



HAL
open science

Propriétés mécaniques de gels magnétiques uniaxes

Günter Auernhammer, Dominique Collin, Helmut Brand, Philippe Martinoty

► **To cite this version:**

Günter Auernhammer, Dominique Collin, Helmut Brand, Philippe Martinoty. Propriétés mécaniques de gels magnétiques uniaxes. CFM 2007 - 18ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2007, Grenoble, France. ⟨hal-03361767⟩

HAL Id: hal-03361767

<https://hal.science/hal-03361767v1>

Submitted on 1 Oct 2021

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.



HAL Authorization

Propriétés mécaniques de gels magnétiques uniaxes

Günter Auernhammer^{1,3}, Dominique Collin¹, Helmut Brand², & Philippe Martinoty¹

¹ *Institut de Mécanique des Fluides et des Solides, UMR 7507 ULP - CNRS,
2 rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France*

² *Department of Physics, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany*

³ *adresse actuelle: Max-Planck-Institute for Polymer Research,
Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany
philippe.martinoty@ldfc.u-strasbg.fr*

Résumé :

Nous étudions la cinétique de formation et la réponse mécanique de gels magnétiques uniaxes. Ces matériaux sont constitués par des particules magnétiques enchâssées dans un réseau polymère et alignées dans une direction commune. Ils sont considérés comme des composants prometteurs dans le domaine des actuators. Cette étude a été effectuée à l'aide d'un dispositif de piézorhéologie mis au point récemment. Celui-ci permet de faire des mesures du module de cisaillement complexe dans un grand domaine de fréquence et pour de très faibles déformations appliquées. La cinétique de formation du gel a été suivie en plaçant la cellule dans l'entrefer d'un électroaimant, et l'organisation des particules magnétiques a été observée en plaçant la cellule sous un microscope optique. Deux types de gels magnétiques uniaxes ont été étudiés. Un gel aqueux utilisant un ferrofluide commercial, et un gel organique contenant des particules de magnétite.

Abstract :

We study the formation kinetics and the mechanical response of uniaxial magnetic gels. These materials are composed of magnetic particles embedded in a polymeric network and aligned along the magnetic field direction. They are considered to be promising components for actuators. This study was carried out using a recently developed piezorheology device. This one makes it possible to take measurements of the complex shear modulus in a wide frequency range and for very weak applied strains. The kinetics of formation of the gel was followed by placing the cell in the air-gap of an electromagnet, and the organization of the magnetic particles observed by placing the cell under an optical microscope. Two types of uniaxial magnetic gel were studied. An aqueous gel using a commercial ferrofluid, and an organic gel containing magnetite particles.

Mots-clefs :

Gel magnétique uniaxe, rhéologie,

1 Introduction

Les gels et élastomères magnétiques sont des matériaux composites constitués de particules magnétiques enchâssées dans une matrice polymère de type gel ou élastomère. Ils intègrent, de ce fait, les propriétés de leurs parties constituantes, ce qui conduit à des systèmes réagissant à des champs mécaniques ou magnétiques. Ils sont actuellement considérés comme des composants prometteurs pour la réalisation d'actuators et de matériaux biomimétiques (muscles artificiels). Ces systèmes sont appelés uniaxes lorsque les particules magnétiques sont orientées de façon permanente dans une direction donnée. L'intérêt de ces systèmes est qu'ils répondent non seulement aux gradients du champ magnétique, comme les systèmes paramagnétiques, mais aussi à des champs magnétiques

uniformes. Le travail que nous avons entrepris porte sur leur conception et sur leurs propriétés mécaniques.

Contrairement aux propriétés statiques, explorées essentiellement par M. Zrinyi [Varga *et al.* (2005)], les propriétés dynamiques des élastomères et des gels magnétiques uniaxes n'ont pratiquement jamais été étudiées, principalement parce que les rhéomètres classiques ne permettent pas de prendre des mesures en présence d'un champ magnétique. Ces expériences sont possibles avec le piézorhéomètre que nous avons développé ces dernières années, les dimensions réduites de la cellule de mesure permettant de la placer dans l'entrefer d'un électroaimant. On peut ainsi suivre la cinétique de formation du gel magnétique, et déterminer son module de cisaillement en fonction du champ magnétique appliqué et de la fréquence de mesure. Avant de décrire les résultats obtenus, nous allons tout d'abord rappeler brièvement quelques notions théoriques sur la transition sol-gel, ainsi que les caractéristiques essentielles du piézorhéomètre.

2 La transition sol-gel

L'évolution d'un système d'un état liquide (sol) vers un état de gel, se manifeste par un changement spectaculaire de ses propriétés viscoélastiques [Adam *et al.* (1996)]. Dans la phase liquide, les comportements basse fréquence (hydrodynamique) de la partie réelle et de la partie imaginaire du module de cisaillement complexe $G = G' + iG''$ sont ceux d'un liquide ordinaire et sont donnés par

$$G' = \omega^2 \eta \tau \quad (1)$$

$$G'' = \omega \eta \quad (2)$$

où ω est la fréquence angulaire, η la viscosité, et τ un temps de relaxation. Les équations 1-2 sont valides pour $\omega \tau \ll 1$ (régime hydrodynamique). Durant le processus de gélification, des amas se forment dans le liquide. Leur nombre et leur taille augmentent en fonction du degré d'avancement de la réaction, ce qui conduit à un accroissement de η et de τ . Le point de gel correspond au cas où un premier amas, dit amas infini, s'étend à travers l'échantillon. La viscosité statique tend alors vers l'infini, et un module élastique commence à apparaître. Au delà du point de gel, la réponse basse fréquence du système est de type solide

$$G' = G_0 = \text{constant} \quad (3)$$

$$G'' = \omega \eta \quad (4)$$

A la transition sol-gel, G' et G'' suivent une loi de puissance

$$G' \sim G'' \sim \omega^n \quad (5)$$

qui reflète la distribution continue des amas, caractérisant le système.

3 Le piézorhéomètre

L'appareil utilisé dans ce travail pour mesurer le module de cisaillement complexe est un piézorhéomètre semblable à ceux que nous avons utilisés pour étudier les propriétés mécaniques de certains élastomères [Martinoty *et al.* (2004)] et polymères [Collin *et al.* (2003)]. La Figure 1a montre le schéma de la cellule de mesure.

L'échantillon est placé entre deux lames de verre collées à des céramiques vibrant en cisaillement, elles-mêmes collées sur le bâti de la cellule. Les céramiques du dessus sont utilisées pour imposer une déformation ε à l'échantillon et les céramiques du dessous pour mesurer la contrainte transmise σ à travers l'échantillon. Le module de cisaillement complexe de l'échantillon est donné par le rapport entre la contrainte et la déformation

$$G = \sigma/\varepsilon$$

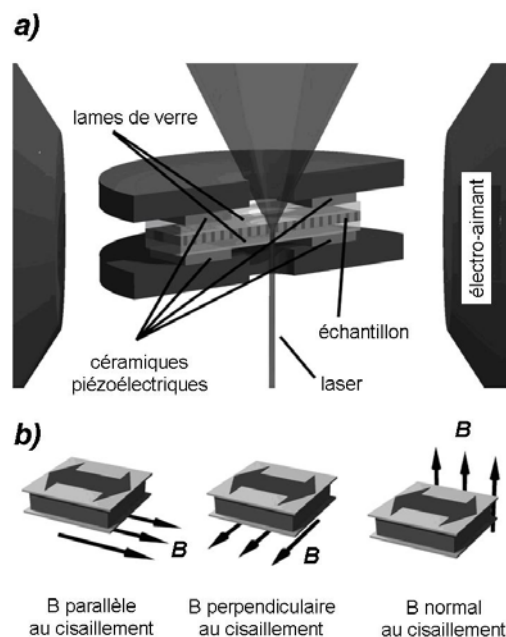


Figure 1. Représentation schématique a) de la cellule du piézorrhéomètre et b) des différentes géométries expérimentales. La double flèche indique le sens du cisaillement.

La taille réduite de la cellule a permis de la placer entre les pôles d'un électro-aimant pour suivre mécaniquement la formation du gel magnétique, et une fois le gel formé, sous l'objectif d'un microscope optique pour tester l'organisation des particules magnétiques. Comme le montre la Figure 1b, la cellule peut être placée de trois façons différentes dans l'électroaimant, conduisant à des situations où le champ magnétique B est respectivement parallèle, perpendiculaire, et normal à la direction du cisaillement. Dans le cas présent, seul les géométries 'parallèle' et 'perpendiculaire' ont été étudiées. Les expériences ont été effectuées à température ambiante, en présence d'un champ magnétique homogène pouvant atteindre 1 T.

G peut-être déterminé pour des épaisseurs d'échantillons allant de $10\ \mu\text{m}$ à $100\ \mu\text{m}$ (pour des échantillons liquides), dans un large domaine de fréquence (de 10^{-2} Hz à 10^4 Hz), et pour de très faibles déformations imposées (de 10^{-5} à 10^{-2}).

4 Résultats

a) Gels aqueux: ferrogel de poly(vinyl alcool) (PVA)

Préparation et propriétés magnétiques du gel.

Ces gels ont été préparés en introduisant un ferrofluide (M-300 de Sigma-hi-Chemical, Japan) dans une solution aqueuse à 7.5 % en poids de poly(vinyl alcool) (degré d'hydrolyse de 98-99 %, $M_w = 31000-50000$ g/mol, de Aldrich Chemical Company). Les particules de ferrofluide sont des particules d'oxyde de fer en suspension dans de l'eau. Leur diamètre est de l'ordre de ~ 10 nm. La réticulation a été effectuée avec du glutardialdéhyde (50 % en poids, en solution aqueuse de Aldrich Chemical Company) à un pH de 1.5 (par addition de HCl à 37% de Riedel-de Haën) La formation du gel magnétique (appelé par la suite ferrogel) provient de la compétition entre deux mécanismes antagonistes, liés au fait que le ferrofluide a un pH de ~ 8 et que le réticulant ne fonctionne plus pour des pH supérieurs à 2. L'abaissement du pH nécessaire à la réticulation du gel induit une déstabilisation du ferrofluide, qui conduit à la formation d'amas de particules magnétiques. Cet effet est compensé par l'effet de réticulation, qui bloque la taille des amas ainsi que leur orientation imposée par le champ magnétique. Le gel présente

par suite des fibres orientées (longueur: plusieurs dizaines de microns, diamètre: quelques microns) parfaitement visibles au microscope optique, comme le montre la Fig. 2.



Figure 2. Observation au microscope optique de la texture du ferrogel de PVA formé dans la cellule du piézorhéomètre, en présence d'un champ magnétique uniforme.

Ce ferrogel est uniaxe car il s'oriente dans un champ magnétique uniforme. Son axe d'aimantation est défini par la direction du champ magnétique imposé durant la réticulation. Une étude des propriétés magnétiques de ce gel montre que celui-ci présente une réponse de type ferromagnétique à champ faible, qui est modifiée à champ fort par une contribution paramagnétique [Collin *et al.*(2003)].

Propriétés mécaniques du gel

La formation du gel de PVA pure est illustrée par la Figure 3a, qui montre la variation de G' en fonction du temps. Ce comportement a été analysé avec l'exponentielle étirée, donnée par la formule (8)

$$\frac{G'}{G_{\infty}'} = 1 - \exp\left(-\left[\frac{t-t_0}{\tau}\right]^x\right) \quad (8)$$

Cette formule contient 4 paramètres d'ajustement: la valeur G_{∞}' de G' pour les temps longs, le temps t_0 associé à l'amas infini, le temps de formation τ du réseau et l'exposant x décrivant l'étirement de l'exponentielle. La ligne en trait plein montre que la formule 8 fournit un bon ajustement aux résultats expérimentaux avec les paramètres suivants, $G_{\infty}' = (1.091 \pm 0.001) \times 10^4$ Pa, $t_0 = 0.050 \pm 0.006$ h, $x = 1.00 \pm 0.01$ et $\tau = 0.585 \pm 0.007$ h.

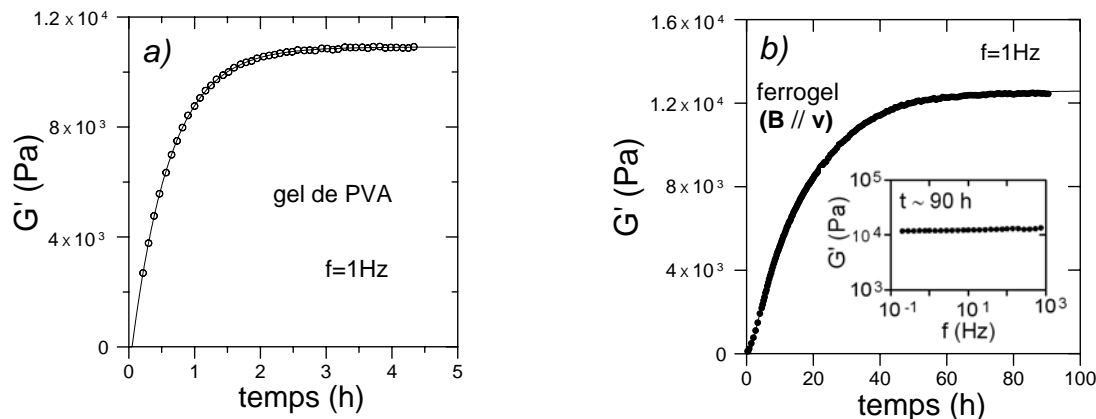


Figure 3. Variation de G' en fonction du temps pour (a) un gel de PVA, et pour (b) un ferrogel de PVA dans la géométrie parallèle, avec un champ magnétique appliqué de 200 mT. L'insert montre que G' est indépendant de la fréquence.

Un exemple typique montrant la formation du ferrogel de PVA dans un champ uniforme est donné par la Figure 3b. Les données correspondent à la géométrie parallèle et à un champ magnétique appliqué de 200 mT. L'insert de la figure montre que G' est indépendant de la fréquence, ce qui indique que ces mesures correspondent au régime hydrodynamique. Comme dans le cas du gel de PVA, la formule (8) donne une bonne représentation des données expérimentales avec les paramètres d'ajustement suivants: $G'_{\infty} = (1.261 \pm 0.002) \times 10^4$ Pa, $t_0 = 1.12 \pm 0.08$ h, $x = 1.01 \pm 0.01$ et $\tau = 16.87 \pm 0.10$ h. La comparaison avec les paramètres d'ajustement du PVA pur montre que la valeur de τ augmente de plus d'un ordre de grandeur, mais que la valeur de x reste approximativement la même. Ceci indique que la formation des deux gels est gouvernée par le même mécanisme bien qu'ils présentent des cinétiques de formation différentes.

Des résultats similaires à ceux de la Figure 3b ont été obtenus pour la géométrie perpendiculaire. Le fait que la valeur finale de G' soit très sensible à de très petites différences dans la concentration des ingrédients (glutardialdéhyde, HCl) qui participent à la préparation du gel, ne nous a pas permis de déterminer si la réponse mécanique du gel est ou n'est pas anisotrope. Toutefois, nos mesures montrent que l'anisotropie, si elle existe, est très faible (inférieure à quelques pour cent), ce qui suggère que les fibres de la Figure 2 n'ont pas de structure compacte.

b) Gel organique

Particules de magnétite dans un gel de polydiméthylsiloxane (PDMS)

L'inconvénient majeur du gel précédent est qu'il n'est pas stable au cours du temps par suite de l'évaporation de l'eau. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers l'élaboration de gels non-aqueux. A cet effet, nous avons utilisé des particules de magnétite synthétisées par la société Merck, Darmstadt. Ces particules, dont la taille native est de l'ordre de 50 nm, présentent un moment magnétique permanent. Elles s'agrègent pour former des agrégats stables, de taille $\sim 1 \mu\text{m}$, qui sont considérés comme les particules magnétiques effectives du système. Elles sont recouvertes par une couche de silice, et peuvent être dispersées dans des solvants non-aqueux. Ces particules ont été dispersées dans du polydiméthylsiloxane (PDMS). Le gel de PDMS a été préparé à partir d'un composé commercial utilisant deux réactifs (Gelest).

Propriétés mécaniques du gel

La Figure 4 donne la variation en fonction de la fréquence du module de cisailment complexe dans la phase sol (a), au voisinage du point de gélification (b) et dans la phase gel (c). L'échantillon contenait 1.7% en poids de particules magnétiques, et a été soumis à un champ magnétique de ~ 100 mT dans la géométrie parallèle. Les résultats obtenus montrent que la réponse est de type liquide dans la phase sol, de type solide dans la phase gel, et qu'elle présente un comportement en loi de puissance au voisinage du point de gélification (au point de gélification les deux droites doivent être parallèles). Ce changement de comportement correspond à celui prévu par les équations 1-5. Notons que, contrairement au ferrogel de PVA, le gel magnétique de PDMS permet d'observer le comportement de G'' , en raison de la plus grande viscosité du solvant. Le gel de PDMS présente par suite une réponse mécanique plus compliquée que celle du ferrogel de PVA. Cette réponse, qui est caractérisée, à basse fréquence, par un comportement hydrodynamique, est suivie à plus haute fréquence par un comportement viscoélastique qui reflète les modes de relaxation internes du gel.

Un comportement similaire à celui de la Figure 4 a été observé pour la géométrie perpendiculaire. Ce gel est uniaxe, comme le montre la structure en fibre, similaire à celle de la Figure 2, observée au microscope optique. Le problème d'une anisotropie mécanique du gel n'est à l'heure actuelle pas tranché.

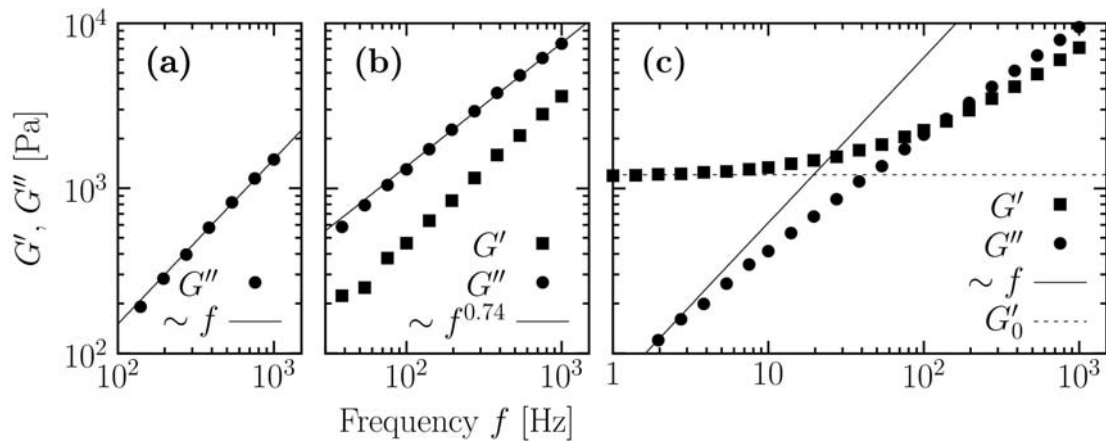


Figure 4. Transition sol-gel d'un gel magnétique de PDMS. Réponse: (a) de type liquide dans la phase sol, (b) en loi de puissance au voisinage du point de gélification, (c) de type solide dans la phase gel.

5 Conclusions

Dans cet article nous avons montré sur deux exemples différents que le piézorhéomètre permet d'étudier la formation et la caractérisation mécanique de gels magnétiques uniaxes (transition sol-gel sous champ magnétique), ainsi que la répartition des particules magnétiques dans la cellule du piézorhéomètre. Les expériences futures porteront sur des systèmes présentant des concentrations plus élevées en particules magnétiques, permettant d'induire une anisotropie du module de cisaillement du gel.

Remerciements

Cette recherche s'inscrit dans le cadre des actions Marie-Curie (bourse post doctorale de Günter Auernhammer) et Procope, de la Fédération de Recherche CNRS Villermaux et de la Région Alsace.

Références

- Adam, M., & Lairez, D. 1996 Sol-gel transition. In *The Physical Properties of Polymeric Gels* (ed. J.P. Cohen Addad.), pp. 87-142. John Wiley & Sons Ltd
- Collin, D., & Martinoty, P. 2003 Dynamic macroscopic heterogeneities in a flexible linear polymer melt, *Physica*. **320**, 235-248
- Collin, D., Auernhammer, G., Gavat, O., Martinoty, P., & Brand, H. 2003 Frozen-in magnetic order in uniaxial magnetic gels: preparation and physical properties, *Macromol. Rapid Commun.* **24**, 737-741
- Martinoty, P., Stein, P., Finkelmann, H., Pleiner, H., & Brand, H. 2004 Mechanical properties of mono-domain side chain nematic elastomers. *Eur. Phys. J. E.* **14**, 311-321
- Varga, Z., Filipcsei, G., Zrinyi, M. 2005 Smart composites with controlled anisotropy, *Polymer*, **46**, 7779-7787