN_j}$ est le rayon de courbure de l'interphase ij

La combinaison de ces relations donne une équation différentielle qui détermine la température du point triple.

$$T = T(\{N_i\}, \{r_i\}, \{\gamma_{ij}\}, \{\frac{dA_{ij}}{dN_j}\}) \quad \underline{6}$$

Dans cette relation il n'intervient que deux rayons de courbure. Pour le milieu poreux, si on utilise plus de liquide que de volume poreux, l'interface gaz - liquide sera située à l'extérieur du solide et sera donc plate : le rayon de courbure nul.

L'équation se simplifie et on obtient

$$\Delta S_{\text{poreux}} dT = - N_{\text{liq}} d\left(\gamma_{\text{sol liq}} \frac{dA_{\text{sol liq}}}{dN_{\text{liq}}}\right) \quad \underline{7}$$

où $\Delta S_{\text{poreux}} = S_{\text{sol}} - S_{\text{liq}}$

Pour un pore sphérique

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2\gamma_{SL}} \int_{T_0}^T \Delta S_f \cdot dT \quad \underline{8}$$

Cette valeur R est légèrement inférieure à la taille vraie de pores R_p car l'eau adsorbée aux parois ne se solidifie pas.

Il faut donc tenir compte de l'épaisseur de cette couche qui est d'environ 0.8 mm pour l'eau.

L'entropie ΔS_f peut être calculée en fonction des chaleurs spécifiques à pression constante et des chaleurs de compression.

Avec les valeurs numériques R_p sont

$$R_p = - \frac{64,67}{\Delta T} + 0,57 \text{ mm} \quad \underline{9}$$

quand on utilise de l'eau et ceci pour $-40^\circ C < \Delta T = T - T_0 < 0$

Dans la pratique c'est l'énergie dégagée pendant la solidification qui est mesurée.

Cette énergie n'est pas donnée directement par $W = T \Delta S_f$ car deux complications surgissent :

- dans les pores il existe une couche qui ne se solidifie pas
- le bilan entropique est incomplet car lors de la solidification entre deux couches adjacentes, dans un capillaire, il y a aussi un transfert d'entropie superficielle.

L'énergie dégagée W_d est donc

$$W_d = W_{th} \frac{N'_P}{N_P} \quad \underline{10}$$

avec $W_{th} = T [\Delta S_f + \Delta S_{f, report}]$

et $\frac{N_p}{N_p}$ le rapport entre le volume solidifié et le volume du pore.

Résumons :

- En présence d'un thermogramme (Puissance dégagée $P = f(\Delta T)$) et dans un intervalle $d(\Delta T)$ on peut connaître le volume total de pores se solidifiant dans cet intervalle. ($E = P \Delta T$)

$$dV \propto \frac{Ed(\Delta T)}{Wd} = \frac{\text{énergie dans la tranche } d(\Delta T)}{\text{énergie totale dégagée pendant la solidification}} \quad 11$$

- D'autre part

$$R_p \propto -\frac{1}{\Delta T} \Rightarrow dR_p \propto \frac{d(\Delta T)}{\Delta T^2} \quad 12$$

$$\text{d'où } \frac{dV}{dR_p} = A \Delta T^2 \frac{E}{Wd} \quad 13$$

A étant une constante

- ΔT étant relié à R_p par 9 cette relation donne directement la fonction de distribution de la taille des pores

On peut aussi obtenir un facteur de forme par cette méthode.

En effet, le processus de solidification débute toujours par un germe sphérique.

Dans les calculs précédents on a donc $\frac{\partial A_{sl}}{\partial V_e} = \frac{2}{R}$

Pendant la fusion, si les pores sont cylindriques ce facteur sera deux fois plus petit : $\frac{\partial A_{sl}}{\partial V_e} = \frac{1}{R}$

Ainsi, en comparant le thermogramme de fusion et le thermogramme de solidification on peut obtenir le facteur de forme

$$f_c = \frac{R_{ps} - T}{R_{pf} - T}$$

14

qui sera égal à un pour de pores sphériques et égal à deux pour de pores cylindriques, T étant l'épaisseur de la couche qui ne participe pas à la solidification.

La méthode décrite ci-dessus nécessite l'existence dans le milieu poreux d'un seul liquide. Pour l'appliquer aux gels de silice il faut donc procéder à un lavage préliminaire à l'eau.

Les gels ainsi lavés sont scellés dans une nacelle et introduits dans un calorimètre.

Quelques thermogrammes enregistrés sont présentés dans les figures 1 et 2 [2]

- Dans tous les cas, les facteurs de forme semblent indiquer une tendance à l'allongement cylindrique des pores.
- Pour les gels humides, les différentes concentrations de réactifs ne font pas varier drastiquement la taille moyenne des pores.
- Une taille caractéristique serait d'environ 10 μm de diamètre.
- Il subit 2% de volume de pores avec des diamètres entre 10 et 58 μm .
- Après séchage le diamètre obtenu nettement $D_{sec} = 52 \mu\text{m}$.

Nous avons vu que dans la préparation du gel le R.M. est déterminant. Il n'est donc pas exclu que le lavage à l'eau du gel apporte des modifications sensibles par attaque du squelette de silice.

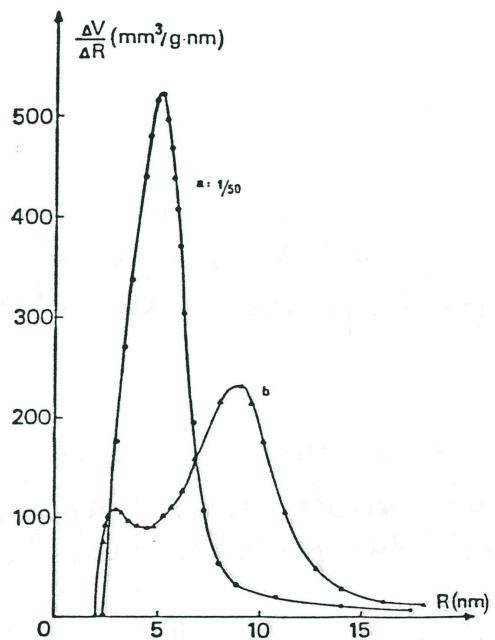


FIGURE 1 [2]

Courbes de distribution de la taille des pores:
effet de vidange par
contournement du point critique.

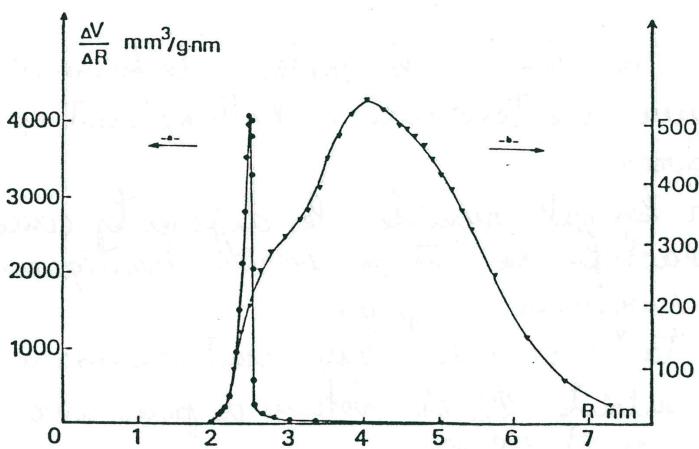


FIGURE 2 [2]

Effet de la méthode de préparation

a) gelification en flacon fermé

b) gelification en flacon ouvert

Il serait donc préférable de faire une thermoparcourir à l'alcool mais ceci présente de réelles difficultés techniques - point triple de l'éthanol à -197°C , surfaçue importante, ...

Une autre donnée pour cette discussion : le module de cristallisation du gel est peu affecté par ce lavage. Voir plus loin.

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Une autre technique possible, utilisée pour la caractérisation des gels est la microscopie électronique.

L'observation des gels au microscope électronique à transmission (M.E.T) permet en principe d'obtenir des informations sur la géométrie de l'organisation à une échelle de 1 à 100 ou plus nanomètres.

Néanmoins cette étude texturale présente quelques difficultés sérieuses relatives à la préparation et à l'observation des échantillons.

- Le M.E.T fonctionne suivant le même principe qu'un microscope optique classique, à formateur d'image stigmatique de l'objet. L'échantillon doit être alors un objet de phase, c.à.d. semi transparent au faisceau incident (électrons de 10 à 100 keV, λ typique de 4×10^{-3} nm, pouvoir de résolution de quelques 0.03 nm).

Pour ce faire l'épaisseur ne doit pas dépasser 200 nm. Il faut donc utiliser des techniques d'amincissement, très délicates lorsque les gels sont humides.

- La production du faisceau d'électrons et le bon fonctionnement de l'optique électronique exigent un vide de quelques mPa. Dans ces conditions les gels humides seront presque ou totalement vides.

de leur solvant.

Dans un microscope électronique à balayage (M.E.B) - qui peut travailler aussi en transmission - on a la possibilité d'étudier les surfaces d'échantillons manifs.

Ceci est possible car le M.E.B forme l'image de l'objet par analyse ponctuelle de la réaction des matériaux au bombardement électronique. Cette réaction se manifeste par l'émission de rayons X, d'électrons Auger, de lumière et par la diffusion ou rétrodiffusion des électrons incident.

Une sonde d'électrons balaye l'échantillon - diamètre de la sonde : 10 nm - et l'image est formée point par point sur un écran, comme pour un appareil T.V.

L'observation au M.E.B exige des échantillons qui soient capables de supporter un bombardement électronique intense et d'évacuer les excès de charges. Ceci impose, pour les solvants, une métallisation de la surface de l'échantillon.

Pour la préparation des échantillons plusieurs méthodes d'aminçissement ont été essayées sur les gels de silice, humides ou desséchés [10]

- Au préalable l'attaque chimique semble déconseillée pour les milieux poreux car elle ne se situera pas seulement en surface mais sur tout l'édifice du gel.
- Le bombardement ionique a été utilisé sur les gels desséchés. Ces gels sont d'abord réduits par polissage à des couches minces de 30 µm et ensuite soumis à un bombardement d'Argon.
- La figure 3 montre l'aspect typique des gels soumis à ce type de préparation

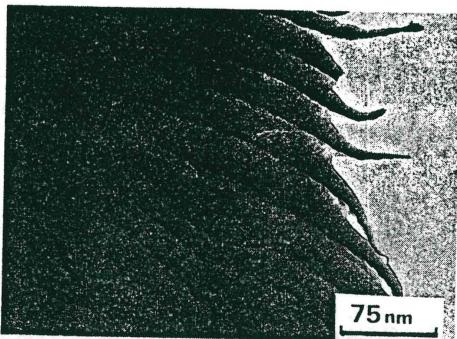


Figure 3 Ionic grinding preparation — image by TEM.

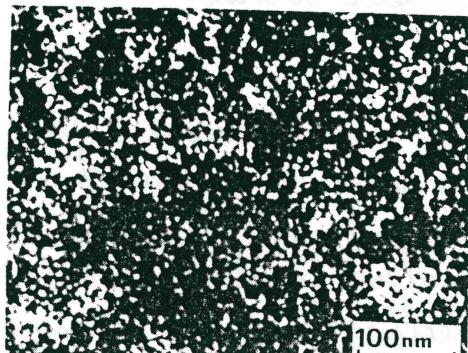


Figure 4 TEM image of soft gel.

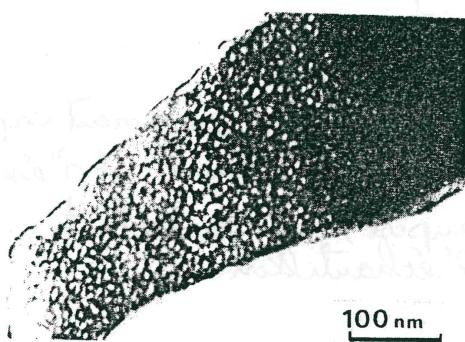


Figure 5 TEM image of hard gel.

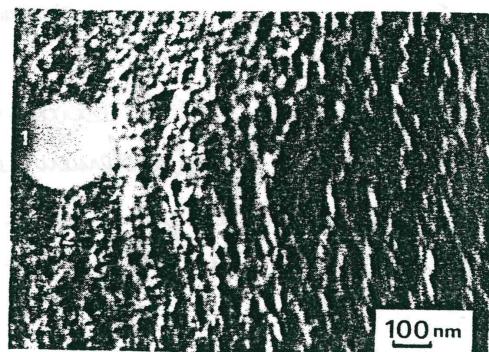


Figure 6 STEM image of a hard gel fractured surface.

FIGURES DE LA REF [10]



Figure 7 Some specimens obtained from frozen sample microtomy.

Cette méthode n'est pas utilisable sur des gels humides.

- L'ultramicrotome est essentiellement une coupe de lames très minces dans un échantillon solide.
Des échantillons de gels desséchés directement observables au microscope peuvent ainsi être obtenus. (figure 5, 7)
Pour les gels humides la coupe doit être effectuée à basse température (-80°C) puis l'observation se fait à température ambiante (figure 4).
- Sur les gels observés au M.E.B. un dépôt d'une couche d'or de 100 nm a été effectué, après fracturation préalable. Cette technique a été utilisée sur des gels secs. L'opération de fracturation suivie de dépôt a lieu sous un vide de 10 Pa. (figure 6)

Les images obtenues sur le gel aminci par polissage ionique sont très différentes de l'ensemble des autres observations et ne semblent pas être très représentatives de la texture du système. L'aspect de canaux cylindriques reflètent donc plus la méthode de préparation.

Par rapport au reste des images elles montrent une distribution homogène des pores. Ceux-ci ont un diamètre moyen de 10 à 12 µm au ce qui concerne les observations au TEM.
Pour les gels observés au MEB la distribution de pores, aussi homogène, indique un diamètre moyen de 10 µm.

En outre les pores semblent connectés entre eux, ce qui confirme une tendance à l'aspect cylindrique.

Ces résultats sur la taille et la forme des pores sont compatibles avec les mesures en thermoporométrie.

Il reste néanmoins que ces résultats sont obtenus sous des vides assez importants.

Il faut donc pouvoir répondre à la question suivante :

- Est-ce que la texture des gels subit des modifications importantes lorsqu'on place ceux-ci sous des压es de l'ordre du μPa , où ils sont très probablement vidés de leur solvant ?

L'observation à basse température d'échantillons de gel pourrait bientôt apporter une réponse.

MESURES DE MODULE ÉLASTIQUE

Pour pouvoir établir le rôle des conditions de préparation — concentration en silice, teneur en catalyseur, temps de gel, etc. — dans les propriétés mécaniques des gels, des mesures d'élasticité s'imposent.

Ces mesures doivent être adaptées aux caractéristiques des échantillons :

- Préparés en milieu humide les gels doivent y rester si on veut empêcher les évolutions structurales provoquées par le réchauffage.
- S'ils restent dans les récipients il faut veiller à ce que les problèmes d'adhérence aux parois n'interfèrent pas dans les mesures.
- Pour le moment des mesures systématiques ont été faites sur les gels humides. Ces mesures couvrent des valeurs de Module d'Young E entre 10^2 et 10^6 J m^{-3} .

La méthode qui est la mieux adaptée à ces conditions est l'enfoncement d'une bille sur la surface libre du gel. Ce qui permet, en travaillant avec des billes assez petites par rapport aux dimensions de la surface libre, d'éviter les problèmes aux bords : adhérence aux parois, volume constant.

Si R est le rayon de la bille - en acier - et δ son enfouissement dans le gel on a

$$F = G \cdot 0,1875 [\delta^3 R]^{1/2} \quad \underline{15}$$

Où $G = \frac{E}{3}$ est le module de cisaillement du gel et F est la force nécessaire à produire l'enfoncement.

Avec le montage expérimental utilisé [G, pag 102] les valeurs obtenues sont affectées d'une erreur relative moyenne de 3%.

Les premières mesures ont été faites sur des gels préparés à de R.M. variables et à fraction de volume en éthanol constante égal à 55%, le pH de la solution étant de 4,5. Elles montrent (figure 8) que G atteint un palier pour un temps assez long - d'environ un mois - et que, sous ces conditions G varie linéairement avec la concentration de silice (figure 9).

Une deuxième série de mesures effectuées sur des gels avec un R.M. constant égal à 10 montre des résultats différents par rapport à la variation de G .

En effet, dans ce cas G varie approximativement comme ϕ^5 où ϕ est la fraction de volume en silice (figure 10)

Du fait que le R.M. semble jouer un rôle important dans la structure du gel, les derniers résultats paraissent plus significatifs vis-à-vis de la comparaison des propriétés mécaniques.

On reviendra plus tard sur cette discussion.

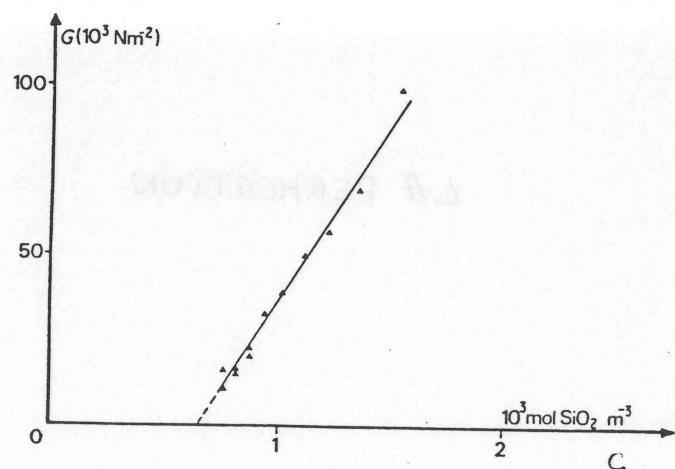
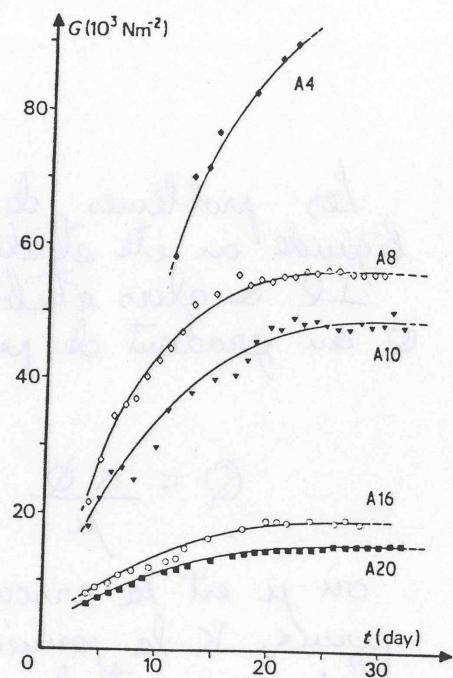


FIGURE 8

Gels à R.M variable

↑ FIGURE 9

GELS À R.M variable

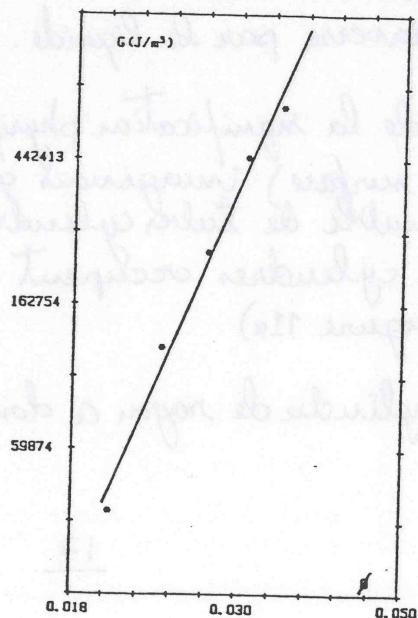


← FIGURE 10

Gels à R.M constant

$$G = 7,2 \times 10^{13} \phi^{5,4} \text{ J m}^{-3}$$

ϕ la fraction volumique de silice



LA PERMÉATION

Les problèmes de traversie d'un milieu poreux par un liquide ont été étudiés par Darcy, pendant le siècle dernier.

Il a alors établi une loi empirique qui relie le débit Q au gradient de pression $\frac{\Delta P}{\Delta L}$

$$Q = \frac{K}{\mu} \frac{\Delta P}{\Delta L} \quad 16$$

où μ est la viscosité du liquide qui traverse le milieu poreux, K la perméabilité intrinsèque du milieu et ΔL l'aire apparente du milieu poreux traversé par le liquide.

Pour essayer de se faire une idée de la signification physique de K (sa dimension est celle d'une surface) imaginons que le milieu se présente comme un ensemble de tubes cylindriques disposés verticalement. Les bases des cylindres occupent une fraction f de la surface totale (figure 11a).

La loi de Poiseuille, pour un cylindre de rayon a donne un débit moyen de

$$q = \frac{\pi a^4}{8\mu} \frac{\Delta P}{\Delta L} \quad 17$$

Si α est la surface globale de notre échantillon,
le nombre total de tubes sera $\frac{\alpha f}{\pi a^2}$ et le débit total

$$Q = g \frac{\alpha f}{\pi a^2} = \frac{Q}{\mu} \frac{f a^2}{8} \frac{\Delta P}{\Delta L} \quad 18$$

La comparaison de 16 et 18 donne

$$K = \frac{f a^2}{8} \quad 19$$

Dans cet exemple d'organisation des pores la constante K est reliée d'une façon simple au diamètre des cylindres. Il est possible de compliquer progressivement le modèle mais dans le cas général d'un milieu poreux avec une organisation aléatoire il faut être très prudent avant de relier K à une quelconque caractéristique microscopique (taille des pores, ...).

L'expérience effectuée sur les gels de silice est décrite dans la figure 11 b. Il s'agit d'expériences préliminaires dont les résultats n'ont qu'une valeur indicative.

Dans ces conditions

$$\Delta P = \rho g h, \quad g \text{ l'accélération de la gravité}, \\ \rho \text{ la densité du liquide}$$

et on a

$$K = \frac{Q \mu \Delta L}{\phi \rho g h} \quad 20$$

Des essais sur des gels à 50% d'éthanol et R.M = 10 ont donné

$$\sqrt{K} = 31 \text{ mm}$$

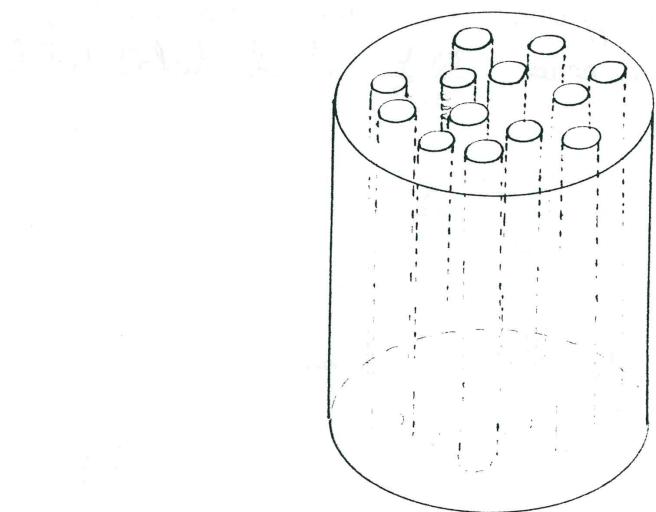


FIG 11a

Modèle simple de milieu poreux

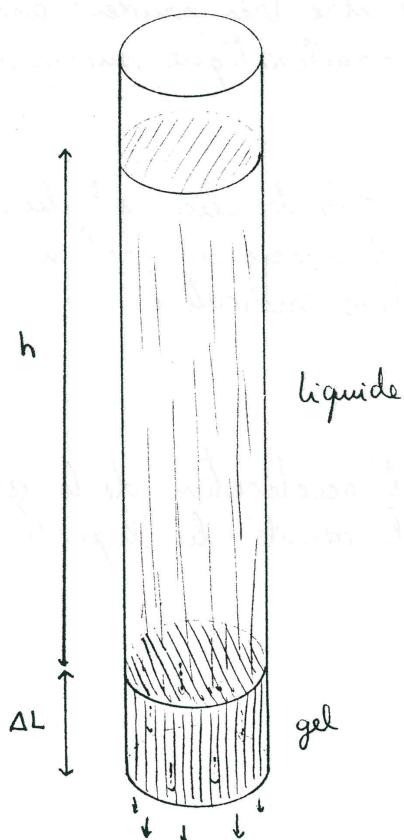


FIG 11b

Permeation du gel par un liquide.

Par rapport aux conditions expérimentales quelques incertitudes subsistent.

Par exemple il n'est pas complètement exclu que le liquide puisse passer entre le gel et la paroi du verre, si celle-ci a été attaquée par le catalyseur (HF).

Des mesures plus perfectionnées de la perméabilité pourraient être obtenues avec un appareil du type de celui mis au point par Gauthier et coll. [7].

Elles permettraient aussi, par exemple, l'étude de la transition sol-gel.

DIFFUSION QUASI-ÉLASTIQUE DE LA LUMIÈRE

Par diffusion quasi-élastique de la lumière on obtient des informations sur les fluctuations thermiques de la concentration locale dans un échantillon et sur les temps caractéristiques de ces fluctuations.

Dans le cas des gels ceci permet de renoncer, par exemple, aux constantes élastiques du milieu.

Le principe est le suivant.

L'échantillon est illuminé par lumière laser ($\lambda = 488 \text{ nm}$) et l'intensité diffusée capte à un angle θ . L'angle détermine le vecteur de diffusion $q = \frac{4\pi}{\lambda} n \sin\theta$, n étant l'indice de réfraction.

Un corrélateur calcule $g_2 = \frac{\langle I(t+z) I(t) \rangle}{\langle I^2(t) \rangle}$, $I(t)$ étant

l'intensité captée au temps t . g_2 est reliée, dans les cas les plus simples — cohérence spatiale de la lumière détectée, ... — à la fonction de corrélation du champ électrique $g_1 = \frac{\langle E(t+z) E(t) \rangle}{\langle E^2(t) \rangle}$ par la relation $g_2(z) = 1 + g_1(z)$ [8]

La fonction g_1 est proportionnelle à son tour, à la fonction de corrélation des vecteurs déplacement $u(t)$

$$g_1 \propto \langle u_q(t+z) u_q(t) \rangle$$

Or celle-ci a la forme générale

$$\langle \mu_q(t) \mu_q(0) \rangle = \langle \mu_q^2(0) \rangle A_s \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\}$$

22

où $A_s = A_s(f, K, G)$

f étant le coefficient de frottement intérieur

K le module de compressibilité et

G le module de cisaillement

Cette relation montre la richesse d'informations contenues dans un spectre de diffusion quasi-élastique.

En ce qui nous concerne directement, il est très important, pour connaître le type de structure du gel, de savoir s'il présente ou non de grandes fluctuations thermiques.

La diffusion quasi-élastique de la lumière nous permet d'observer des phénomènes dont les fluctuations ont une taille caractéristique de 100 nm ($q \approx 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$).

Néanmoins il est bon de préciser que le spectre de diffusion ne comporte pas d'informations — au moins au premier ordre — sur les fluctuations n'évoluant pas dans le temps.

Imaginons maintenant que notre gel est composé de chaînes réticulées entre elles.

Une photo instantanée du système nous donnerait l'image d'une structure amorphe, avec des hétérogénéités locales; l'origine de celles-ci résidant dans la variation du nombre de chaînes attachées à un point, de leur taille, ainsi que dans la présence de chaînes réticulées par un seul bout (chaînes pendantes).

Il y a donc des fluctuations statiques dues à la formation des chaînes et du réseau. Elles ne contribuent pas au signal du spectre de diffusion quasi-élastique.

Si les chaînes sont rigides leurs fluctuations thermiques seront, à l'échelle de q^{-1} , imperceptibles, la longueur de persistance étant alors très grande.

Un dernier type de fluctuations dynamiques, d'origine thermique, pourrait provenir de la variation des angles de liaisons entre les chaînes. Ce qui provoquerait d'assez importantes fluctuations temporelles de concentration, détectables en Diffusion quasi-élastique de la lumière.

Des essais préliminaires sur les gels de silice n'ont pas mis en évidence un quelconque signal dans le spectre. Il semble donc que le gel ne présente aucune fluctuation dynamique de concentration.

COMMENTAIRES

Les lignes précédentes survolent quelques techniques adaptées à l'étude et à la caractérisation des gels de silice. Bien sûr ce ne sont pas les seules possibles.

D'autres comme les mesures de diffusion aux neutrons, de diffusion de rayons X aux petits angles, la RMN, la microscopie à haute-résolution sont envisageables ou ont été même déjà appliquées [6, 9].

Quelle image se dégage donc, à partir des observations faites pour les gels de silice ?

Première constatation : l'extrême difficulté d'obtenir une image claire et cohérente sur un système aussi complexe.

Malgré cette difficulté quelques pas importants ont été faits surtout dans la maîtrise des conditions de préparation, qui permet déjà, pour les mesures envisagées, l'élaboration de protocoles expérimentaux.

Ainsi l'importance du R.M., de la quantité de catalyseur, des temps de gélification, etc, est acquise, même s'il reste des régions importantes du diagramme de phase à explorer.

D'après la caractérisation microscopique le gel se présente comme un milieu poreux avec une distribution de pores qu'il reste, dans l'absolu à préciser car :

- par rapport aux mesures de Thermoporométrie il reste à savoir si le gel lavé à l'eau garde les mêmes caracté-

ristiques que le gel humide (eau + ethanol). Les mesures d'élasticité indiquent une petite modification au garage mais les résultats de la diffusion de R-X aux petits angles [9] montrent une dimension fractal entre 1,9 et 2,1, incompatible avec la monodispersité des thermogrammes obtenues.

- les observations au microscope sont faites sous des vides qui enlèvent probablement du solvant au gel. Est-ce que ceci n'entraîne pas une variation importante de sa taille?

Un indice: les observations au MEB donnent des tailles caractéristiques plus grandes. Ceci pourrait être dû au fait que la couche d'or garde la mémoire de l'état de surface du gel à 10 Pa - condition de métallisation.

En outre, et d'après les résultats préliminaires de diffusion quasi-élastique de l'émulsion le gel ne présente pas de fluctuations dynamiques.

Si on essaye de visualiser le gel comme un ensemble de chaînes réticulées, celles-ci seraient donc rigides, comme des bâtons, et les angles de liaisons entre eux fixes aussi.

Ceci sera notre point de départ pour l'étude de l'élasticité d'un gel de silice.

Bibliographie I

- 1 - N. Cygankiewicz , Thèse du 3^{ème} cycle , Montpellier (1985)
- 2 - J.F. Quinson , J. Dumas , J. Serugghetti , J. de Phys , 46 C-8 , 467 (1985)
- 3 - C.J. BRINKER , K.O. KEEFER , D.W. SCHAEFER and C.S. ASHLEY , J. of Non-Crystalline Solids 48 , 47 (1982)
- 4 - C.J. BRINKER et coll. , J. of Non-Crystalline Solids 63, 45 (1984)
- 5 - M. BRUN , A. GALLEMAND , J.F. QUINSON et Ch. CYRAUD , traduction de Thermochimica Acta 21 , 59 (1977)
- 6 - S. Baza , Thèse de doctorat , Lyon (1986)
- 7 - B. Gauthier - Manuel , A. Ambari , C. Allam et C. Amiel , Polymer Communications , 26 , 210 (1985)
- 8 - T. Tanaka , L.O. Hocker , G. Benedek , J. of Chem. Phys 59 , 5151 (1973)
- 9 - D. SCHAEFER , K. KEEFER , Mat. Res. Soc. Symp Proc , 32 , 1, (1984)
- 10 - J. Dumas , J. Gauthier , J. Serugghetti , J. of Materials Sciences Letters , 4 , 1089 (1985)