

Protocoles et méthodes : *Chimie supramoléculaire*

EHUT : Solution à 5 g/L déjà préparée dans le dodécane, obtention d'un gel transparent visqueux qui s'écoule à température ambiante.

PDMSUT : Solution à 5g/L dans le dodécane par dissolution de PDMSUT en poudre dans le dodécane à chaud (90°C) à température ambiante le PDMSUT n'est pas solubilisé et forme une solution trouble, à 90°C il se forme un gel visqueux qui s'écoule.

EHUT-PDMSUT (1000:5) : Solution dans le dodécane préparée par ajout à chaud, à l'aide d'un bain d'huile chauffé à 90 °C, de la solution de PDMSUT dans le dodécane à la solution d'EHUT dans le dodécane. Immédiatement après, le gel à un comportement similaire à celui d'EHUT, après une semaine il se forme un gel transparent et friable avec expulsion du dodécane

Rhéologie :

Le rhéomètre employé pour effectuer les mesures est un rhéomètre *ARES de TA instruments* qui est piloté via le logiciel *TA Orchestra*. Les mesures sont effectuées dans une géométrie *cône-plan*. Le gap entre le cône et le plan est fixé à 45 micromètres, l'angle du cône est de 0.04 radians. L'échantillon est thermalisé par effet peltier. Le zéro doit être effectué à chaque fois que la géométrie est démontée.



Modèle de rhéomètre employé.

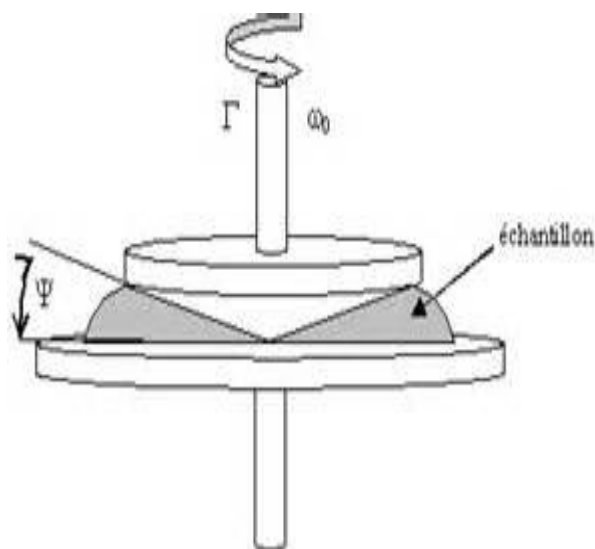


Schéma de principe d'une géométrie cône plan (Ψ est largement exagéré).

L'échantillon est déposé sur la partie plane du rhéomètre, celui-ci peut avoir été préchauffé pour en faciliter le dépôt ou afin d'obtenir un gel homogène, sa quantité doit être ajustée afin de remplir complètement l'entrefer dans la mesure où la présence de bulles d'air viendrait fausser les mesures effectuées en changeant la composition du mélange testé. Dans tous les cas l'échantillon doit être homogène lors de la mesure sinon le test effectué ne sera pas reproductible, il peut donc être nécessaire d'augmenter la température à laquelle est effectuée le test afin d'obtenir une mesure reproductible. Le cône est ensuite abaissé jusqu'à la longueur de gap, il est possible de fixer une contrainte maximale à ne pas dépasser lors de cette étape afin de ne pas déstructurer l'échantillon. L'échantillon est ensuite chauffé afin d'éliminer de potentielles contraintes résiduelles dues à son dépôt ou à l'ajustement du cône. Différents types d'échantillons ont été testés :

-EHUT à 5g/L dans le dodécane : L'échantillon forme un gel homogène à température ambiante, il est déposé tel quel sur le plan, la géométrie est ajustée puis l'échantillon est laissé 10 minutes à 50°C afin d'effacer de possibles contraintes résiduelles puis 10 minutes à la température de mesure. Celle-ci variait entre 25 et 60°C. La mesure est ensuite effectuée. Cet échantillon a subi des tests en déformation à 25 et 50 °C la *déformation avant déstructuration totale est estimée à 800%*. Les tests en fréquence sont effectués pour une *déformation de 1%* avec une *pulsation* variant entre 100 et 0.1 rad/s. La déformation pour ce test est choisie suite à un test préalable en déformation à une fréquence de 6.28 rad/s afin de repérer le domaine où les modules élastiques et visqueux sont constants, la déformation est choisie dans ce domaine. Les mesures sont reproduites à l'identique à quelques jours d'intervalle afin de s'assurer de leur reproductibilité

-PDMSUT à 5g/L dans le dodécane : Peu de tests, le PDMSUT est peu soluble dans le dodécane les mesures à 25°C et 50°C ne sont pas reproductibles à cause de l'hétérogénéité de l'échantillon. Les mesures ne sont réalisables qu'à plus haute température, au moins 80°C.

-EHUT/PDMSUT (1000:5) à 5g/L dans le dodécane : Le gel peut s'avérer être friable et semble expulser le dodécane. Le dépôt n'est réalisable qu'après préchauffage à 80°C, des tests en températures ayant été effectués au préalable afin d'évaluer le seuil d'écoulement, après ajustement de la géométrie l'échantillon est laissé 10 minutes à 80 °C puis il est porté à la température d'intérêt où il est laissé à thermaliser pendant 10 minutes. Il est à souligner que cet échantillon pose particulièrement problème dans ce sens où il tend à expulser le solvant ce qui semble partiellement vider l'entrefer au cours de la mesure et la rend difficilement reproductible. *Des tests similaires à ceux de l'EHUT* ont été effectués. En plus de ceux-ci un *balayage en température* a été effectué à une *pulsation de 1 rad/s* et une *déformation de 1%* pour des températures variant entre 15°C et 70°C. Il est à noter que les propriétés de cet échantillon varient dans le temps indépendamment de l'évaporation. Puisque le même échantillon ne présente pas les mêmes propriétés rhéologiques suivant qu'il soit analysé directement après fabrication ou une semaine plus tard.

Spectroscopie :

L'étude de la structure 3D a été tentée par infrarouge. En effet, l'assemblage supramoléculaire étant effectué par liaisons hydrogènes et variant dans sa structure suivant les concentrations relatives en monomère, une étude infrarouge pourrait permettre de remonter à la quantité d'hydrogènes liés au niveau des fonctions urées de l'EHUT ou du PDMSUT. Une caractérisation de ce type ayant déjà été réalisée au laboratoire sur un système similaire dans le cadre d'un projet mené en 2014 au laboratoire de physico-chimie supramoléculaire.

-Infrarouge en réflexion. Une première étude a été effectuée par spectroscopie infrarouge en réflexion. L'échantillon gélifié est déposé à même le capteur. Cependant le signal attendu n'est pas visible dû à une très grande quantité de solvant. Il est alors envisageable que ce ne soit qu'un problème de seuil de détection.

-Infrarouge en transmission. Il a été essayé une spectroscopie infrarouge en transmission l'échantillon est ici préparé sur pastilles de KBr. La méthode s'est révélée infructueuse, il semble que le signal du solvant recouvre celui des fonctions urée, ce qui rend la mesure de la quantité de liaisons hydrogènes impossible. Une solution au problème serait de préparer un échantillon dans du dodécane deutéré afin de déplacer son signal infrarouge sans pour autant modifier les propriétés du gel. *L'EHUT, le mélange EHUT-PDMSUT et le dodécane pur* ont été testés via cette méthode.

RMN du proton. Employée afin de s'assurer des quantités relatives exactes de PDMSUT et EHUT à 1 pour 1000 dans le dodécane. Le solvant est préalablement évaporé au dessiccateur chauffant pendant une semaine à 90°C (Teb dodécane=216°C). Une première tentative dans le chloroforme deutéré s'est avérée infructueuse, le gel ne s'y dissolvant pas. C'est pourquoi les *mesures ont été réalisées dans le DMSO deutéré*. Cependant le solvant reste très majoritaire et empêche la quantification. La mesure a lieu à 400MHz sur un appareil Bruker. La RMN a aussi été effectuée sur le surnageant de l'échantillon PDMSUT-EHUT, celui-ci ne contient que du dodécane ($\delta(\text{ppm})=0.9$ (CH3), $\delta(\text{ppm})=1.3$ (CH2))