



Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones

N.A. Perez

► To cite this version:

N.A. Perez. Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones. Physique [physics].
Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT : . tel-00351850

HAL Id: tel-00351850

<https://theses.hal.science/tel-00351850>

Submitted on 12 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.

Institut National Polytechnique de Grenoble

No. attribué par la bibliothèque

| _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ |

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'INPG

Spécialité : Génie Electrique

préparée au laboratoire **Grenoble Génie Electrique**

dans le cadre de l'**École Doctorale :**

"Electrotechnique, Electronique, Automatique et Traitement de
Signaux"

présentée et soutenue publiquement par

M. Naum ANDRES PEREZ

27 Novembre 2008

**Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites
Silicones**

Sous la direction de :

M. Jean-Louis AUGE

M. Alain SYLVESTRE

Jury

M. Jean-Louis AUGE, Examineur

Pr. Patrice MELE, Rapporteur

M. Gérard MEUNIER, Examineur

Pr. Thien-Phap NGUYEN, Rapporteur

M. Ludovic ODONI, Examineur

M. Stephen ROWE, Invité

M. Alain SYLVESTRE, Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab) au sein de l'équipe d'Electrostatique et Matériaux Diélectriques (ancien LEMD).

J'adresse mes remerciements à Alain Sylvestre et à Jean-Louis Augé, Maitres de Conférence au G2Elab, qui ont assuré le suivi de l'ensemble de mon travail de thèse. Leurs conseils scientifiques, techniques et divers, et leur soutien m'ont été essentiels pour mener à bon terme ce travail.

Je suis sensible au grand intérêt que Messieurs Thien-Phap NGUYEN et Patrice MELE respectivement professeurs à l'institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes et au laboratoire de Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques en Savoie, ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Merci également à Gérard MEUNIER , Stephen ROWE et Ludovic ODONI d'avoir accepté de participer au jury.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Jacques Marcus et Philippe Plaindoux qui m'ont beaucoup appuyé lors de la caractérisation des matériaux par calorimétrie différentielle à balayage.

Je tiens à remercier toutes les personnes du laboratoire qui m'ont apporté leur aide et leur amitié durant le temps que j'y ai passé.

Agradezco enormemente al CONACyT, institución que me brindó el financiamiento para poder efectuar mis estudios de doctorado. Espero un día poder devolver

un poco de lo mucho que he recibido de mi Mexico querido.

Pour finir mes pensées vont à tous mes amis (la liste est longue) de manière particulière à Fadhel pour sa façon de partager ses connaissances et son savoir faire (Fadhel tes conseils m'ont été très utiles) mais aussi pour tous les bon moments passés. Comment pourrais j'oublier toute l'aide reçu de la part de ma belle famille (Patrice, Colette, Madeleine, Jean Pierre, Catherine,...) pour mener ce projet. Merci Sandra, Karina et Patrice qu'est-ce que je ne ferais pas pour vous !

Dedico este trabajo a mis padres, Yolis, Paco, Mari e Israel asi como a mis queridas sobrinas y a toda mi familia y amigos que están en México. Están tan lejos de nosotros pero tan cerca de nuestros corazones.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'analyser l'évolution des propriétés calorimétriques et diélectriques d'un élastomère silicone lorsque des nanoparticules de silice (SiO_x) y sont incorporées. L'obtention de ces nanocomposites a été réalisée par malaxage mécanique.

Les effets de la quantité (de 1 à 10% en poids) des nanoparticules de silice (15 nm de diamètre) sur les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de -160°C à 20°C . Ces analyses ont montré que les nanoparticules sont sans effet sur la température de transition vitreuse ($-127,5^\circ\text{C}$). En revanche, la température de cristallisation se décale vers des températures d'autant plus basses que l'ajout de nanoparticules dans la matrice augmente.

Les analyses en spectroscopie diélectrique ont été réalisées sur la bande de fréquence [1mHz – 1MHz] et dans la plage de température [-150°C ; 160°C]. A basse température les résultats obtenus par DSC ont été confirmés. Les études dans les hautes températures ont permis d'identifier une relaxation de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) plus importante pour les nanocomposites. Une importante diminution de la conductivité est observée avec l'augmentation de la quantité de nanoparticules incorporée. Ce résultat montre l'intérêt de l'ajout de nanoparticules dans des élastomères silicones pour le renforcement de l'isolation électrique.

Mots-clés : polymère, élastomères silicones, PDMS, LSR, calorimétrie différentielle, DSC, spectroscopie diélectrique, relaxation diélectrique, transition vitreuse, cristallisation, conductivité, SiO_x , nanocomposite, nanoparticule.

Abstract

The aim of present study was to analyse the calorimetric and dielectric properties of a commercial silicone rubber (LSR8228 Rhodorsil) when silica nanoparticles are added into the polymer matrix. Nanocomposite samples were obtained by low speed mechanical mixing.

The cold crystallization behavior and thermal transitions of poly(dimethylsiloxane) (PDMS)/silica nanocomposite compounds were studied by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC) from -160°C to 20°C . Glass transition temperature measured around -127.5°C was unchanged by the addition of nanosilica fillers (15 nm sized). However crystallization temperature was shifted to lower temperatures when nanosilica content was increased (from 1 to 10%wt).

Dielectrical study was performed in the wide frequency broadband [1mHz – 1MHz] and in the temperature range [-150°C ; 160°C]. Low temperature studies let us to confirm results obtained by DSC.

A Maxwell-Wagner-Sillar (MWS) relaxation was detected by high temperature studies. This relaxation was small for base LSR and very clear observed when nanoparticles were added. An important decrease of electrical conductivity was detected when nanoparticles were added. This is an important result that outlines that adding nanosilica particles could be very interesting for electrical insulation properties reinforcement.

Key-words : polymer, silicone rubber, PDMS, LSR, differential calorimetry , DSC, dielectric spectroscopy , dielectric relaxation, glass transition, crystallization, DC conduction, SiO_x , nanocomposite, nanoparticle.

Table des matières

Résumé	5
Abstract	6
Table de figures	11
Liste de tableaux	15
Liste d'abréviations et notations	17
Introduction	19
1 Les Matériaux Nanocomposites	25
1.1 Qu'est-ce qu'un matériau nanocomposite?	25
1.2 Spécificités et problèmes d'élaboration des nanocomposites	28
1.2.1 Importance de la taille et de la forme des nanoparticules	30
1.2.2 Les effets d'interface polymère/nanoparticule	33
1.2.3 Techniques d'élaboration de matériaux nanocomposites	34
1.3 Evolution des propriétés des matériaux nanocomposites	38
1.3.1 Comportement mécanique des nanocomposites	38
1.3.2 Comportement thermique des nanocomposites	42
1.3.3 Comportement diélectrique des nanocomposites	46
1.4 Conclusions	48
2 Matériaux et Techniques Expérimentales	51
2.1 Matériaux	51
2.1.1 Origine structurale des propriétés du PDMS	52
2.1.2 La silice comme charge de renfort	56
2.2 Techniques expérimentales	57

2.2.1	Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)	58
2.2.2	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	59
2.2.3	Analyse Thermo-gravimétrique (TGA)	63
2.2.4	Spectroscopie Diélectrique (DS)	65
2.3	Elaboration des échantillons	71
2.3.1	Dispersion des nanoparticules par malaxage mécanique	74
2.4	Caractérisation morphologique	76
2.4.1	Traitement thermique des nanoparticules de SiO_x	76
2.4.2	Caractérisation des nanocomposites silicones	79
2.5	Conclusions	84
3	Transition vitreuse et cristallisation du LSR et des NC_x	85
3.1	Introduction	85
3.2	Etude bibliographique	89
3.3	Etude des transitions thermiques du LSR et des NC_x par DSC	92
3.3.1	Etude des Matériaux de base : matrice, agent réticulant, LSR	93
3.3.2	Influence de la vitesse de refroidissement sur les transitions thermiques du LSR	98
3.3.3	Influence de la vitesse de réchauffement	101
3.3.4	Influence des nanoparticules de SiO_x	103
3.4	Cristallisation du LSR et des NC_x	109
3.4.1	Cristallisation froide	110
3.4.2	Cristallisation pendant le refroidissement	111
3.4.3	Cristallisation relative	114
3.4.4	Cinétique de cristallisation	118
3.4.5	Cristallisation non-isotherme	120
3.4.6	Cristallisation isotherme	122
3.5	Conclusions	125
4	Etude Diélectrique	127
4.1	Transitions thermiques des systèmes PDMS et PDMS/Silice : analyse bibliographique	128
4.1.1	Réponse diélectrique du PDMS à l'état amorphe et semi- cristallin	128
4.1.2	Propriétés diélectriques des systèmes PDMS/silice	132
4.1.3	Etude diélectrique sur les nanocomposites silicones	135

4.2	Propriétés diélectriques à basse température	137
4.2.1	Etude du matériau de base (LSR)	139
4.2.2	Nanocomposites Silicones	155
4.3	Caractérisation à haute température	160
4.3.1	Caractérisation diélectrique du LSR	160
4.3.2	Influence de l'ajout des nanoparticules de SiO_x	162
4.3.3	Relaxation Interfaciale	164
4.3.4	Influence des traitements thermiques sur la polarisation inter- faciale	167
4.3.5	Conduction électrique	169
4.3.6	Influence de la taille des charges ajoutées	174
4.4	Conclusions	176
Conclusion générale		179

Table des figures

1.1	Définition morphologique de nanocomposites	26
1.2	Images par microscopie électronique de (a) Nanoparticules de silice et (b) nanofils d'oxides de zinc	27
1.3	(a) Pourcentage du volume de l'interface en fonction du volume de la particule pour des épaisseurs d'interface différentes (b) effet de la diminution de la taille des particules de renfort sur le volume de l'interface	28
1.4	Différentes échelles de taille des particules de silice	30
1.5	Effet de taille sur la dispersion des nanoparticules dans des nanocomposites polyamide/silice	31
1.6	Représentation schématique de la morphologie des nanocomposites pour des taux de charges inférieurs ou supérieurs au seuil de percolation	32
1.7	Modèle de polymère chargé d'après O'Brien	33
1.8	Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution	35
1.9	Schéma de l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ	36
1.10	Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu	37
1.11	Évolution du module d'élasticité en fonction du taux de charges minérales pour le Nylon	39
1.12	$\tan(\delta)$ en fonction de $(T - T_g)$ pour des nanocomposites élaborés avec des matrices polymères différentes contenant différents taux de charge de silice (7 nm)	40
1.13	Modèle de la transformation morphologique de l'interphase polymère/silice pour différents taux de charge	40
1.14	Thermogrammes DSC pendant le refroidissement de nanocomposites polypropylène/SiO ₂ à différents taux de charge	43
1.15	Comparaison de la cristallisation relative du PET et différents PET/SiO ₂ nanocomposites	44
1.16	Permittivité et pertes diélectriques en fonction de la fréquence d'un micro composite et d'un nanocomposite à base de résine époxyde et particules de dioxyde de titane	46

1.17	Pertes diélectriques en fonction de la fréquence de la résine époxyde de base d'un micro composite et d'un nanocomposite (résine époxyde/particules de dioxyde de titanium)	47
1.18	Phénomène de conduction dû à un phénomène de percolation à travers une couche <i>diffuse</i> à l'interface AB d'un matériau composite	48
2.1	Formule chimique du PDMS	52
2.2	Hydrophobie du PDMS, application dans l'isolation extérieure haute tension	54
2.3	Les trois types de silanols présents à la surface de la silice	57
2.4	Spectre IR du LSR	59
2.5	Principe de mesure par Calorimétrie Différentielle (DSC)	61
2.6	Thermogramme DSC d'un élastomère silicone. Détermination des températures de transition	62
2.7	Principe de mesure par Analyse Thermo-Gravimétrique (TGA)	64
2.8	Pertes en poids mesurées par TGA d'un LSR et sa dérivée première en fonction de la température	64
2.9	Modèle atomique d'une chaîne polymère. Exemple des différentes configurations d'une macromolécule	65
2.10	Spectroscopie diélectrique : Principe de mesure	66
2.11	Schéma des permittivité prime et seconde en fonction de ω . Relaxation, conduction ohmique, non ohmique ou polarisation	68
2.12	Ajustement de deux HN, relaxation α et dynamique de la chaîne moléculaire sur du poly(cis-1,4 isoprène)	70
2.13	Dispositif de mesure de spectroscopie diélectrique basse fréquence	71
2.14	Elaboration des échantillons	73
2.15	Matrice polymère, nanocharges de silice de 15nm de diamètre et microcharges de silice fumée de 3 μ m de taille.	74
2.16	Structure des nanocomposites silicone élaborés avec différents taux de charge . . .	75
2.17	Analyse thermogravimétrique des nanoparticules de SiO _x	76
2.18	Spectre IR des nanoparticules de SiO _x	77
2.19	Désorption d'eau liée physiquement à la surface de la silice	78
2.20	Pertes en masse mesurées par TGA d'un LSR et sa dérivée première en fonction de la température	80
2.21	Analyse thermogravimétrique du LSR et de différents NC_x	81
2.22	Schéma de dégradation thermodynamique du PDMS linéaire	82
2.23	Spectre IR du LSR en surface, dans le volume, exposé à l'eau et de la silice traitée et non traitée en surface	83
3.1	Evolution du volume spécifique des matériaux amorphes ou cristallins en fonction de la température.	86
3.2	Schéma des étapes de cristallisation primaire et secondaire	88
3.3	T_g de PDMS linéaires et cycliques en fonction de l'inverse du poids moléculaire . .	90

3.4	Thermogrammes du PDMS 16kg/mol chargé avec des particules de silice hydrophile et hydrophobe	91
3.5	Thermogrammes DSC de l'agent réticulant, de la matrice polymère et du LSR . .	93
3.6	Matrice PDMS à l'état amorphe et à l'état semi-cristallin et LSR à l'état semi-cristallin	97
3.7	Comparaison des thermogrammes DSC pour différentes vitesses de refroidissement	98
3.8	Thermogrammes DSC : Influence de la vitesse de réchauffement	102
3.9	Thermogrammes DSC : Influence de l'ajout de nanoparticules de SiO_x	104
3.10	DSC : Influence de l'ajout de nanoparticules de SiO_x sur la C_p au voisinage de la T_g	105
3.11	Thermogrammes DSC : Influence de l'ajout de nanoparticules de SiO_x sur la T_{cc} .	106
3.12	Thermogrammes DSC : Influence de l'ajout de nanoparticules de SiO_x sur la T_m .	107
3.13	Thermogrammes DSC du LSR et des différents nanocomposites pendant le refroidissement à $-100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	109
3.14	Thermogrammes DSC : Influence de l'ajout de nanoparticules de SiO_x , refroidissement à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	112
3.15	Cristallisation relative en fonction du temps	115
3.16	Cristallisation relative en fonction de la température	115
3.17	Thermogrammes DSC : PDMS base/composites silicone (influence de la taille des particules	118
3.18	Tracé d'Avrami de la cristallisation et de la cristallisation froide	120
3.19	Cristallisation isotherme du PDMS et de différents nanocomposites	123
4.1	Pertes diélectriques du PDMS à l'état amorphe et semi-cristallin	129
4.2	Propriétés diélectriques du PDMS à l'état semi-cristallin en fonction de la température	131
4.3	Influence du poids et du type des chaînes (cyclique, linéaire) sur la dynamique moléculaire du PDMS par spectroscopie diélectrique	131
4.4	ε'' en fonction de la température et énergie d'activation de la silice hydrophile et hydrophobe	132
4.5	Pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour un mélange PDMS/Silice hydrophile (50%/50%)	133
4.6	Courbes d'activation pour le mélange PDMS-silice hydrophile et pour le mélange PDMS-silice hydrophobe.	134
4.7	Pertes diélectriques de nanocomposites PDMS/Silice en fonction de la fréquence de	136
4.8	Dépendance thermique des relaxations diélectriques d'un nanocomposite silicone avec 15,3% en volume de charges de silice.	137
4.9	Protocole de mesure par spectroscopie diélectrique (iso-fréquentielles)	138
4.10	Protocole de mesure par spectroscopie diélectrique (isothermes)	139
4.11	Propriétés diélectriques du LSR vs. temps (1kHz, $0,8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	140
4.12	Modèle multicouche à l'interface PDMS/silice.	142
4.13	Perte de masse du LSR et différents NC_x après gonflage avec du toluène	143

4.14	Comportement de la constante diélectrique en fonction de la température lors des transitions thermiques	145
4.15	Propriétés diélectriques du LSR vs. température (1kHz) lors du refroidissement et du réchauffement à $0,8^{\circ}C \cdot min^{-1}$)	145
4.16	Propriétés diélectriques du LSR en fonction de la fréquence à $T \in (-130; -100^{\circ}C)$	147
4.17	ε'' en fonction de $\log(f)$. Comparaison de nos résultats avec ceux d'Adachi et de Kirst	148
4.18	Thermogrammes d'échantillons PDMS trempés, cristallisés à $-78^{\circ}C$ et refroidis lentement	150
4.19	Diagramme d'Arrhénius des pertes diélectriques obtenues sous condition isotherme du LSR à 1, 50 et 1000Hz.	151
4.20	Courbes Maîtresses $\log(\varepsilon'')$ vs. $\log(f)$	153
4.21	Courbes d'Arrhénius $\log(\Lambda)$ vs. $1/kT$	154
4.22	Spectre $\log(\varepsilon'')$ vs. température. Influence du taux de charge ($f = 1kHz$)	155
4.23	Comparaison des courbes maîtresses. Relaxation α	157
4.24	(a) Modèle de O'Konski pour une particule diélectrique ε_A avec une conductivité en surface σ_S dans une matrice diélectrique ε_B de conductivité négligeable. (b) Particule sous un champ électrique $E(\omega)$ appliqué.	158
4.25	Comparaison des courbes maîtresses. Relaxation α_2 , α_c et α_{int}	159
4.26	Protocole pour les mesures isothermes en spectroscopie diélectrique	160
4.27	Facteur de pertes diélectriques du LSR en fonction de ω à différentes températures	161
4.28	Courbes maîtresses des ε' et ε'' en fonction de $\log(f)$ d'un échantillon LSR (a) et d'un échantillon NC ₁ (b)	162
4.29	Dépendance thermique du ε'' facteur de pertes diélectriques du LSR et des différents NC _x	163
4.30	Facteur des pertes en fonction de la fréquence d'un LSR et des différents NC _x , T=40°C	164
4.31	Evolution de la constante diélectrique en fonction du taux de charges de nanoparticules de silice	165
4.32	Facteur des pertes en fonction de la fréquence d'un composite à base de HDPE et 20% de taux charges de verre	166
4.33	Influence du traitement thermique des nanoparticules sur les pertes diélectriques	168
4.34	Influence du temps de traitement thermique des échantillon NC ₃ sur les pertes diélectriques	169
4.35	Conductivité σ en fonction de $\log(f)$ à différentes températures d'un échantillon LSR (a) et d'un échantillon NC ₁ (b)	170
4.36	Dépendance thermique de la conductivité <i>quasi DC</i> du LSR et de différents NC _x	171
4.37	Dépendance thermique de la conductivité du LSR et de différents NC _x	172
4.38	Echantillon nanocomposite présentant d'importants agrégats.	174
4.39	Comparaison d'un échantillon nanocomposite présentant des agrégats (NC ₃ , 1h à 1000°C) avec des microcomposites (particules de 3μ de diamètre ajoutées).	175
4.40	Conductivité σ du LSR et de différents microcomposites	176

Liste des tableaux

1.1	Evolution des transitions thermiques et de la cristallisation relative de différents nanocomposites polymère	45
1.2	Résumé des études par Spectroscopie Diélectrique effectuées sur différents nanocomposites polymère	48
2.1	Comparaison des énergies de liaison dans les molécules organiques	53
2.2	Propriétés des nanoparticules de SiO_x utilisées.	72
2.3	Échantillons élaborés à partir de la matrice élastomère de base avec différents types, tailles et taux de charges	73
2.4	Pics d'absorption IR caractéristiques d'un LSR	84
3.1	Comparaison du comportement calorimétrique de l'agent réticulant, de la matrice polymère et du LSR	94
3.2	Transitions thermiques : LSR et des nanocomposites silicones	110
3.3	Température de cristallisation T_c au cours d'un refroidissement lent ($10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	113
3.4	Exposants d'Avrami : cristallisation non isotherme	121
3.5	Paramètres d'Avrami : cristallisation isotherme	124
4.1	Énergies d'activation des pertes diélectriques du LSR à 1, 50 et 1000Hz	152
4.2	Comparaison des résultats DRS/DSC	156
4.3	Paramètres des ajustements de Williams–Landel–Ferry	159
4.4	Échantillons élaborés avec des particules soumises à différents traitements thermiques	167
4.5	Energies d'activation de la conductivité du LSR et des différents NC_x	172

Liste d'abréviations et notations

PNC – Polymère(s) Nanocomposite(s).

PDMS – Polydiméthylsiloxane.

PA6 – PolyAmide.

PE – PolyEthylène.

PC – PolyCarbonate.

PS – PolyStyrène.

PPS – PolyPropylèneStyrene.

PU – PolyUréthane.

PA – PolyAcrilate.

PMMA – PolyMéthacrylate de Méthyle.

PABu – PolyAcrilate de Butyle.

HDPE – Polyéthylène à haute densité.

SiO₂ – dioxyde de silice.

SiO_x – silice amorphe ($x = 1, 2 - 1, 6$).

APS – Taille moyenne des particules (Average Particle Size).

SSA – Surface spécifique (Specific Surface Area).

LSR – Liquid Silicone Rubber.

NC_x – Nanocomposite silicone ($x = \%poids, 1 \leq x \leq 10$).

NC₁ – Nanocomposite silicone avec 1% de SiO_x en poids.

NC₃ – Nanocomposite silicone avec 3% de SiO_x en poids.

NC₅ – Nanocomposite silicone avec 5% de SiO_x en poids.

NC₁₀ – Nanocomposite silicone avec 10% de SiO_x en poids.

T_{amb} – Température ambiante.

T_g – Température de transition vitreuse (glass transition).

T_c – Température de cristallisation lors du refroidissement (crystallization).

T_{cc} – Température de cristallisation froide lors du réchauffement (cold crystallization).

T_m – Température de fusion (melting temperature).

C_p – Capacité calorifique.

H_{cc} – Enthalpie de cristallisation froide.

H_m – Enthalpie de fusion.

H^0 – Enthalpie de fusion spécifique d'un polymère 100% cristallin.

T_α – Température de relaxation α .

$T_{\alpha 2}$ – Température de relaxation α_2 .

$T_{\alpha int}$ – Température de relaxation du PDMS amorphe à l'interface avec la silice.

ε^* – Permittivité complexe.

ε' – Permittivité réelle ou constante diélectrique.

ε'' – Permittivité imaginaire ou pertes diélectriques.

ε_s – Permittivité statique ou à très basses fréquences ($f \approx 0$).

ε_∞ – Permittivité infinie ou à très hautes fréquences.

$\Delta\varepsilon$ – Puissance ou force de relaxation (relaxation strength).

RMN – Résonance magnétique nucléaire.

DSC – Calorimétrie différentielle à balayage (differential scanning calorimetry).

β_H – Rampe de température pendant le réchauffement (heating rate).

β_C – Rampe de température pendant le refroidissement (cooling rate).

DS – Spectroscopie diélectrique (dielectric spectroscopy).

Introduction

Dans l'isolation électrique haute tension (HT), et plus particulièrement dans des environnements extérieurs, les élastomères silicones constituent des matériaux de choix du fait principalement de leur hydrophobicité couplée à une bonne tenue aux contraintes climatiques (humidité, brouillard salin, UV, ...) ¹⁻³. Par ailleurs, ces polymères possèdent une bonne stabilité thermique (entre -80°C et 250°C), une bonne tenue au feu et une tension de claquage équivalente aux autres polymères utilisés pour ces applications. Leur facilité de moulage et l'absence d'équipements lourds pour leur élaboration ont permis également de développer des applications isolantes à base d'élastomères silicones pour des traversées moyenne et haute tension et des barres d'alternateur principalement ⁴. Le point faible de tout élastomère est sa tenue mécanique. Pour améliorer cette propriété physique, des particules de silice fumée, d'alumine tri-hydratée (ATH), d'oxyde de zinc (ZnO) ou encore de noir de carbone sont pratiquement toujours incorporées dans la matrice silicone ⁵. Ces charges de renfort sont généralement de taille moyenne micrométrique.

Les nanocomposites polymères constituent un groupe de polymères incorporant de faibles quantités de particules de taille nanométrique (nanoparticules). Comparés aux mêmes polymères standard, l'ajout de ces nanoparticules peut améliorer certaines propriétés (thermique, mécanique, électrique, ...) et permet ainsi d'étendre les champs d'application de ces nouveaux polymères.

L'incorporation de particules de taille nanométrique dans des élastomères silicones permettrait d'augmenter la surface de contact entre le polymère et la charge de renfort et ainsi accroître encore plus la tenue mécanique du matériau composite

ainsi réalisé. Une question très importante pour l'isolation HT va concerner l'impact que peuvent avoir ces nanoparticules sur les propriétés électriques des nanocomposites ainsi réalisés et leur fiabilité dans la durée. C'est initialement pour répondre à cette question qu'a été mis en place ce travail de thèse.

Le problème étant posé, plusieurs autres questions et difficultés, communes à tout travail sur des nanocomposites, vont se présenter : le choix du polymère de base, le choix des nanoparticules et pour ces dernières leur taille et la quantité à incorporer dans la matrice, le choix et l'optimisation du procédé d'élaboration et plus particulièrement l'obtention et la vérification de l'homogénéité dans la dispersion des nanoparticules dans tout le volume de la matrice polymère.

Dans un contexte du moulage de polymères pour l'isolation électrique moyenne et haute tension, les industriels utilisent généralement des produits commerciaux qui se présentent sous la forme de bi-composants* à mélanger dans des proportions fournies par le fabricant : c'est le cas de la plupart des élastomères silicones de type LSR (Liquid Silicone Rubber), RTV (Room Temperature Vulcanization) et HTV (High Temperature Vulcanization).

Les élastomères silicones de type LSR sont généralement préférés car ils présentent l'avantage de réticuler, tout comme les RTV, à température ambiante mais de plus ils ont une viscosité plus faible par rapport à ces derniers ce qui facilite le moulage de la pièce à réaliser. Nous avons donc choisi comme matrice de base un élastomère silicone de type LSR (Rhodorsil LSR8228) sur lequel nous avons de nombreuses données électriques de référence obtenues dans le cadre du travail de thèse de D. H. Nguyen mené au sein de notre équipe⁴. Les nanoparticules ont été élaborées par la société "Nanostructured and Amorphous Materials"[†]. Cette société américaine dispose d'un choix important de nanoparticules tant en taille qu'en type de charges. Dans le cadre de cette thèse, notre choix s'est porté principalement sur des particules de SiO_x de 15 nanomètres de diamètre. D'autres tailles (de 10 nm à 3 μm) et un autre type de nanoparticules (ZnO) ont également, plus ponctuellement, été incorporés dans la matrice polymère pour des études spécifiques.

*Bi-composant : i) Matrice polymère comportant ou pas des charges de renfort et ii) agent réticulant ou durcisseur.

[†]<http://www.nanoamor.com>

L'inconvénient du choix du LSR8228 pour nos études réside dans le fait que ce produit comporte de la silice fumée pour les raisons évoquées plus haut. Par conséquent, les nanocomposites que nous avons élaborés sont constitués d'une matrice de base incorporant des microparticules ce qui rend complexe l'interprétation et ne permet pas forcément d'extrapoler les conclusions obtenues à des nanocomposites à l'état de l'art constitués d'une matrice polymère "pure" incorporant des nanocharges parfaitement distribuées dans la matrice. La justification cependant de travailler avec cet élastomère plutôt que de partir d'une matrice de base vierge de toute charge (autrement dit d'un polydiméthylsiloxane PDMS) a été guidée par quatre raisons importantes.

- La première, comme nous l'avons précisé, est une connaissance relativement bien fournie des propriétés diélectriques du LSR8228 du fait d'une étude antérieure. Travailler avec un nouveau polymère aurait nécessité de reprendre une grande partie de ces travaux antérieurs.
- La seconde est en lien avec le contexte de l'étude. Dans le procédé d'élaboration des pièces moulées, un savoir-faire de l'industriel est mis en pratique en s'appuyant sur des recommandations initiales fournies par le fabricant du polymère. La possibilité d'incorporer par malaxage mécanique des nanoparticules dans le produit commercial acheté permettrait donc à l'industriel d'obtenir un degré de liberté supplémentaire pour optimiser encore plus ou faire évoluer son procédé d'élaboration et viser éventuellement de nouvelles applications tout en ne remettant pas nécessairement en cause l'ensemble de la chaîne d'élaboration parfaitement maîtrisée du produit initial.
- La troisième raison est la difficulté à élaborer ou disposer en quantité suffisante de nanocomposites silicones avec une dispersion homogène des particules. De plus, le contrôle de cette dispersion est particulièrement difficile à obtenir.
- Enfin, la quatrième raison est justement liée à cette difficulté du contrôle de cette dispersion et au rôle réellement joué par les nanoparticules dans la réponse physique (et plus particulièrement électrique) du nanocomposite. Plus précisément, une mauvaise dispersion des nanoparticules va se traduire généralement par une agglomération de ces particules et le comportement "nanocomposite" tendra alors vers un comportement "microcomposite". Par exemple, nous verrons dans ce travail qu'avec l'augmentation du taux de nanoparti-

cules dans le LSR8228, certaines propriétés physiques, très spécifiques pour des faibles taux de charge incorporée, tendent vers un comportement du LSR8228 seul lorsque ce taux de charge atteint un certain seuil. Autrement dit, le caractère "microcomposite" de notre polymère de base permet finalement de constituer un outil de vérification (ou étalon) d'un comportement "nano" ou "micro" du nanocomposite élaboré même si il faut rester prudent sur la signification "nano" dudit nanocomposite.

Dans ce contexte, ce travail doit donc permettre dans un premier temps de mieux comprendre l'influence de l'ajout des charges de taille nanométrique sur la dérive des propriétés thermiques (transition vitreuse, cristallisation, fusion) et diélectriques (constante diélectrique et pertes) des matériaux nanocomposites élaborés, puis d'évaluer et valider la méthode d'élaboration des échantillons lors de l'utilisation de charges de renfort de taille différente. En conséquence, ce mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre donne la définition d'un nanocomposite et présente quelques propriétés physiques remarquables induites par l'incorporation de nanoparticules dans des matrices polymères. Ce chapitre ne se veut pas exhaustif sur la présentation de l'ensemble des changements opérés par ces nanoparticules car les résultats observés dans la littérature sont très spécifiques au choix du polymère et des nanoparticules incorporées et il n'est pas rare de trouver des résultats antagonistes sur une propriété physique particulière suivant la nature du nanocomposite élaboré. C'est la raison pour laquelle nous restons assez général dans ce chapitre.

Le second chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude et présente en détail les matériaux étudiés ainsi que leur élaboration. Les principales caractérisations sur les microcomposites et nanocomposites silicones ont concerné des analyses en calorimétrie différentielle (DSC) dans les plages de température allant de -150°C à 20°C ainsi que des analyses de spectroscopie diélectrique de -150°C à 200°C sur des gammes de fréquence de 1 mHz à 1MHz. Des analyses plus ponctuelles de thermogravimétrie différentielle (TGA) et de spectroscopie infrarouge (FT-IR) ont complété l'analyse physique des matériaux.

Le troisième chapitre s'intéresse aux analyses menées par DSC. Nous analysons en particulier les différentes transitions thermiques qui se produisent dans le matériau dans les basses températures à savoir la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion de l'élastomère silicone de base (LSR8228) et l'effet de l'ajout de nanoparticules dans les changements opérés au sein de ces transitions.

Le quatrième chapitre présente une étude détaillée de spectroscopie diélectrique dans les basses températures et hautes températures de ces matériaux. Les mécanismes de relaxation et de conduction mis en évidence sont discutés et comparés aux résultats obtenus en calorimétrie différentielle. L'impact de traitements thermiques des nanoparticules et nanocomposites sur la réponse diélectrique (permittivité et pertes) est également discuté.

Enfin, dans la conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail et nous en donnerons quelques perspectives.

Les Matériaux Nanocomposites

Les objectifs de ce chapitre sont de donner une brève description des matériaux nanocomposites. Nous présentons quelques problèmes spécifiques aux nanocomposites associés à la taille, à la forme, à la dispersion des charges de renfort ainsi qu'à l'élaboration des nanocomposites dont il faut tenir compte lors de l'étude de ces matériaux. Une description de trois méthodes différentes d'élaboration des polymères nanocomposites sera décrite. Enfin nous donnons un résumé non exhaustif de quelques études faites sur l'évolution des propriétés mécaniques, thermiques et électriques de différents polymères lorsque des microparticules et des nanoparticules sont incorporées dans la matrice de base.

1.1 Qu'est-ce qu'un matériau nanocomposite ?

Pour les applications industrielles, la plupart des composites sont constitués d'une ossature appelée renfort et d'une protection appelée matrice. Le renfort se présente généralement sous forme de particules, tissus ou structures et assure la tenue mécanique. La matrice est généralement un polymère qui lie les points de renfort et participe au transfert des contraintes suivies par le matériau final¹.

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière : bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants.

Le terme nanocomposite connaît de nombreuses définitions qui ont toutefois en commun la taille nanométrique du (ou des) renfort(s) dans la matrice ou des domaines multiphasiques qui constituent le composite⁶ (Fig. 1.1).

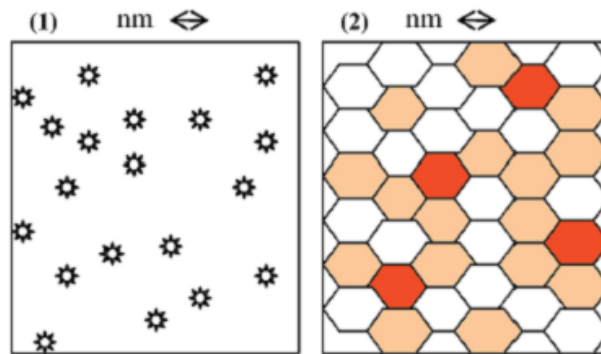


FIG. 1.1 – Définition morphologique de nanocomposites : (1) Composite dans lequel les renforts ont une dimension inférieure ou égale au nanomètre (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, dont la répartition en tailles caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres, voire inférieure⁶.

D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre). Dans la définition admise des nanocomposites les renforts doivent avoir au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie^{1,6}. On trouve alors trois déclinaisons possibles pour décrire les "nanorenforts" incorporés :

Les nanoparticules [Fig. 1.2 (a)]. Leurs trois dimensions sont nanométriques. Il s'agit le plus souvent de particules de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 30 et 150nm.

Les nanotubes et nanofils [Fig. 1.2 (b)]. Deux de leurs dimensions sont nanométriques. Ils ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. Les nanotubes de carbone en particulier possèdent des propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles. Ils peuvent être introduits dans une grande variété de matrices polymères (polyamide PA, polyester PE, polycarbonate PC, ...).

Les Plaques/lamelles/feuillets .Une dimension est nanométrique. Ils sont constitués de couches ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre avec un facteur de forme d'au moins 25 dans les deux autres dimensions. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont probablement les plus connues car elles sont naturelles donc faciles à extraire.

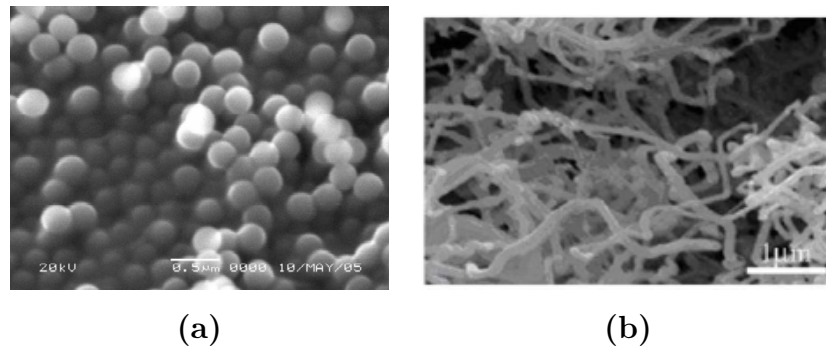


FIG. 1.2 – Images par microscopie électronique de (a) Nanoparticules de silice de 300nm de diamètre (Nanofluids : Rheology and its Implication on Heat Transfer by Jeremy B. Gordon ; <http://web.mit.edu/nnf/>) et (b) nanofils d'oxydes de zinc⁷

On peut appliquer la classification classique des nanocomposites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de leur température d'utilisation⁶ :

1. les matériaux nanocomposites à matrice organique/polymère (polyamide PA, polyester PE, polystyrène PS, polycarbonate, etc ...) ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C* ;
2. les composites à matrice métallique dans lesquels les particules peuvent être des oxydes, des borures, des carbures ou des nitrures. Ils peuvent être utilisés jusqu'à 600 °C ;
3. les composites à matrice céramique pour les hautes températures jusqu'à 1000°C, qui peuvent être des oxydes, des carbures ou des nitrures.

Les nanocomposites sont des matériaux qui, de par leur structure intrinsèque (porosité, microstructure, présence d'un réseau nanocristallin), disposent de pro-

*Il existe des matériaux composites comme le PEEK (dit thermoplastiques) qui peuvent être utilisés à $T > 300^{\circ}\text{C}$ de par sa haute température de fusion.

priétés physiques particulières (optiques, diélectriques, etc.) et d'une grande surface d'échange. Les nanoparticules peuvent être incorporées ou produites dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés^{8;9} (nous allons développer ce sujet dans le § 1.3).

Lors de l'ajout de particules de renfort dans une matrice polymère, de nombreux paramètres tels que la longueur et le poids moléculaire des chaînes, la taille et la distribution des renforts, ou encore la nature des surfaces de contact et des interactions jouent un rôle sur le comportement local (à l'interface) et global du matériau composite¹⁰. Par la suite nous allons décrire quelques spécificités liées aux matériaux nanocomposites.

1.2 Spécificités et problèmes d'élaboration des nanocomposites

Prenons l'exemple d'un composite formé par une phase A (une particule de taille finie) entourée d'une phase B (matrice polymère) comme le montre la Fig. 1.3.b.

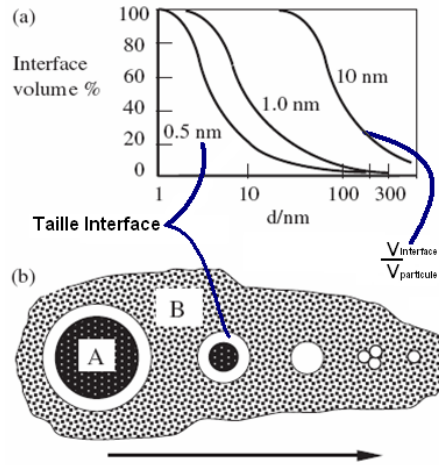


FIG. 1.3 – (a) Pourcentage du volume de l'interface en fonction du volume de la particule pour des épaisseurs d'interface différentes (b) effet de la diminution de la taille des particules de renfort sur le volume de l'interface¹¹

Si l'interface particule/matrice polymère est définie comme étant les forces d'interactions entre les deux phases à courte échelle (épaisseur d'à peu près 0,5nm¹¹⁻¹³), avec la diminution de la taille des particules l'effet d'interface devient dominant^{11;12;14}.

Nous pouvons clairement observer ce constat sur la Fig. 1.3.a. Par exemple pour une particule de diamètre égal à 300 nm le rapport entre le volume de l'interface et le volume de la particule ne représente que 0,1%. Quand la particule atteint un diamètre inférieur à 5 nm, ce rapport est supérieur à 70%.

Par ailleurs, pour les inclusions de taille nanométrique l'étendue des perturbations locales, dues par exemple à la nature des agents liants, n'est plus négligeable devant les autres caractéristiques (p.e. la longueur ou le poids moléculaire des chaînes) contrairement aux composites traditionnels^{9;10}.

D'autre part une dispersion uniforme des nanoparticules donne lieu à une très grande aire interfaciale. De plus, pour une fraction volumique de charges de renfort donnée, plus la taille des particules décroît, plus elles sont nombreuses et proches. Par conséquent, lorsque la taille des particules atteint l'échelle du nanomètre, il peut s'avérer essentiel de considérer les interactions entre particules en plus des interactions particules/matrice¹⁵.

Ces interactions peuvent dans certains cas se traduire par l'amélioration de certaines propriétés mécaniques¹⁶⁻²⁰, thermiques²¹⁻²⁴, électriques²⁵⁻²⁹ ou bien l'obtention de propriétés nouvelles^{9;11;28;30}.

D'un point de vue expérimental, il est encore difficile parmi les effets spécifiques à l'échelle nanométrique d'en isoler un en particulier du fait de la difficulté à obtenir une dispersion homogène des nanoparticules dans la matrice ainsi qu'une bonne reproductibilité des nanocomposites à partir d'un procédé d'élaboration maîtrisé.

1.2.1 Importance de la taille et de la forme des nanoparticules

Pour les très petites tailles de particules, la forme et l'aggrégation de ces particules peuvent avoir beaucoup d'influence sur le comportement global du composite. La Fig. 1.4 illustre les différentes échelles de taille et de forme en prenant l'exemple de particules de silice¹⁵.

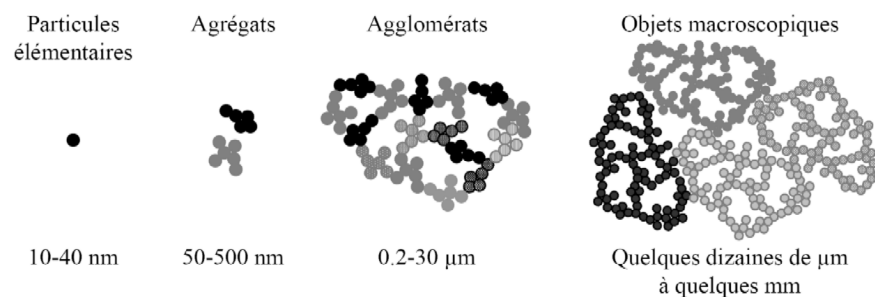


FIG. 1.4 – Différentes échelles de taille des particules de silice¹⁵

Parmi les multiples exemples de modification des propriétés avec l'ajout de charges de taille nanométrique nous pouvons citer les travaux de Jordan et al.³¹ sur des nanocomposites élaborés avec une matrice en polypropylène (PP) chargée avec des inclusions de carbonate de calcium CaCO_3 (de forte interaction avec la matrice polymère). Les nanoparticules de CaCO_3 avaient une taille moyenne de 44 nm. L'ajout des nanoparticules dans la matrice de PP a eu pour effet une augmentation du module élastique en comparaison avec la matrice polymère pure. L'augmentation du module était d'autant plus importante que le volume de nanoparticules ajouté augmentait.

Nous pouvons citer aussi les travaux de Reynaud et al.³² sur des nanocomposites polyamides (PA6)/silice (SiO_2) avec un diamètre de 25 nm. Le module de Young mesuré sur ces nanocomposites était supérieur à celui mesuré sur des composites traditionnels. Différents effets importants ont été mis en évidence par Reynaud et al.³² :

- Le module de Young augmente avec une fraction volumique plus importante de nanoparticules.

- La forme des nanoparticules joue un rôle important en ce qui concerne l'interaction avec la matrice (une forme complexe assure une meilleure cohésion nanoparticules/matrice).
- Les phénomènes de renfort sont plus marqués et les couplages mécaniques plus efficaces s'il y a présence d'agréats au lieu de particules bien dispersées.
- La percolation peut être bénéfique sur le renforcement si les interactions entre les charges sont fortes mais si ces interactions sont faibles l'effet renforçant associé sera plus faible^{15;33}.

L'effet de la taille des particules sur la dispersion a fait l'objet de plusieurs études^{10;15;34-37}. Plus les particules sont petites et plus les phénomènes d'agréation sont fréquents, d'où l'importance des effets couplés (effet de taille, de percolation, etc) à l'échelle nanométrique.

La Fig. 1.5(a) montre l'agglomération des particules de silice dans un nanocomposite constitué de polyamide à 5% de taux de charge (taille 17 nm). La Fig. 1.5(b) montre ce même nanocomposite avec des particules de 80nm de diamètre. Dans ce dernier cas, on peut noter une absence significative d'agglomérats.

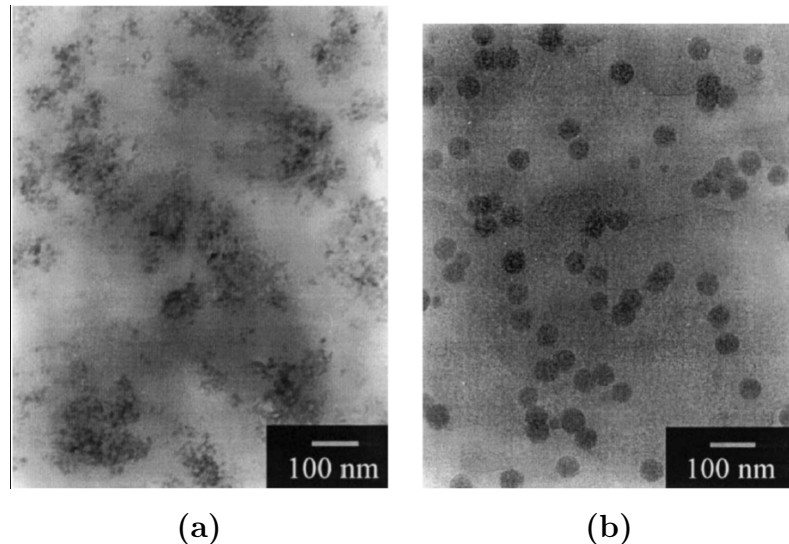


FIG. 1.5 – Effet de taille sur la dispersion des nanoparticules dans des nanocomposites polyamide/silice avec 5% de taux de charge (a)nanoparticules de 17nm (b) nanoparticules de 80nm³²

Les travaux de Thompson et al.³⁸ sur des films minces de polyamide renforcés par des billes d'oxydes métalliques de 11 à 44 nm de rayon tendent aussi à montrer un effet important de la dispersion des oxydes sur le comportement global du film. Pour des faibles taux de renfort, il n'existe pas de percolation et les films nanostructurés montrent un comportement plus fragile que celui attendu classiquement pour des films minces polymères. Des essais de traction révèlent que l'ajout de renforts nanométriques rend les films plus raides que le matériau de base dans la plupart des cas. En revanche, pour des taux de renfort plus élevés, l'augmentation de l'allongement à la rupture laisse penser à une mauvaise dispersion des oxydes métalliques (autrement dit les particules s'agglomèrent).

La Fig. 1.6 illustre la morphologie des nanocomposites présentant une dispersion uniforme des charges (faible taux de renfort) et un réseau percolant (taux de charge égal ou supérieur au seuil de percolation).

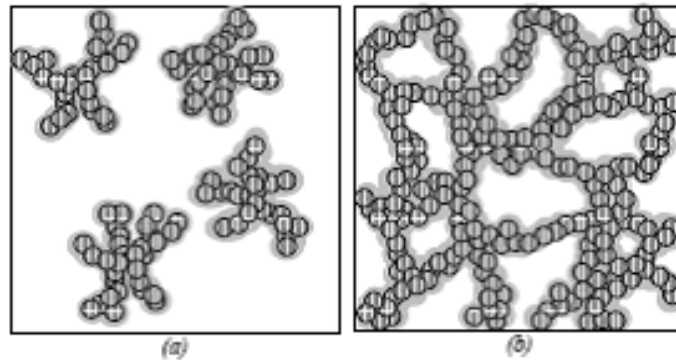


FIG. 1.6 – Représentation schématique de la morphologie des nanocomposites pour des taux de charges (a) inférieurs ou (b) supérieurs au seuil de percolation¹⁵

Une bonne dispersion d'une poudre dans un milieu liquide est réalisée lorsque les forces de répulsion entre les particules (coulombiennes) sont supérieures aux forces d'attraction de Van der Waal ou bien aux liaisons mécaniques entre particules (enchevêtrement)³⁹. Pour réduire l'effet d'agglomération et assurer une bonne dispersion des particules dans les matrices polymères il est courant d'utiliser des agents de couplages ou additifs.

1.2.2 Les effets d'interface polymère/nanoparticule

Albérola et al.⁴⁰ ont mené une étude très complète sur l'influence du liant sur les effets d'interface dans des élastomères renforcés par des nanoparticules de silice. Ils ont indiqué que tout changement de l'état de surface de la silice (en appliquant différents liants) peut induire des modifications de la mobilité des chaînes de polymère à plus ou moins longue distance de la surface. La nature du liant modifie donc les interactions entre la particule et la matrice, entraînant une perturbation locale de la structure et du comportement de la matrice. Dans certains cas, il est possible d'observer la formation d'une troisième phase rigide, placée en interphase entre l'inclusion et la matrice, au cours du procédé d'élaboration.

L'existence d'une zone spécifique entourant les nanoparticules a été observée et attribuée à la nature des liants utilisés lors de l'élaboration des nanocomposites polymère^{32;40;41} ou encore à la seule présence des renforts^{40;42}.

Brien et al.⁴³ ont proposé un modèle pour décrire les interactions noir de carbone-élastomère en accord avec des résultats de RMN (Fig. 1.7).

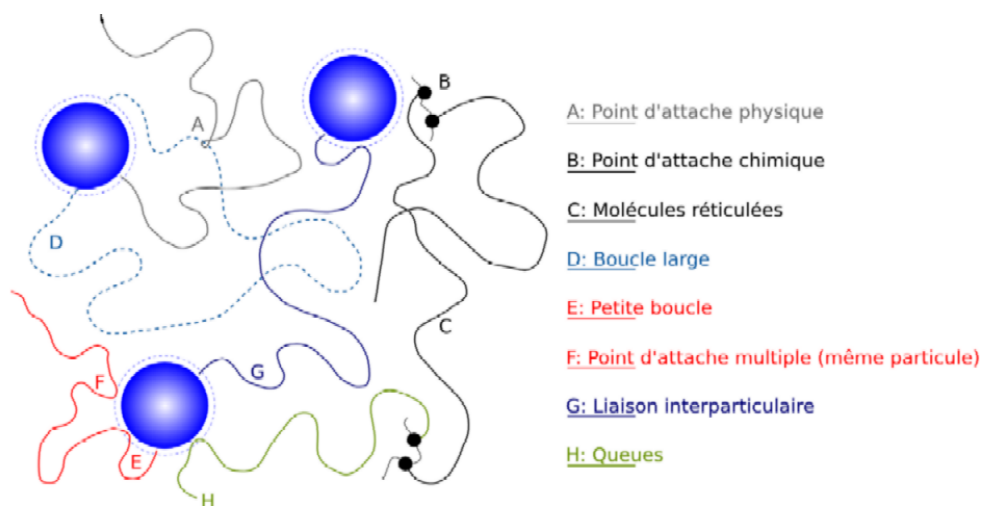


FIG. 1.7 – Modèle de polymère chargé d'après O'Brien⁴³

Berriot et al.⁴⁴ ont étudié les perturbations de la matrice polymère entourant les particules de renfort à l'interface. La perturbation se traduit par une diminution locale de la mobilité des chaînes de polymère, c'est à dire une rigidification locale de la matrice. Les matériaux étudiés sont constitués d'inclusions sphériques de silice, de 60 nm de rayon, noyées dans une matrice élastomère. La fraction volumique des inclusions est de 7 à 18% suivant les échantillons testés. Au cours de cette étude, les auteurs ont également montré que l'épaisseur de l'interphase décroît lorsque la température augmente. Une étude complémentaire de Berriot et al.⁴⁵ a permis de mettre en évidence l'influence de la dispersion des particules de renfort et de la nature du liant sur le comportement de cette interphase en terme de mobilité moléculaire.

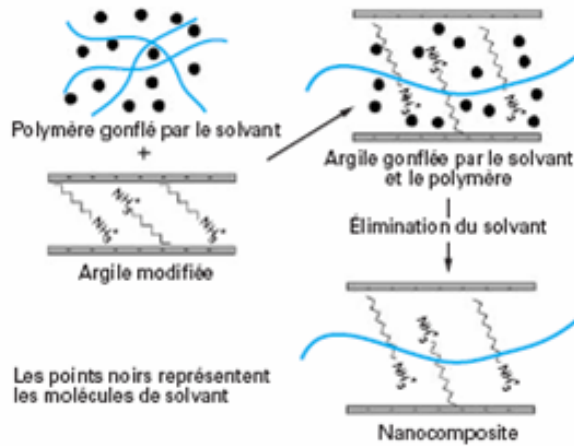
1.2.3 Techniques d'élaboration de matériaux nanocomposites

Les stratégies complexes d'élaboration nécessitent, dans la plupart des cas, de rendre organophile les nanocharges de renfort et, même dans ces conditions, la mise en oeuvre reste délicate pour espérer obtenir une dispersion satisfaisante, condition déterminante pour une maîtrise des propriétés d'usage du matériau final. Trois voies principales d'élaboration peuvent être mises en avant : le mélange en solution, la polymérisation in situ et l'incorporation à l'état fondu.

Mélange en solution

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser les nanoparticules dans un solvant dans lequel le polymère est soluble. La Fig. 1.8 illustre le principe d'élaboration d'un nanocomposite polymère/nano-feuillets d'argile.

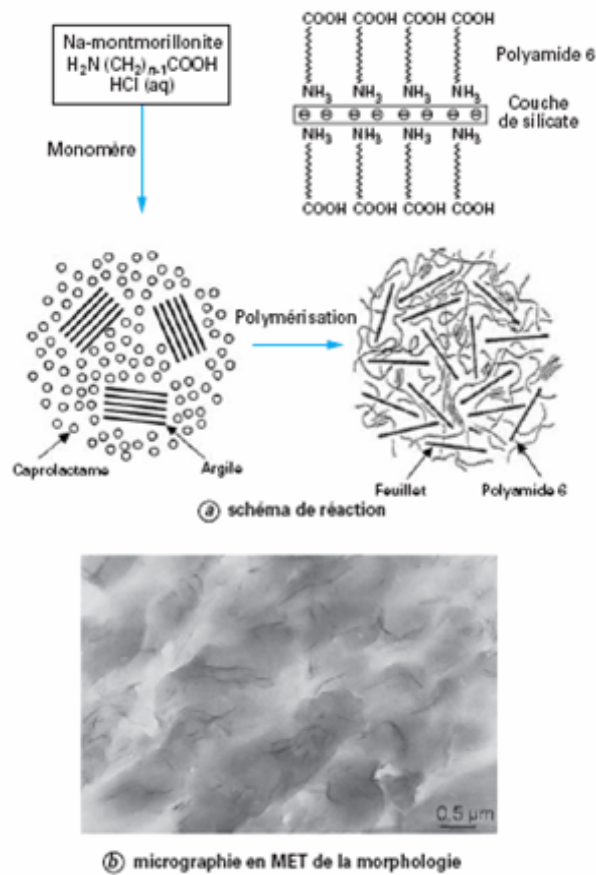
Un solvant adéquat disperse (en principe) les feuillets d'argile sur lesquels le polymère peut ensuite venir s'adsorber. On obtient le nanocomposite par évaporation du solvant. Cette méthode présente l'avantage de permettre l'élaboration de nanocomposites intercalés à partir de matrices polymères à faible polarité. Cependant, elle reste peu applicable dans le cadre industriel, étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire du fait des fortes forces mises en jeu dans l'empilement des feuillets⁴⁶.

FIG. 1.8 – Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution⁴⁶

Polymérisation in situ

Ce mode de préparation est basé sur la croissance des chaînes polymères au sein de l'espace des nanoparticules. En fonction du type de nanocharges utilisé (argiles naturelles, mica synthétiques...), un pré-traitement de la charge peut s'avérer nécessaire : les intercalants les plus couramment utilisés sont des acides aminés ou l'ion ammonium associé (exemple : acide aminododécanoïque)⁴⁷.

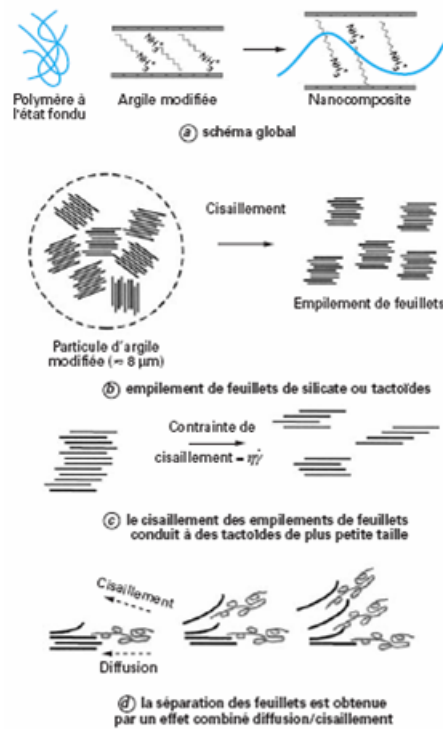
La Fig. 1.9 montre le principe d'élaboration d'un nanocomposite à base de nylon 6 et des nano-feuillets d'argile. Lors de la synthèse du polyamide 6, un surfactant comportant à la fois une fonction acide ($-\text{COOH}$) et une fonction amine ($-\text{NH}_2$) est utilisé. Les feuillets d'argile sont gonflés quand, en milieu acide, un proton est transféré de la fonction acide ($-\text{COO}^-$) vers la fonction amine ($-\text{NH}_3^+$). Ensuite, la présence d'une fonction acide permet l'amorçage de la polymérisation par ouverture du ϵ -caprolactame, et l'obtention d'un nanocomposite exfolié dont les macromolécules sont liées à l'argile par l'intermédiaire de la liaison existant entre cette dernière et le surfactant ayant servi d'amorceur⁴⁶.

FIG. 1.9 – Schéma de l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ⁴⁶

Mélange à l'état fondu

Le principe d'obtention de nanocomposites repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec les nanoparticules. Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des nanoparticules est bonne, pour pénétrer dans l'espace inter-particule et former un nanocomposite (Fig. 1.10).

Il apparaît, à partir d'observations, que la pénétration du polymère à l'intérieur des agglomérats formés à partir des particules primaires n'est pas un facteur limitant⁴⁶. En revanche, l'intercalation est facilitée par une taille de particules primaires plus petites. La diffusion à l'intérieur de la particule primaire étant le facteur

FIG. 1.10 – Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu⁴⁶

limitant, l'utilisation d'un mélange dynamique (en extrudeuse) doit donc permettre d'accélérer la cinétique de l'intercalation en éclatant les particules primaires et en améliorant l'homogénéité des échantillons.

Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel^{8;46;48}.

1.3 Evolution des propriétés des matériaux nanocomposites

Dans cette section nous allons présenter un bref résumé des travaux effectués sur l'évolution des propriétés mécaniques, thermiques et électriques des nanocomposites polymère.

1.3.1 Comportement mécanique des nanocomposites

La confrontation entre différents nanocomposites à matrice polymère réalisée par Gubin⁴⁹ montre que pour des sollicitations identiques, les propriétés macroscopiques du matériau hétérogène reflètent l'action combinée :

- des interfaces entre les renforts et la matrice ;
- des propriétés des différentes phases ;
- de l'effet de taille des renforts ;
- de la morphologie de la microstructure.

Les différentes matrices sont du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP) et du polyacrylate (PA), renforcées par des nanoparticules métalliques de 10 nm de diamètre environ. La matrice ne joue pas seulement un rôle d'environnement, mais elle influence le comportement global du nanocomposite par la nature de ses interactions avec les particules de renfort⁵⁰. Les matériaux obtenus ont montré de meilleures propriétés mécaniques et une plus haute stabilité thermique que le polymère initial⁴⁹.

Un autre exemple de polymère composite, largement utilisé dans l'industrie automobile, concerne le polyamide 6 (Nylon) généralement chargé avec des fibres de verre ou du talc de taille micrométrique. L'utilisation de nanocharges à la place des charges traditionnelles permet d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes à des taux de charge plus bas comme le montre la Fig. 1.11 qui résume les résultats obtenus par Yasue et al.⁵¹ dans une étude effectuée sur des nanocomposites chargés avec différents type de particules en fonction du taux de charge.

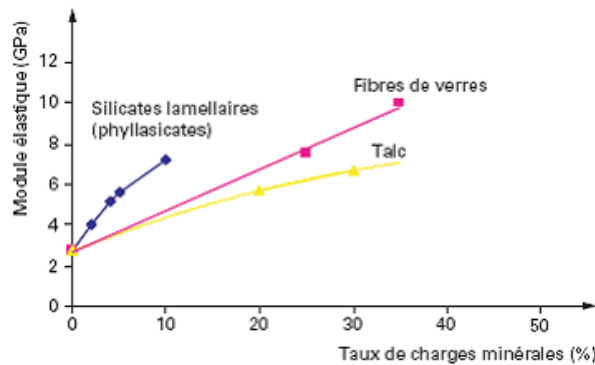


FIG. 1.11 – Évolution du module d'élasticité en fonction du taux de charges minérales pour le Nylon 6⁵¹

Nous pouvons observer que pour un taux de 10% en poids de nanocharges le module élastique est équivalent à celui obtenu avec un composite traditionnel comportant 25% en poids de microcharges. Cependant les problèmes d'élaboration de nanocomposites avec de taux de charge plus importants limitent la possibilité d'atteindre le niveau de renfort équivalent à celui du composite traditionnel.

Tsagaropoulos et Eisenberg⁵² ont étudié le comportement thermo-mécanique de différents polymères (le P4VP, le PMMA, le PS et le PDMS)[†] renforcés par des nanoparticules de silice de 7 nm de diamètre. Deux relaxations ont été mises en évidence par analyse mécanique dynamique comme le montre la Fig. 1.12.

La première relaxation a été associée à la relaxation principale de la matrice polymère. Sa position en température ne varie pas alors que l'aire du pic diminue lorsque le taux de renfort croît.

La deuxième relaxation, plus large, est située à plus haute température. Elle a été attribuée à la présence de polymère lié (physiquement ou chimiquement) à proximité des nanoparticules. Du fait des fortes interactions avec la surface des nanoparticules de renfort la mobilité moléculaire des chaînes polymères est contrainte. Son amplitude diminue également avec le taux de charge. Pour expliquer l'apparition de ces

[†]P4VP :poly(4-vinylepyridine), PMMA :poly(méthyle méthacrylate), PS :polystyrène et le PDMS : poly(diméthylsiloxane)

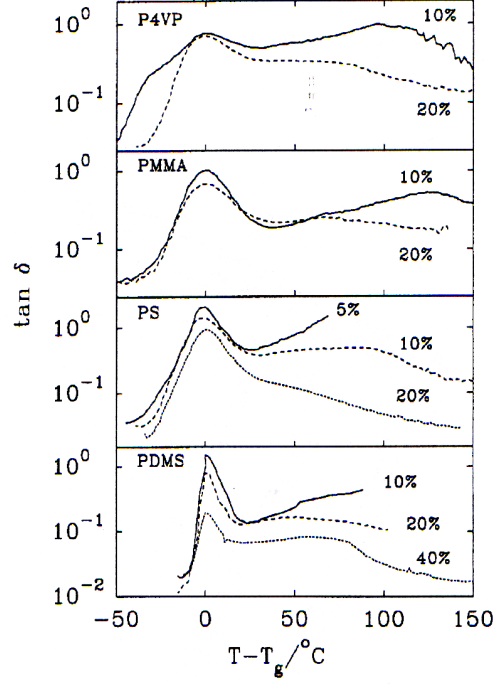


FIG. 1.12 – $\tan(\delta)$ en fonction de $(T - T_g)$ pour des nanocomposites élaborés avec des matrices polymères différentes (P4VP, PMMA, PS, PDMS) contenant différents taux de charge de silice (7 nm)⁵²

deux relaxations et leur évolution avec l'augmentation du taux de charges, ces auteurs ont proposé le modèle illustré sur la Fig.1.13.

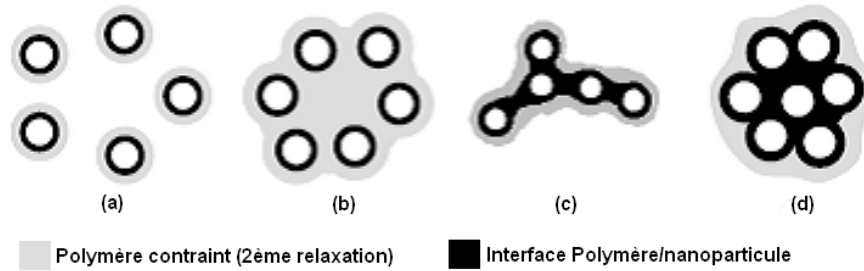


FIG. 1.13 – Modèle de la transformation morphologique de l'interphase polymère/silice pour différents taux de charge (a) inférieur à 10% (b) égal à 10% (c) autour de 20% (d) autour de 50%⁵²

Ce modèle représente de manière conceptuelle la séquence d'événements ayant lieu lors de l'incorporation de charges de silice avec un taux de plus en plus important (particules de 7nm dans le cas étudié)⁵². On peut clairement observer :

- a) quand le taux de charges est inférieur à 10% la distance interparticules est importante, de telle sorte qu'il existe une quantité suffisante de polymère dont la mobilité moléculaire n'est pas affectée de manière conséquente. Dans ce cas seule la transition à basse température est observée.
- b) Quand le taux de charges est proche de 10% la distance moyenne interparticules devient critique. La mobilité moléculaire du polymère localisé entre les particules est contrainte. Cette zone de polymère à mobilité moléculaire réduite et de volume non négligeable est responsable de la transition thermique à plus hautes températures (désigné par Tsagaropoulos and Eisenberg⁵² comme polymère faiblement lié ou "*loosely bound*").
- c) Au fur et à mesure que le taux de charge augmente la distance interparticules diminue et le polymère faiblement lié dévient fortement lié (immobile), les pics de transition diminuent (Fig. 1.12).
- d) Finalement pour des taux de charge très importants la distance interparticules est très faible et le polymère à proximité des particules est fortement lié.

Les modèles présentés par Tsagaropoulos and Eisenberg⁵² ont permis de mettre en avant les interactions entre, d'une part les inclusions et la matrice et, d'autre part, les inclusions entre elles.

Une étude complémentaire de Chabert et al.³³ souligne l'influence particulière de la nature des interactions particules/particules sur le comportement global des nanocomposites. Ces auteurs ont observé que le renforcement des nanocomposites étudiés (PABu[‡]-PS[§], PABu-silice) augmentait avec le taux de charges. Cette augmentation a été associée à la formation d'un réseau "quasi-rigide" (taux de charge proche du seuil de percolation) dû aux fortes interactions (à courte distance) entre les particules.

[‡]PABu : PolyAcrilate de Butyle

[§]PS : PolyStyrène

1.3.2 Comportement thermique des nanocomposites

L'augmentation du volume de polymère à l'interface avec les nanoparticules, les interactions polymère/particule et particule/particule sont supposées être à l'origine des améliorations des propriétés des nanocomposites. Les études sur l'évolution des transitions thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur des nanocomposites ont donc fait l'objet de nombreuses études pour mieux identifier cette dynamique moléculaire.

La transition vitreuse

Kontou et Niaounakis²⁰ ont étudié les propriétés thermodynamiques de nanocomposites élaborés avec du polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE) chargé avec des nanoparticules de SiO_x ayant un diamètre moyen de 16 nm. Ces auteurs ont observé une augmentation de la T_g avec l'ajout de nanoparticules de silice (25°C pour un taux de charge de 10% en poids). Cette augmentation a été associée à une réduction de la flexibilité des chaînes polymères. La présence des nanoparticules est supposée induire des restrictions de mobilité moléculaire. Ces auteurs n'ont établi aucune relation directe entre la variation de la T_g et l'augmentation du taux de charge.

Cependant une réserve peut être formulée sur la détection de la T_g du LLDPE et son évolution avec l'ajout des nanoparticules. De par la grande capacité du LLDPE à cristalliser la T_g n'a jamais été détectée par DSC (à notre connaissance). Sur les thermogrammes présentés par ces auteurs le saut sur la courbe du flux de chaleur caractéristique de la T_g n'a pas été mis en évidence clairement.

Nous pouvons citer aussi les travaux de He et al.⁵³ qui ont synthétisé des PET/ SiO_2 nanocomposites par la méthode de polymérisation *in situ* (taille des nanoparticules 50–100nm). Les études effectuées par DSC ont montré une influence du taux de charges de nanoparticules sur l'évolution des températures de transition thermique. Une augmentation de la température de la T_g (6°C pour un taux de charge de 3,5% en poids) a été observée avec l'augmentation du taux de charge par rapport au PET pur. Cette augmentation a été associée aux contraintes sur la mobilité moléculaire des chaînes polymères imposées par l'introduction des nanoparticules. Les variations des températures de cristallisation et de fusion n'ont pas suivi une tendance bien définie avec l'augmentation du taux de charge.

Siegel et al.¹³ se sont intéressés au cas des polymères renforcés par des particules sphériques. Ils ont pu mettre en évidence une influence de la présence des nanoparticules sur la transition vitreuse. Le matériau étudié était du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) chargé de particules d'alumine d'un diamètre moyen de 39 nm. Au delà d'une fraction volumique seuil de renforts (dans le cas étudié de 1,7%), une chute importante de la température de transition vitreuse T_g a été observée. Cette chute s'explique par des phénomènes de confinement de la matrice, dont la mobilité des chaînes est perturbée, entre les renforts. En revanche, au dessous de ce seuil aucun effet de ce type n'est observé.

La cristallisation

Les travaux de Jain et al.⁵⁴ sur la cristallisation non isotherme du polypropylène (PP) chargé avec des nanoparticules de silice (30–80 nm) ont montré une augmentation de la température de cristallisation avec l'ajout de charges pour des taux inférieurs à 1%. A des taux de charge supérieurs à 1% la température de cristallisation diminue faiblement et devient ensuite constante mais reste supérieure à la température de cristallisation du PP pur (Fig. 1.14).

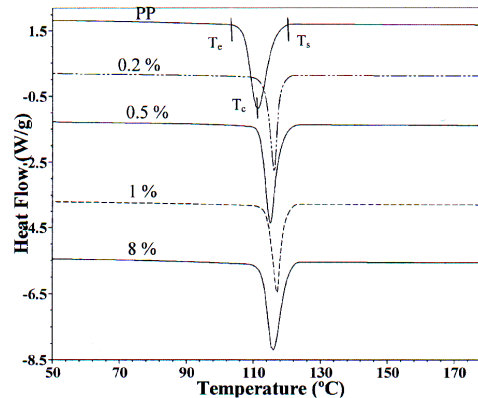


FIG. 1.14 – Thermogrammes DSC pendant le refroidissement à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de nanocomposites polypropylène/SiO₂ à différents taux de charge⁵⁴

Ces auteurs ont suggéré que cette augmentation de la T_c était attribuée à des effets de *nucléation* induits par la présence des nanoparticules de silice à faible taux

de charge qui accélèrent le processus de cristallisation primaire (dans le chapitre 3, § 3.1 nous faisons une description des différents processus de cristallisation).

He et al.⁵³ dans leur investigation sur les poly(éthylène theraphthalate) (PET)/SiO₂ nanocomposites ont remarqué une influence importante des nanoparticules de SiO₂ (50–100 nm) sur le processus de cristallisation du PET. Le taux de cristallisation a été légèrement affecté par l'ajout des nanoparticules (diminution de 4% pour un taux de charge de 3,5% en poids). La cinétique de cristallisation a été augmentée avec l'ajout des charges de silice. Les nanoparticules de silice ont été suspectées d'agir comme des agents de nucléation, ce qui favorise le processus de cristallisation comme le montre la Fig. 1.15.

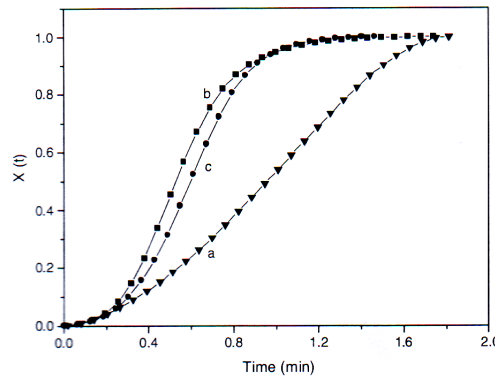


FIG. 1.15 – Cristallisation relative $X(t)$ en fonction du temps du (a) PET et des PET/SiO₂ nanocomposites avec des taux de charge différents (b) 2.0% et (c) 3.5% en poids⁵³

Sur cette figure, nous pouvons observer clairement que la cristallisation dans les nanocomposites a lieu sur une période de plus en plus courte avec l'ajout des nanoparticules de silice. Pour le PET le processus de cristallisation est fini au bout de 57s [$X(t)=0,5$], le nanocomposite avec 2% de charges cristallise au bout de 36s et le nanocomposite avec 3,5% de charges cristallise au bout de 30s, ce qui correspond pratiquement à la moitié du temps nécessaire pour cristalliser la matrice polymère pure.

Pour conclure sur l'impact des nanoparticules dans les transitions thermiques nous avons résumé dans le tableau 1.1 les résultats de quelques études calorimé-

Matrice	Nanocharge	taux (%wt)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PET ⁵³	SiO ₂	0	61	153	225	30
	50–100nm	2	66	198	238	27
		3,5	67	185	231	26
LLDPE ²⁰	SiO ₂	0	–40		103	34,8
	16nm	3	–30		101,7	39,5
		4	–30		105	40,1
		6	–30		104	36,7
		8	–40		103,3	33,5
		10	–15		103,3	29,2
PEN ⁵⁵	SiO ₂	0	119,2	181,9	266	22,3
	7nm	0,3	119,7	177,4	266,9	24,2
		0,5	119,5	177,9	266,9	26,5
		0,7	119,3	175,1	266,5	29,4
		0,9	119,5	172	266,5	36,8
PP ⁵⁴	SiO ₂	0		111,4	158,7	48,1
	30–80nm	0,2		114,2	159,8	49,4
		0,5		117,6	160,3	51,5
		1		116,2	160,2	53,7
		1,5		114,6	160	49,4
PLLA ¹⁷ (voir note)	Argile (MMT)	0	63,4	110,8	175,6	
	feuillets	3	59,6	98,9	169,5	
	1nm x qqµm	5	52,5	87,1	163,7	
		8	57,6	89,9	166,3	
POE ²²	Cellulose	0	–60,8		66,6	61
	nanocristaux	6	–61,2		66,9	56
		10	–58,7		67	55
		15	–59,7		65,7	47
		30	–59,7		63,4	35

TAB. 1.1 – Evolution des transitions thermiques (T_g : transition vitreuse ; T_c : température de cristallisation, T_m : température de fusion) et X_C cristallisation relative de différents nanocomposites polymères.

triques effectuées sur différents nanocomposites polymères.¶

¶NOTE : Pour les nanocomposites PLLA/feuillets d'argile étudiés par Lee et al.¹⁷ les variations observées sur la T_g pourraient être attribuées au sel alkyl ammonium (dimethyl dihydrogéné ammonium) diffusé dans le polymère lors de l'élaboration des nanocomposites.

1.3.3 Comportement diélectrique des nanocomposites

Une des premières études effectuées concernant les propriétés diélectriques de matériaux nanocomposites est celle présentée par Nelson et al.⁵⁶. L'étude a été menée sur des résines epoxydes chargées avec des nanoparticules d'alumine (Al_2O_3), de dioxyde de titane (TiO_2) et d'oxyde de zinc (ZnO) de tailles différentes. L'objectif de cette étude a porté sur la compréhension de la façon dont les interactions nanoparticule/matrice polymère participent à l'évolution des propriétés diélectriques par rapport aux microcomposites classiques.

Une comparaison de la réponse diélectrique d'un microcomposite et d'un nanocomposite élaborés à partir d'une résine époxyde chargée avec un taux de 10% en poids de particules de dioxyde de titane de taille $1,5\ \mu\text{m}$ et 38nm respectivement, est présentée sur la Fig. 1.16.

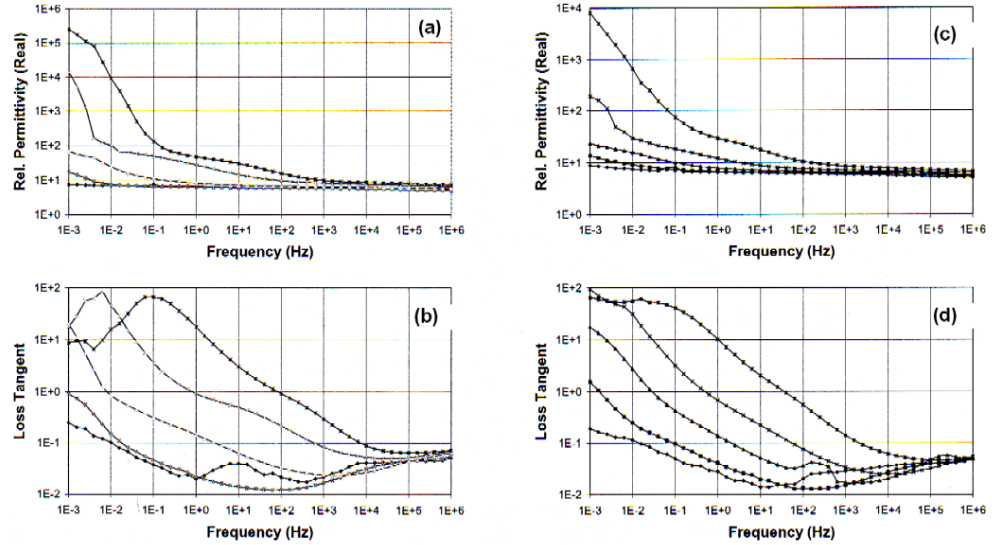


FIG. 1.16 – Permittivité diélectrique (a) et (c) et pertes diélectriques (b) et (d) en fonction de la fréquence d'un micro composite (a) et (b) et d'un nanocomposite (c) et (d) à base de résine époxyde et de particules de dioxyde de titane de taille $1,5\ \mu\text{m}$ et 38nm respectivement⁵⁷ à différentes températures (293, 318, 343, 368, 393 K)

La réponse diélectrique des microcomposites était très proche de la réponse diélectrique de la résine de base (Fig. 1.17). Le processus de relaxation observé à basse fréquence pour le microcomposite a été associé aux charges électriques présentes aux électrodes (polarisation interfaciale du type Maxwell–Wagner–Sillars MWS, voir le § 2.2.4) et non à la présence des particules dans le volume du matériau. Dans le cas des nanocomposites les principaux changements sur la réponse diélectrique sont observés à basse fréquence et à haute température. Le processus observé sur $\tan(\delta)$ montre un plateau qui contraste avec le pic de relaxation observé sur la résine de base et sur le microcomposite.

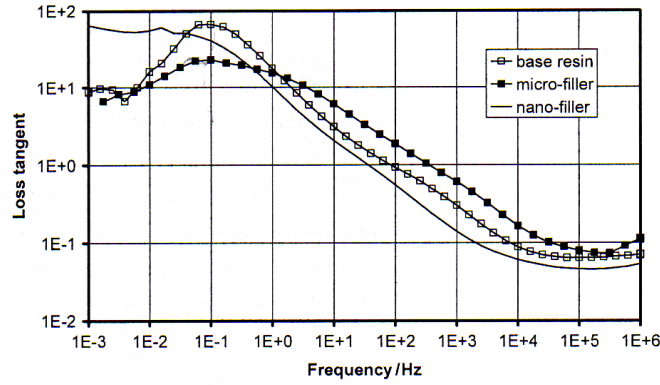


FIG. 1.17 – Pertes diélectriques en fonction de la fréquence de la résine époxyde de base d'un micro composite et d'un nanocomposite (résine époxyde/particules de dioxyde de titane) à 393K²⁷

Ce comportement a été associé à un processus de conduction défini comme dispersion à basse fréquence (low-frequency dispersion LFD) par Jonscher⁵⁸ ou défini comme comportement "*quasi-DC*" (QDC) par Dissado et Hill⁵⁹. Dans les deux cas ce processus de conduction a été associé à un phénomène de percolation. Les changements morphologiques sur la résine de base occasionnés par l'ajout des nanoparticules sont à l'origine d'une *couche diélectrique* autour des particules connue sous le nom de "*Gouy–Chapman–Stern layer*". Cette couche avec des propriétés conductrices plus importantes que la résine de base permet le mouvement des charges avec une relative facilité donnant lieu aux processus de LFD ou QDC^{11;27;56} comme le montre la Fig. 1.18.

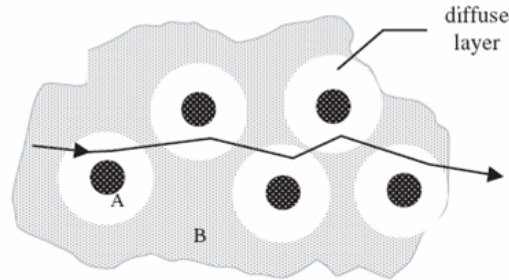


FIG. 1.18 – Phénomène de conduction dû à un phénomène de percolation à travers une couche *diffuse* à l'interface **AB** d'un matériau composite. Les distances interparticules ainsi que l'épaisseur de la couche diffuse contrôlent le phénomène de conduction¹¹

Pour conclure ce paragraphe, nous avons reporté sur le tableau 1.2 différentes études effectuées par spectroscopie diélectrique sur divers nanocomposites.

Matrice	Nanocharge	taux (%wt)	Observations
Polyamide-6 PA6 ⁶⁰	SiO ₂ (feuillets)	1,29	Relaxation interfaciale du type MWS
		2,59	
S-SEBS ²⁹	TiO ₂ 16nm	2	Augmentation de ϵ' et diminution de ϵ''
		16	
Polyimide ⁶¹	BaTiO ₃ 240nm		Augmentation de ϵ' et diminution de ϵ''
EVA ⁶²	argile	6	Relaxation interfaciale du type MWS
		0,2	

TAB. 1.2 – Résumé des études par Spectroscopie Diélectrique effectuées sur différents nanocomposites polymères.

1.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons décrit les principales caractéristiques des nanocomposites polymère. Nous avons décrit brièvement différentes techniques d'élaboration de ces matériaux. La dispersion et les interactions locales entre matrice et phase de renfort aboutissent à des niveaux de propriété supérieur à ceux de leurs équivalents micro ou macrocomposites, et ceci dès les faibles fractions d'éléments renforçants.

Ces avantages se manifestent aussi bien dans la rigidité diélectrique que dans les propriétés mécaniques ultimes.

Dans le chapitre suivant, nous faisons une synthèse des principales caractéristiques des matériaux utilisés pour l'élaboration de nanocomposites PDMS/silice. Nous faisons une description des techniques expérimentales qui ont servi à la caractérisation des matériaux élaborés. Enfin nous décrivons en détail la procédure d'élaboration des échantillons et présentons une caractérisation morphologique des composites et nanocomposites étudiés.

Matériaux et Techniques Expérimentales

Ce chapitre se découpe en trois parties. Dans la première partie nous exposons les principales caractéristiques du polymère et des charges de renfort utilisées dans notre étude. Dans la deuxième partie nous décrivons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour effectuer la caractérisation tant du point de vue physico-chimique qu'électrique. En particulier nous rappelons le principe de fonctionnement de chaque dispositif ainsi que le protocole utilisé lors des caractérisations. Enfin, la troisième partie est dédiée à la description de l'élaboration des échantillons, ainsi qu'à la caractérisation morphologique des matériaux de base utilisés et des nanocomposites élaborés.

2.1 Matériaux

Le matériau de base utilisé dans cette étude est un élastomère silicone de type LSR (Liquid Silicone Rubber). Il s'agit d'un matériau composite élaboré à partir d'une matrice polymère de type polydiméthylsiloxane (PDMS) renforcée avec des microparticules de silice (taux $\approx 30\%$ en poids de silice fumée).

Ce matériau appartient à la famille des siloxanes largement utilisés dans l'industrie. L'attractivité du PDMS est due à ses bonnes propriétés électriques, à sa résistance au vieillissement naturel et aux UV ainsi qu'à de bonnes propriétés hy-

drophobes. La température de transition vitreuse très basse (aux alentours de -125°C) permet l'utilisation du PDMS dans une plage de température très large $[-40, 250^{\circ}\text{C}]$ ⁶³.

Le point faible de ces matériaux est leur mauvaise tenue mécanique. Pour accroître ces propriétés mécaniques, des charges de renfort de taille micrométrique de type Alumine Tri-Hydratée (ATH) ou silice (SiO_2) sont systématiquement rajoutées à la matrice polymère^{5;63}.

2.1.1 Origine structurale des propriétés du PDMS

Les silicones ont une structure chimique basée sur une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène (Fig. 2.1). C'est par la présence de silicium et par l'existence de la liaison Si-O que les silicones se distinguent des autres polymères organiques. Cette liaison est à l'origine de leur nom : silicones, contraction de silicon ketones, par analogie avec les cétones.

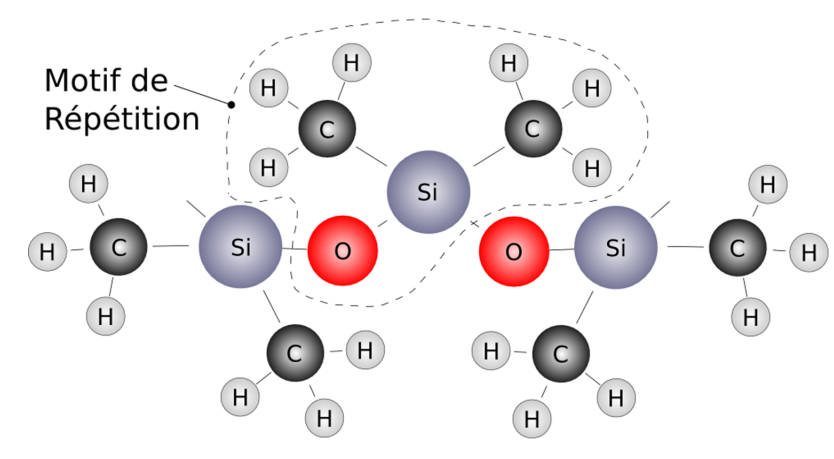


FIG. 2.1 – Formule chimique du PDMS

La liaison Si–O

Les liaisons covalentes que le silicium crée avec l’oxygène pour former le squelette de la macromolécule sont exceptionnellement stables. La formule générale du Poly(DiMethyl Siloxane) est donnée par $R - [Si(CH_3)_2 - O] - Si(CH_3)_2 - O - R$.

Le caractère électronégatif de l’oxygène rend la liaison du groupement Si–O polaire. Comme conséquence l’énergie de liaison du groupement Si–O est plus forte que celle des groupements habituellement rencontrés dans d’autres molécules organiques comme le montre le tableau 2.1.

type de liaison	énergie kcal/mole
Si–O	107
C–C	86
C–O	81
Si–C	76

TAB. 2.1 – Comparaison des énergies de liaison dans les molécules organiques

Cette énergie de liaison importante pour le Si–O a pour conséquence :

- une bonne résistance à la chaleur et au vieillissement naturel. La stabilité thermo-oxydative du squelette des silicones est bien supérieure à celle des molécules organiques classiques. Grâce à cela les silicones sont utilisées dans des gammes de température plus importantes que les polymères organiques.
- une bonne résistance aux agents chimiques. En l’absence de catalyseurs acides ou basiques la stabilité à l’hydrolyse des silicones est très bonne. Elle explique en particulier leur utilisation médicale et paramédicale dans les milieux physiologiques, ainsi que leur emploi dans la fabrication des emballages alimentaires et en cosmétique.
- une forte sensibilité aux électro-donneurs/accepteurs. Son importante perméabilité aux gaz rend le PDMS intéressant dans son utilisation comme membrane^{64–66}.

La liaison $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$

Les groupements méthyle (CH_3), distribués le long du squelette siloxane entourent et protègent les liaisons $\text{Si}-\text{O}$ de toute association avec des molécules voisines. Ces groupements apolaires et hydrophobes confèrent à la chaîne PDMS les caractéristiques spécifiques suivantes :

- une faible interaction moléculaire entre chaînes. L'absence de cohésion intermoléculaire explique la fluidité du PDMS et sa facilité d'étalement malgré sa masse moléculaire élevée. Cette propriété est intéressante pour des applications comme lubrifiant. Une autre application, dans le domaine de la microélectronique est l'élaboration de films minces par *spin coating*^{67;68}. Récemment le PDMS a été utilisé dans le domaine de la nanoélectronique pour créer des motifs sur des substrats par la méthode de *nano imprint*^{69;70}.
- une hydrophobie et une incompatibilité en milieu aqueux. Dans les applications haute tension ces propriétés s'avèrent très intéressantes. D'une part les gouttes d'eau en cas de pluie ne s'étalent pas sur la surface des matériaux isolants (Fig. 2.2), d'autre part les graisses généralement utilisées pour le démoulage des pièces isolantes ne sont presque pas adsorbées à la surface des silicones.
- une lipophobie et une incompatibilité en milieu organique. Ainsi on retrouve ces matériaux comme agents de démoulage ou dans le revêtement pour la protection des surfaces autocollantes.



FIG. 2.2 – Hydrophobie du PDMS, application dans l'isolation extérieure haute tension

Le PDMS : une chaîne moléculaire très flexible

La grande flexibilité des chaînes moléculaire du PDMS est due en grande partie à l'important angle de valence de la liaison Si–O–Si (143°C), à une distance interatomique élevée (0,163nm) et aux faibles interactions intermoléculaires^{1,63}. Cela a pour conséquence :

- un important comportement élastique du PDMS,
- une température de transition vitreuse particulièrement faible ($\approx -125^\circ\text{C}$),
- des propriétés (électriques, viscosité, capacité thermique, etc) qui évoluent faiblement avec la température dans une très large gamme de température,
- une orientation préférentielle des groupes méthyle à l'opposé de la surface de contact (origine de son caractère hydrophobe).

Le renforcement

Pour améliorer la cohésion des chaînes moléculaires et donc la tenue aux contraintes mécaniques d'un polymère et plus particulièrement du PDMS, il existe trois méthodes de renfort :

1. chimique (à l'aide d'un agent réticulant) : la réticulation des chaînes linéaires entraîne la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel. En fonction du taux de réticulation on peut obtenir :
 - des gels silicones : fluides légèrement réticulés,
 - des élastomères de silicone : fluides réticulés dont la structure tridimensionnelle est beaucoup plus complexe qu'un gel,
 - des résines silicones : réseaux fortement réticulés.
2. physico-chimique : l'incorporation de charges minérales ou d'oxydes métalliques permet de bloquer les chaînes dans un réseau physique ce qui augmente la viscosité du PDMS⁷¹. Les interactions entre les chaînes polymères et la surface des particules jouent le rôle de renfort chimique.
3. la combinaison des deux points précédents : ajout des charges et réticulation des chaînes PDMS. Cela permet l'obtention d'un matériau dont les propriétés mécaniques peuvent se voir multipliées par un facteur cinq¹.

2.1.2 La silice comme charge de renfort

La silice ou dioxyde de silicium, de formule générale (SiO_2), est composée de l'enchaînement de tétraèdres SiO_4 liés entre eux. Elle peut être d'origine naturelle ou synthétique, amorphe ou cristalline.

Une description détaillée sur les silices de synthèse et les méthodes d'élaboration peut être trouvée dans la thèse de Paquien⁷².

La surface et la chimie de la silice amorphe

L'adsorption de chaînes PDMS sur la surface de la silice permet d'accroître les propriétés mécaniques de ces polymères. La silice est presque systématiquement présente dans la formulation des élastomères silicone. D'autres charges de renfort supplémentaires comme des oxydes métalliques (ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 , ...) sont parfois rajoutées. Le but de ces renforts est de réduire le coût du produit et d'améliorer ses propriétés (par exemple on utilise l'alumine Al_2O_3 pour augmenter la conductivité thermique des élastomères silicones dans les applications relatives à l'isolation extérieure haute tension).

Un des paramètres essentiels dans le renforcement des polymères par des particules de silice est la connaissance de la nature des fonctions chimiques présentes sur leur surface et leur concentration. Quelles que soient les méthodes d'élaboration, les silices, à leur surface, présentent toujours des groupements hydroxyles $-\text{OH}$ en association avec de l'eau physisorbée. D'apparence simple, la chimie de surface des silices est en fait assez complexe de par la grande diversité des environnements rencontrés et des types d'interactions. La compréhension globale de la réactivité chimique des silices nécessite l'emploi d'un grand nombre de techniques de caractérisation. En ce qui concerne les hydroxyles de surface, trois classifications sont décrites dans la littérature : isolés, vicinaux et géminés (Fig. 2.3).

Les propriétés de la surface de la silice amorphe, qui est considérée comme un oxyde absorbant, dépendent dans la plupart des cas de la présence des groupements silanols. Avec une concentration suffisamment élevée ces groupements rendent la silice hydrophile.

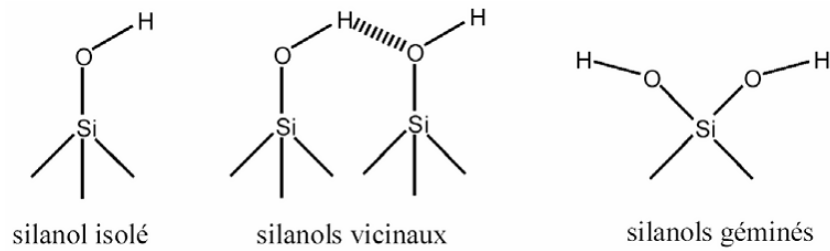


FIG. 2.3 – Les trois types de silanols présents à la surface de la silice⁷³

En effet les hydroxyles agissent comme des centres d'adsorption pendant leur interaction spécifique avec des groupements adsorbants capables de former des liaisons H avec les groupements OH. Quand on enlève des groupements hydroxyles de la surface de la silice il y aura une décroissance de l'adsorption et la surface acquiert un caractère *hydrophobe*.

Dans le cas spécifique de notre étude la présence des groupements OH à la surface des nanoparticules s'avère très importante puisqu'ils sont à l'origine des interactions spécifiques avec le Poly(DiMethyl Siloxane) du fait de liaisons H entre les ponts Si-O-Si de la chaîne PDMS et les silanols de la surface de la silice⁷⁴⁻⁷⁶.

2.2 Techniques expérimentales

La caractérisation physico-chimique du matériau permet d'apprécier les changements de la structure du PDMS avec l'ajout des charges et les différents paramètres mis en jeu (variation de la température, application d'un champ électrique, d'une contrainte mécanique, etc ...). Dans ce paragraphe nous allons décrire le principe de fonctionnement des différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour caractériser les matériaux de base (c'est à dire les deux produits commerciaux à mélanger pour obtenir l'élastomère silicone) et les nanocomposites élaborés à partir de ces matériaux.

2.2.1 Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

Les atomes formant les molécules sont reliés entre eux par des liaisons chimiques. Celles-ci peuvent être étirées, fléchies, suivre une torsion axiale ou bien vibrer latéralement. Une molécule peut être considérée comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques dont chacun représente un type de déplacement. Ces oscillateurs peuvent être mis en résonance par une perturbation de leur état d'équilibre. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier Rapide (*Fourier Transformed Infrared*, FT-IR) est une technique qui permet d'étudier et de caractériser tous ces types de vibration et de déplacement.

Principe

Le matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde d'excitation appartient au domaine infrarouge ($2,5\mu m \leq \lambda \leq 15\mu m$).

Lorsque la fréquence du champ électromagnétique associée au rayonnement est égale à la fréquence d'un des modes de vibration d'une molécule du matériau, il y a absorption d'énergie : la molécule entre en vibration. Elle passe d'un niveau d'énergie stable à un autre.

Les règles de sélection de la spectroscopie infrarouge font qu'il doit y avoir un changement dans le moment dipolaire de la molécule pour que la vibration soit active en infrarouge. Si la molécule possède un centre de symétrie, seules les vibrations anti-symétriques par rapport à ce centre seront actives.

L'analyse spectrale du faisceau transmis permet d'observer les bandes d'absorption correspondant à une vibration ou à une combinaison de vibrations pour une longueur d'onde donnée. Chaque type de groupement vibre dans des domaines de longueur d'onde (ou de nombre d'onde $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 10^4 \lambda^{-1}$) bien définis, selon le mode de vibration.

L'onde évanescente créée lors de la réflexion interne du faisceau infrarouge dans un cristal interagit avec l'échantillon à analyser et son absorption permet de sonder l'épaisseur de l'échantillon jusqu'à quelques dizaines de micromètres pour l'obtention du spectre.

La caractérisation par FT-IR a été effectuée avec un spectromètre Nicolet 380 de Thermo Electron. L'enregistrement a été effectué dans la région spectrale située entre 400 et 4000cm^{-1} , avec une résolution de 2cm^{-1} en moyennant le résultat de 256 spectres. Les spectres obtenus par réflexion ont été enregistrés et traités avec le logiciel du spectromètre (OMNIC). Le spectre obtenu pour un échantillon **LSR** est représenté sur la Fig. 2.4.

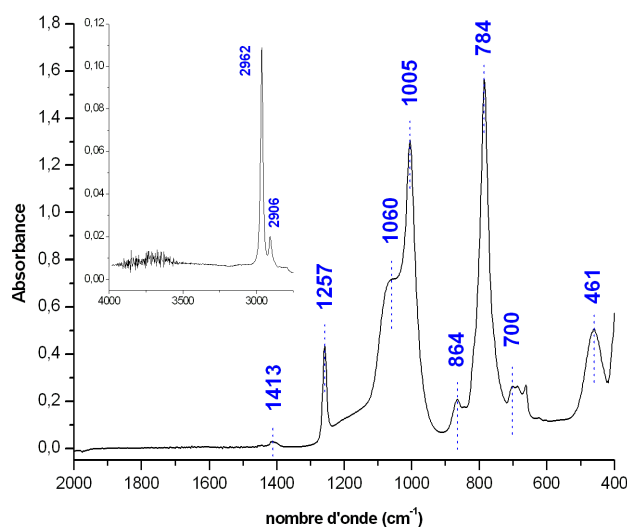


FIG. 2.4 – Spectre IR du LSR de base

Les bandes du spectre obtenu ont été analysées sur la base des données fournies dans les travaux de Ghanbari-Siahkali et al.⁷⁷ et dans le catalogue Gelest⁶³. Les bandes correspondant aux vibrations de valence des groupements méthyle peuvent être facilement identifiées aux alentours de 2962 et 2906cm^{-1} . Les vibrations de déformation correspondantes sont localisées autour de 1413 et de 1257cm^{-1} . Les vibrations de valence asymétriques des groupements Si-O-Si sont observées entre 960 et 1120cm^{-1} . Le balancement des groupements méthyle et les vibrations de valence des Si-C sont centrées aux alentours de 784cm^{-1} .

2.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La mesure par Calorimétrie Différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) est une technique largement employée pour étudier le comportement

des matériaux lorsqu'ils sont chauffés⁷⁸⁻⁸². Un dispositif DSC mesure les températures et les flux de chaleur associés aux transitions d'un matériau en fonction du temps et de la température sous une atmosphère contrôlée.

Les mesures donnent des informations qualitatives et quantitatives à propos des changements physiques et chimiques à partir des processus endothermiques, exothermiques ou des changements de la capacité calorifique.

La DSC permet de contrôler et d'analyser pendant la phase de chauffe d'un matériau :

1. la température de transition vitreuse T_g , les températures de cristallisation T_c , de fusion T_m et d'ébullition ;
2. le temps et le pourcentage de cristallisation,
3. les enthalpies de fusion, de cristallisation et de réaction,
4. la stabilité thermique,
5. la sensibilité à l'oxydation,
6. la réaction des traitements thermiques,
7. la pureté, ...

Principe de la mesure

La Fig. 2.5 montre le schéma de principe de cette technique. Le système est constitué de deux récipients. Dans l'un des deux, on place une nacelle en aluminium contenant le matériau à analyser. L'autre contient une nacelle vide qui joue le rôle de témoin. Les deux récipients se trouvent dans un four dont la vitesse de réchauffement linéaire est assurée par une boucle de contrôle de température par récipient. Le principe consiste à maintenir la même température dans les deux récipients. La puissance qui compense les effets des phénomènes endothermiques, exothermiques ou non thermiques mis en jeu lors de transitions de phase est proportionnelle au flux de chaleur mesuré.

La variation du flux de chaleur est mesurée lorsque le matériau est soumis à une variation de température avec le temps. Lors de cette analyse, le thermogramme enregistré correspond à la variation dH/dT , c'est à dire à la variation de la chaleur

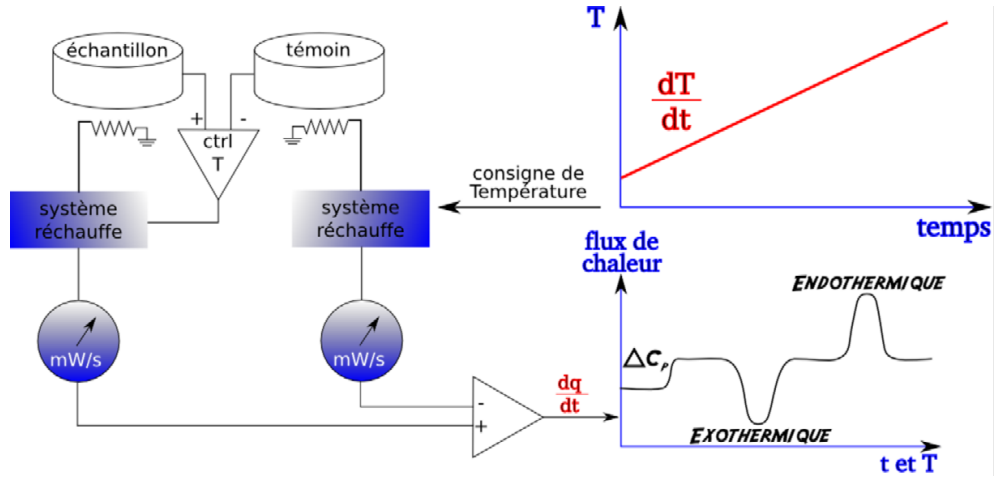


FIG. 2.5 – Principe de mesure par Calorimétrie Différentielle (DSC)

spécifique à pression constante avec la température exprimée par :

$$\Delta H = mC_p\Delta T \quad (2.1)$$

ou bien dans sa forme différentielle :

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (2.2)$$

avec m la masse de l'échantillon, C_p la capacité calorifique, T la température, H la chaleur, dH/dt le flux de chaleur. $dT/dt = \beta$ est la rampe de température appliquée et $f(T, t)$ représente les événements thermiques cinétiques qui ont lieu lors de l'application d'une rampe de température.

La détection correcte des transitions thermiques est liée aux conditions de mesure établies. Certaines transitions telles que l'évaporation, la cristallisation, la fusion, la décomposition ... , sont des événements cinétiques dépendant de la température et du temps. Autrement dit, une transition de ce type sera décalée vers :

1. des températures plus basses lors du refroidissement
2. des températures plus élevées lors du réchauffement

quand une vitesse de température plus importante est appliquée lors de la caractérisation d'un matériau⁸³.

L'équation 2.2 montre que le flux de chaleur est proportionnel à la rampe de température due à la capacité calorifique du matériau d'étude. Dans le cas de phénomènes thermiques tels que la transition vitreuse (T_g) la composante cinétique est nulle ($f(T, t) = 0$). L'application d'une rampe de température élevée sera traduite par un faible déplacement de la T_g vers des températures plus élevées. Ce faible déplacement est la conséquence de la faible conductivité thermique du matériau (dans le cas général des polymères) qui entraîne une différence de température entre la surface et le volume de l'échantillon⁸³.

Dispositif et conditions de mesure

La caractérisation par DSC a été effectuée avec un système de calorimétrie différentielle Perkin Elmer DSC 7, dont les vitesses maximales de chauffe et de refroidissement sont de 500°C/min, dans une plage de température allant de -170°C jusqu'à 725°C. La sensibilité de mesure du flux de chaleur est de 0,002mW.

Les températures de fusion du mercure (Hg) et du gallium (Ga) ont été utilisées pour le calibrage en température de l'appareil dans la plage [-160°C–20°C]. L'enthalpie de fusion du mercure (ΔH_{Hg}^0) a été utilisée pour le calibrage en enthalpie en suivant les recommandations de Gmelin et Sarge⁸⁴.

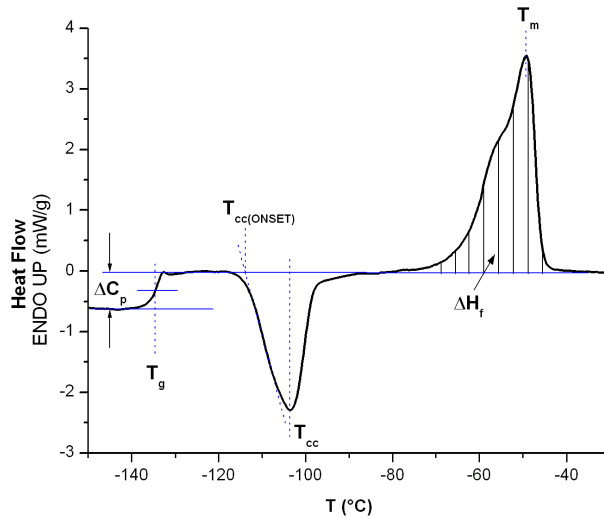


FIG. 2.6 – Thermogramme DSC d'un élastomère silicone. Détermination des températures de transition et des enthalpies de fusion et cristallisation.

Les mesures ont été effectuées sous un flux de gaz inerte (azote sec N_2) dans la plage de température décrite précédemment. Les échantillons ont été placés dans des nacelles hermétiques en aluminium. Le poids des échantillons mesuré systématiquement avant chaque mesure était compris entre 7 et 15 mg.

La Fig. 2.6 montre le thermogramme DSC obtenu sur un élastomère silicone utilisé dans cette étude. Cette courbe permet de mettre en évidence trois particularités :

- une transition vitreuse,
- un phénomène exothermique associé à la cristallisation froide,
- un phénomène endothermique associé à la fusion.

Les températures des différentes transitions thermiques, les valeurs correspondant à l'enthalpie de cristallisation et de fusion, ainsi que la variation de la capacité calorifique obtenues dans notre étude ont été déterminées comme le montre la Fig. 2.6. L'aire hachurée sous le pic de fusion correspond à l'enthalpie de fusion (ΔH_f).

2.2.3 Analyse Thermo-gravimétrique (TGA)

L'analyse thermo-gravimétrique (*Thermo-Gravimetric Analysis*, TGA) est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois paramètres mis en jeu : poids, température et variation de température. La Fig. 2.7 illustre le principe de fonctionnement de la technique.

Les travaux menés à partir d'une technique TGA permettent de mettre en évidence par exemple l'adsorption/désorption d'eau sur la surface des particules^{15;85}, ou encore une estimation de la cinétique d'oxydation à haute température de matériaux tels que les polymères ou encore leur stabilité thermique^{24;63;77}.

Dans le cadre de notre étude, les caractérisations par TGA ont été réalisées sur un appareil METTLER TA2500. Des échantillons de 30 mg ont été analysés de 30 à 900°C avec une rampe de température de 10°C/min sous atmosphère inerte (flux

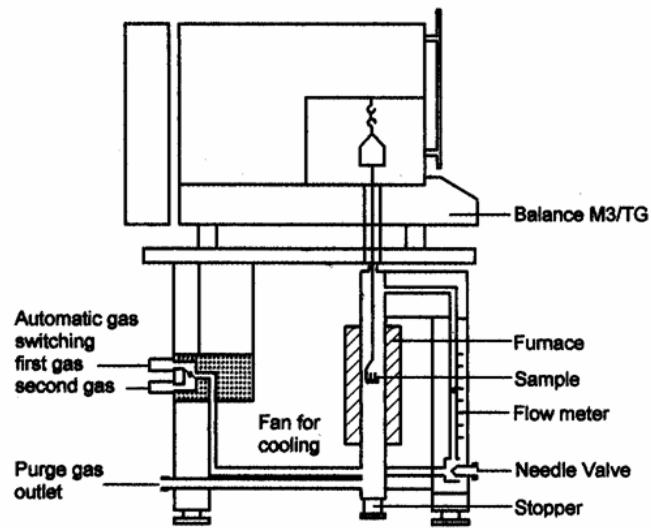
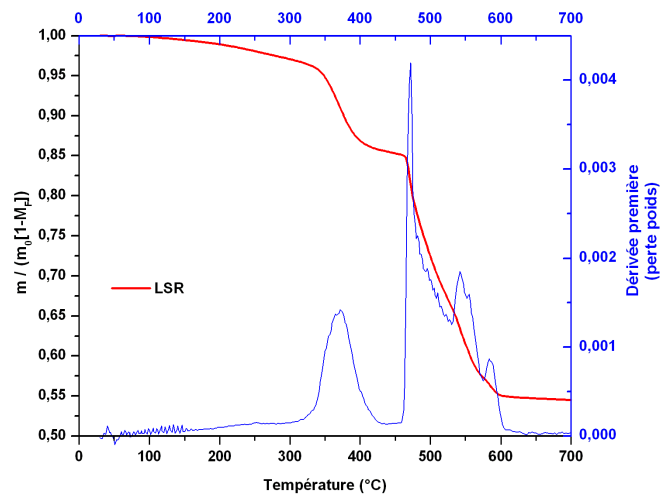


FIG. 2.7 – Principe de mesure par Analyse Thermo-Gravimétrique (TGA)

d'argon) afin d'éviter les réactions secondaires comme l'oxydation.

A titre d'exemple nous avons tracé sur la Fig. 2.8 les pertes de masse d'un **LSR** lors de l'application d'une rampe de température allant de 30°C à 700°C.

FIG. 2.8 – Pertes en poids mesurées par TGA d'un **LSR** et sa dérivée première en fonction de la température

2.2.4 Spectroscopie Diélectrique (DS)

Les matériaux polymères sont des systèmes très complexes. Dans une macromolécule isolée une quantité importante d'atomes (typiquement quelques centaines de millions) sont liés entre eux par des liaisons de valence ce qui conduit à des chaînes macromoléculaires pouvant acquérir un nombre très important de configurations. Les propriétés des polymères sont essentiellement dues à ce nombre important de configurations^{86–89}(Fig. 2.9).

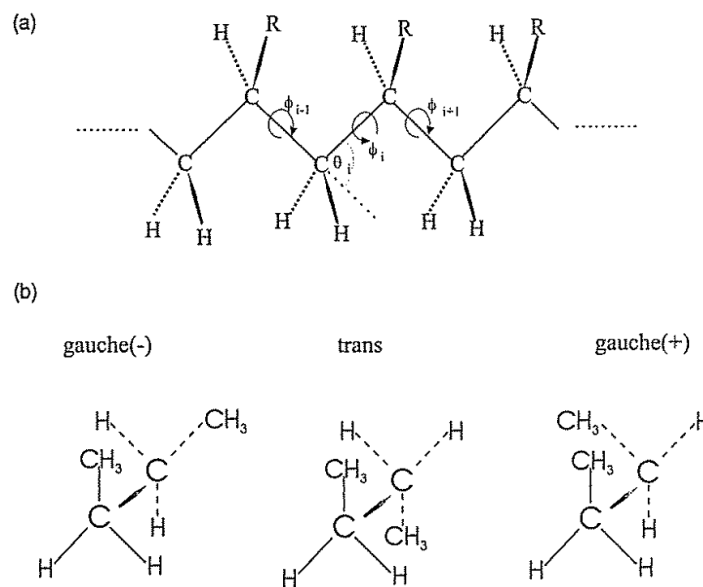


FIG. 2.9 – (a) Modèle atomique d'une chaîne polymère. (b) Modèle des différentes configurations d'une macromolécule (*Rotational Isomeric State model*)

Les variations des propriétés diélectriques des polymères sont la réponse à l'échelle macroscopique des mouvements intervenant à l'échelle moléculaire, impliquant tout ou partie de la molécule^{90–93}.

Dans l'étude d'un matériau isolant, une analyse des propriétés diélectriques, en particulier celle de la mobilité moléculaire induite par les phénomènes de relaxation, peut s'avérer être un outil important pour évaluer l'état du matériau.

Pour étudier les propriétés diélectriques d'un matériau, on mesure la capacité d'un condensateur dont l'espace entre les électrodes est le matériau à analyser. En mesurant la capacité et la variation du déphasage tension–courant en fonction de la

fréquence, la permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega)$ est déduite.

Le comportement du diélectrique peut également être étudié dans le domaine temporel en appliquant un échelon de tension au condensateur et en mesurant le courant qui en résulte en fonction du temps. Aux temps longs, si la variation du courant devient négligeable la conductivité DC peut être déduite.

La permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega)$ est définie par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} \quad (2.3)$$

où $i = \sqrt{-1}$, C_0 est la capacité formée par un diélectrique de permittivité unitaire (vide), ω est la pulsation angulaire où $\omega = 2\pi\nu = 2\pi T^{-1}$ avec T la période, $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ décrivent les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe.

Selon la mécanique statistique $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ ont une interprétation physique. $\varepsilon'(\omega)$ est proportionnelle à l'énergie stockée (réversible) dans le matériau tandis que $\varepsilon''(\omega)$ est proportionnelle à l'énergie dissipée par cycle^{88;90;94}.

Principe de mesure

Le principe de mesure de la spectroscopie diélectrique (*Dielectric Spectroscopy*, DS)^{90;95} repose sur l'application d'une tension sinusoïdale superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la réponse en courant du matériau (Fig. 2.10).

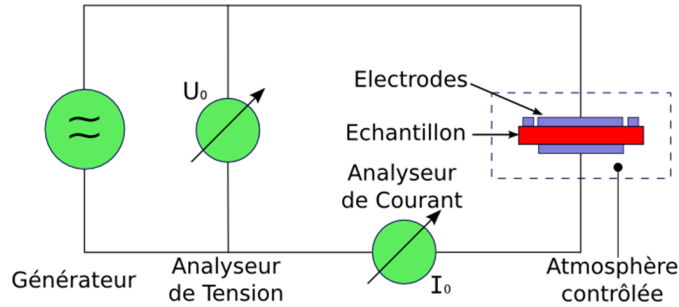


FIG. 2.10 – Spectroscopie diélectrique : Principe de mesure

Le rapport des amplitudes tension/courant définit le module de l'impédance série $|Z_s|$; le déphasage (φ) de la tension par rapport au courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z_s^* donnée par la relation suivante :

$$Z_s^*(\omega) = Z_s'(\omega) + iZ_s''(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} [\cos(\varphi(\omega)) + i \sin(\varphi(\omega))] \quad (2.4)$$

L'échantillon peut également être considéré comme une admittance complexe parallèle Y_P ou capacité complexe C_P^* ⁹⁶ par la relation suivante :

$$Z_s^*(\omega) = \frac{1}{Y_P(\omega)} = \frac{i}{\omega C_P^*} = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (2.5)$$

La permittivité complexe du matériau $\varepsilon^*(\omega)$ et les pertes diélectriques $\tan(\delta)$ peuvent être reliées à l'impédance complexe série par la relation :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = -\frac{i}{\omega Z_s^*(\omega) C_0} = -\frac{iY_P(\omega)}{\omega C_0} = \frac{C_P^*}{C_0} \quad (2.6)$$

$$\tan[\delta(\omega)] = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = -\frac{Z_s'(\omega)}{Z_s''(\omega)} \quad (2.7)$$

avec $C_0 = A\varepsilon_0/d$, où A et d sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

Analyse des spectres

Les variations de la permittivité peuvent être dues à plusieurs processus :

- fluctuations microscopiques des dipôles moléculaires,
- propagation de porteurs de charge mobiles (électrons, trous ou ions),
- séparation de charges à l'interface qui donne naissance à une polarisation aditionnelle.

Cette dernière peut avoir lieu à l'intérieur des couches interfaciales (polarisation interfaciale dite de Maxwell–Wagner–Sillars MWS^{97–99}) à l'échelle mésoscopique et/ou au niveau des électrodes externes au matériau (polarisation des électrodes) à l'échelle macroscopique. Les pertes diélectriques gouvernées par une polarisation

interfaciale peuvent augmenter d'au moins un ordre de grandeur par rapport aux pertes dues aux fluctuations moléculaires.

Un processus de relaxation est caractérisé par un pic dans la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ et un échelon négatif (*step-like*) pour la partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ lorsque la fréquence augmente. Un phénomène de conduction correspond à une augmentation de la partie imaginaire lorsque la fréquence diminue. La conduction ohmique est facilement identifiée du fait de la faible dépendance de ε' avec la fréquence alors que pour une conduction d'origine non ohmique ou l'effet d'une polarisation additionnelle (MWS ou polarisation des électrodes) la partie réelle augmente lorsque la fréquence diminue. Ces différentes réponses diélectriques sont illustrées sur les Figs. 2.11.

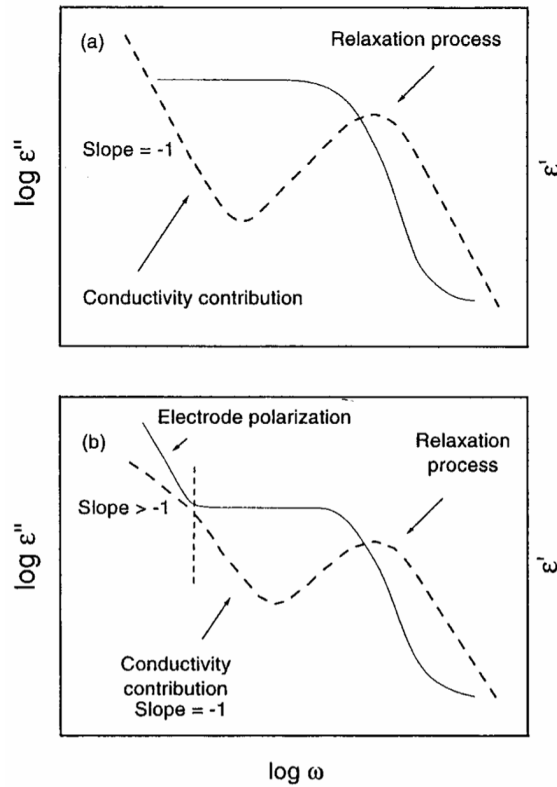


FIG. 2.11 – Schéma de ε' (ligne continue) et ε'' (discontinue) en fonction de ω . Relaxation, conduction ohmique, conduction non ohmique ou polarisation⁹¹

La présence *d'inhomogénéités* complique considérablement l'interprétations des spectres ce qui rend difficile l'identification de l'origine des processus détectés^{90;91}.

Les relaxations diélectriques sont analysées très souvent à l'aide de fonctions issues de modèles empiriques. Le premier modèle de relaxation a été proposé par Debye :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} \quad (2.8)$$

Ce modèle décrit une relaxation avec un temps de relaxation unique τ_D . Dans cette relation ε_s et ε_∞ sont respectivement la permittivité statique à basse fréquence et la permittivité à haute fréquence du processus de relaxation considéré respectivement. Le terme $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ est connu comme la force ou l'intensité de relaxation $\Delta\varepsilon$. Le temps de relaxation de Debye τ_D est en relation directe avec la position en fréquence du pic observé dans le spectre des pertes diélectriques ε'' par $\omega_p = 2\pi\nu_p = 1/\tau_D$. Dans une relaxation de Debye le pic des pertes est symétrique.

Cependant dans la plupart des cas les pics de relaxation mesurés sont très larges et asymétriques. Ces relaxations connues comme "*non Debye Relaxations*" (ou non idéales) ont été caractérisées par des modèles développés à partir de l'équation 2.8. Dans les polymères, le modèle le plus adapté est celui de Havriliak–Negami^{100;101} :

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\beta} \quad (2.9)$$

où α et β sont des paramètres dépendant de la forme du pic de relaxation. Quand $\alpha = \beta = 1$ on obtient la relation classique de Debye. Les autres relations plus fréquemment utilisées peuvent être obtenues avec $\alpha = 1$ et $\beta \neq 1$ pour la relation de Cole–Davidson ou bien avec $\alpha \neq 1$ et $\beta = 1$ pour la relation de Cole–Cole. Dans la plupart des cas une relaxation dipolaire dite de Havriliak–Negami (HN) ($\alpha < 1$ et $\beta < 1$) est observée.

A titre d'exemple, nous pouvons observer sur la Fig. 2.12 que deux processus de relaxation peuvent être clairement identifiés et séparés en utilisant deux relations de HN dans du poly(cis-1,4 isoprene). Ces deux processus de relaxation sont indépendants et la contribution de chaque relaxation est additive sur le spectre des pertes diélectriques.

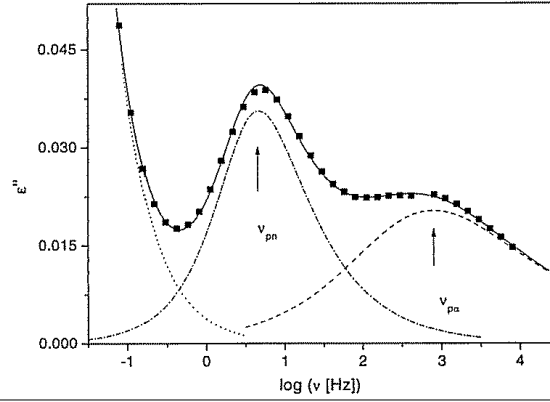


FIG. 2.12 – Ajustement de deux HN, relaxation α et dynamique de la chaîne moléculaire du poly(cis-1,4 isoprène) avec un poids moléculaire $M_W = 1400 \text{ g mol}^{-1}$ à $T_g = -57^\circ \text{C}$ ⁹¹

Dispositif utilisé

La caractérisation diélectrique a été effectuée avec un *Alpha High Resolution Dielectric Analyser Novocontrol BDS 20*. Les mesures d'impédance sur la gamme $[0,01; 10^{14}] \Omega$ ou de permittivité diélectrique complexe peuvent être effectuées dans une large plage de fréquences $[3 \mu\text{Hz}; 10 \text{ MHz}]$. L'acquisition des données a été assurée par le logiciel WinDETA spécifique à l'appareil de mesure.

Les mesures ont été effectuées dans une enceinte développée au laboratoire, sous une atmosphère d'azote sec dans une très large plage de température $[-130^\circ \text{C}; 200^\circ \text{C}]$. Un équipement *Linkam TMS94 Temperature control system* a été utilisé pour imposer les contraintes thermiques de mesure (Fig. 2.13).

Les échantillons ont été préparés pour obtenir une configuration de capacité plane. Une électrode en or a été évaporée sur chaque surface des échantillons pour réaliser les contacts électriques.

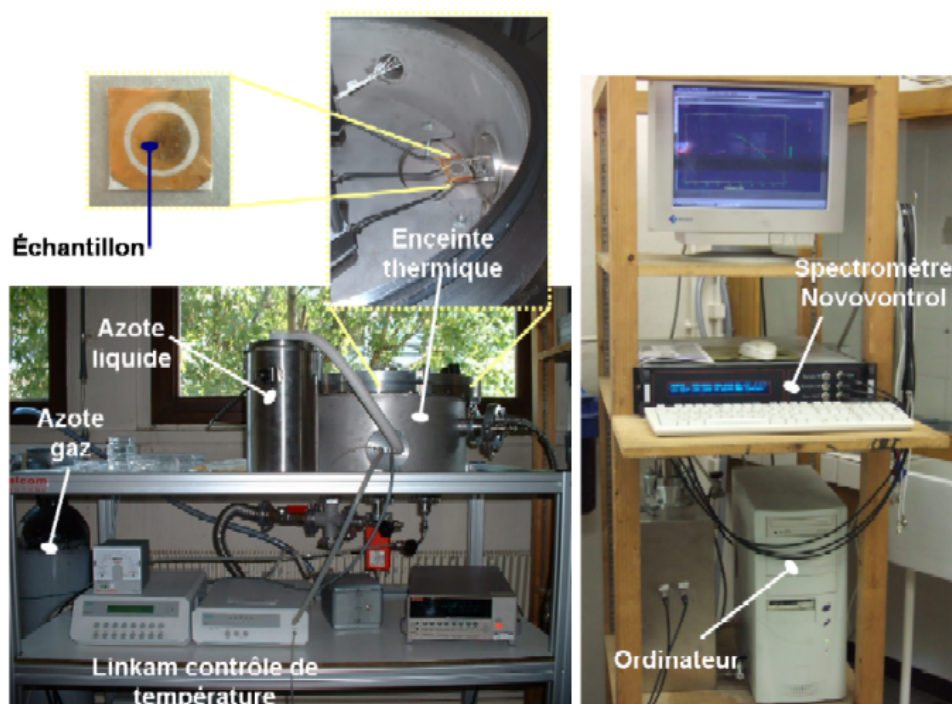


FIG. 2.13 – Dispositif de mesure de spectroscopie diélectrique basse fréquence

2.3 Elaboration des échantillons

Le polymère de base utilisé dans notre étude est un élastomère silicone du commerce de type "*Liquid Silicone Rubber*" (Rhodorsil® LSR8228). La polymérisation a lieu selon le principe de réaction de réticulation par polyaddition entre la matrice polymère et l'agent plastifiant. La matrice polymère est un Poly(DiMethyl Siloxane) avec des terminaisons vinyliques. L'agent réticulant est un copolymère du type méthylehydrosiloxane–diméthylsiloxane. La réticulation est effectuée en présence d'un catalyseur à base de platine. Cette réticulation est réalisée à température ambiante sans production de résidus de décomposition.

Le LSR8228 possède des charges minérales de renfort de type silice fumée de taille micrométrique. La taille des charges varie de 1 à environ 30 μm d'après des analyses effectuées par microscopie électronique à balayage. Le taux de charge estimé par microanalyse X du ratio Si–C sur des échantillons carbonisés (pyrolysés à 1000°C) est de 30% en poids.

Des travaux réalisés récemment ont montré que l'ajout de charges de renfort de taille nanométrique dans des élastomères silicones permettait d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques comparées aux mêmes matériaux comportant des charges micrométriques^{102–104}. D'un point de vue électrique, l'effet de l'ajout de charges nanométriques sur la dérive des propriétés électriques reste méconnu en particulier pour des applications dans le domaine de l'isolation électrique.

Les propriétés des nanoparticules de silice utilisées dans notre étude sont résumées dans le tableau 2.2.

Propriétés de la silice amorphe	
SiO_x	$x = 1,2 - 1,6$
Pureté	99,5%
APS	15nm
SSA	160m ² /g
Couleur	Blanche
Morphologie	Sphérique
Densité volumique	0,11g/cm ³

TAB. 2.2 – Propriétés des nanoparticules de SiO_x utilisées (Nanostructured and Amorphous Materials Inc. <http://www.nanoamor.com>). APS : Average Particle Size. SSA Specific Surface Area.

Les nanoparticules de silice et la matrice polymère ont été conditionnées pendant 1h à 150°C sous vide afin d'évacuer l'humidité présente. Le mélange du PDMS et des nanoparticules a été effectué mécaniquement à faible vitesse de rotation grâce à un mélangeur *Szegvari Attritor System* pendant 1h. Ensuite l'agent réticulant a été ajouté et mélangé pendant 10mn.

Le mélange final a été déposé par gravité sur une plaque de verre polie. Il a été dégazé pendant 20mn sous vide et finalement pressé avec une autre plaque de verre polie pendant 24h à T_{amb} en exerçant une pression de 10Ncm⁻².

Après avoir démoulé les échantillons ils ont été placés dans une étuve à 100°C pendant 1h pour compléter la réticulation. On a ainsi obtenu des plaques de différentes épaisseurs comprises entre 0,2 et 1mm.

Nous avons illustré le procédé d'élaboration des différents échantillons sur la Fig. 2.14

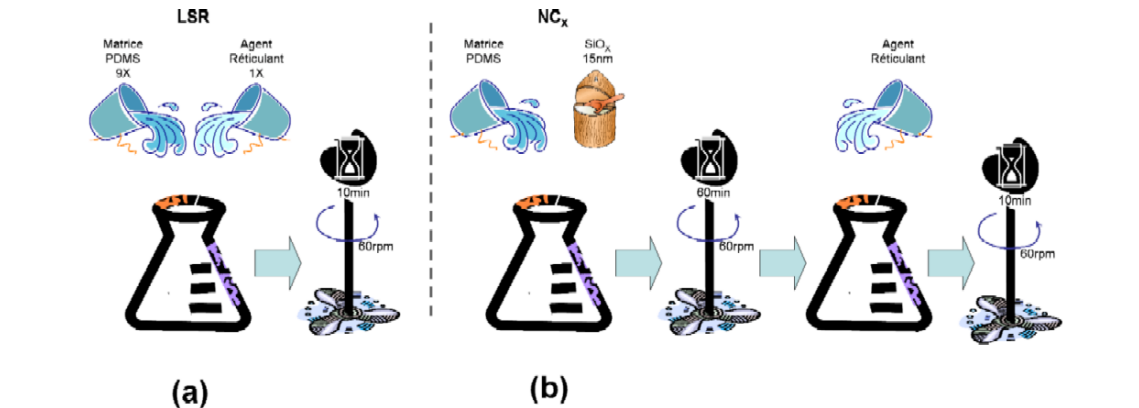


FIG. 2.14 – Elaboration des échantillons : LSR de base (a), nanocomposites silicone(b).

Des échantillons sans charge ajoutée (que nous appellerons par la suite **LSR**) ont été élaborés. Des échantillons nanocomposites silicone (dans la suite nous nous référerons à ceux-ci comme **NC_x** avec x qui correspond au taux de charge en poids) ont été préparés avec différents taux de charge. Nous avons résumé sur le tableau 2.3 les différents échantillons élaborés à partir de la matrice élastomère de base (**LSR**).

échantillon	type de charge	taille de charges	taux (% massique)
LSR	—	—	—
NC₁	SiO _x	15 nm	1
NC₃	SiO _x	15 nm	3
NC₅	SiO _x	15 nm	5
NC₁₀	SiO _x	15 nm	10

TAB. 2.3 – Échantillons élaborés à partir de la matrice élastomère de base avec différents taux de charges (en poids).

A titre indicatif nous montrons sur la Fig. 2.15 la matrice LSR8228 utilisée, les nanocharges de silice de 15nm et des charges de silice fumée de 3 μ m de taille.

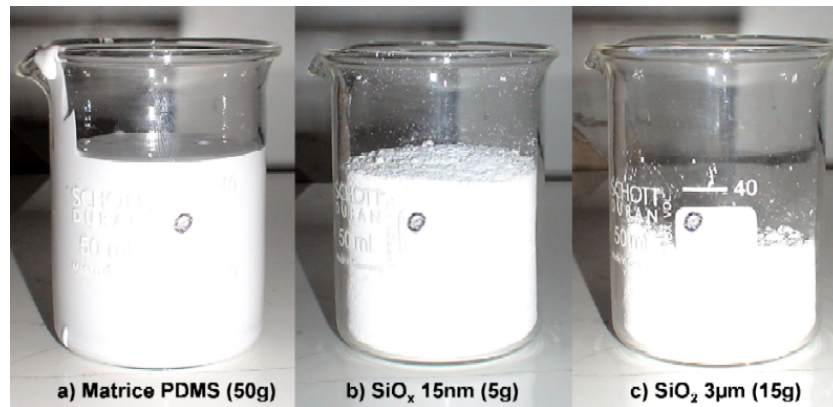


FIG. 2.15 – Matrice polymère (a), nanocharges de silice de 15nm de diamètre (b) et microcharges de silice fumée de 3µm de taille (c).

2.3.1 Dispersion des nanoparticules par malaxage mécanique

L'étude de la dispersion des particules de silice dans une matrice silicone par malaxage mécanique a fait objet de plusieurs investigations^{76;105–107}. Le renforcement des propriétés mécaniques d'un élastomère silicone est dû en grande partie à l'adsorption du PDMS à la surface de la silice. Cohen-Addad et Morel⁷⁴ dans une étude menée par résonance magnétique nucléaire (NMR) sur l'adsorption du PDMS à la surface d'agrégats de silice (sans traitement de la surface) ont montré que les chaînes du PDMS solidement adsorbées n'occupaient qu'un quart de la surface des agrégats immédiatement après le mélange mécanique (20mn). Les chaînes moléculaires du PDMS peuvent créer des connexions intra-particules et inter-particules, ce qui permettrait la formation d'un réseau qui globalement va renforcer le composite^{71;105}.

L'adsorption du PDMS et la rupture des agrégats ne sont pas les seuls phénomènes physiques qui vont déterminer la taille finale des particules^{76;106;107}. La dispersion de particules solides dans des liquides visqueux est généralement décrite en cinq étapes^{108;109} :

1. introduction de la poudre dans le polymère liquide,
2. mouillage ou pénétration du polymère dans la particule : étant donné le caractère poreux de la silice, l'air est graduellement chassé et remplacé par le liquide,

3. adsorption du PDMS à la surface de la silice, permettant des points d'attache entre la particule et le polymère¹¹⁰⁻¹¹²,
4. rupture et/ou érosion des particules
5. éventuellement, floculation des particules dispersées.

Nous avons établi deux scénarios possibles sur la morphologie de nos échantillons nanocomposites (Fig. 2.16). Nous avons représenté, à titre d'exemple, une particule de silice de taille micrométrique formée par un réseau fractal de particules de 50nm de diamètre. Ces dernières sont elles mêmes formées par un réseau fractal de particules (élémentaires cette fois ci) de 5nm de diamètre Fig. 2.16(a).

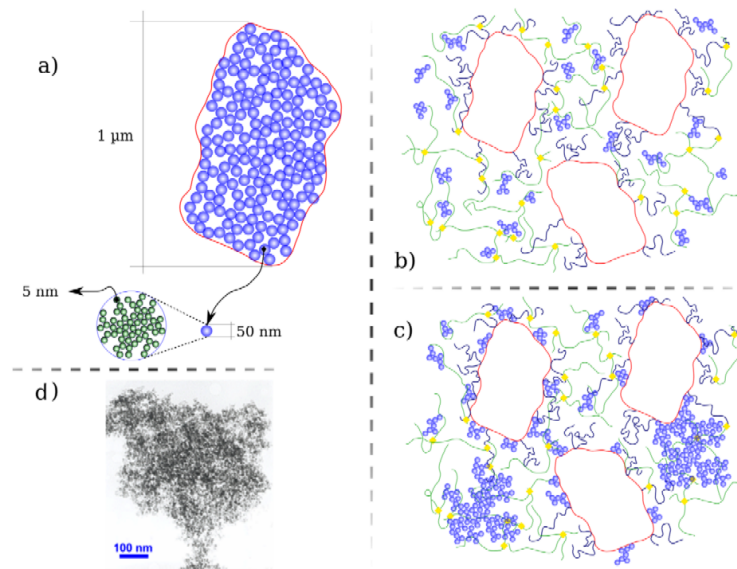


FIG. 2.16 – Structure des nanocomposites silicone élaborés. Échelles de taille des nanoparticules de silice fumée, des agglomérats de nanoparticules de silice et des particules élémentaires (a). Distribution *homogène* des agglomérats dans la matrice PDMS (b) pour un faible taux de charge. Formation d'agrégats et agglomération des nanocharges autour des microparticules de silice fumée pour un taux de charge élevé (c). Image TEM des nanoparticules de silice utilisées (Nanostructured and Amorphous Materials Inc. <http://www.nanoamor.com>) (d).

2.4 Caractérisation morphologique

Dans ce paragraphe nous présentons une caractérisation morphologique des matériaux de base utilisés et des matériaux nanocomposite élaborés.

2.4.1 Traitement thermique des nanoparticules de SiO_x .

La Fig. 2.17 montre les thermogrammes obtenus par TGA sur des nanoparticules de SiO_x de 15 nm de diamètre lors de différentes étapes thermiques représentées dans l'insert. Les échantillons ont été réchauffés de T_{amb} à 900°C avec une vitesse de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (étape a–b sur l'insert de la Fig. 2.17). Ensuite ils ont été refroidis à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (étape c–d) et exposés aux conditions ambiantes 25°C , 50% d'humidité relative (étape d–e) pendant 15min. Les nanoparticules ont été réchauffées une nouvelle fois avec la même rampe de température de T_{amb} à 900°C (étape e–f). Après le refroidissement (étape g–h) les nanoparticules ont été exposées aux conditions ambiantes pendant 16h (étape h–i) pour ensuite suivre une nouvelle étape de réchauffement (i–k).

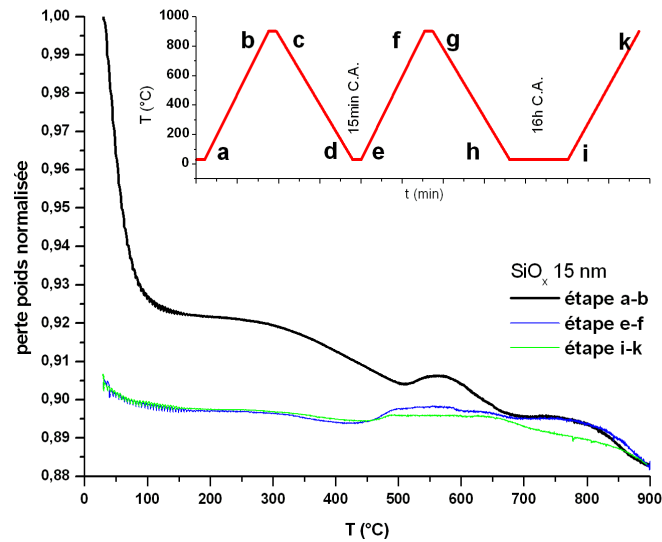


FIG. 2.17 – Analyse thermogravimétrique des nanoparticules de SiO_x de 30 à 900°C (vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) i)étape a–b ; ii)étape e–f et iii)étape i–k

Pendant la première étape de réchauffement (a–b) nous pouvons constater une perte de poids très marquée dès le début du réchauffement jusqu’aux alentours de 110°C . Le poids de l’échantillon reste stable jusqu’à 300°C où une nouvelle perte de poids moins importante que la première est observée. A partir de 500°C et jusqu’à 900°C deux autres processus de dégradation thermique sont observés.

Une fois que l’échantillon a été refroidi (étapes c–d ou g–h), il a été exposé aux conditions ambiantes pendant 15mn ou 16h (étapes d–e ou h–i) pour évaluer la possible reprise d’humidité. Nous avons tracé les pertes en poids normalisées par rapport au poids initial de l’échantillon. Nous observons une première perte de poids dès le début du réchauffement jusqu’aux alentours de 110°C . On observe ensuite un comportement similaire à celui décrit ci-dessus mais très atténué.

Une comparaison des spectres IR des nanoparticules de SiO_x n’ayant pas suivi de traitement thermique et celles ayant suivi un traitement thermique est montrée sur la Fig. 2.18.

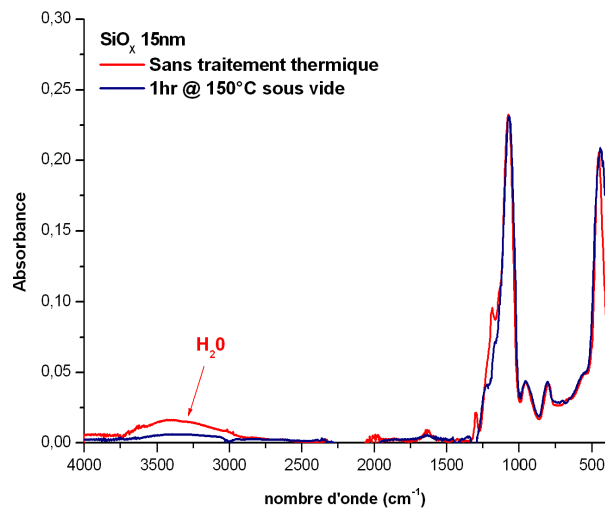


FIG. 2.18 – Spectre IR des nanoparticules de SiO_x

Nous pouvons observer une large bande centrée autour de 3300cm^{-1} sur le spectre correspondant aux nanoparticules qui n’ont pas suivi de traitement thermique mais elle n’est pas détectée sur le spectre des nanoparticules traitées. Cette bande est

attribuée aux groupements hydroxyles associés à l'eau adsorbée^{15;72;77;85}.

Discussion

L'adsorption d'eau à la surface de la silice est due aux groupements hydroxyle OH qui s'attachent via la liaison de valence aux atomes Si à la surface de la silice et dans quelques cas avec les Si internes de la particule^{34;85;113}.

La désorption de l'eau à la surface de la silice a fait l'objet de plusieurs études^{15;85}. Zhuravlev⁸⁵ a proposé un modèle à partir de mesures effectuées par TGA composées de différentes étapes (thermiques sous vide) pour décrire la chimie de la surface de la silice et plus précisément la désorption de l'eau liée physiquement et chimiquement.

D'après ce modèle, la surface des nanoparticules de silice est couverte par une quantité importante de groupements silanol (donc des groupements hydroxyles) qui jouent un rôle très important dans le processus d'adsorption du PDMS à la surface des charges de SiO_x . Les Fig. 2.19 illustrent ce modèle pour la désorption de l'eau liée physiquement.

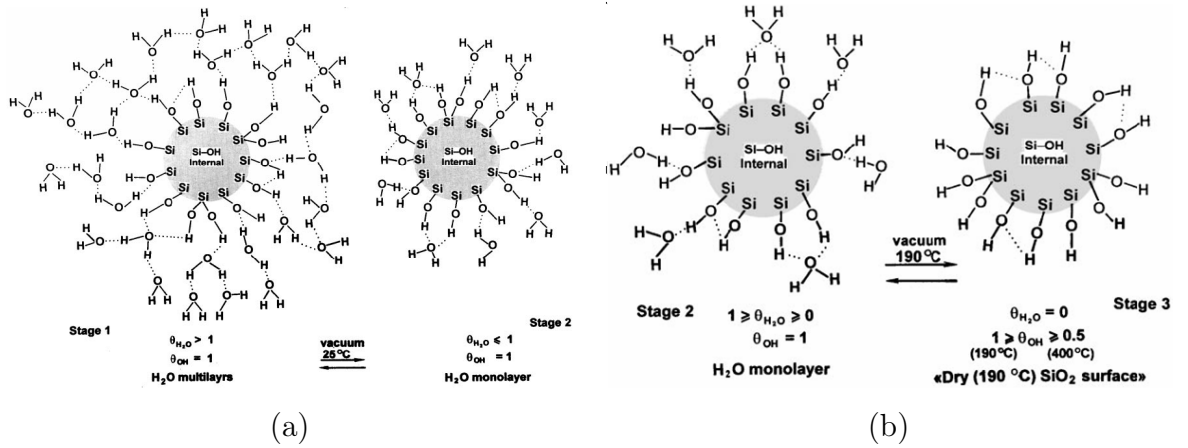


FIG. 2.19 – Désorption d'eau liée physiquement à la surface de la silice. Modèle de Zhuravlev⁸⁵

La seule action du vide à température ambiante permet la désorption d'eau présente à la surface de la silice sous forme de multicouches d'eau. Cependant la seule action du vide ne suffirait pas à désorber l'eau physisorbée. A la fin d'un traitement

sous vide la surface de la silice serait entourée d'une monocouche d'eau. La combinaison d'un traitement vide/température est donc nécessaire pour rendre la surface de la silice libre d'eau.

La surface de la silice aura plus ou moins de groupements silanols en fonction du traitement appliqué, ce qui donnera à la surface de la silice son caractère hydrophyle ou hydrophobe.

Les résultats obtenus (Fig. 2.17) montrent que le processus de désorption d'eau physiquement liée est pratiquement complet à $T \sim 150^\circ\text{C}$ ^{15;85}. Les processus observés au-delà de 300°C correspondent au processus de "*déshydroxylation*" (on enlève les groupements silanol de la surface de la silice).

Les temps d'exposition des nanoparticules de SiO_x aux conditions d'humidité ambiante lors de la caractérisation par TGA représentent largement le temps pendant lequel les nanoparticules sont exposées à l'humidité ambiante au cours de l'étape d'élaboration des échantillons. Les résultats obtenus lors des étapes (e-f et i-k Fig. 2.17) nous permettent de dire que nous avons désorbé l'eau à la surface des nanoparticules avec le conditionnement thermique utilisé (150°C pendant 1h sous vide). Dans le Chapitre 4 nous faisons une comparaison de la réponse diélectrique des échantillons nanocomposites préparés à partir de nanoparticules de silice ayant suivi différents traitements thermiques.

2.4.2 Caractérisation des nanocomposites silicones

La Fig. 2.20 montre le thermogramme obtenu par TGA sur un échantillon **LSR**. Les échantillons ont été chauffés de T_{amb} à 700°C avec une vitesse de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Nous avons normalisé les pertes en masse par la masse effective de polymère présent dans nos échantillons.

Nous pouvons observer sur le thermogramme correspondant aux pertes de masse que le **LSR** suit différents mécanismes de dégradation. Le poids des échantillons reste pratiquement inchangé jusqu'aux alentours de 150°C (une perte de masse de 0,45% est mesurée). Nous pouvons ensuite observer une perte plus prononcée autour de 330°C où une nouvelle dégradation commence. L'utilisation de la dérivée permet

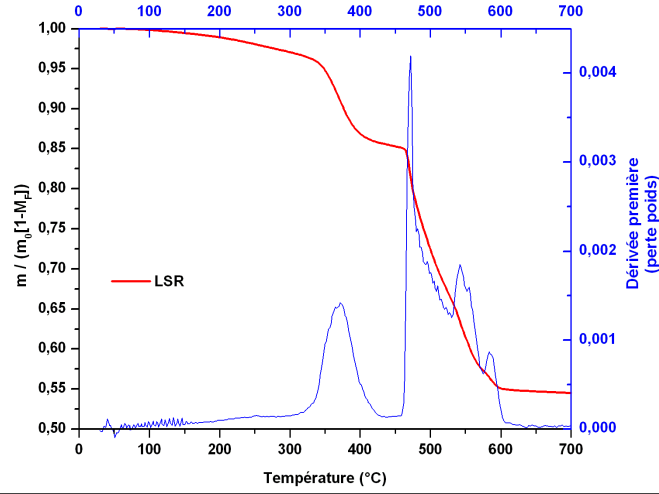
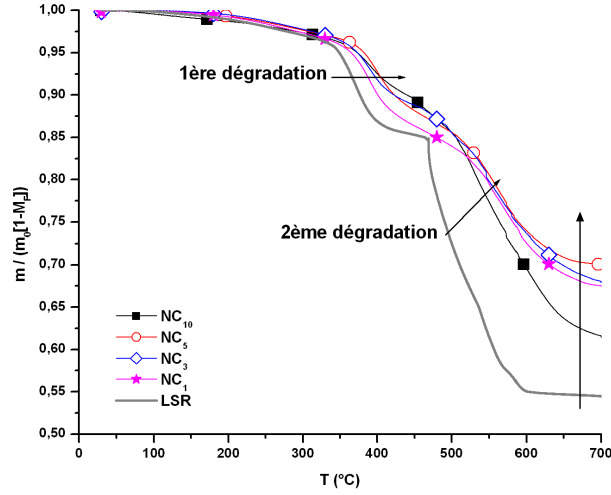


FIG. 2.20 – Pertes en masse mesurées par TGA d'un **LSR** et la valeur absolue de sa dérivée première en fonction de la température. Avec m la masse mesurée au cours de l'application de la rampe de température, m_0 la masse initiale des échantillons et M_F la masse de silice dans le **LSR**.

de mieux mettre en évidence ces variations. Ces dégradations apparaissent comme des pics sur la courbe de la dérivée. Entre 430°C et 460°C le poids reste stable mais au dessus de 460°C une série de nouvelles dégradations a lieu. A la fin de la consigne de température le **LSR** est décomposé essentiellement en SiO_2 .

La Fig. 2.21 montre une comparaison des thermogrammes obtenus par TGA sur un échantillon **LSR** et des échantillons **NC_x**.

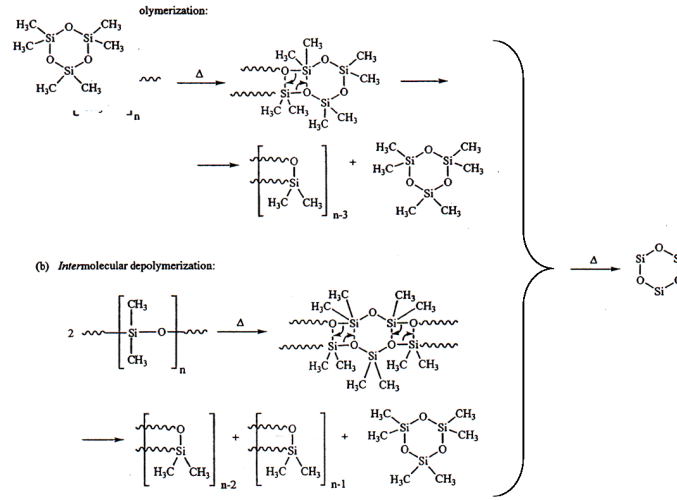
De manière générale la stabilité thermique des échantillons est très similaire jusqu'à 300°C . Il est très intéressant de constater que la température à laquelle la première dégradation a lieu augmente avec le taux de charge (d'à peu près 40°C pour le **NC₅** et le **NC₁₀**). On observe aussi que la température de la deuxième dégradation augmente d'à peu près 100°C pour des taux de charge supérieurs à 3%. Enfin quelque soit le taux de charge, la perte en poids total des **NC_x** est moins importante à la fin de la mesure comparé au **LSR**.

FIG. 2.21 – Analyse thermogravimétrique du **LSR** et de différents **NC_x**

Discussion

La figure 2.22 schématise les différents processus de dégradation thermodynamique suivis par un PDMS linéaire^{63;114-116} (une description plus détaillée sur la stabilité thermique du PDMS peut être trouvée dans le catalogue de Gelest⁶³). Nous nous limiterons à souligner que la première dégradation du PDMS a été associée à la décomposition des chaînes linéaires en chaînes cycliques (dont la composition chimique est la même or thermiquement plus stables). Les dégradations suivantes ont été associées à la décomposition successive de différents types de chaînes cycliques en SiO_2 .

Pour expliquer les différences de masse résiduelle entre le **LSR** et les **NC_x** nous pouvons supposer que l'adsorption du PDMS à la surface des nanoparticules de silice contraint le processus de dégradation du fait de fortes interactions avec la surface des nanoparticules. Cependant nous n'avons utilisé aucun surfactant pour traiter la surface des nanoparticules ce qui ne garantit pas l'adsorption du PDMS à leur surface mais en plus il est attendu une agglomération des nanoparticules lors de l'élaboration des échantillons. De ce fait il est fort probable que les interactions PDMS/nanoparticules ne sont pas si importantes pour expliquer la différence d'environ 14% observée entre la masse résiduelle (à 700°C) des échantillons **NC₁**, **NC₃** et **NC₅** d'une part et le **LSR** d'autre part.

FIG. 2.22 – Schéma de dégradation thermique du PDMS linéaire⁶³

Nous pensons que lors du malaxage des nanoparticules dans la matrice polymère, la formation d'agglomérats va induire l'encombrement de quelques chaînes polymère entre les structures fractales des agglomérats. Cet encombrement pourrait être à l'origine de cette augmentation de la masse résiduelle. La quantité de chaînes encombrées par les nanoparticules augmenterait avec le taux de charge. Ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus pour le **NC**₁, le **NC**₃ et le **NC**₅. En ce qui concerne le **NC**₁₀ nous supposons que dû au taux de charge élevé la très probable formation d'agrégats pourrait réduire le volume des chaînes encombrés.

Ghanbari-Siahkali et al.⁷⁷ dans une étude par FT-IR sur la stabilité hydrothermique d'un **LSR** réticulé ont souligné la présence d'une large bande centrée aux alentours de 3421cm⁻¹ liée à la présence d'eau adsorbée sur les échantillons analysés comme le montrent les Fig. 2.23.

Dans cette étude, les auteurs ont analysé la surface et le volume en coupe transversale d'un **LSR** par FT-IR. Ils ont comparé les spectres obtenus avec ceux correspondant à un échantillon **LSR** exposé pendant 104 semaines à l'eau à 100°C et aux spectres IR des particules de silice avec un traitement de surface et non traitées en surface. Dans tous les cas un pic caractéristique lié à la présence d'eau sur les échantillons a été observé autour de la bande 3421cm⁻¹.

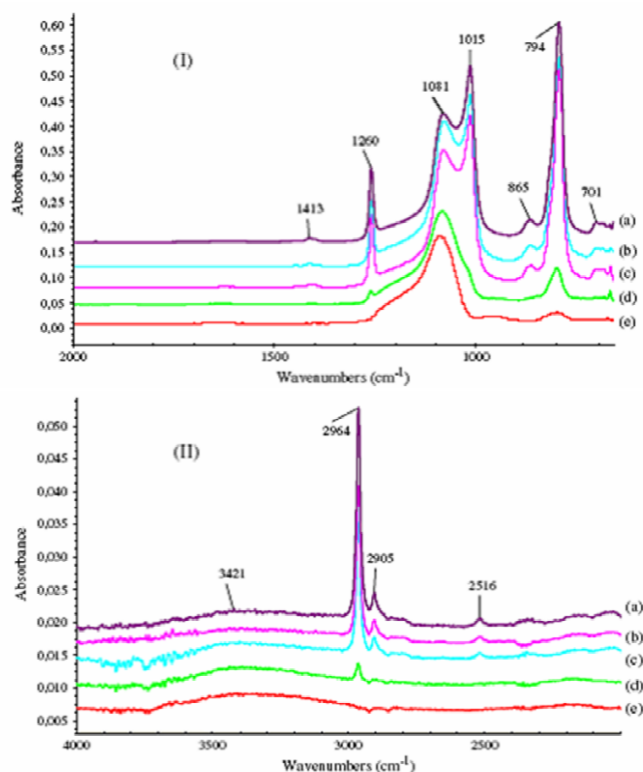


FIG. 2.23 – Spectre IR du LSR en surface (a), dans le volume (b), exposé pendant 104 semaines à l'eau à 100°C (c), de la silice non traitée (d) et de la silice avec un traitement de surface (e). (I) dans la zone 2000–650 cm^{-1} et (II) 4000–2000 cm^{-1} (⁷⁷)

Dans le cas de notre étude cette large bande caractéristique de la présence d'humidité n'est pas observée comme le montre le spectre obtenu pour un échantillon **LSR** (Fig. 2.4 dans le § 2.2.1).

Les différentes bandes détectées sont en bonne concordance avec les travaux reportés par Ghanbari-Siahkali et al.⁷⁷ dont les bandes d'adsorption caractéristiques pour un LSR sont données dans le tableau 2.4.

En ce qui concerne la caractérisation infrarouge du **LSR** et des **NC_x** on n'observe pas une très grande différence. Les spectres IR des différents nanocomposites sont très similaires à celui du **LSR**.

Item	nombre d'onde cm^{-1}	groupement associé
1	3500–3200	OH
2	2962–2960	CH dans CH_3
3	1440–1410	CH
4	1270–1255	SI– CH_3
5	1100–1000	Si–O–Si
6	870–850	Si(CH_3) ₃
7	840–780	Si(CH_3) ₂
8	700	Si(CH_3) ₃

TAB. 2.4 – Pics d'absorption IR caractéristiques d'un **LSR**⁷⁷

2.5 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons décrit les principales caractéristiques des matériaux de base (matrice PDMS et nanoparticules de silice) utilisées pour l'élaboration des échantillons nanocomposite. Nous avons présenté une description des techniques expérimentales utilisées. Enfin nous avons présenté une étude morphologique des micro et nanocomposites analysés.

Dans le chapitre suivant nous analysons en détail les transitions thermodynamiques du **LSR** et des différents **NC_x**.

Transition vitreuse et cristallisation du LSR et des NC_x

Dans ce chapitre nous présentons une étude dans la plage de température où les différentes transitions thermodynamiques du PDMS ont lieu. L'intérêt de cette étude repose sur l'investigation de l'évolution de ces transitions et de la cinétique de cristallisation lors de l'ajout des nanoparticules de SiO_x par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Après quelques rappels généraux sur la transition vitreuse et la cristallisation nous présentons quelques résultats existant dans la littérature concernant les transitions thermiques du PDMS. Nous allons nous concentrer sur les analyses effectuées par DSC. Ensuite nous présentons les résultats obtenus à partir des investigations effectuées par DSC sur les différents échantillons étudiés (en fonction des vitesses de refroidissement, de réchauffement, du taux, type et taille de charges ajoutées). Les modifications du processus de cristallisation avec l'ajout de charges de taille nanométrique fera l'objet d'une analyse approfondie.

3.1 Introduction

L'arrangement des chaînes macromoléculaires au sein d'un matériau polymère peut être soit totalement désordonné (les chaînes, sous forme de pelote statique, s'enchevêtrent) et le polymère est dit *amorphe*, soit partiellement ordonné en domaines cristallins, le polymère étant alors dit *semi-cristallin*.

Généralement les propriétés d'un matériau varient peu dans un certain domaine de température bien défini. Pour les matériaux polymères, on peut distinguer les états fondamentaux suivant¹¹⁷ :

État vitreux : les matériaux polymères sont désordonnés (dit amorphes, Fig. 3.1, durs et fragiles (comportement analogue à celui des verres).

État caoutchoutique : caractéristique des polymères amorphes qui présentent d'intéressantes propriétés d'élasticité (comportement analogue au caoutchouc).

État semi-cristallin : sous certaines conditions de température les propriétés mécaniques sont améliorées par la présence de zones cristallines (Fig. 3.1).

État fondu : cet état correspond à la fusion des zones cristallines donc au retour à l'état désordonné des chaînes macromoléculaires.

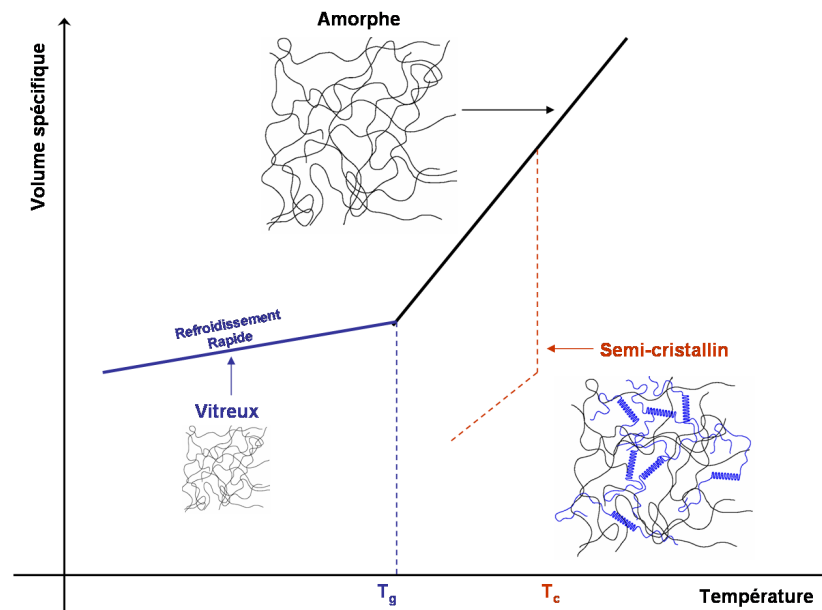


FIG. 3.1 – Evolution du volume spécifique des matériaux amorphes ou cristallins en fonction de la température.

Entre ces différents états, il existe des zones de transition qui s'étendent sur un certain domaine de températures.

Lorsque l'on refroidit un polymère depuis l'état fondu, la thermodynamique indique que le matériau peut cristalliser à une température de cristallisation T_c : on obtient alors un polymère semi-cristallin.

Si la vitesse de refroidissement est trop rapide pour permettre la cristallisation, le matériau conserve son état désordonné jusqu'à une température de transition vitreuse T_g où la mobilité moléculaire n'est plus suffisante pour permettre la formation de zones cristallines : à cette température T_g le matériau passe dans un état hors d'équilibre, l'**état vitreux** (Fig. 3.1).

A partir de l'état vitreux, lors du réchauffement une cristallisation de nature différente peut avoir lieu à une température $T_{cc} < T_c$. Il s'agit de la cristallisation froide.

On définit par convention la température de transition vitreuse T_g comme la température à laquelle le polymère, après refroidissement, retrouve son équilibre thermodynamique au bout de 1000 secondes^{118;119}.

La cristallisation d'un polymère correspond à la formation de zones ordonnées des chaînes polymères. La cinétique de cristallisation des polymères dépend des vitesses de germination (germe : embryon ayant atteint la taille critique) et de croissance (les germes stables vont croître à une vitesse de croissance qui dépend de la vitesse de diffusion des atomes ou molécules vers la surface du germe et de leur capacité à franchir l'interface germe/polymère). La morphologie des zones cristallines est le résultat de la compétition entre le processus de germination et de croissance. Quand la cristallisation a lieu à partir de l'état fondu du polymère sous conditions non isothermes c'est la germination qui sera favorisée tant que la croissance sera limitée par la contrainte de refroidissement. Le résultat sera la formation de petites cristallites. D'autre part sous conditions isothermes on a tendance à favoriser l'étape de croissance et de perfection des lamelles. La taille des cristallites va dépendre de la température de cristallisation.

Sauer et al.¹²⁰ ont mené une étude sur les changements morphologiques suivis par du polyoxyméthylène pendant les étapes de cristallisation et de fusion. Le processus de cristallisation se déroule en deux étapes dénommées primaire et secondaire (Fig. 3.2).

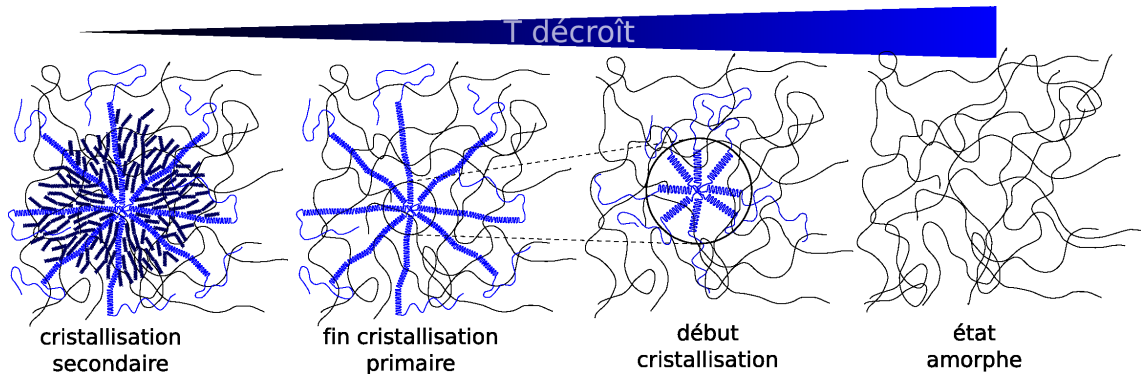


FIG. 3.2 – Schéma des étapes de cristallisation primaire et secondaire

La première étape est définie comme le temps à partir duquel la cristallisation commence jusqu'à ce que les sphérolites remplissent l'espace qui les contient.

L'étape de cristallisation secondaire est beaucoup plus longue que la cristallisation primaire. Durant cette étape les chaînes polymères non cristallisées peuvent modifier la morphologie des sphérolites de deux façons :

1. Dans le cas de polymères à chaînes flexibles, elles contribueront à l'épaississement des cristaux formés pendant la cristallisation primaire.
2. S'il s'agit de polymères à chaînes rigides, les chaînes piégées formeront des nouvelles lamelles plus minces qui diminueront l'épaisseur moyenne lamellaire.

C'est de cette façon que le remplissage de l'espace interstitiel des sphérolites s'effectue donnant lieu à des sphérolites plus ou moins complexes dépendant des conditions de cristallisation (non isotherme, isotherme, température et temps).

Enfin la fusion correspond au retour à l'état désordonné (pelotes statistiques) des chaînes moléculaires. Dans ce cas un apport d'énergie est nécessaire pour faire fondre les zones cristallines (alors que pendant la cristallisation une chaleur est dissipée). C'est sur ce principe que la technique de caractérisation DSC est basée.

Dans la suite nous allons présenter quelques résultats trouvés dans la littérature concernant les transitions thermodynamiques du PDMS et des systèmes

PDMS/silice.

3.2 Etude bibliographique

L'étude des transitions thermiques (T_g^* , $T_c^\dagger$, $T_{cc}^\ddagger$ et $T_m^\S$) du PDMS pur et de composites PDMS/silice par DSC a fait l'objet de différents travaux^{121–126}.

Suivant ces travaux, la T_g a été identifiée dans la plage de températures $[-128; -98^\circ\text{C}]$. Cette plage très large de température est due à l'influence du taux de réticulation, du poids moléculaire ou bien du type de chaîne polymère (linéaire, cyclique) ou encore aux taux et natures de charges ajoutées.

Clarson et al.¹²³ ont présenté une étude sur l'influence de la masse molaire des chaînes linéaires/cycliques sur le comportement thermique du PDMS. Le déplacement de la T_g vers des températures plus élevées a été observé sur les PDMS linéaires avec l'augmentation de la masse molaire (de 240 à $25500\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-150 < T_g < -124^\circ\text{C}$) comme le montre la Fig. 3.3. Cowie et McEwen¹²¹ ont mis en évidence la dépendance linéaire de la T_g avec l'inverse de la masse molaire avec une valeur asymptotique de $T_g(\infty) = -123^\circ\text{C}$ pour $M_w > 2460\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

De leur côté, Dollase et al.¹²⁵ ont obtenu une T_g autour de $-127,9^\circ\text{C}$ pour des PDMS comportant des poids moléculaires de 5000 et $16000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans cette même étude en analysant l'influence du type de réticulation qui était soit chimique (agent de réticulation) soit physique (étranglements des chaînes polymères) dans les transitions thermiques, particulièrement sur le processus de cristallisation, la T_g n'a pas été observée pour les échantillons réticulés et ceux ayant un poids moléculaire élevé ($M_w = 100000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La détection de la T_g est directement liée à la quantité de polymère à l'état amorphe au début de l'étape de réchauffement, c'est à dire au taux de cristallinité obtenu lors du refroidissement du matériau de la température ambiante à une tem-

*Température de transition vitreuse

†Température de cristallisation (pendant le refroidissement)

‡Température de cristallisation froide (pendant le réchauffement)

§Température de fusion des zones cristallines

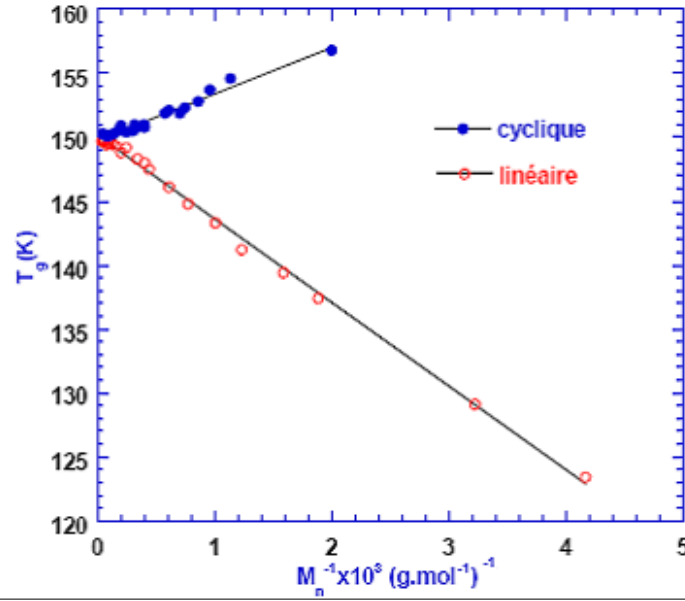


FIG. 3.3 – T_g de PDMS linéaires et cycliques en fonction de l'inverse du poids moléculaire¹²³

pérature inférieure à T_g .

En ce qui concerne la cristallisation du PDMS, Clarson et al.¹²³ d'une part et Simone et al.¹²⁷ d'autre part ont indiqué que pour le PDMS de faible poids moléculaire ($M_w < 2260 \text{ g.mol}^{-1}$) seule la T_g a été observée. Autrement dit, le matériau de faible poids moléculaire reste amorphe tout au long des étapes de refroidissement et de réchauffement. Un faible pic de fusion a été observé pour le PDMS avec $M_w \geq 2260 \text{ g.mol}^{-1}$, ce qui indique l'existence d'un processus de cristallisation lors du refroidissement. La cristallisation froide (pendant le réchauffement) a été observée pour les matériaux avec $M_w > 2460 \text{ g.mol}^{-1}$.

Helmer et Polmanteer¹²⁸ ont mise en évidence la grande capacité du PDMS linéaire (avec une masse molaire élevée $M_w = 450000 \text{ g.mol}^{-1}$) à cristalliser. Les auteurs ont considéré que les chaînes moléculaires des PDMS linéaires de masse molaire élevée ont tendance à présenter des étranglements ou des boucles agissant comme des points de réticulation. Dollase et al.¹²⁵ ont observé une étape de cristallisation lors du refroidissement sur des échantillons non réticulés ($M_w = 100000 \text{ g.mol}^{-1}$) mais aussi sur des échantillons réticulés ($M_w = 5000 \text{ g.mol}^{-1}$). Le polymère de faible poids moléculaire ($M_w = 5000 \text{ g.mol}^{-1}$) non réticulé n'a pas présenté cette étape de

cristallisation. Les auteurs ont suggéré que la réduction de la mobilité moléculaire et l'induction d'un "ordre local" par ces enchevêtrements ou points de réticulation, favorisent le processus de cristallisation en comparaison avec un système où les chaînes linéaires se "déplacent" librement¹²⁵.

L'effet de l'ajout des charges de renfort ainsi que leur interaction avec la matrice polymère sur la cristallisation du PDMS ont été étudié par Dollase et al.¹²⁶. La Fig. 3.4 montre les thermogrammes de systèmes PDMS chargés avec des particules de verre poreux (hydrophiles ou hydrophobes).

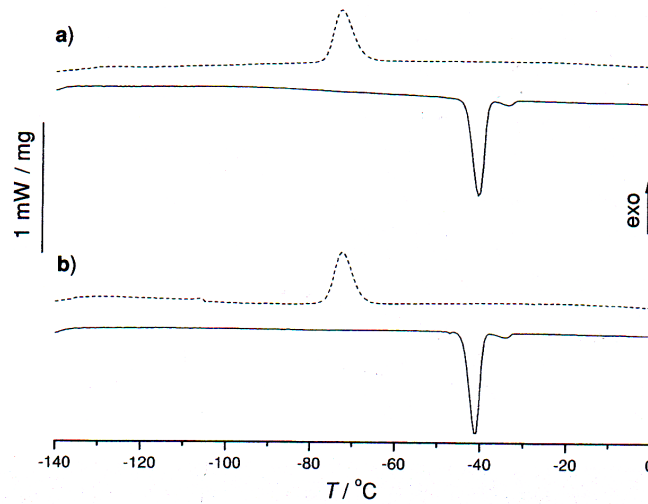


FIG. 3.4 – Thermogrammes du PDMS 16kg/mol chargé (10% en poids) avec des particules de silice dont la surface est : hydrophile (a) et hydrophobe (b) pendant le refroidissement (ligne discontinue) et le réchauffement (ligne continue) ($\pm 5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)¹²⁶

Par ailleurs dans cette même étude, ces auteurs ont étudié l'effet de l'état chimique de la surface des particules sur le processus de cristallisation du PDMS. Pour cela, ils ont utilisé différents types de charges : silice avec une surface "sèche", particules de verre hydrophile ou hydrophobe. Dans les trois cas la T_c a été mesurée aux alentours de -72°C et l'enthalpie de cristallisation a été déterminée aux alentours de 27Jg^{-1} . La comparaison effectuée sur les processus de cristallisation montre que pour des matériaux comportant différents types de charges le processus de cristallisation est similaire et indépendant de l'état chimique de la surface des charges. La seule présence de la surface des particules a été supposé être à l'origine de l'augmen-

tation du taux de cristallisation observé et non le type ou les interactions de charges avec le PDMS.

Parmi les études les plus complètes sur l'analyse des transitions thermodynamiques du PDMS chargé et non chargé en silice, citons les travaux d'Aranguren¹²⁴. Elle a conclu que :

- la T_g , mesurée autour de -124°C , était indépendante :
 - du poids moléculaire (dans la plage étudiée, $17.000 \leq M_w \leq 118.000 \text{ g mol}^{-1}$),
 - de la vitesse de refroidissement appliquée (3, 5 et $50^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),
 - de la réticulation de la matrice polymère (réticulé ou pas réticulé),
 - du taux de charge (0, 10, 20, 30 et 40 pph de silice fumée).
- le processus de cristallisation froide était modifié par tous les facteurs énumérés précédemment. Ceci est une conséquence de la capacité des chaînes moléculaires du PDMS à cristalliser pendant le refroidissement.
- le double processus de fusion, directement lié à la cristallisation suivie pendant les étapes de refroidissement et de réchauffement, est fortement affecté par les facteurs décrits précédemment.

3.3 Etude des transitions thermiques du **LSR** et des **NC_x** par DSC

Dans ce paragraphe nous présentons l'analyse par calorimétrie différentielle du polymère non renforcée qui est utilisé pour l'élaboration des nanocomposites silicone (§3.3.1). Dans le but d'établir les conditions de mesure nous présentons une étude sur l'influence des vitesses de refroidissement (§3.3.2) et ensuite de réchauffement (§3.3.3) sur les transitions thermiques du **LSR**. L'étude de l'influence de l'ajout de nanoparticules de SiO_x dans la matrice polymère sur les différentes transitions thermiques est ensuite présentée (§3.3.4).

3.3.1 Etude des Matériaux de base : matrice, agent réticulant, LSR

La Fig. 3.5 montre les thermogrammes DSC de la matrice polymère, de l'agent réticulant et d'un élastomère silicone **LSR** (élaboré à partir des deux composants précédents comme nous l'avons décrit dans la section 2.3)[¶] au cours d'une rampe de réchauffement de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ après les avoir refroidi à $100^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ depuis la température ambiante jusqu'à -160°C .

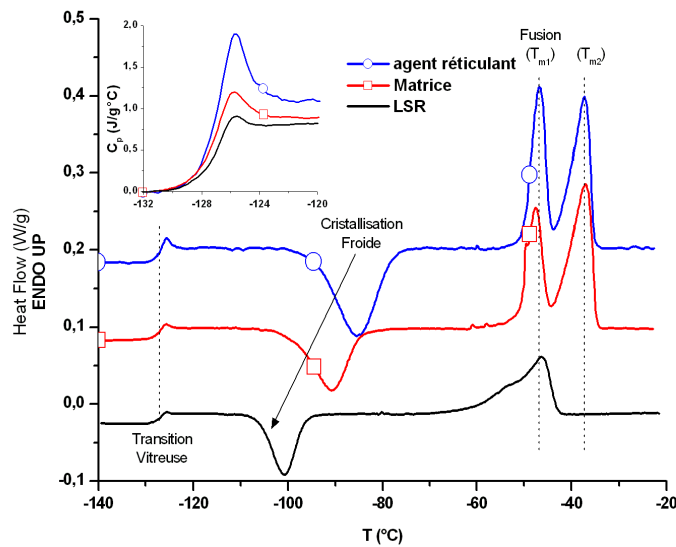


FIG. 3.5 – Thermogrammes DSC de l'agent réticulant, la matrice polymère et du **LSR** pendant le réchauffement à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (refroidissement préalable à $100^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Les courbes ont été déplacées verticalement de 0,1 W/g pour une meilleure lisibilité. Insert : capacité calorifique aux alentours de la transition vitreuse.

L'agent réticulant et la matrice présentent les mêmes transitions thermiques. La transition vitreuse est observée autour de la même température ($T_g = -127,4^{\circ}\text{C}$). Deux différences notables peuvent être observées sur le pic de cristallisation froide du réticulant et de la matrice polymère.

[¶]Rappel : LSR élaboré à partir de 9x poids de la Matrice polymère + 1x poids de l'agent réticulant

- le pic de cristallisation froide est détecté respectivement à $T_{cc}=-85,2^{\circ}\text{C}$ et $T_{cc}=-90,7^{\circ}\text{C}$ pour l'agent réticulant et la matrice PDMS.
- L'enthalpie de cristallisation froide (proportionnelle à l'aire au dessous du pic) est plus importante pour l'agent réticulant que pour la matrice polymère.

Enfin les températures de fusion ne changent pas considérablement. L'existence de deux pics de fusion souligne la présence de deux phases cristallines de nature différente (Fig. 3.6).

Sur l'échantillon réticulé (**LSR**) on observe que la T_g reste inchangée. La température de cristallisation froide se déplace plus fortement vers des températures plus basses ($T_{cc}=-100,7^{\circ}\text{C}$) et son enthalpie de cristallisation diminue considérablement. On n'observe plus qu'un seul pic de fusion avec un léger épaulement du côté des basses températures.

Les températures des différentes transitions thermiques et leurs enthalpies de cristallisation et de fusion (résumées dans le tableau 3.1) sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans du PDMS pur¹²²⁻¹²⁵ ou dans du PDMS comportant des charges de silice^{124;126}.

	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔC_p ($\text{J/g}^{\circ}\text{C}$)	T_{cc} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{cc} (Jg^{-1})	T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m2} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (Jg^{-1})
Réticulant	-127,4	1,077	-85,2	70,59	-46,7	-37,4	103,9
Matrice	-127,4	0,885	-90,7	45,4	-47,5	-37,2	103,5
LSR	-127,2	0,795	-100,7	28,5	-46,2	—	44,98

TAB. 3.1 – Comparaison du comportement calorimétrique de l'agent réticulant, de la matrice polymère et du **LSR**. Résultats obtenus à partir des thermogrammes de la Fig. 3.5.

Discussion

Les informations concernant les poids moléculaires des chaînes principales constituant chacun des bi-composants (agent réticulant et matrice PDMS) sont difficilement disponibles. Cependant à partir des mesures de DSC présentées dans la Fig. 3.5 et en s'appuyant sur l'analyse bibliographique présentée dans le paragraphe 3.1, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- l'absence de décalage sur la valeur de la T_g entre la matrice polymère et l'agent de réticulation permet de dire que tous deux présentent plutôt des chaînes de poids moléculaire $M_w > 2400 \text{ g mol}^{-1}$.
- L'augmentation du poids moléculaire augmente les probabilités d'enchevêtrements des chaînes moléculaires, donc des points de "réticulation physique" qui facilitent la cristallisation^{124;125} lors de l'étape de refroidissement. Cette cristallisation partielle crée un certain "ordre" local. Cet ordre va à la fois contraindre la mobilité moléculaire des chaînes polymères et faciliter la cristallisation lors de l'étape de réchauffement (la cristallisation sera abordée avec plus de détail dans la section 3.4.4). Ces deux effets combinés induisent une diminution de la T_{cc} tel que Clarson et al.¹²³ l'ont observé pour du PDMS linéaire : la T_{cc} diminuait de $-76,5$ à $-92,2^\circ\text{C}$ avec l'augmentation de M_w de 2460 à 25460 g mol^{-1} .
- Le double pic observé correspond à la fusion de deux types de cristaux^{124;128} dont l'énergie nécessaire pour les faire fondre est fonction de la "complexité" du cristal formé. Le premier type de cristaux (métastables^{122;124;129}) a été associé à un processus de cristallisation ayant lieu lors de l'étape de refroidissement. Le second type a été associé à un processus de *recristallisation des cristaux métastables* dont la fusion a lieu à plus haute température^{122;124;129;130} par rapport à la fusion du premier. Wang et al.¹³¹ ont décrit cette *recristallisation* comme une étape de *perfectionnement* de la structure des cristaux pendant le réchauffement. La température de fusion T_m des deux pics pour les deux matériaux (l'agent réticulant et la matrice) ne change pas mais on observe clairement dans le cas de l'agent de réticulation que l'amplitude du pic à plus basse températures est plus importante que celle observée du côté de hautes températures. Un comportement opposé est observé dans le cas de la matrice polymère. Les poids moléculaires de l'agent réticulant et de la matrice pourraient être comprises entre 6330 et 7720 g mol^{-1} respectivement en suivant les observations faites par Dollase et al.¹²⁵ sur des PDMS ayant ces valeurs.

La T_g reste inchangée après la réticulation comme il était attendu et comme nous pouvons l'observer sur le thermogramme du **LSR** de la Fig. 3.5. La transition vitreuse n'implique pas un mouvement de translation des chaînes moléculaires mais un *mouvement segmentaire à longue distance*. Lapp et al.¹³² dans une étude effec-

tuée par *neutron spin echo measurements* sur du PDMS réticulé ont montré que la dynamique *locale* des chaînes moléculaires n'était pas affectée par les points de réticulation. Quand les points de réticulation qui forment le réseau polymère sont suffisamment éloignés, de telle façon que la distance entre ces points est supérieure à la longueur équivalente à une chaîne de poids moléculaire $M_w = 2460 \text{ g mol}^{-1}$, la coopérativité des mouvements segmentaires permet la détection de la T_g .

Dans l'insert de la Fig. 3.5 nous pouvons observer que la capacité calorifique (à $T > T_g$) du matériau réticulé est inférieure à celle des deux composants primaires, c'est à dire qu'au cours de la transformation thermodynamique le **LSR** échange une quantité d'énergie inférieure à celle correspondant aux composants primaires.

La T_{cc} est affectée par le taux de réticulation. Dans un premier temps on peut supposer que les points de réticulation interfèrent dans les processus de cristallisation¹²⁹ (on n'observe qu'un seul pic de fusion). Cependant il faut penser au processus de cristallisation comme à une transition désordre $\rightarrow$ ordre dans laquelle seulement une partie des multiples configurations que les chaînes polymères peuvent acquérir, devient "énergétiquement" favorable. Les points de réticulation donnant un ordre local au réseau polymère diminuent le nombre de configurations possibles. C'est ainsi que lors de l'application d'une contrainte de température, la probabilité pour que les chaînes adoptent la configuration de plus faible énergie augmente. Le résultat est une cristallisation froide à plus basse température comme nous l'avons observé.

Enfin, sur la Fig. 3.6, nous avons établi à partir des observations précédentes, un scénario possible de l'influence des points de réticulation sur les processus de cristallisation suivis par la matrice polymère. Nous pouvons observer :

- a) la matrice polymère à l'état amorphe^{||},
- b) la matrice polymère à l'état semi-cristallin (avant réticulation) ;
- c) le **LSR** à l'état semi-cristallin.

^{||}Rappel : La matrice PDMS utilisée contient un taux de charges de silice fumée de taille micrométrique ($\sim 1 - 30 \mu \text{ m}$) estimé à 30% en poids

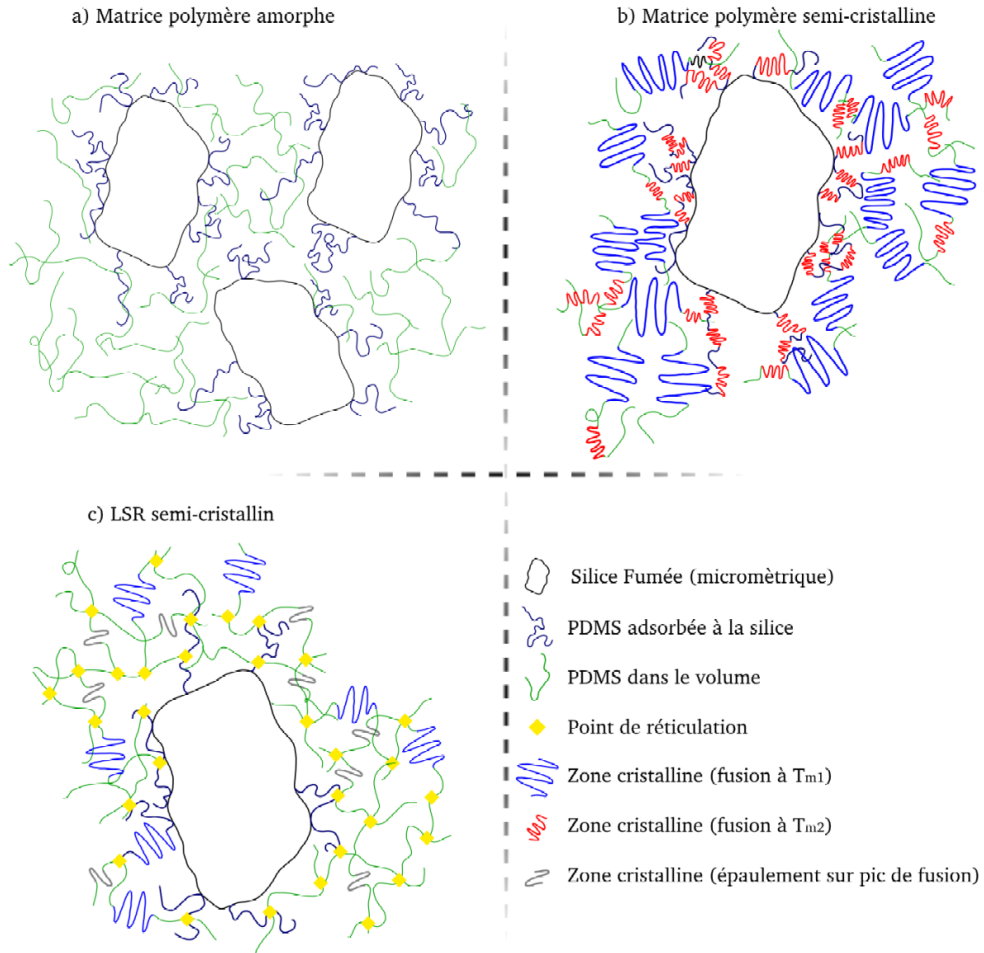


FIG. 3.6 – Matrice PDMS à l'état amorphe (a) et à l'état semi-cristallin (b) et **LSR** à l'état semi-cristallin (c).

Comme nous l'avons indiqué dans la section 2.2.2 la caractérisation effectuée par DSC dépend des conditions de mesure utilisées. L'influence de la vitesse de refroidissement et de réchauffement sur les thermogrammes de DSC du PDMS chargé ou non en silice a fait l'objet de plusieurs études^{122–124;126}. Le même type d'étude menée sur des élastomères silicones réticulés est absent de la littérature.

L'influence des vitesses de refroidissement et de réchauffement sur les différentes transitions thermiques identifiées précédemment sur le **LSR** fait l'objet du paragraphe suivant.

3.3.2 Influence de la vitesse de refroidissement sur les transitions thermiques du LSR

La Fig. 3.7 montre les thermogrammes DSC obtenus lors des cycles de refroidissement-réchauffement pour différentes rampes de refroidissement appliquées, allant de -5 à $-100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. L'étape de réchauffement a été effectuée en appliquant dans toutes les mesures une vitesse de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Comme nous le verrons plus loin (§ 3.3.3) en appliquant cette vitesse de chauffe on a un bon compromis entre sensibilité et précision de mesure.

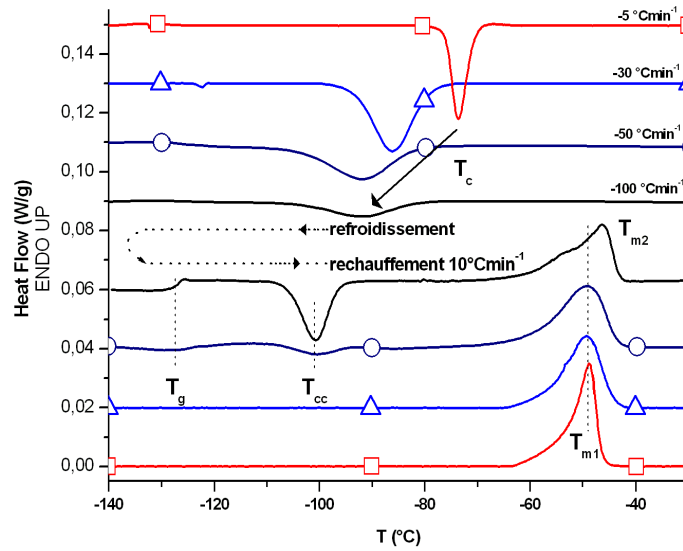


FIG. 3.7 – Comparaison des thermogrammes DSC pour différentes vitesses de refroidissement de -5 à $-100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ suivies d'un réchauffement à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

Sur cette figure nous pouvons clairement identifier :

- la cristallisation lors de l'étape de refroidissement,
- la T_g , la cristallisation froide et la fusion lors du réchauffement.

Quelle que soit la vitesse de refroidissement, on peut observer une cristallisation partielle du matériau même à $-100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ **. Le pic de cristallisation se décale fortement vers les températures d'autant plus basses que la vitesse de refroidissement

**La fréquence d'échantillonnage était 1 mesure/s

est plus élevée. Ce décalage s'accompagne également d'un élargissement et d'une diminution d'amplitude du pic, qui indique que l'application de rampes de températures rapides permet d'atténuer le processus de cristallisation et figer ("quencher") les chaînes moléculaires du polymère à l'état amorphe.

La T_g est difficilement identifiable aussi bien lors de la phase de refroidissement que pendant le réchauffement. Seule une vitesse de refroidissement rapide de $100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ permet de mettre clairement en évidence la transition vitreuse lors du réchauffement. Autrement dit le matériau reste plus amorphe en appliquant une vitesse de refroidissement rapide.

Pour des vitesses de refroidissement supérieures ou égales à $-50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, on peut observer sur le thermogramme lors du réchauffement l'existence d'un phénomène exothermique associé à la cristallisation froide T_{cc} (où $T_{cc} > T_g$) confirmant que la cristallisation était incomplète lors du refroidissement. L'amplitude de ce pic augmente avec la vitesse de refroidissement appliquée.

Comme le montre la Fig. 3.7, la température du pic de fusion T_m est faiblement dépendante de la vitesse de refroidissement quand cette dernière était inférieure ou égale à $-50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. L'amplitude du pic de fusion diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Cette diminution est accompagnée d'un élargissement du pic. On observe un pic à plus haute température avec un épaulement du côté des basses températures quand l'échantillon est refroidi à $-100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Discussion

L'application d'une vitesse de refroidissement lente favorise la cristallisation du PDMS. La diminution de l'amplitude du pic de cristallisation au fur et à mesure que la vitesse de la rampe de température augmente indique une diminution de la cristallisation. L'élargissement du pic et le décalage vers des températures plus basses sont dus à la cinétique du processus de cristallisation (dépendance du processus de cristallisation avec la température et le temps)⁸³ et de la différence de température entre la surface et le centre de l'échantillon du fait de la faible conductivité thermique du matériau.

Clarson et al.¹²³ ont observé que le PDMS pur à chaînes moléculaires linéaires cristallise facilement quand il est refroidi avec une vitesse inférieure à $1^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Des études similaires ont montré que l'application d'une vitesse de refroidissement de $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ est suffisante pour tremper le PDMS à l'état amorphe^{122;130}.

Cependant dans des systèmes réticulés comportant des charges de silice il a été montré que des points de réticulation ainsi que la présence des particules de silice peuvent accélérer la cinétique de cristallisation du PDMS^{71;124;133}. Pour effectuer l'étude de la T_g dans des systèmes réticulés il est donc nécessaire de réduire cet effet en appliquant une contrainte de refroidissement plus importante. En effet, en augmentant la vitesse de refroidissement, les chaînes moléculaires ont moins de temps pour former des cristallites^{124;134}.

Comme le montre la Fig. 3.7, même en appliquant une rampe de température $\beta_C = 100^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, le matériau suit une cristallisation partielle, mais la consigne est suffisante pour tremper l'échantillon à l'état quasi-amorphe et assurer une bonne détection de la T_g .

Une fois que les chaînes moléculaires ont récupéré leur mobilité en augmentant la température, elles atteignent le seuil d'énergie qui leur permet de *s'ordonner et cristalliser*. Ce processus de cristallisation froide est observé à la température T_{cc} sur les thermogrammes quand la T_g a été détectée. L'augmentation d'amplitude du pic de cristallisation froide, dépend de la quantité de polymère amorphe présent au début du réchauffement capable de s'ordonner. Aranguren¹²⁴ en appliquant trois vitesses de refroidissement différentes (3, 8 et $50^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) sur du PDMS pur a observé que la T_{cc} se décalait vers de températures plus élevées (-84 , -80 et -77°C respectivement) et que l'aire au dessous du pic de cristallisation froide augmentait avec la vitesse de refroidissement. Plus cette vitesse est importante plus il y a de matériau capable de s'ordonner favorisant la formation de sphérolites lors de l'étape de réchauffement.

Le thermogramme du **LSR** de la Fig. 3.7 et le tableau 3.1 montrent que la T_{cc} a lieu à $-100,7^{\circ}\text{C}$. Ainsi les points de réticulation et la présence des particules de silice favorisent la cristallisation. Aranguren¹²⁴, dans une étude sur du PDMS réticulé et chargé en silice (10pph) refroidi à $-50^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, a mesuré une $T_{cc} = -92^{\circ}\text{C}$. Le rapport de l'enthalpie de cristallisation froide sur celle de fusion indique

qu'une grande partie de la cristallisation suivie par le matériau s'est effectuée lors du refroidissement¹²⁴.

Le changement le plus important est observé sur le processus de fusion. La présence d'un seul pic de fusion quand le refroidissement est effectué avec une vitesse de $-5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ correspond à la fusion de cristaux dont les caractéristiques sont similaires (morphologie, épaisseur des lamelles,...). L'élargissement de ce pic correspond à une augmentation d'entités cristallines de nature différente. Les cristaux dont la morphologie est moins complexe requièrent moins d'énergie pour fondre que ceux dont la structure est plus complexe. Ceci est clairement observé sur le thermogramme correspondant à un refroidissement de $-100^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Le pic observé montre un "double" processus de fusion. Du côté des hautes températures un pic centré à $-46,2^{\circ}\text{C}$ est observé, du côté des basses températures un épaulement centré autour de $-53,8^{\circ}\text{C}$ apparaît. Cet épaulement correspond à la fusion des cristaux formés pendant le refroidissement dont la morphologie devient moins complexe avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Le pic correspond à la fusion de cristaux issus de la cristallisation froide. Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus par différents auteurs^{122;124;125}.

3.3.3 Influence de la vitesse de réchauffement

Pour compléter l'étude précédente, nous avons appliqué une rampe de refroidissement constante ($-75^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) et nous avons regardé l'incidence de la vitesse de réchauffement sur la réponse thermique des échantillons (Fig. 3.8).

Les thermogrammes n'ont pas été normalisés par la rampe de température appliquée afin de montrer clairement l'influence de la consigne de température dans la détection des transitions thermiques. On peut noter que les phénomènes thermiques sont amplifiés avec l'augmentation de la vitesse de réchauffement comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 2.2.2.

La transition vitreuse est d'autant mieux observée que la vitesse de réchauffement est rapide. Cependant un léger décalage vers les températures plus élevées est observé.

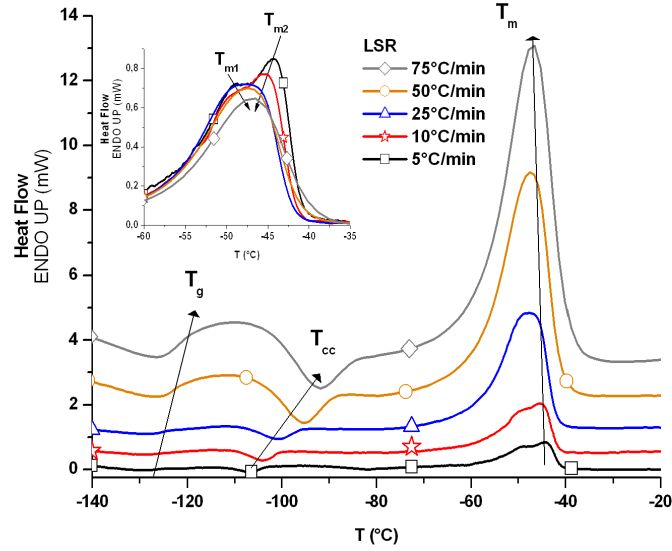


FIG. 3.8 – Comparaison des thermogrammes DSC pour différentes vitesses de réchauffement (refroidissement à $-75^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). L'insert montre les thermogrammes normalisés autour de la température de fusion

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.3.2, un refroidissement supérieur à $-50^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ne permet pas une cristallisation complète ce qui induit l'identification d'une cristallisation froide T_{cc} sur le thermogramme lors de la phase de réchauffement. Ce pic de cristallisation froide se décale vers des températures plus élevées avec la vitesse de réchauffement. Ce déplacement peut être traduit comme la formation de cristaux avec des caractéristiques qui se rapprochent des cristaux formés au cours du refroidissement. Quand la vitesse de réchauffement utilisée est de $75^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, la $T_{cc} = -91,8^{\circ}\text{C}$ se rapproche de la T_c mesurée au cours du refroidissement ce qui aura des conséquences sur le processus de fusion comme nous le verrons après.

Nous pouvons remarquer que la température de fusion T_m est faiblement dépendante de la vitesse de réchauffement. En revanche, l'amplitude et l'élargissement de ce pic sont d'autant plus importants que cette vitesse de réchauffement est rapide (phénomène observé quand les thermogrammes ne sont pas normalisés). A la différence du double processus de fusion observé quand une vitesse de chauffe lente est appliquée (5 et $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), un seul pic de fusion est observé pour des rampes supérieures à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Pour une meilleure comparaison des processus de fusion nous avons normalisé les thermogrammes par la rampe de température appliquée et nous avons reporté les résultats sur l'insert de la Fig. 3.8. Il est intéressant de noter que :

- le double pic de fusion observé quand l'échantillon est réchauffé lentement (5 et $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) est légèrement observé pour une rampe de température de $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,
- le pic de fusion T_{m2} diminue en amplitude et se déplace vers des températures plus basses quand la rampe de température augmente,
- l'amplitude du pic T_{m1} diminue et se déplace vers de température plus élevées.

Ces résultats sont en bon accord avec les observations faites dans le §3.3.2 concernant la présence de deux types différents de cristaux dans le matériau.

L'application d'une rampe de température rapide au cours du réchauffement amplifie le signal du flux de chaleur obtenu⁸³. Ceci est un outil intéressant pour la détection de phénomènes thermiques de faible amplitude (p.e. la transition vitreuse de matériaux composites avec un fort taux de charge). En contre partie en augmentant la vitesse de réchauffement les processus de cristallisation froide et de fusion sont affectés ce qui peut modifier la précision de détection des phénomènes surtout quand on s'intéresse au calcul des enthalpies de cristallisation et de fusion.

Dans la suite nous analysons, à partir des mesures DSC, les modifications apportées sur les transitions thermiques avec l'ajout de charges de silice de taille nanométrique. Tous les thermogrammes présentés dans les paragraphes suivants ont été normalisés par la rampe de température appliquée et par la masse de chaque échantillon. La ligne de base mesurée a été soustraite.

3.3.4 Influence des nanoparticules de **SiO_x**

A partir des résultats obtenus dans l'étude de l'influence des rampes de température sur la détection des transitions thermiques (§ 3.3.2 § 3.3.3), nous avons adopté pour la suite des analyses les conditions de mesures suivantes qui offrent un bon compromis pour l'identification de la T_g , T_{cc} et T_m :

- Refroidissement depuis T_{amb} jusqu'à -160°C avec une rampe de $-100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ pour figer les chaînes moléculaires des échantillons dans leur état amorphe (sauf indication particulière).
- Les échantillons restent à $T = -160^\circ\text{C}$ pendant 5 min (temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique).
- Réchauffement avec une vitesse de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

La Fig. 3.9 montre les thermogrammes DSC obtenus pendant le réchauffement des échantillons **LSR** et des échantillons nanocomposites (**NC_x**) élaborés avec différents taux de charge (tableau 2.3).

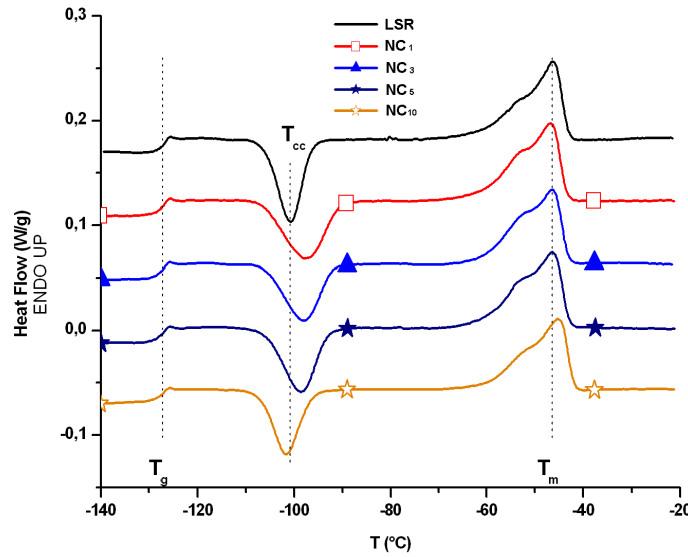


FIG. 3.9 – Thermogrammes DSC du **LSR** et des **NC_x** (avec le taux de charges en % du poids $x=1, 3, 5$ et 10). Taille des particules : 15nm . Refroidissement à $-100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

L'échelon caractéristique associé à la transition vitreuse est clairement observé pour tous les échantillons autour de $-127,5^\circ\text{C}$. Le pic exothermique correspondant à la cristallisation froide est observé au voisinage de -100°C . Finalement le pic endothermique associé à la température de fusion est observé autour de -46°C avec un épaulement du côté des basses températures.

Sur la Fig. 3.10 nous avons tracé la capacité calorifique autour de la T_g à l'ordonnée d'origine pour mieux comparer l'effet des nanoparticules.

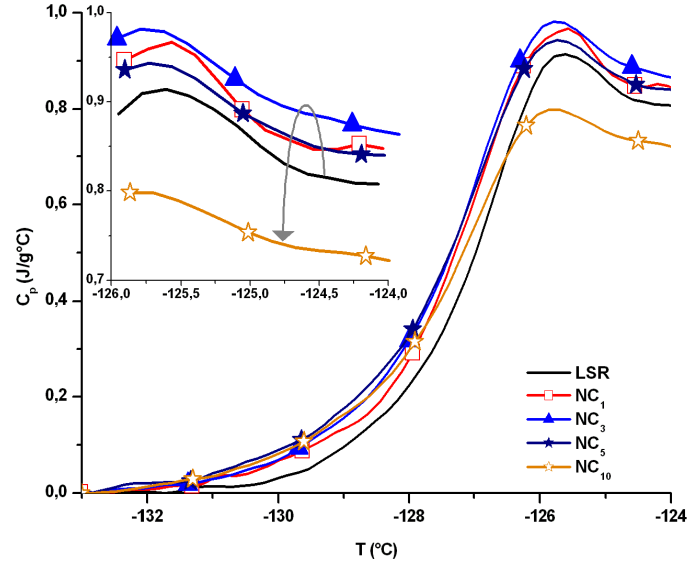


FIG. 3.10 – Thermogrammes DSC : **LSR** et **NC_x** (nanocomposites silicones SiO_x 15nm) autour de la température de transition vitreuse. L'insert montre le comportement de la capacité calorifique pour une température légèrement supérieure à T_g .

Nous pouvons observer sur les Figs. 3.9 et 3.10 que la T_g est indépendante du taux des nanoparticules de silice ajoutées.

Il est intéressant de noter dans l'insert de la Fig. 3.10 que ΔC_p (différence de C_p entre l'état vitreux et l'état amorphe du polymère) augmente dans un premier temps avec l'ajout des nanoparticules de silice et atteint une valeur maximale de $0,86 J(g^\circ C)^{-1}$ pour un taux de charges de 3%. Ensuite avec des taux de charges plus importants ΔC_p diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale de $0,72 J(g^\circ C)^{-1}$ (10%). Cette valeur est inférieure à celle mesurée pour les échantillons **LSR**.

La Fig. 3.11 montre les pics de cristallisation froide T_{cc} du **LSR** et des **NC_x**. La T_{cc} déterminée pour les nanocomposites silicones **NC_x** se décale légèrement, dans un premier temps, vers des températures plus élevées avec l'ajout des nanoparticules de SiO_x. La valeur maximale est atteinte pour un taux de charge de 1% avec

une $T_{cc} = -97,5^\circ\text{C}$ (insert de la Fig. 3.11). Ensuite, avec des taux de charge plus importants la température de cristallisation froide tend vers des valeurs de température plus basses. La valeur minimale est observée pour le **NC₁₀** à $T_{cc} = -101,7$ ($< T_{cc}$ du **LSR**). Ces déplacements en température s'accompagnent d'une variation de la largeur et de l'amplitude du pic. La largeur augmente quand on ajoute 1% de nanoparticules de SiO_x , pour ensuite diminuer progressivement avec l'augmentation du taux de charge.

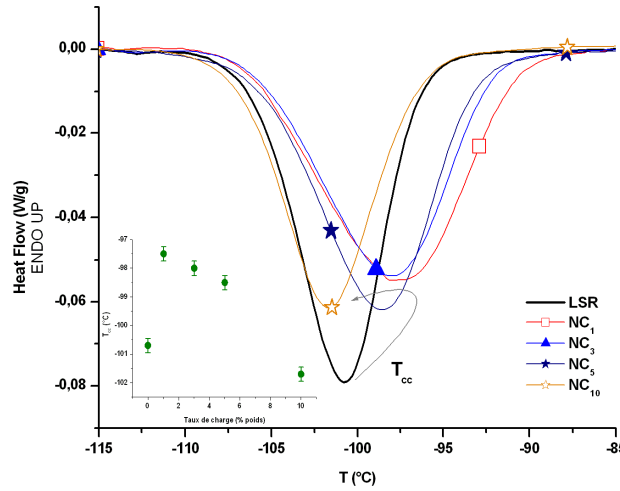


FIG. 3.11 – Thermogrammes DSC : **LSR** et **NC_x** (nanocomposites silicone SiO_x 15nm) autour de la cristallisation froide. Insert : Température de cristallisation froide en fonction du taux de nanocharges ajoutées.

Nous pouvons noter la similitude de comportement entre le **NC₁** et le **NC₃** où la T_{cc} ainsi que l'amplitude et la largeur des pics sont très similaires. De façon analogue, le comportement des **NC₁₀** et du **LSR** est très similaire à la différence près du décalage de T_{cc} vers une température plus basse du **NC₁₀** par rapport à celle du **LSR**. Une analyse approfondie sur la cristallisation et sa cinétique est présentée dans les paragraphes 3.4.3 et 3.4.4 respectivement.

La Fig. 3.12 montre les pics endothermiques correspondant au processus de fusion des différents échantillons caractérisés. Le double processus de fusion est présent sur les thermogrammes de tous les échantillons. La T_m ainsi que l'amplitude du pic

correspondant restent inchangées avec l'ajout des nanoparticules de silice, sauf pour l'échantillon comportant 10% de charges où l'on observe un léger déplacement vers des températures plus élevées. L'augmentation de l'amplitude de l'épaulement du côté des basses températures pour les **NC₁**, **NC₃** et **NC₅** laisse penser qu'il y a une augmentation de la population de cristaux de morphologie moins complexe en accord avec le déplacement de la T_{cc} vers des températures plus élevées.

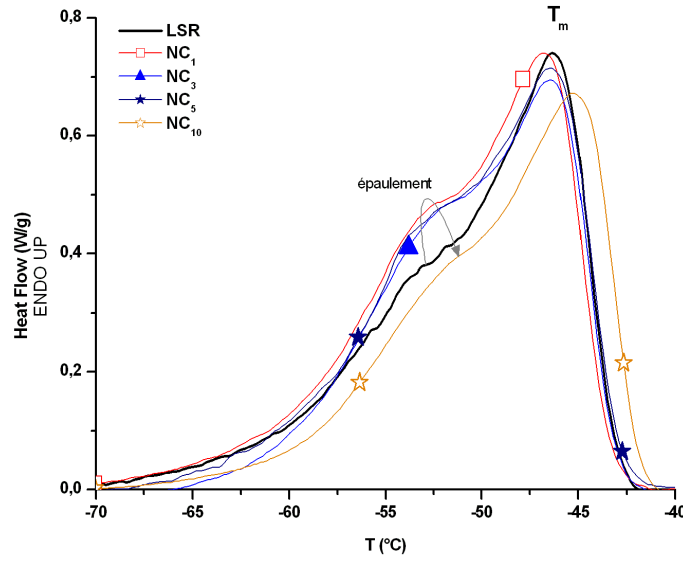


FIG. 3.12 – Thermogrammes DSC : **LSR** et **NC_x** (nanocomposites silicone SiO_x 15nm) autour de la T_m .

Discussion

Comme on l'a vu, le comportement de la T_g est indépendant du taux de charges ajoutées. Ce résultat est en bon accord avec ceux donnés par Aranguren¹²⁴.

Fragiadakis et al.¹³⁵ dans une étude récente sur des systèmes nanocomposites PDMS/silice ont observé la T_g autour de -110°C et -115°C pour des PDMS et des nanocomposites silicone avec 15,3% de charge en poids respectivement (refroidis à -100°C et réchauffés à $40^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Ils ont considéré que la T_g ne suivait pas de changements importants avec le taux de charge ajoutée.

Fragiadakis et al.¹³⁵ sur une représentation normalisée de ΔC_p , ont observé "une double structure" dans la T_g du matériau nanocomposite. Une *deuxième transition vitreuse* ayant lieu à température plus élevée a été supposée être à l'origine de ce comportement. La différence de comportement entre nos matériaux et ceux de Fragiadakis et al. peut s'expliquer par la méthode d'élaboration qui diffère et peut entraîner des effets d'interface différents entre le PDMS et les nanoparticules de silice. Pour notre étude, les matériaux ont été élaborés par mélange mécanique du **LSR** (chargé avec des microparticules de silice fumée) et de la silice nanométrique (sans traitement de surface) alors que dans l'étude de Fragiadakis et al. les particules de silice ont été synthétisées *in situ* dans la matrice polymère non chargée à partir d'une méthode sol-gel^{104;135}.

La capacité calorifique des **NC₁**, **NC₃** et **NC₅** augmente pendant la transition vitreuse par rapport au **LSR** ce qui apparaît être en désaccord avec les résultats obtenus par Aranguren¹²⁴ où la C_p diminue avec le taux de charge. Ce comportement atypique de la C_p pour ces **NC_x** peut s'expliquer par la présence d'un volume plus important de polymère à l'état amorphe au début du réchauffement.

Suggestion : Les contraintes imposées par la présence (encombrement) des nanoparticules sur la mobilité moléculaire affectent le processus de cristallisation. Si la cinétique de cristallisation est réduite (pendant l'étape de refroidissement), avec une même consigne de température, on obtient un volume de polymère à l'état amorphe plus important qui expliquerait l'augmentation de C_p . Au fur et à mesure que le taux de charge augmente (l'encombrement des chaînes polymères augmente) les distances interparticules diminuent. Une compétition entre "supercooling"¹³⁰ et réduction de mobilité moléculaire jouera un rôle important sur la valeur de ΔC_p .

Nous avons vu dans le § 3.3.2 que même en appliquant une rampe de température de refroidissement de $-100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ le **LSR** suit une cristallisation. La Fig. 3.13 montre les thermogrammes du **LSR** et des différents nanocomposites obtenus pendant le refroidissement.

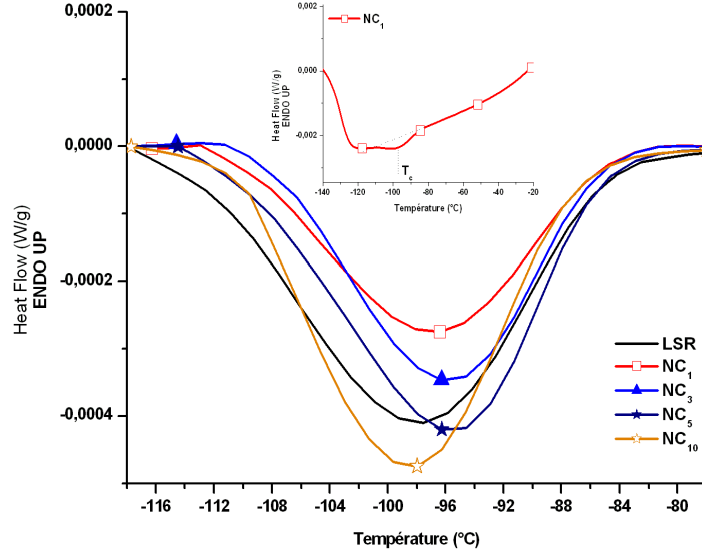


FIG. 3.13 – Thermogrammes DSC du **LSR** et des différents nanocomposites pendant le refroidissement à $-100^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Insert : Thermogramme du **NC₁** avant soustraction de la ligne de base.

Nous pouvons observer une diminution du pic de cristallisation pour des taux de charge de 1% et 3% accompagnée d'un déplacement vers des températures plus élevées. Ensuite, pour le **NC₅** l'amplitude du pic est similaire à celle du pic de cristallisation du **LSR**. Enfin, le **NC₁₀** subit une cristallisation plus importante que tous les autres échantillons (amplitude du pic plus importante), ce qui est en bon accord avec notre propos (dans le § 3.4.2 nous présentons une analyse du processus de cristallisation lors d'un refroidissement lent).

Pour conclure, l'ajout des nanoparticules a une influence nette sur le processus de cristallisation lors du refroidissement en fonction du taux de charge ce qui induira une variation positive ou négative de la capacité calorifique due à la présence de plus ou moins de polymère à l'état amorphe.

3.4 Cristallisation du **LSR** et des **NC_x**

Dans cette partie nous allons centrer notre attention sur les processus de cristallisation suivis par les matériaux lors de consignes de température. Ensuite nous

présentons une étude sur la cinétique de cristallisation, processus modifié avec l'ajout des nanoparticules de silice.

3.4.1 Cristallisation froide

Le degré de cristallisation χ d'un polymère préalablement refroidi est généralement déterminé par l'équation suivante :

$$\chi = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H^o(1 - M_F)} \quad (3.1)$$

où ΔH_m et ΔH_{cc} sont les enthalpies de fusion et de cristallisation froide respectivement (calculées à partir de l'aire sous les pics respectifs). ΔH^o est la valeur théorique de l'enthalpie de fusion spécifique du PDMS cristallisé à 100% et M_F la fraction massique de silice. La valeur utilisée est $\Delta H^o=37,43\text{J/g}$ d'après l'étude menée par Aranguren¹²⁴.

Le tableau 3.2 résume les valeurs des températures, des enthalpies des différentes transitions thermiques, le degré de cristallisation calculé à partir de l'équation 3.1 et le degré de cristallisation froide ($\chi_{cc} = \Delta H_{cc}/[\Delta H^o(1 - M_F)]$). Ces deux derniers ont été rapportés au volume du PDMS dans les échantillons.

	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (Jg ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (Jg ⁻¹)	χ %	χ_{cc} %	χ_{total} %
LSR	-127,2	0,80	-100,7	2,85	-46,2	4,5	6,3	10,9	17,2
NC₁	-127,3	0,82	-97,5	3,24	-46,8	4,74	5,8	12,5	18,3
NC₃	-127,4	0,86	-98	2,95	-46,4	4,56	6,4	11,8	18,2
NC₅	-127,4	0,84	-98,5	3,1	-46,5	4,73	6,7	12,7	19,4
NC₁₀	-127,7	0,72	-101,7	2,72	-45,4	4,53	8,1	12,1	20,2

TAB. 3.2 – Comparaison du comportement calorimétrique du **LSR** et des nanocomposites silicones élaborées avec différents taux de charge. Résultats obtenus à partir des thermogrammes de la Fig. 3.9.

Nous pouvons observer sur le tableau 3.2 que le degré de cristallisation χ atteint à la fin de l'étape de refroidissement est très similaire pour tous les échantillons ($6,3 \pm 0,4\%$), sauf pour le **NC₁₀** qui atteint un degré de cristallisation supérieur

(estimé à 10,8%). Cette dernière valeur confirme les observations faites sur le thermogramme du **NC₁₀** (Fig. 3.13) où l'amplitude du pic de cristallisation du **NC₁₀** est supérieure au pic du **LSR** et des autres **NC_x**.

Par contre il est intéressant de noter que le degré de cristallisation froide est légèrement supérieur pour les **NC_x** par rapport au **LSR**. Le degré de cristallisation total ($\chi_{total} = \chi + \chi_{cc}$) augmente avec le taux de charges. Ceci n'est pas surprenant et est en bon accord avec nos résultats antérieurs qui suggèrent que lorsqu'on ajoute des nanoparticules de silice :

- les points de réticulation facilitent le processus de cristallisation ;
- les particules de silice agissent comme points de réticulation^{71;133} ;
- la présence des particules de silice réduit la mobilité moléculaire des chaînes polymères ;
- les particules de silice accélèrent la cinétique de cristallisation à faible taux de charge mais la réduisent avec des taux de charge élevés^{71;104;124;133;135}.

Le degré de cristallisation rapporté à la valeur de χ_{total} montre en effet que les **NC_x** (1, 3 et 5%) cristallisent moins que le **LSR** pendant le refroidissement. Ce degré de cristallisation pendant le refroidissement représente 32, 35, 34 et 37% de la cristallisation totale respectivement. Comme attendu, le degré de cristallisation du **NC₁₀** pendant le refroidissement représente 40% du taux de cristallisation total ce qui est supérieur à celui du **LSR**.

Les résultats obtenus ne montrent pas clairement que l'ajout des nanoparticules (1, 3 et 5%) réduit le processus de cristallisation pendant le refroidissement dans les **NC_x** par rapport au **LSR**. La consigne de refroidissement étant élevée, l'effet des nanoparticules sur le processus de cristallisation lors du refroidissement rapide pourrait être masqué.

3.4.2 Cristallisation pendant le refroidissement

Nous avons donc caractérisé les **NC_x** pendant une phase de refroidissement lent ($10^{\circ}C \cdot min^{-1}$). Les thermogrammes correspondant sont présentés sur la Fig. 3.14.

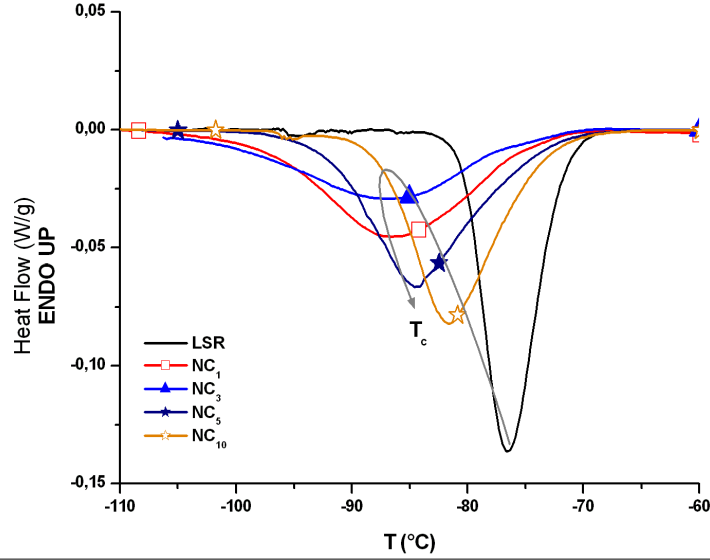


FIG. 3.14 – Thermogrammes DSC : PDMS de base et nanocomposites silicone SiO_x 15nm lors du refroidissement à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

On peut d'une part clairement observer que le **LSR** cristallise à $-76,5^\circ\text{C}$ et que pour les **NC_x** le phénomène de cristallisation a lieu dans la plage de température $[-86,7; -81,5^\circ\text{C}]$. La T_c se décale vers de températures plus basses dans un premier temps avec l'ajout des nanoparticules de silice (1 et 3%) pour ensuite tendre vers la valeur mesurée pour les **LSR** avec des taux de charge plus importants (5 et 10%).

D'autre part l'amplitude du pic de cristallisation diminue en même temps que sa largeur augmente pour les **NC_x** (1 et 3%) pour ensuite tendre vers un comportement plus proche de celui du **LSR** pour le **NC₅** et le **NC₁₀**.

Nous avons résumé ces résultats dans le tableau 3.3 où $t_{\frac{1}{2}c}$ représente le temps de cristallisation pour atteindre un degré de cristallisation de 50% déterminé à partir de la relation suivante :

$$t_{\frac{1}{2}c} = \frac{T_d - T_f}{2 \times \beta_C} \quad (3.2)$$

avec T_d et T_f les températures du début et de la fin du processus de cristallisation et β_C la vitesse de refroidissement appliquée.

	LSR	NC_x			
		1%	3%	5%	10%
$T_c(^{\circ}C)$	-76,47	-86,52	-86,80	-84,45	-81,57
$t_{\frac{1}{2}c}(s)$	28,2	72,9	84	57,3	44,1

TAB. 3.3 – Température de cristallisation T_c au cours d'un refroidissement lent ($10^{\circ}C \cdot min^{-1}$).

Discussion

Il est bien connu que la température de cristallisation joue un rôle très important sur l'épaisseur des lamelles formées au cours du processus de cristallisation (donc sur la morphologie des cristallites). La relation qui décrit l'épaisseur des lamelles^{††} est donnée par l'équation suivante^{136;137} :

$$l = \frac{4\sigma T_m}{\Delta h_m \Delta T} \quad (3.3)$$

où σ est l'énergie libre d'interface cristal/polymère fondu par unité de surface, T_m la température de fusion, Δh_m est la variation de l'enthalpie de fusion par unité de volume et ΔT est la surfusion ($\Delta T = T_m - T_c$)¹³⁴.

De l'équation 3.3 on observe que si T_c augmente, l'épaisseur des lamelles formées augmente. Le déplacement de T_c vers les basses températures est lié à la capacité de cristallisation des chaînes moléculaires. La réduction de la mobilité moléculaire entraîne une réduction de cette capacité des chaînes à s'ordonner¹⁰⁴ mais favorise la formation de zones cristallines plus compactes (lamelles plus minces).

L'élargissement du pic est la conséquence d'une diminution de la cinétique de cristallisation. La cristallisation dans le **LSR** est presque trois fois plus rapide que dans le **NC_x**. Ceci implique que pour une même consigne de température appliquée les **NC_x** auront moins de temps pour cristalliser, donc la quantité de matériau à l'état amorphe qui participera à la T_g sera plus important. Des résultats similaires ont été publiés par différents auteurs à la différence près que les taux de charges ajoutés étaient supérieurs à ceux indiqués dans cette étude^{104;124;135}.

^{††}Equation de Thomsom–Gibbs

Pour mieux illustrer l'évolution de la cristallisation en fonction du temps et de la température lors du refroidissement nous présentons dans la section suivante une analyse sur la cristallisation relative.

3.4.3 Cristallisation relative

L'évolution de la cristallisation relative en fonction du temps et de la température est illustrée sur les figures 3.15 et 3.16 respectivement. La cristallisation relative en fonction du temps est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\chi(t) = \frac{\int_{t=0}^t \frac{dQ(t)}{dt} dt}{\int_{t=0}^{t_e} \frac{dQ(t)}{dt} dt} \quad (3.4)$$

où $(dQ(t)/dt)$ est la variation du flux de chaleur en fonction du temps, $t = 0$ et t_e sont les temps de début et de fin du processus de cristallisation. On peut également définir la cristallisation relative en fonction de la température comme suit :

$$\chi(T) = \frac{\int_{T_d}^T \frac{dQ(T)}{dT} dT}{\int_{T_d}^{T_f} \frac{dQ(T)}{dT} dT} \quad (3.5)$$

avec T_d et T_f les températures de début et de fin du processus de cristallisation.

La position et la pente de la partie centrale des courbes représentées dans les figures 3.15 et 3.16 fournissent une indication du temps et de la température de cristallisation à $\chi = 0,5$ ainsi que de la *vitesse* de cristallisation respectivement.

Sur les Figs. 3.15, il est clairement illustré que le processus de cristallisation est plus lent pour le **NC_x** que pour les **LSR** aussi bien pendant le refroidissement (a), que le réchauffement (b). Cette différence est cependant plus marquée lors de l'étape de refroidissement.

Sur les Fig. 3.16 nous pouvons observer que le processus de cristallisation a lieu à des températures plus basses pour les **NC_x** que pour le **LSR** pendant le refroidissement (a). Pendant le réchauffement la cristallisation des échantillons **NC₁**, **NC₃** et **NC₅** a lieu à des températures plus élevées que pour le **LSR** et le **NC₁₀** (b).

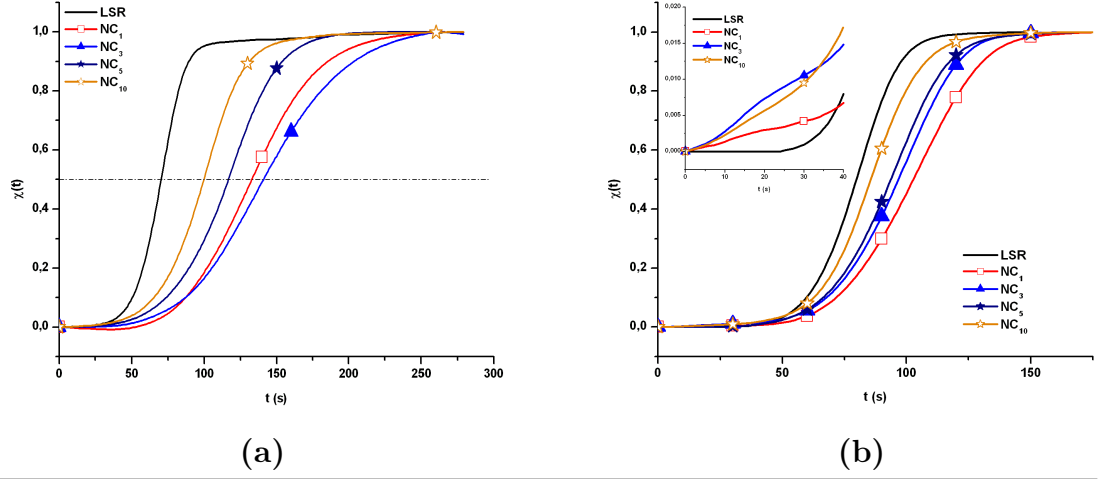


FIG. 3.15 – Cristallisation relative en fonction du temps du **LSR** et des différents nanocomposites silicone. (a) Au cours du refroidissement ($-10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). (b) Pendant le réchauffement à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (échantillons trempés préalablement à $-100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Insert (b) : zoom sur les 40 premières secondes (pour une meilleure lisibilité la courbe du NC_5 n'est pas représentée).

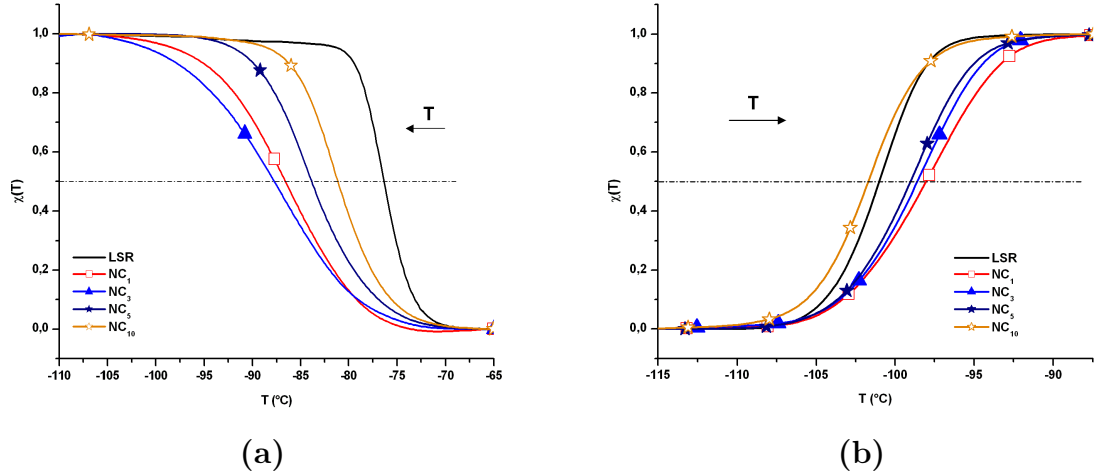


FIG. 3.16 – Cristallisation relative en fonction de la température du **LSR** et des différents nanocomposites silicone. (a) Au cours du refroidissement ($-10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). (b) Pendant le réchauffement à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (échantillons trempés préalablement à $-100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

Discussion

Les résultats obtenus montrent que l'ajout des nanoparticules de silice modifie la cinétique et la température de cristallisation. Dans le cas des NC_x , le réarrangement

des chaînes s'effectue plus lentement du fait des restrictions imposées par la présence des nanoparticules de silice.

Cependant un comportement antagoniste peut être souligné. En effet, nous avons indiqué dans le §3.4.1 que le taux de cristallisation total est supérieur dans les **NC_x** par rapport au **LSR** ce qui a priori est contradictoire avec l'hypothèse de l'existence d'une plus grande quantité de polymère à l'état amorphe.

Il faut rappeler que le processus de cristallisation est une compétition entre la germination (ou nucléation) et la croissance des cristaux. Nous avons indiqué d'une part que les nanoparticules de silice favorisent la cristallisation en agissant comme des centres de nucléation, mais d'autre part elles contraignent la cristallisation à cause de l'encombrement des chaînes. La combinaison de ces deux effets peut expliquer le comportement antagoniste que nous avons évoqué.

Hypothèse :

- Au cours du refroidissement lent, les **NC_x** agissent comme centres de germination, donc pour une consigne de température donnée, la quantité de centres de nucléation est plus importante dans les **NC_x** que dans le **LSR**. Les restrictions imposées au niveau de la mobilité moléculaire réduisent la croissance des germes. Ceci explique l'effet d'une apparente augmentation du "supercooling" avec l'ajout des nanoparticules de silice lors du refroidissement sur les **NC_x** par rapport au **LSR**.
- Au cours du réchauffement la présence d'une population plus importante de zones cristallines va induire une contrainte additionnelle à la mobilité moléculaire. Les chaînes ont besoin d'acquérir plus d'énergie pour pouvoir s'organiser et donner lieu au processus de cristallisation froide.

Jain et al.⁵⁴ dans une étude sous condition non isotherme sur la cristallisation (pendant le refroidissement) de systèmes composites polypropylène/nanosilice ont observé une augmentation de T_c qui a été associée à un effet de nucléation dû à la présence de nanoparticules de silice et une réduction de l'effet du "supercooling" des échantillons avec l'augmentation du taux de charges de silice. Xu et al.¹³⁸ ont observé aussi un déplacement de T_c vers des températures plus élevées pour des systèmes avec des nanoparticules exfoliées à base de polyéthylène/montmorillonite

nanocomposites alors que pour des systèmes avec des nanoparticules intercalées, la T_c a été décalée vers des températures plus basses. Un effet de nucléation a été associé à l'origine de l'augmentation de T_c . La diminution de T_c pourrait être une conséquence d'une période d'induction du processus de cristallisation¹³⁹ dû à l'encombrement des chaînes moléculaires du polymère. Tout ceci est en bon accord avec les résultats obtenus dans cette étude.

Cas particulier : **NC_x** 10%

En ce qui concerne les nanocomposites ayant un taux de charge de 10%, nous pouvons observer que la T_{cc} et le processus de cristallisation sont très similaires à celui observé pour le **LSR**. Le pic de cristallisation froide observé est moins large que celui des autres **NC_x** (Fig. 3.9). La vitesse de cristallisation est plus importante que pour les autres **NC_x** mais moins que celle du **LSR** (Figs. 3.15 et 3.16).

Il est bien connu que la taille effective des nanoparticules de silice tend à former des agglomérats de plus en plus importants lorsque le taux de charge ajoutée augmente. Pour les **NC₁₀**, le comportement des échantillons se rapproche de celui observé pour un échantillon microcomposite (**LSR**) où les interactions polymère/particule sont inférieures à celles qui prennent place dans les nanocomposites (conséquence de la grande surface spécifique des nanoparticules)^{52;140–142}. Cela est en bon accord avec les observation de Demir et al.¹⁰³ qui dans une étude menée sur des nanocomposites silicone (nanoparticules de SiO_x de diamètre 14nm) ont souligné la présence d'importants agrégats et agglomérats pour une concentration de silice supérieure à 5% [‡].

Pour confirmer cette hypothèse nous avons procédé à l'analyse des échantillons préparés avec un taux de charge de 5% en poids avec différents types de particules (SiO_x, SiO₂ et ZnO) de tailles différentes (15, 20, 80nm et 3μm). La Fig. 3.17 montre une comparaison des thermogrammes obtenus. Deux types de comportement peuvent être clairement observés. Le premier, celui des échantillons comportant des charges de taille importante (80nm et 3μm) se rapproche du comportement caractéristique du **LSR**. Tandis que celui des charges de taille nanométrique (15 et 20nm) est très similaire et indépendant de la nature de la particule.

[‡]Etudes faites par microscopie à force atomique AFM

On peut donc faire le constat que la présence d'une surface étrangère dans une matrice polymère aura une influence plus importante sur le processus de cristallisation que les interaction entre les particules et le polymère dues à la chimie de la surface en question. Ces résultats sont là encore en bon accord avec ceux obtenus par différents auteurs^{126;133}.

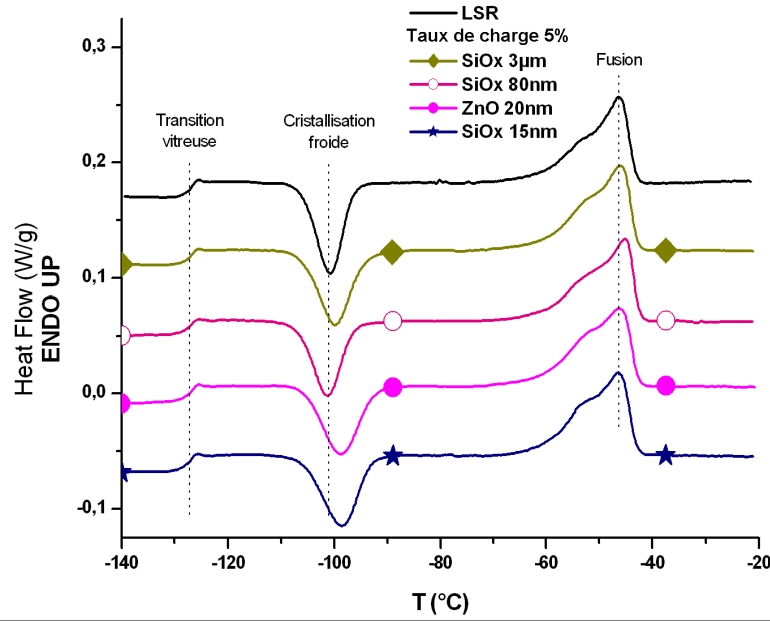


FIG. 3.17 – Thermogrammes DSC : PDMS de base et composites silicone avec un taux de charge de 5% (particules de nature et taille différentes).

3.4.4 Cinétique de cristallisation

La cinétique de cristallisation sous condition isotherme peut être analysée en utilisant l'équation d'Avrami^{143–145}. Cette équation met en relation le taux de cristallisation du matériau et le temps pendant lequel le processus a lieu. Cette équation s'écrit de la façon suivante :

$$1 - \chi(t) = \exp(-Z_t(T) \times t^n) \quad (3.6)$$

où $\chi(t)$ représente le degré de cristallisation relatif (c.a.d. la fraction volumique de matière cristallisée), t est le temps, $Z_t(T)$ est une constante cinétique qui dépend

de la température et n est l'exposant d'Avrami. Ce dernier est associé aux types de cristallisation et de nucléation^{143–145}. Wunderlich¹⁴⁶ a présenté une liste des valeurs des exposants d'Avrami les plus couramment obtenus ainsi que le type de cristallisation et nucléation associés. L'équation 3.6 est souvent transformée en appliquant une double fonction logarithmique et s'écrit comme suit :

$$\ln\{-\ln[1 - \chi(t)]\} = \ln[Z_t(T)] + n \times \ln(t) \quad (3.7)$$

Le processus de cristallisation sous condition non isotherme a fait l'objet de plusieurs travaux. Parmi ces études, Ozawa¹⁴⁷ dans une investigation menée par DSC sur du polyéthylène terephthalate (PET) en appliquant différentes vitesses de refroidissement a proposé une "extension" du modèle d'Avrami pour l'analyse de la cinétique de cristallisation non isotherme. Dans cette étude, l'auteur a supposé que le processus de cristallisation non isotherme était la somme d'une multitude d'étapes de cristallisations isothermes infiniment petites. Ainsi Ozawa¹⁴⁷ a établi la relation suivante :

$$1 - \chi(T) = \exp\left(-\frac{K(T)}{\beta^m}\right) \quad (3.8)$$

où $\chi(T)$ est le degré de cristallisation à la température T , $K(T)$ une fonction du taux total de cristallisation, β la rampe de température appliquée et m l'exposant d'Ozawa. Ce dernier dépend de la croissance des cristaux. L'équation 3.8 se réécrit généralement en appliquant une double fonction logarithmique comme l'indique la relation suivante :

$$\ln[-\ln(1 - \chi(T))] = \ln[K(T)] - m \ln(\beta) \quad (3.9)$$

Cependant la théorie d'Ozawa ne peut pas décrire de façon générale la cinétique de cristallisation sous condition non isotherme.

Des travaux réalisés plus tard par Jeziorny¹⁴⁸ sur du PET ont permis d'étendre cette théorie à cette dernière problématique. Cet auteur a défini le paramètre qui caractérise la cinétique de cristallisation sous condition non isotherme de la façon suivante :

$$\ln[Z_c(T)] = \frac{\ln[Z_t(T)]}{\beta} \quad (3.10)$$

où β représente la rampe de température appliquée.

Nous présentons dans un premier temps une analyse de la cristallisation non isotherme pendant les étapes de réchauffement des échantillons préalablement trempés et pendant le refroidissement lent. Finalement nous présentons une analyse d'Avrami sous conditions isothermes.

3.4.5 Cristallisation non-isotherme

Nous avons utilisé l'analyse d'Avrami tout en appliquant la correction de Jeziorny pour caractériser la cristallisation froide lors de l'étape de réchauffement à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et la cristallisation au cours du refroidissement à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Les Fig. 3.18 montrent une représentation d'Avrami pour le **LSR** et les **NC_x**. Les valeurs de l'exposant ainsi que la constante d'Avrami sont obtenues directement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite qui décrit la zone linéaire des points expérimentaux.

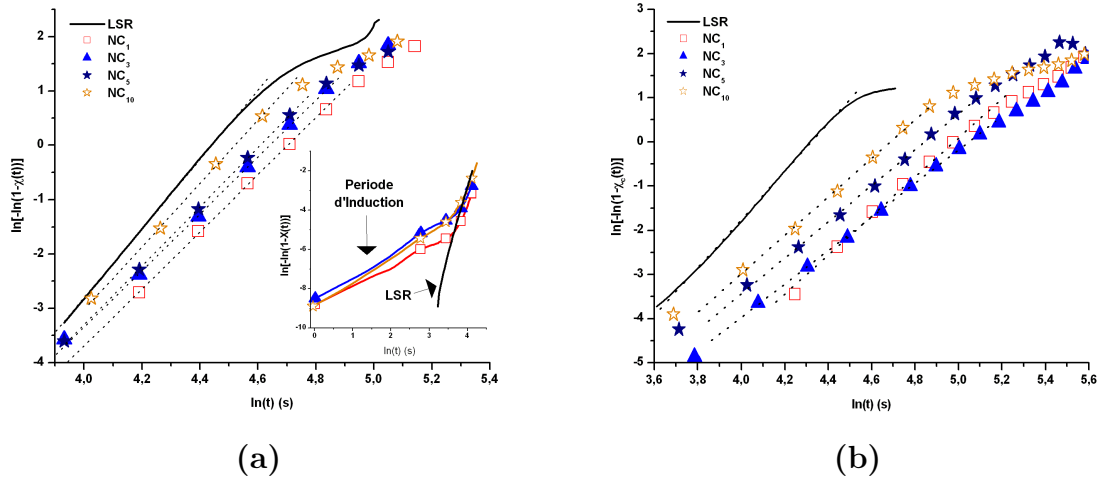


FIG. 3.18 – Tracés d'Avrami de la cristallisation froide (lors du réchauffement des échantillons trempés à $100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ préalablement) (a) et de la cristallisation (lors du refroidissement à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) (b). Les lignes discontinues représentent les ajustements utilisés pour la détermination des paramètres d'Avrami

La partie linéaire des tracés d'Avrami est généralement associée à l'étape de cristallisation primaire. De son côté, l'étape de cristallisation secondaire a lieu dans la zone non linéaire observée dans les courbes de la Fig. 3.18. Les courbes correspondant au **LSR** et au **NC₁₀** mettent en évidence ces deux étapes de cristallisation.

Les autres **NC_x** présentent seulement la zone correspondant à l'étape primaire de cristallisation.

Ce résultat est tout à fait original et n'a, à notre connaissance, jamais été mis en évidence dans du PDMS (et a fortiori dans des nanocomposites silicones). Jain et al.⁵⁴ ont remarqué dans une étude sur des nanocomposites à base de polypropylène (PP) incorporant des particules de silice, que seule l'étape primaire de cristallisation était observée sur le PP pur, alors que pour les nanocomposites les deux étapes ont été mises en évidence. Cela diffère des résultats obtenus dans cette étude.

Les valeurs de l'exposant d'Avrami déterminées pour les différents échantillons sont résumées dans le tableau 3.4.

	Cristallisation froide				Cristallisation	
	n	Type	Nucléation	n	Type	Nucléation
LSR	6,3	germe	thermique	5,4	germe	athermique
NC₁	5,3	germe	athermique	4,4	sphérique	thermique
NC₃	5,3	germe	athermique	3,8	sphérique	thermique
NC₅	5,3	germe	athermique	4,1	sphérique	thermique
NC₁₀	6	germe	thermique	4,3	sphérique	thermique

TAB. 3.4 – Exposants d'Avrami déterminés lors de la cristallisation froide pendant le réchauffement à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (échantillons trempés préalablement à $100^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) et au cours de la cristallisation pendant le refroidissement à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

Pendant l'étape de réchauffement à $T_g < T < T_{cc}$ la mobilité des chaînes moléculaires va dominer le processus de cristallisation (c.a.d. que la croissance des cristallites est favorisée). Seulement les segments voisins seront capables de s'organiser en s'associant entre eux dans des zones très compactes donnant lieu à des cristallites très denses (*solid sheaf-like*).

La décroissance de l'exposant d'Avrami observée pour les **NC_x** (1, 3 et 5%) suggère que les cristallites formées sont de taille inférieure à celle des cristallites formées dans le **LSR** et le **NC₁₀**.

Il est intéressant de noter dans l'insert de la Fig. 3.18 que les **NC_x** suivent une période d'induction. Pendant cette période il y aurait une croissance initiale de type fibrillaire branchée avec une nucléation instantanée (formation de lamelles compactes). Ceci est peut-être une conséquence des interactions polymère/particule. Comme nous l'avons discuté auparavant il est supposé que les nanoparticules agissent comme centres de nucléation.

Ces mesures étant réalisées dans des conditions non isothermes, on peut émettre un doute sur leur validité. Pour lever toute ambiguïté, nous avons mené des études isothermes que nous présentons ci-après.

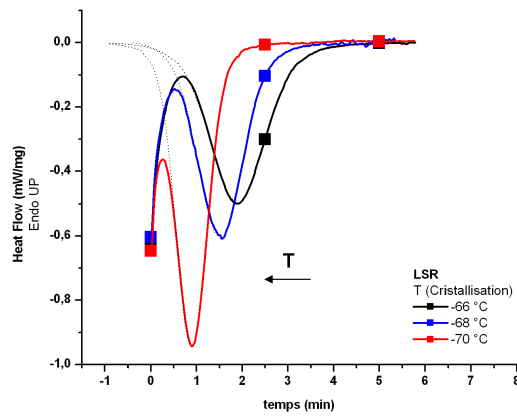
3.4.6 Cristallisation isotherme

Selon Eder^{149;150}, la cristallisation isotherme des matériaux peut être considérée en général comme la superposition de trois processus :

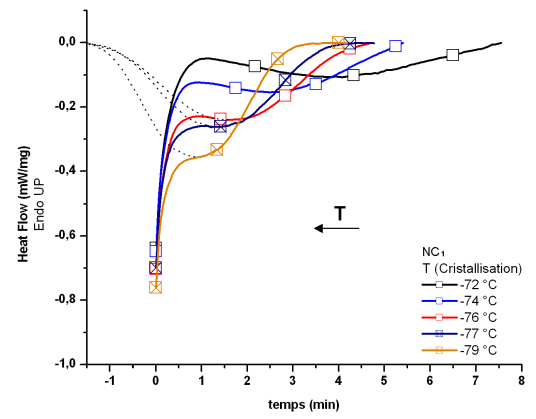
- La nucléation qui est le processus d'apparition dans l'espace et dans le temps d'un germe, appelé nucléide, qui forme le point de départ de croissance des cristallites.
- La croissance que est le processus de remplissage ordonné du volume par les unités morphologiques.
- Le perfectionnement qui est le processus d'amélioration de la structure intérieure des cristallites. Ce remplissage est aussi connu comme cristallisation secondaire.

Pour mener les mesures de cristallisation isotherme, les échantillons ont été refroidis à $100^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de l'ambiante jusqu'à la température de cristallisation isotherme. Les chronogrammes de cristallisation du polymère de base et des différents nanocomposites sont présentés sur la Fig.3.19.

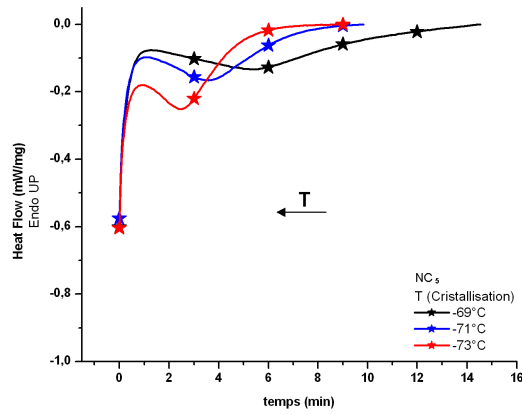
Pour les **LSR**, $t_{1/2}$ passe de 84s à 42s en diminuant la température de cristallisation de -66°C à -70°C . Au delà de cette température la cristallisation a lieu pendant l'étape de refroidissement.



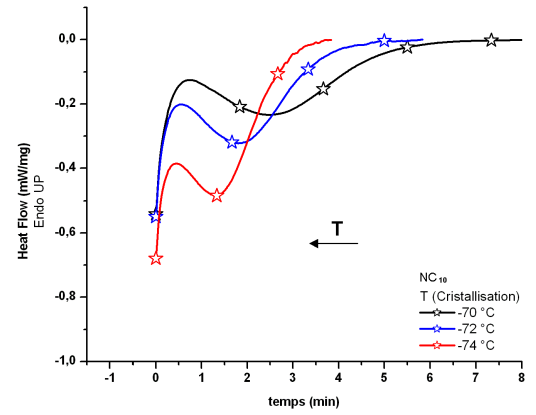
(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 3.19 – Cristallisation isotherme à différentes températures. a) *LSR*, b) *NC₁*, c) *NC₃* et d) *NC₁₀*

Les paramètres d'Avrami calculés pour la cristallisation isotherme des différents échantillons sont résumés dans le tableau 3.5.

	T_c (°C)	$t_{1/2}$ (s)	n	Z_t
LSR	-66	84	6,56	$8,7 \times 10^{-5}$
	-68	60	6,05	$1,6 \times 10^{-3}$
	-70	42,6	5,8	$9,95 \times 10^{-3}$
nanocomposites silicone SiO _x 15nm				
NC₁	-72	224,4	3,47	$2,48 \times 10^{-3}$
	-74	167,4	3,7	$3,7 \times 10^{-3}$
	-76	153,6	3,5	$8,23 \times 10^{-3}$
	-77	133,2	3,5	$1,23 \times 10^{-2}$
	-79	115,2	3,7	$1,56 \times 10^{-2}$
NC₃	-72	192,6	4,34	$3,35 \times 10^{-4}$
	-74	162,6	4,14	$1,35 \times 10^{-3}$
	-76	126	4,33	$2,03 \times 10^{-3}$
	-77	111,6	4,08	$4,89 \times 10^{-3}$
	-78	87,6	4,54	$6,41 \times 10^{-3}$
NC₅	-79	82,8	4,23	$1,19 \times 10^{-2}$
	-69	378,6	3,09	$7,47 \times 10^{-3}$
	-71	220,8	3,28	$2,48 \times 10^{-3}$
NC₁₀	-73	162	3,37	$6,74 \times 10^{-3}$
	-70	160,8	3,99	$1,31 \times 10^{-3}$
	-72	117,6	3,68	$8,92 \times 10^{-3}$
	-74	100,8	3,65	$2,33 \times 10^{-2}$

TAB. 3.5 – Paramètres d'Avrami calculés pendant la cristallisation isotherme

Les exposants d'Avrami calculés sont très similaires à ceux calculés pour la cristallisation non isotherme lors du refroidissement lent. Aux plus basses températures les cristaux formés sont moins complexes que ceux formés aux températures plus élevées qui une fois la germination faite auront une période de croissance plus importante. La valeur calculée quand le **LSR** cristallise à $T_c = -70^\circ\text{C}$ est très proche de celle calculée pendant le refroidissement à $-10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ($n=5,8$ et $5,4$ respecti-

vement). De la même manière pour $T_c = -66^\circ\text{C}$, l'exposant d'Avrami ($n=6,56$) est comparable à celui déterminé pour la cristallisation froide (6,3).

Ces résultats sont en bon accord avec l'hypothèse de l'existence de deux processus de cristallisation qui sont à l'origine du "double" pic de fusion observé et discuté dans le §3.3.2.

A partir des Figs. 3.19 nous pouvons remarquer pour les NC_x que le comportement de cristallisation est plus lent que celui du polymère de base et la température de cristallisation est décalée d'à peu près 9°C vers des plus basses températures. L'analyse d'Avrami du **LSR** et des NC_{10} montre les deux étapes de cristallisation tandis que pour les autres NC_x on observe seulement l'étape de cristallisation primaire. On retrouve par conséquent le même comportement que lors de l'analyse non isotherme.

La tendance générale de la température de cristallisation des échantillons nanocomposites pendant les mesures sous conditions isothermes est très proche de celle discutée pour la cristallisation pendant le refroidissement à $-10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. La T_c a été décalée vers les basses températures avec l'ajout de nanocharges de SiO_x (1 et 3%). Pour des taux de charges plus élevés la T_c des échantillons (5 et 10%) tend vers la T_c du **LSR**. Ebengou et Cohen-Addad¹³³ ont indiqué que l'effet de nucléation était dominant dans de systèmes à faible taux de charge de silice. Une légère augmentation du taux de charge a été traduite par une accélération de la cinétique de cristallisation. Cependant pour des systèmes avec un grand taux de charge la cinétique de cristallisation a été réduite en raison de la présence des nanoparticules qui réduisent le volume de polymère capable de cristalliser. Finalement ils ont observé une disparition de la cristallisation avec des taux de charge très élevés.

3.5 Conclusions

L'étude des transitions thermiques d'un **LSR** et différents NC_x élaborés à partir du silicone de base avec des nanoparticules de SiO_x de 15nm de diamètre a été effectuée par calorimétrie différentielle. La température de transition vitreuse n'a pas été modifiée avec l'ajout des nanoparticules de silice. Nous considérons que la transition vitreuse mesurée correspond à la T_g des chaînes polymères dans le volume.

Les processus de cristallisation sous conditions isothermes et non isothermes des différents $\mathbf{NC}_x$ ont montré quelques différences par rapport au polymère de base (**LSR**). Nous attribuons ces modifications à l'encombrement des nanocharges sur la mobilité des chaînes polymères même si les interactions nanoparticules/polymère sont faibles du fait d'une faible adsorption du PDMS sur les nanoparticules. Une possible conséquence de ces restrictions pourrait être une induction (donc une augmentation) des effets de nucléation (germination) due à la seule présence des particules de silice. Pendant l'étape de refroidissement rapide le taux de cristallisation est limité par cette augmentation des germes dans les $\mathbf{NC}_x$ et par les contraintes imposées sur la mobilité moléculaire. Les chaînes polymères ont moins de temps pour s'ordonner que dans le cas du **LSR**. Ce qui justifie le fait de pouvoir mesurer la T_g des $\mathbf{NC}_x$.

Les études effectuées sous conditions isothermes et en appliquant des vitesses de refroidissement lentes ont permis de mettre en évidence un déplacement de T_c vers des températures plus basses avec l'ajout des nanoparticules de silice ($\simeq 9^\circ\text{C}$ pour le $\mathbf{NC}_3$ sous conditions isothermes). Le taux (vitesse) de cristallisation est réduit avec l'ajout de faibles taux de charge ce qui explique le déplacement de T_c que nous avons mentionné.

Enfin la similitude entre les résultats observés sur le **LSR** et les $\mathbf{NC}_{10}$ nous fait soupçonner une agglomération des particules pour ces derniers donc une tendance de comportement "microcomposite".

Etude Diélectrique

L'investigation de polymères composites par spectroscopie diélectrique est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations concernant la dynamique moléculaire ainsi qu'aux phénomènes qui ont lieu au niveau des interfaces polymère/charge^{58;88;94;151}. L'analyse à très basse fréquence permet également d'analyser la conductivité électrique du matériau.

Dans ce chapitre nous présentons une analyse des propriétés diélectriques du **LSR** et des différents matériaux nanocomposites élaborés (**NC_x**). Tout d'abord nous présentons une étude sur l'évolution des propriétés diélectriques autour des températures de transition thermodynamiques. Dans cette partie, nous discutons de l'influence de l'ajout de nanoparticules (1 à 10% en poids) dans le matériau de base sur la température de transition vitreuse et la cinétique de cristallisation et de fusion du matériau. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus en DSC dans ces gammes de température (chapitre 3).

Ces matériaux étant destinés à des applications industrielles fonctionnant dans la plage de température $[-40^{\circ}\text{C}; 180^{\circ}\text{C}]$, nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés diélectriques de ces matériaux dans cette gamme de température. Là encore, nous avons analysé l'influence des nanoparticules sur la réponse diélectrique du matériau. En particulier, nous discutons des changements observés dans le comportement de la conductivité basse fréquence et des mécanismes de polarisation interfaciale. Une attention particulière est portée sur l'influence d'un traitement thermique appliqué aux nanoparticules sur cette réponse diélectrique.

4.1 Transitions thermiques des systèmes PDMS et PDMS/Silice : analyse bibliographique

Dans le chapitre 3 nous avons montré que la dynamique moléculaire des chaînes polymères du PDMS, la température de transition vitreuse et la cristallisation peuvent être plus ou moins influencées avec l'ajout des nanoparticules de silice. Ces modifications au niveau de la dynamique moléculaire auront inévitablement une incidence sur la réponse diélectrique du matériau.

Dans ce paragraphe, nous présentons une analyse bibliographique concernant les propriétés diélectriques induites par :

- les différents processus de relaxation mis en jeu dans les PDMS suivant la nature des chaînes polymères (linéaires ou cycliques), leur poids moléculaire, leur caractère morphologique (amorphe ou semi-cristallin) ou encore leur taux de réticulation (§ 4.1.1) ;
- l'incorporation de particules de silice de taille micrométrique (§ 4.1.2) ;
- l'incorporation de particules de silice de taille nanométrique dans le PDMS (§ 4.1.3).

4.1.1 Réponse diélectrique du PDMS à l'état amorphe et semi-cristallin

Une des premières analyses menée en spectroscopie diélectrique sur les processus de relaxation dipolaire du PDMS a été effectuée par Adachi et al.¹²². Le but de cette étude était d'analyser l'influence de l'histoire thermique suivie par le PDMS sur son comportement diélectrique. En appliquant différents traitements thermiques Adachi et al.¹²² ont étudié la réponse diélectrique du PDMS à l'état amorphe et semi-cristallin en fonction de la fréquence et de la température. Le PDMS amorphe a été obtenu après un refroidissement rapide à $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de l'ambiante jusqu'à une température inférieure à celle de la transition vitreuse $T_g \approx -120^{\circ}\text{C}$. Les mesures des pertes diélectriques en fonction de la fréquence sous condition isotherme ont révélé un pic de relaxation aux alentours de la transition vitreuse [Fig. 4.1 (a)]. Le PDMS semi-cristallin a été obtenu lors de la cristallisation isotherme des échantillons pen-

dant 24h à $T = -78^\circ\text{C}$. Les pertes diélectriques mesurées ont montré un faible et très large pic de relaxation par rapport à l'échantillon trempé à l'état amorphe. Ce faible pic a été associé au caractère semi-cristallin du matériau.

Kirst et al.¹⁵² ont étudié les propriétés diélectriques du PDMS pur à l'état amorphe sur des échantillons rapidement refroidis (trempés à $60^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Les auteurs ont mesuré les pertes diélectriques sous condition isotherme lors des étapes successives de réchauffement allant de -150°C à -63°C . De cette façon ils ont identifié les relaxations associées à la réponse du matériau aux alentours de la transition vitreuse $[-124^\circ\text{C}; -117^\circ\text{C}]$ sous la forme d'un pic dans le spectre des pertes diélectriques en fonction de la fréquence [Fig. 4.1 (b)]. Quelques degrés au dessus de la T_g les auteurs ont observé un processus de relaxation à plus basse fréquence par rapport au pic observé aux alentours de la T_g . Celui-ci a été associé à la cristallisation froide de l'échantillon lors de l'étape de réchauffement.

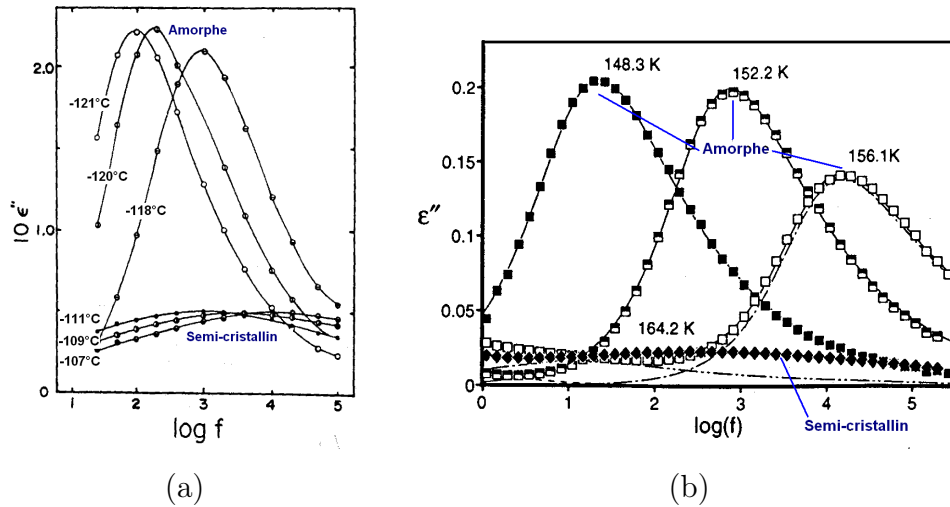


FIG. 4.1 – Pertes diélectriques du PDMS à l'état amorphe et semi-cristallin (a) échantillons trempés à $50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (amorphe) et cristallisés à -63°C ¹²²; (b) échantillons trempés à $60^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (amorphe) et ensuite réchauffés (cristallisation froide lors du réchauffement)¹⁵²

L'histoire thermique subie par les PDMS dans ces deux travaux n'est pas exactement identique et explique les décalages en fréquence et/ou en température ainsi qu'une différence sur les amplitudes et les largeurs des pics de relaxation observés.

Cependant, des comportements très similaires peuvent être relevés :

- un pic de relaxation α autour de la T_g , dont l'amplitude atteint une valeur proche de 0,21. Ce pic est associé à la relaxation principale des chaînes moléculaires du PDMS à l'état amorphe. On peut observer dans les deux cas que ce pic se déplace vers des fréquences plus élevées avec la température. Ce déplacement est accompagné d'une diminution de l'amplitude et d'un élargissement du pic.
- Les pics de relaxation de l'échantillon à l'état semi-cristallin sont observés à des températures T_{ac} plus hautes par rapport aux pics de relaxation du PDMS amorphe. De plus, comparé au PDMS amorphe, l'amplitude des pics est inférieure d'environ un facteur 5 (0,22 pour le PDMS amorphe contre 0,05 pour le PDMS semi-cristallin). La largeur du pic est d'à peu près 5 décades, tandis que pour le PDMS amorphe cette largeur n'est que de 3 décades. Les auteurs ont attribué ces différences en température et en amplitude du pic de relaxation aux restrictions que les zones cristallines imposent à la mobilité moléculaire du polymère à l'état amorphe présent entre les zones cristallisées. En effet les chaînes moléculaires ont besoin de plus d'énergie pour relaxer car le mouvement des chaînes est contraint par la présence de cristallites^{122;152;153}.

L'influence de la rampe de température appliquée lors du refroidissement et du réchauffement, sur la dérive des propriétés diélectriques du PDMS a aussi été étudiée par Adachi et al.¹²². La permittivité réelle (ϵ') et la permittivité imaginaire (ϵ'') en fonction de la température sont montrées lors du réchauffement à $0,3^\circ C \cdot min^{-1}$ sur la Fig. 4.2(a). L'échantillon a été cristallisé préalablement à $-78^\circ C$ pendant 24h. Les auteurs ont remarqué que le comportement diélectrique du PDMS refroidi lentement ($0,9$ et $4^\circ C \cdot min^{-1}$) était similaire à celui observé sur les échantillons ayant suivi une cristallisation isotherme. Finalement ils ont montré que l'application d'une rampe de température d'au moins $20^\circ C \cdot min^{-1}$ était suffisante pour tremper le PDMS à l'état amorphe.

De leur côté, Kirst et al.¹⁵⁴ ou bien encore Goodwin et al.¹⁵⁵ ont analysé l'influence du type de chaînes moléculaires (cyclique/linéaire) ainsi que l'influence du poids moléculaire sur le comportement diélectrique du PDMS à partir des mesures de spectroscopie diélectrique. Ils ont indiqué, qu'au fur et à mesure que la longueur

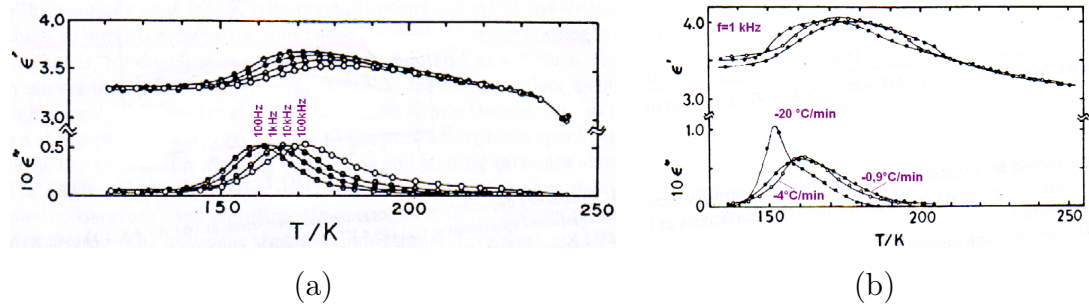


FIG. 4.2 – Propriétés diélectriques du PDMS à l'état semi-cristallin en fonction de la température (a) pendant le réchauffement à $0,3^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (échantillon cristallisé à -78°C pendant 24h) (b) pendant le refroidissement à 0,9, 4 et $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ¹²²

des chaînes augmentait, la valeur de T_{α} augmentait et tendait vers une valeur peu dépendante du poids moléculaire pour des très longues chaînes moléculaires (Figs. 4.3) en accord avec des investigations menées par DSC¹²³. Par ailleurs, l'évolution de T_{α} en fonction du poids moléculaire est très différente suivant la nature (linéaire ou cyclique) des chaînes polymères (Fig. 4.3b).

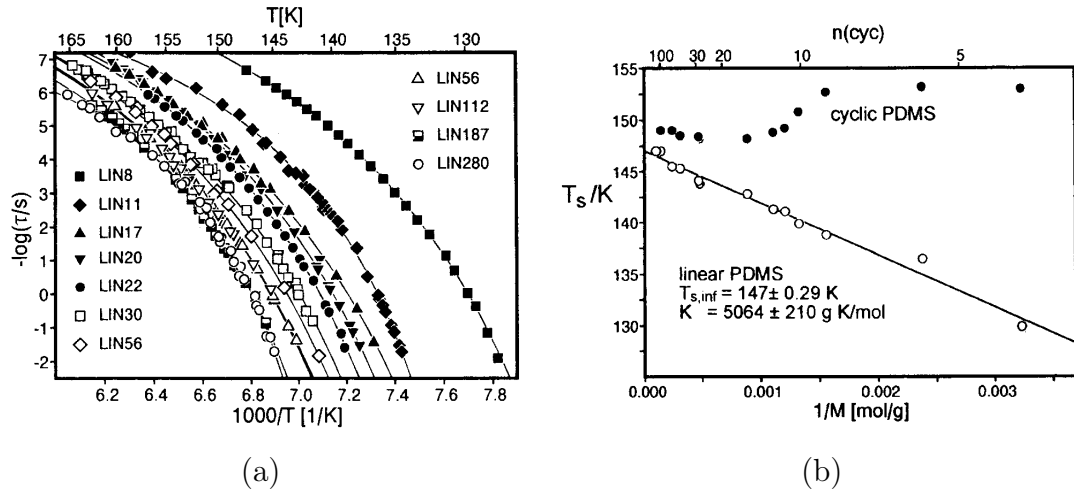


FIG. 4.3 – Influence du poids et du type des chaînes (cyclique, linéaire) sur la dynamique moléculaire du PDMS par spectroscopie diélectrique. (a) Effet du poids moléculaire de chaînes linéaires sur la dépendance thermique des temps de relaxation τ autour de T_{α} , (b) représentation de T_{α} en fonction de l'inverse du poids moléculaire¹⁵⁴

4.1.2 Propriétés diélectriques des systèmes PDMS/silice

L'amélioration des propriétés mécaniques du PDMS grâce à l'ajout des charges de renfort est accompagnée par la modification de la dynamique moléculaire des chaînes polymères. Nous nous intéressons dans ce paragraphe au comportement diélectrique du matériau lorsque de la silice fumée est incorporée au PDMS.

Une des études menées sur des PDMS renforcés avec de la silice a été effectuée par Kirst et al.¹⁵⁴. L'étude a porté sur un mélange PDMS/silice dans une proportion de 50% en volume ($\approx 70\%$ de silice en poids en considérant une densité de $2,2\text{gcm}^{-3}$). L'intérêt de l'étude a porté sur la comparaison de la dynamique moléculaire dans du PDMS et des composites PDMS/silice.

Deux types différents de composites ont été caractérisés suivant le traitement subi à la surface des charges de silice. Ces dernières avaient soit un caractère hydrophile (excès de groupements OH à la surface) soit un caractère hydrophobe.

La Fig. 4.4 montre sur une courbe d'Arrhénius, l'évolution du pic de relaxation observé sur chacune de ces silices (insert de la Fig. 4.4).

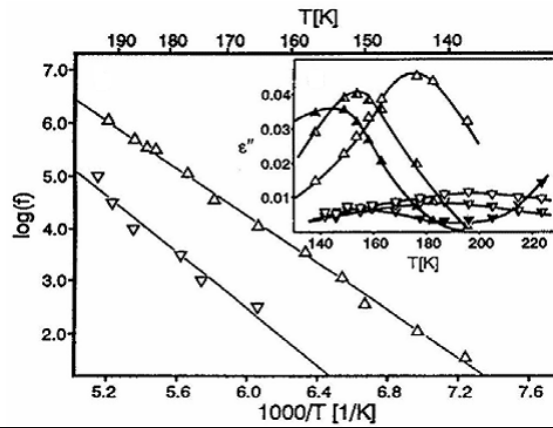


FIG. 4.4 – Énergie d'activation de la silice hydrophile $\triangle$ et hydrophobe ∇ ¹⁵⁴. Insert : ε'' de la silice en fonction de la température

Un seul processus de relaxation peut être observé dans la plage de température étudiée (-133°C ; -53°C) pour chacune de ces silices. L'amplitude et la largeur du pic de relaxation sont toutefois très différentes. Ce pic est environ 4 fois plus important pour la silice hydrophile. Dans les deux cas, l'amplitude du pic augmente et se

déplace vers des températures plus élevées avec la fréquence.

A partir du diagramme d'Arrhénius, les énergies d'activation calculées sont 43kJ/mol et 44kJ/mol pour les silices hydrophiles et hydrophobes respectivement. La relaxation des deux silices peut s'expliquer par l'adsorption d'eau sur leur surface qui est à l'origine d'une "*conductivité liée à la surface des particules*" donnant lieu à une relaxation diélectrique^{152;156-158}. Lange¹⁵⁹, dans une étude sur l'énergie d'activation de l'adsorption de l'eau à la surface de gels de silice, a prédit une valeur de l'ordre de (36±6kJ/mol) pour désorber l'eau physiquement liée et 42kJ/mol pour désorber l'eau fortement liée à la surface de la silice par liaison hydrogène.

Les mélanges PDMS/Silice hydrophile mettent en évidence plusieurs relaxations (Fig. 4.5) ayant une faible amplitude ($\approx 0,03$) et une *contribution de la conductivité* même aux plus basses températures.

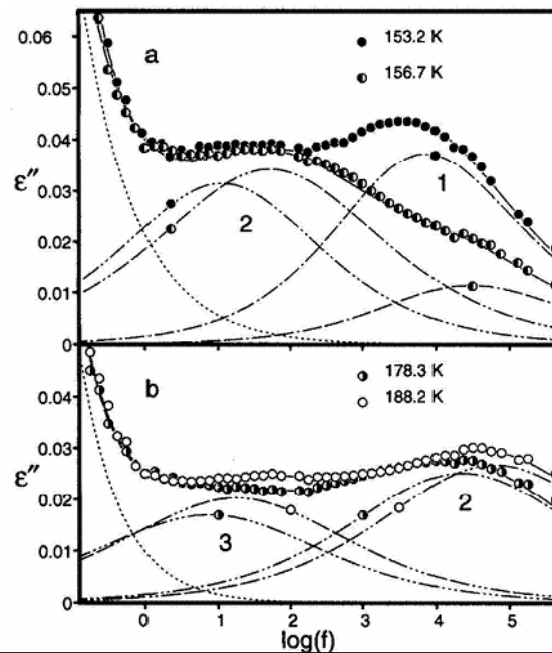


FIG. 4.5 – Pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour un mélange PDMS/Silice hydrophile (50%/50%) à différentes températures (a) -120°C et -117°C , (b) -95°C et -85°C ¹⁵⁴

Les Figs. 4.6 montrent le pic de relaxation sur un diagramme d'Arrhénius pour les deux types de mélange. Trois processus de relaxation ont été identifiés pour le mélange PDMS–silice hydrophile et quatre processus pour le mélange PDMS–silice hydrophobe. Les deux premiers processus de relaxation sont décrits par une relation de type Williams–Landel–Ferry (WLF) et les 2 derniers suivent une loi de type Arrhénius.

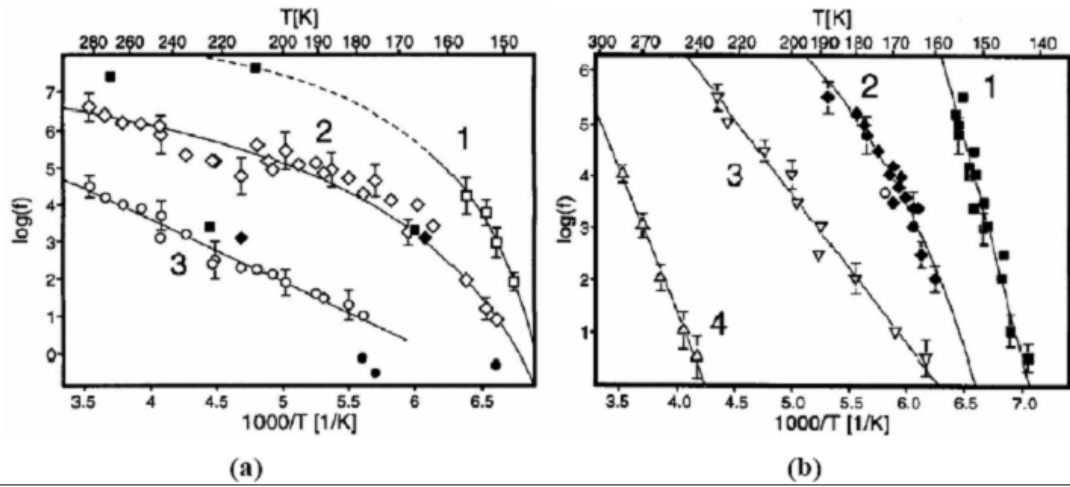


FIG. 4.6 – Courbes d'activation pour le mélange PDMS–silice hydrophile (a) et pour le mélange PDMS–silice hydrophobe (b)¹⁵⁴

Pour les deux mélanges, la première relaxation, voisine de la relaxation α du PDMS pur, est attribuée aux fluctuations des chaînes pour lesquelles les effets d'adsorption entre le PDMS et la silice sont négligeables. Le fait que ce processus de relaxation diminue avec l'augmentation de la température écarte l'influence du mécanisme de relaxation des seules charges de silice qui lui ne disparaît pas.

Les deuxième et troisième relaxations dans le mélange PDMS–silice hydrophile, qui n'ont pas d'équivalent dans le spectre de chaque silice ou du PDMS seul, ont par déduction été attribuées à des processus de relaxation dans la couche d'adsorption (i.e. dans le voisinage des charges de silice) dont l'épaisseur a été estimée entre 1 et 2,5 nm.

La deuxième relaxation dans le mélange PDMS–silice hydrophobe a été attribuée à des processus de relaxation dans la couche d'adsorption. L'origine des troisième et

quatrième relaxations n'a pas été clairement identifiée. Outre des possibles processus de relaxation à l'interface PDMS–silice, les auteurs n'excluent pas que de l'eau fortement adsorbée à la surface des groupements OH et la réorientation des groupements triméthylsilyl en surface puissent tous deux contribuer à ces relaxations.

4.1.3 Etude diélectrique sur les nanocomposites silicones

Il est généralement reconnu que les modifications dans les propriétés des polymères lors de l'ajout des charges de renfort de taille nanométrique est en relation avec la modification de la dynamique moléculaire due aux interactions polymère/nanoparticules^{52;91;160;161}. Avec l'augmentation très importante du ratio surface/volume des nanoparticules, le polymère au voisinage de l'interface PDMS/nanoparticule représente un volume important de matériau. Les propriétés de ce volume de polymère vont ainsi affecter de manière importante le comportement général du nanocomposite jusqu'à devenir dominant sur le comportement général du matériau^{17;25;27;56}.

Il existe très peu d'études sur les propriétés diélectriques des nanocomposites PDMS/Silice. Nous pouvons citer les travaux effectués par Fragiadakis et al.^{135;162}. L'objectif de ces études était centré sur l'analyse des modifications de la dynamique des chaînes du PDMS dues à l'incorporation des charges de silice de taille nanométrique (10nm). Les nanoparticules de silice ont été synthétisées *in situ* dans la matrice polymère non chargée à partir d'une méthode sol-gel^{104;135}. Il est important de souligner que dans le processus d'élaboration, le PDMS non chargé a été mis dans du toluène pendant 3 jours pour éliminer les chaînes polymères non réticulées, avant l'incorporation des nanoparticules.

Les Figs. 4.7 montrent les spectres des pertes diélectriques de différents nanocomposites PDMS/Silice avec des taux de charge différents.

Un pic associé par les auteurs à la relaxation α du volume ("*quasi bulk*") est clairement observé dans la plage de température $[-115^{\circ}C, -100^{\circ}C]$ pour les deux échantillons avec différents taux de charge. Le pic se déplace vers des fréquences plus élevées avec la température. Nous pensons que la détection de cette relaxation à une température plus élevée par rapport aux résultats observés pour d'autres

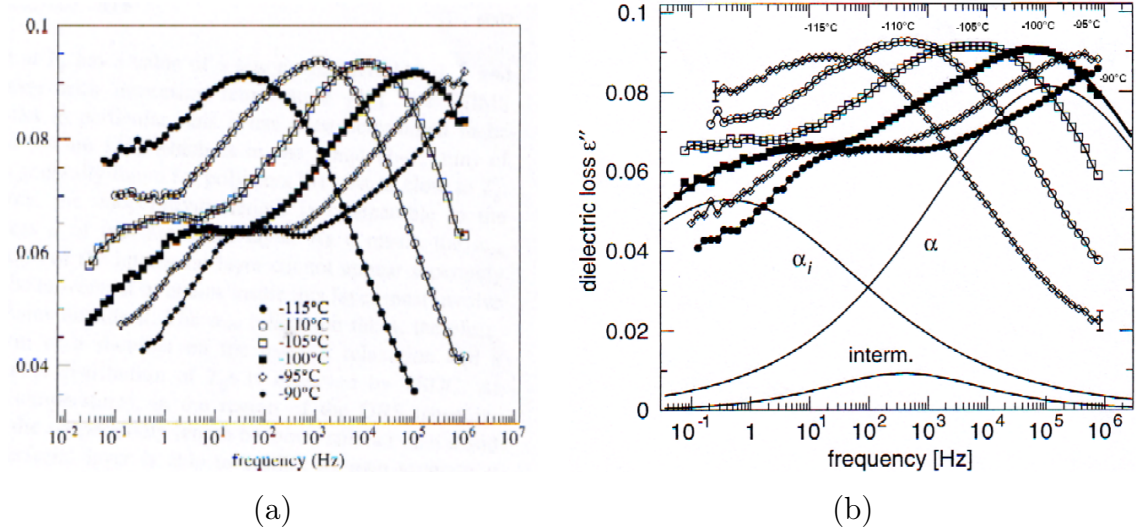


FIG. 4.7 – Pertes diélectriques de nanocomposites PDMS/Silice en fonction de la fréquence ; avec différents taux de nanoparticules de SiO_x ajoutées en poids 15,3% (a) et 10% (b) ^{135;162}

composites PDMS^{122;152;154;163} peut être due au conditionnement sous toluène. En effet, seules les chaînes polymères à mobilité réduite (réticulées et/ou adsorbées aux nanoparticules) peuvent s'orienter et participer à ce processus de relaxation.

La détection nette du pic α semble indiquer que la cristallinité est moins importante lorsque des nanohybrides sont rajoutées. Cette hypothèse (déjà discutée dans le § 3.4) est renforcée par le fait que l'amplitude du pic est comprise entre 0,08 et 0,1 et que les échantillons ont été refroidis à $-10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Nous reviendrons sur ces résultats et leur interprétation dans le § 4.2 où nous présentons nos travaux de spectroscopie diélectrique à basse température sur le **LSR** (§ 4.2.1) et sur les **NC_x** (§ 4.2.2).

On peut remarquer l'existence d'un deuxième processus de relaxation du côté des basses fréquences. Les auteurs ont attribué cette deuxième relaxation à des chaînes polymères situées au voisinage de l'interface PDMS/Silice. En comparant leurs résultats avec ceux obtenus par Kirst et al.¹⁵², il semble que ce deuxième pic correspond plutôt à la relaxation α_C attribuée au polymère existant à l'état amorphe entre les zones cristallines (Fig. 4.1).

Nous pouvons observer sur la Fig. 4.8 que cette relaxation a une dépendance thermique plutôt du type Arrhenienne avec une énergie d'activation estimée aux alentours de 75kJ/mol. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs généralement rencontrées pour une relaxation de type α_C .

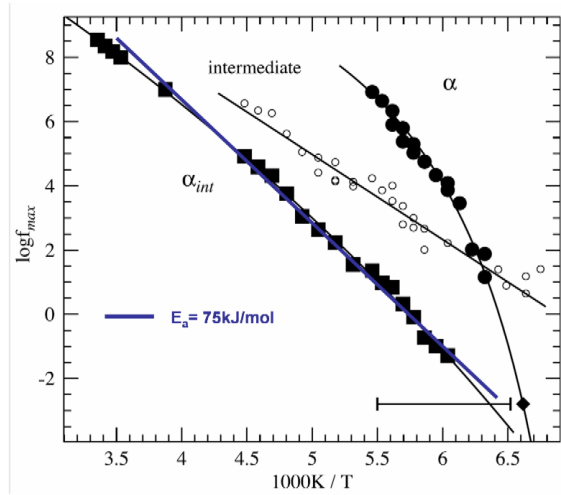


FIG. 4.8 – Dépendance thermique des relaxations diélectriques d'un nanocomposite silicone avec 15,3% en volume de charges de silice.¹³⁵

Pour décrire complètement la réponse diélectrique de leurs nanocomposites silicone un troisième processus de relaxation a été proposé (relaxation interm. Fig.4.7.b) par ces auteurs. Cette relaxation a été attribuée à la rotation des groupements hydroxyles liés à la surface de la silice. L'énergie d'activation calculée était de 51,2kJ/mol.

Dans les paragraphes qui suivent nous présentons les résultats de spectroscopie diélectrique que nous avons obtenus dans nos matériaux.

4.2 Propriétés diélectriques à basse température

Les différentes campagnes de mesures dans la plage de température $[-130^{\circ}\text{C}; 20^{\circ}\text{C}]$ ont été effectuées en suivant les protocoles suivants :

Iso-fréquentielle (Fig. 4.9). Les échantillons ont été refroidis de la température ambiante jusqu'à -130°C . Deux vitesses de refroidissement ont été appliquées :

- Pour analyser la T_g , des échantillons ont été trempés en appliquant une rampe de $60^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (protocole 1).
- Pour l'analyse des échantillons à l'état semi-cristallin le refroidissement a été effectué à une vitesse de $0,8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (protocole 2).

Dans les deux cas la température a été maintenue à -130°C pendant 1 heure. Ensuite les échantillons ont été réchauffés à une vitesse de $0,8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et dans le même temps les parties réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité ont été enregistrées en fonction de la température à fréquence constante.

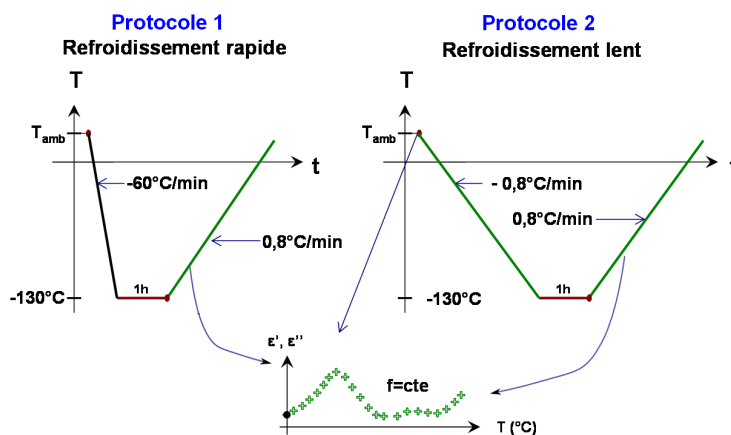


FIG. 4.9 – Protocole de mesure par spectroscopie diélectrique (iso-fréquentielles)

Isothermes (Fig. 4.10). Les échantillons ont été refroidis à $60^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (protocole 3). La température a été maintenue à -130°C pendant 1h. Ensuite les mesures ont été effectuées par paliers de température de 3°C avec un temps de stabilisation thermique de 10min. Pour une meilleure lisibilité des résultats nous ne présenterons pas les spectres obtenus à toutes les températures de mesure.

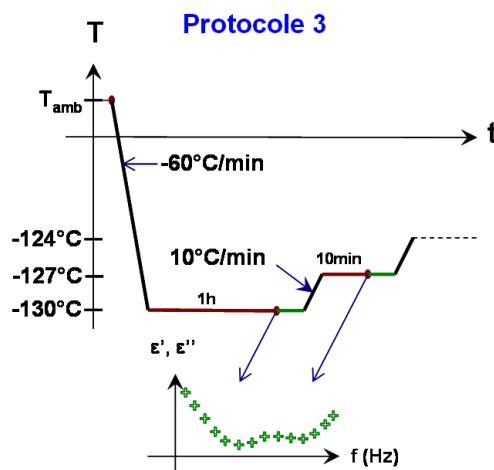


FIG. 4.10 – Protocole de mesure par spectroscopie diélectrique (isothermes)

4.2.1 Etude du matériau de base (LSR)

Comme nous l'avons vu dans le § 3.3 la température de transition vitreuse a été mesurée aux alentours de $-127,5^{\circ}\text{C}$ pour les **LSR**. A $T < T_g$ les chaînes polymères sont figées dans leur état amorphe et leur mobilité moléculaire est faible. A cette température, les dipôles ne peuvent pas s'orienter avec le champ électrique; ils ne peuvent donc pas participer au processus de polarisation. Au fur et à mesure que la température augmente ($T \approx T_g$) les chaînes moléculaires récupèrent leur mobilité, l'orientation des dipôles devient possible donc les chaînes relaxent et participent au processus de polarisation. Ce phénomène de relaxation appelé α se traduit par un pic sur le spectre des pertes diélectriques aux alentours de la T_g . Cette relaxation est associée aux mouvements de la chaîne principale et est également connue comme la *Transition vitreuse dynamique*⁹¹.

Mesures Iso-fréquentielles (LSR)

La Fig. 4.11 montre les spectres correspondant à ϵ' et ϵ'' en fonction de la température à une fréquence de 1kHz lors du réchauffement à $0,8^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de -130°C à T_{amb} (protocole 1 : Fig. 4.9).

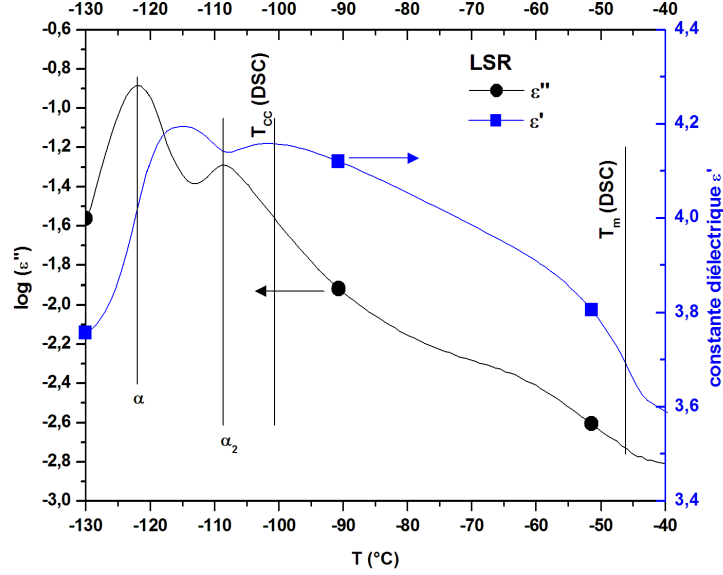


FIG. 4.11 – Propriétés diélectriques (ϵ' et ϵ'') du LSR en fonction de la température pendant le réchauffement à $0,8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ($f=1\text{kHz}$, échantillon refroidi préalablement à $60^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Le spectre des pertes diélectriques montre un pic de relaxation à -122°C , que l'on peut aisément attribuer à la relaxation α . À -109°C les pertes diélectriques montrent un deuxième pic d'amplitude inférieure, que nous désignerons dans la suite "pic α_2 ". Avec l'augmentation de la température les pertes diélectriques diminuent.

Le comportement de la partie réelle $\epsilon'(T)$ montre un saut aux alentours de la transition vitreuse. L'augmentation de $\epsilon'(T)$ est généralement associée aussi à la relaxation α ^{151;164}. La constante diélectrique passe par un minimum à T_{α_2} et augmente ensuite faiblement jusqu'à $T = -102^\circ\text{C}$ (proche de la T_{cc} déterminée par DSC dans le § 3.3.1). ϵ' continue ensuite à diminuer avec l'augmentation de la température. À -50°C , il y a une accentuation de cette diminution. Le matériau est alors dans la zone de température de fusion des zones cristallines pour ensuite retrouver son caractère caoutchoutique.

Discussion

Le pic de relaxation α observé sur le spectre des pertes diélectriques est en bon accord avec les valeurs obtenus par d'autres auteurs pour des matériaux similaires sur de mesures isofrequentielles^{122;165} et avec les valeurs que nous avons obtenues en DSC

(§ 3.3). En ce qui concerne le deuxième pic observé α_2 , il n'y a pas d'équivalent en DSC et nous pouvons établir trois hypothèses pour essayer d'expliquer son origine :

Hypothèse 1 Ce pic correspond à une deuxième transition vitreuse associée à la relaxation des chaînes polymères à mobilité moléculaire contrainte autres que les chaînes amorphes présentes dans les zones cristallines.

Hypothèse 2 Ce pic correspond à la relaxation du polymère amorphe contraint entre les zones cristallines formées lors du refroidissement de l'échantillon. Il s'agirait donc de la relaxation α_c bien identifiée dans les polymères à l'état semi-cristallin^{122;152}.

Hypothèse 3 Ce pic est la conséquence du processus de cristallisation froide qui a lieu lors de l'application d'une rampe de réchauffement lente. Il ne serait donc nullement lié à un mécanisme de relaxation.

Discussion sur l'hypothèse 1.

Comme nous l'avons déjà évoqué, des auteurs ont suggéré dans différentes études que dans des systèmes PDMS chargés avec des particules de silice, le polymère attaché à la surface aurait une T_g différente que celle correspondant au PDMS dans le volume (bulk PDMS)¹⁵². Tsagaropoulos and Eisenberg^{52, 140} dans une étude par Analyse Dynamique Mécanique (DMA) sur différents polymères (PDMS, PMMA) ont observé un deuxième pic sur $\tan(\delta)$ dans la plage de température $[T_g + 60^\circ\text{C}; T_g + 100^\circ\text{C}]$. Les auteurs ont proposé le modèle montré sur la Fig. 4.12 pour décrire un matériau composite.

Nous pouvons clairement observer sur le modèle proposé par ces auteurs les couches polymères suivantes :

- Une première couche de polymère fortement attachée à la surface de la silice serait immobile et ne participerait pas à la transition vitreuse.
- Une deuxième couche de polymère avec une importante interaction avec la surface des particules de silice serait responsable de la *transition vitreuse du polymère à l'interface polymère/nanoparticule*.
- Une troisième couche de polymère "*quasi-bulk*" qui serait faiblement affectée par la présence des particules et qui participerait dans une transition vitreuse à température plus élevée.
- Enfin une quatrième couche de polymère qui n'a pas d'interactions avec les

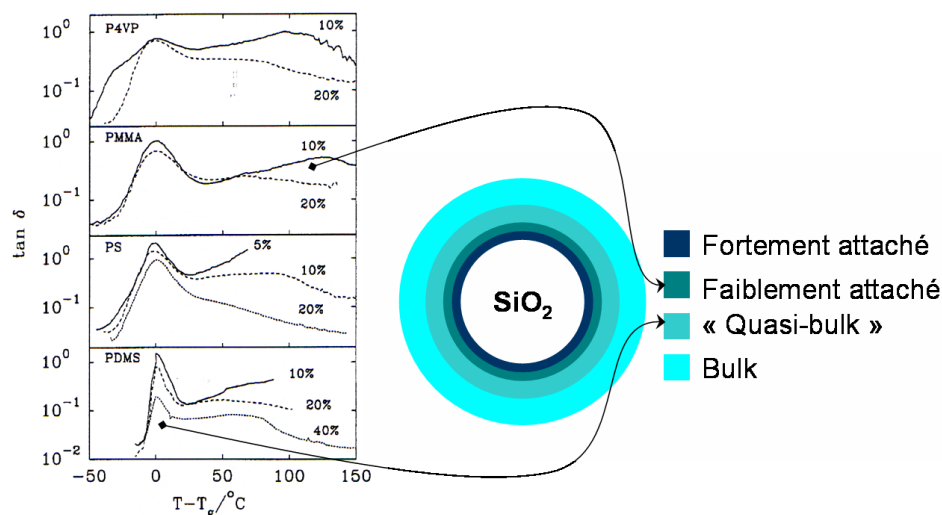


FIG. 4.12 – Modèle multicouches à l'interface PDMS/silice et sa relation avec la double transition vitreuse observée par Tsagaropoulos and Eisenberg⁵².

nanoparticules et qui est responsable de la transition vitreuse (T_α).

En considérant que le premier pic de relaxation que nous avons observé sur la Fig. 4.11, correspond à la transition vitreuse du polymère en volume, le deuxième pic α_2 pourrait correspondre à la relaxation du *quasi-bulk* PDMS dont la mobilité est faiblement restreinte à cause du taux de réticulation et de la présence des microparticules de silice. En effet, il est bien connu que la transition vitreuse d'un polymère augmente avec la diminution de sa mobilité moléculaire (dans certains polymères cette diminution est due à l'incorporation de charges de renfort et/ou au taux de réticulation du polymère)^{121;166;167}.

Nous pouvons considerer que dans nos matériaux il existe des chaînes de PDMS "libres" (pas réticulées et pas adsorbées à la surface de la silice), en comparaison aux travaux menées par différents auteurs où ce polymère libre a été éliminé en immergeant les échantillons dans un bon solvant comme le toluène^{103;135;162;168}.

Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué, l'adsorption du PDMS sur les nanoparticules ajoutées n'étant pas assurée chimiquement comme dans le cas où des agents de couplage sont utilisés, il est fort probable que les interactions entre les nanoparticules de silice ajoutées et la matrice polymère soient faibles.

Afin de vérifier l'existence de polymère non réticulé dans nos matériaux nous avons immergé des échantillons **LSR** et différents **NC_x** pendant 3 jours dans du toluène (en renouvelant le solvant tous les jours). Nous avons ensuite enlevé l'excès de solvant sous vide pendant 12h à 50°C. Ensuite nous avons mesuré la perte de masse que nous avons tracé sur la Fig. 4.13.

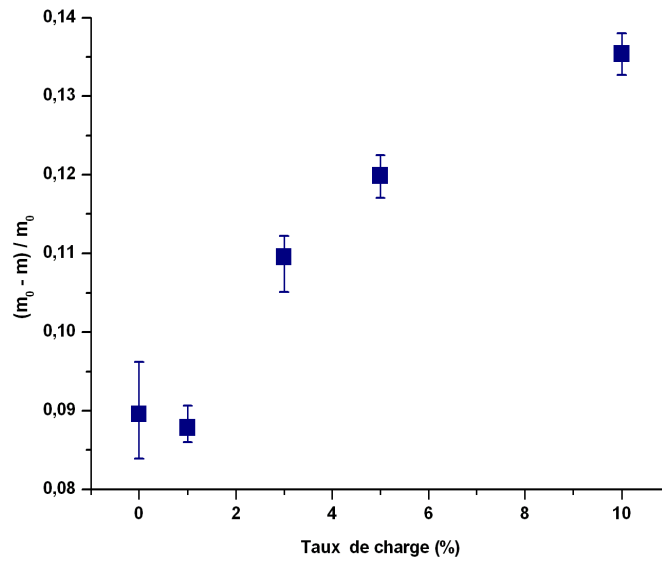


FIG. 4.13 – Perte de masse du **LSR** et différents **NC_x** après gonflage dans du toluène. m_0 et m sont les masses des échantillons avant et après gonflage respectivement.

Nous avons mesuré une perte de masse d'à peu près 9% pour le **LSR** ce qui confirme l'existence de polymère non réticulé dans l'échantillon. Nous pouvons observer que la perte de masse des **NC_x** (à l'exception du **NC₁**) est supérieure à celle mesurée pour le **LSR** ($\approx 13,5\%$ pour le **NC₁₀**). Nous pouvons établir que pour les **NC_x** des nanoparticules de silice sont éliminées en plus des chaînes PDMS non réticulées. Nous rappelons qu'aucun agent de couplage n'a été utilisé pour traiter la surface des nanoparticules de silice. L'adsorption du PDMS à la surface de la silice ajoutée ne peut être que d'origine physique (encombrement, confinement, ...). En conséquence nous pouvons écarter l'hypothèse 1.

Discussion sur l'hypothèse 2.

Nous avons montré au cours du chapitre 3 dans la section 3.3.2 que même en appliquant une rampe de refroidissement de $-100^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ le matériau subissait une cristallisation partielle.

Les résultats reportés dans la littérature indiquent que le pic de relaxation α_c est très large et de très faible amplitude (§ 4.1) par rapport au pic observé pour la relaxation α . Ceci ne correspond pas tout à fait aux observations faites sur la Fig. 4.11.

Les mesures des propriétés diélectriques lors de l'application d'une rampe de température offrent une très bonne résolution des phénomènes de relaxation. Cependant ces mesures sont effectuées à fréquence constante ce qui limite l'information concernant les processus de relaxation qui sont dépendants de la fréquence et de la température^{58;91;164;169}.

Discussion sur l'hypothèse 3.

Nous avons estimé que la meilleure façon d'analyser la troisième hypothèse était de comparer les réponses diélectriques du matériau lors des étapes de refroidissement et de réchauffement lents ($0,8^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). L'objectif est d'identifier le comportement de la permittivité et des pertes diélectriques aux alentours des processus de cristallisation (pendant le refroidissement) et de fusion (lors du réchauffement).

En effet un comportement de type "saut de marche" (*step-like*) de la constante diélectrique a été observé et associé aux différentes transitions thermiques telles que la cristallisation et la fusion^{151;164} comme le montre la Fig. 4.14.

Lors du refroidissement, la constante diélectrique augmente jusqu'au moment où les dipôles sont figés et ne peuvent plus suivre le champ électrique. Une chute abrupte de la constante diélectrique est alors observée aux alentours de la relaxation α (Fig. 4.14.a).

Dans le cas où un processus de cristallisation a lieu pendant le refroidissement une augmentation abrupte de la constante diélectrique est observée aux alentours de la T_c (Fig. 4.14.b). De manière similaire la fusion des zones cristallisées peut être observée sur le spectre de la constante diélectrique lors du réchauffement sous la

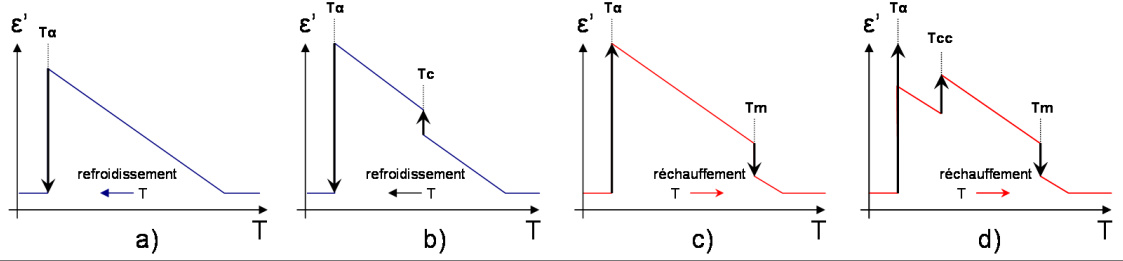


FIG. 4.14 – Comportement de la constante diélectrique en fonction de la température lors des transitions thermiques d'un diélectrique parfait proposé par Kao¹⁵¹ : d'un matériau 100% amorphe (a), d'un matériau subissant une cristallisation lors du refroidissement (b) et une fusion lors du réchauffement (c)

forme d'une rapide diminution comme le montre la Fig. 4.14.c.

Sur la Fig 4.15 nous avons tracé les spectres de la constante diélectrique ϵ' et du facteur de pertes diélectriques ϵ'' en fonction de la température pour des rampes de $\pm 0,8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

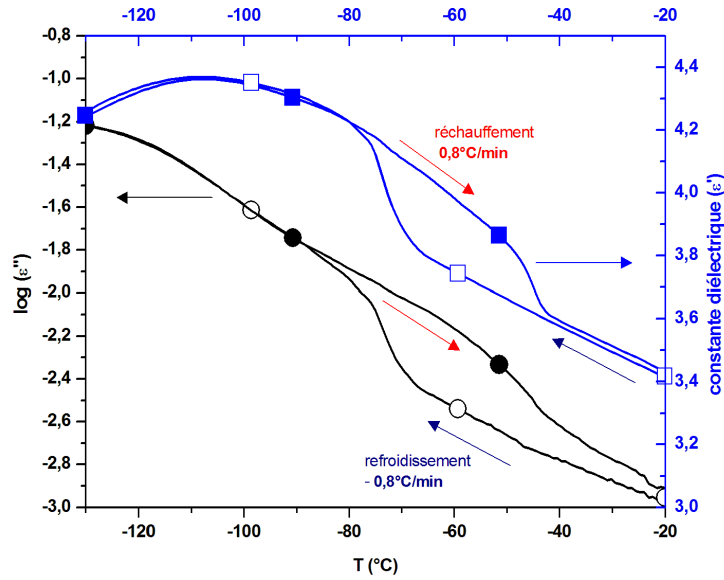


FIG. 4.15 – Propriétés diélectriques (ϵ' et ϵ'') du LSR en fonction de la température pendant le refroidissement à $0,8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et le réchauffement à $0,8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (l'échantillon est resté à -130°C pendant 1h avant d'appliquer la rampe de réchauffement). $f=1\text{kHz}$

Pendant le refroidissement ε' et ε'' augmentent de façon linéaire jusqu'à -70°C où l'augmentation s'accroît et une "marche" est observée pour les deux paramètres en accord avec la courbe modèle de Kao présentée sur la Fig. 4.14. A cette température le début du processus de cristallisation a lieu, comme nous l'avons observé pendant la cristallisation isotherme étudiée par DSC (section 3.4.6).

Lors de ce refroidissement lent, le matériau subit une importante cristallisation (§ 3.3.2). Le pic sur ε'' et l'abrupte diminution sur le spectre de ε' caractéristiques de la relaxation α ne sont pas observés.

Lors du réchauffement le processus de fusion est clairement identifié en accord avec le modèle de Kao présentée sur la Fig. 4.14.

Une possible explication du deuxième pic observé sur la Fig. 4.11 serait l'effet combiné de la diminution du facteur de pertes diélectriques avec l'augmentation de la température et l'augmentation de $\varepsilon''(T)$ (*step-like*) lors de l'étape de cristallisation froide (Fig. 4.14.d). Cette compétition ferait apparaître un pic qui ne serait en fait nullement lié à un processus de relaxation spécifique.

Pour mieux étendre nos analyses nous avons donc mené des campagnes de mesure isothermes.

Mesures isothermes (LSR)

La campagne de mesures isothermes effectuée pour le **LSR** dans la plage de température $[-130; -100^\circ\text{C}]$ est montrée sur la Fig. 4.16.

A $T = -130^\circ\text{C}$ les dipôles sont figés à cause de la contrainte de refroidissement appliquée. Les dipôles ne peuvent pas s'orienter avec le champ électrique donc ne peuvent pas participer à la polarisation.

A des températures plus élevées ($-124; -112^\circ\text{C}$) un pic de relaxation est clairement observé. Il s'agit de la relaxation α du polymère à l'état amorphe. Ce pic diminue en amplitude et se décale vers des fréquences plus hautes avec l'augmentation de la température.

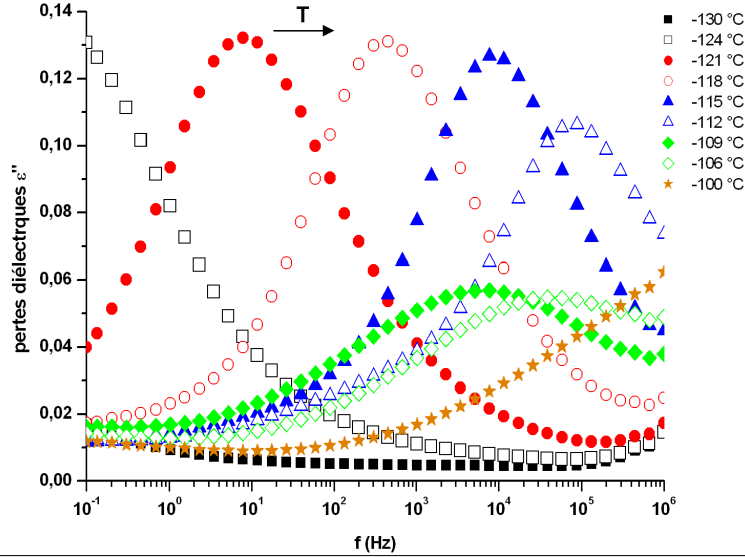


FIG. 4.16 – Propriétés diélectriques du LSR en fonction de la fréquence à $T \in (-130; -100^\circ\text{C})$ (échantillon trempé préalablement à $-60^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Sur le spectre correspondant à $T = -112^\circ\text{C}$ une diminution importante de l'amplitude est observée. Cette diminution est en relation avec l'apparition d'une seconde relaxation à plus basse fréquence. Cette nouvelle relaxation est clairement observée à partir de -109°C sous la forme d'un pic centré autour de 6kHz. Ce pic se décale à 40kHz pour une température de -106°C . La dépendance thermique de ces deux pics est discutée plus loin (Fig. 4.21).

Discussion

Sur la Fig. 4.17 nous avons tracé les spectres obtenus à -118°C et autour de -109°C pour notre matériau et ceux obtenus par Adachi et al.¹²² et Kirst et al.¹⁵² sur du PDMS pur. On peut noter que nos résultats sont relativement proches de ceux observés dans du PDMS pur.

Les différences observés entre les résultats d'Adachi, de Kirst et les nôtres peuvent s'expliquer comme suit.

Considérons d'abord les travaux d'Adachi et Kirst. Concernant les pic d'amplitude supérieure à 0,1 (aux alentours de -118°C), ils correspondent à la relaxation α .

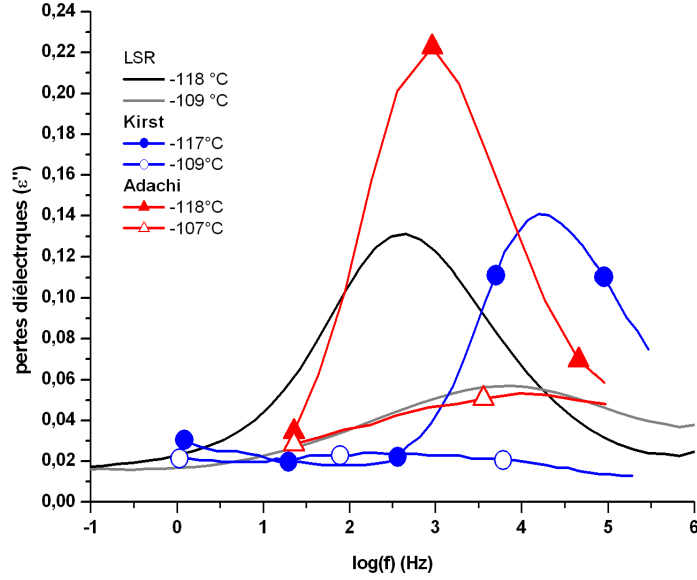


FIG. 4.17 – ϵ'' en fonction de $\log(f)$. Comparaison de nos résultats avec ceux d'Adachi¹²² et de Kirst et al.¹⁵²

Adachi et al. ont étudié les relaxations diélectriques dans du PDMS pur visqueux à la différence des études menées par Kirst et al. dont le PDMS était réticulé. Ceci peut expliquer la différence en amplitude et le décalage en fréquence entre les pics observés par ces auteurs.

Nous rappelons qu'à la différence de Kirst et al., notre matériau est chargé en microparticules de silice. Concernant le pic observé sur notre matériau, l'amplitude est similaire à celle du pic observé par Kirst et al. mais la fréquence est décalée vers les basses fréquences d'à peu près 2 décades.

Dans les deux cas, les résultats observés sont antagonistes aux résultats obtenus par DSC présentés dans le § 3.2 et le § 3.3 où l'influence du taux de réticulation sur la T_g a été reportée comme étant presque nulle.

Adachi et al.¹²², en utilisant du PDMS visqueux ont obtenu un matériau à l'état amorphe lors d'un refroidissement à $40^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ depuis l'ambiante jusqu'au dessous de la T_g , toutes les chaînes polymères (*bulk PDMS*) participent à la transition vitreuse d'où l'amplitude importante du pic observé.

Kirst et al.¹⁵² ont éliminé les chaînes polymères non réticulées en immergeant leur échantillon dans du toluène pendant 3 jours. De plus lors du refroidissement une faible cristallisation est attendue à cause des points de réticulation (§ 3.4). Par conséquent, le volume des chaînes polymères participant à la transition vitreuse est inférieur par rapport au matériau étudié par Adachi et al., ce qui explique la diminution en amplitude. Le déplacement du pic vers des fréquences plus élevées s'explique par une mobilité moléculaire des chaînes contrainte du fait justement de la présence de ces points de réticulation et de la cristallisation subie par le matériau lors du refroidissement.

En s'appuyant sur ces constats, l'amplitude des pics obtenus dans nos matériaux indiquent un volume moins important de *bulk PDMS* par rapport aux matériaux étudiés par Adachi et al.¹²².

En ce qui concerne les spectres d'amplitude inférieure à 0,08 sur la Fig. 4.17, nous pouvons observer sur la réponse obtenue par Kirst et al.¹⁵² à -109°C que la relaxation est atténuée de façon très importante. Cette atténuation a été associée à la relaxation α_c du polymère amorphe présent entre les lamelles des cristallites (polymère dont la mobilité est fortement contrainte). Cette atténuation est très forte comparée à nos résultats et à ceux d'Adachi et al.

Il est très intéressant de souligner que dans le cas de l'étude menée par Adachi et al. les échantillons ont été soumis à une *cristallisation isotherme* à -78°C pendant $24h$ afin d'obtenir une cristallisation optimale.

Nous avons tracé sur les spectres obtenus par DSC par ces auteurs (Fig. 4.18) :

- la température de cristallisation mesurée lors d'un refroidissement lent ($T_c = -73^{\circ}\text{C}$) ;
- la température de conditionnement thermique (T_c isotherme $= -78^{\circ}\text{C}$) utilisée par ces auteurs pour obtenir un échantillon semi-cristallin ;
- la zone de température dans laquelle la relaxation α a été détectée par spectroscopie diélectrique (DS) pour du PDMS amorphe ;
- la zone de température dans laquelle la relaxation α a été détectée par DS pour le PDMS conditionné à -78°C (semi-cristallin).

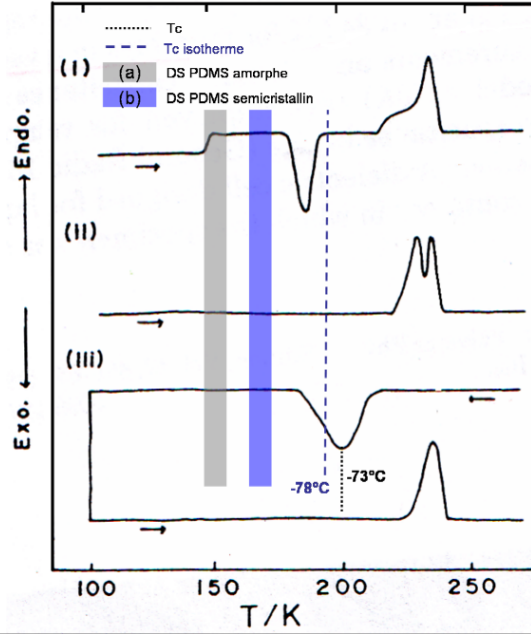


FIG. 4.18 – Thermogrammes d'échantillons PDMS (i) trempés à $-40^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, (ii) cristallisés à -78°C pendant 24h et (iii) refroidis lentement ($1^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) puis réchauffés à $2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ¹²². DS : zones de détection de la relaxation α obtenue par spectroscopie diélectrique par ces auteurs pour un échantillon à l'état amorphe (a) et un échantillon à l'état semi-cristallin (b). .

A partir de cette figure nous pouvons établir les constats suivants :

1. La plage de température dans laquelle la relaxation α du PDMS amorphe a été détectée est en bon accord avec la T_g détectée par DSC.
2. La relaxation α du matériau semi-cristallin a été détectée dans une plage de température plus basse que les températures enregistrées pendant les différents processus de relaxation ($T_c = -73^{\circ}\text{C}$, $T_{cc} = -96^{\circ}\text{C}$).

En s'appuyant sur ces constats, le pic observé à -107°C par Adachi et al.¹²² correspond probablement à la relaxation des chaînes PDMS dont la mobilité est contrainte par la présence des cristallites.

Dans le cas de notre étude, le pic observé à -109°C peut correspondre à la relaxation (que nous avons désigné α_2) des chaînes PDMS dont la mobilité est contrainte par la présence de zones cristallines issues d'un léger processus de cristallisation qui

a lieu lors du refroidissement (voir § 3.3.2) en bon accord avec l'hypothèse 3 que nous avons établie lors de l'analyse des mesures iso-fréquentielles.

A partir des mesures isothermes de la Fig. 4.16 nous avons tracé les pertes diélectriques à 1Hz, 50Hz et 1000 Hz sur le diagramme d'Arrhénius de la Fig. 4.19.

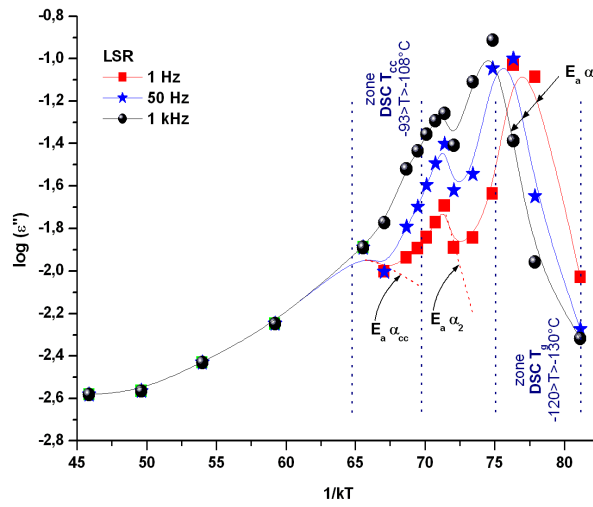


FIG. 4.19 – Diagramme d'Arrhénius des pertes diélectriques obtenues sous condition isotherme du **LSR** à 1, 50 et 1000Hz.

Nous pouvons clairement distinguer trois phénomènes sur le spectre des pertes diélectriques à 1Hz (de droite à gauche) :

1. le pic de relaxation α dans la zone de la T_g mesurée par DSC,
2. un deuxième pic de relaxation α_2 sans équivalent dans l'étude faite par DSC,
3. un troisième pic de relaxation α_c dans la zone de la T_{cc} mesurée par DSC.

A partir de ces diagrammes nous avons calculé l'énergie d'activation (E_a) des trois processus de relaxation que nous avons reporté dans le tableau 4.1 :

f	$E_{a\alpha}$	$E_{a\alpha 2}$	$E_{a\alpha c}$
Hz	eV (kJ/mol)	eV (kJ/mol)	eV (kJ/mol)
1	0,79 (77,8)	0,70 (68,9)	0,1 (9,8)
50	0,80 (78,5)	0,69 (67,9)	–
1000	0,80 (78,5)	0,70 (68,9)	–

TAB. 4.1 – Énergies d'activation des pertes diélectriques du **LSR** à 1, 50 et 1000Hz

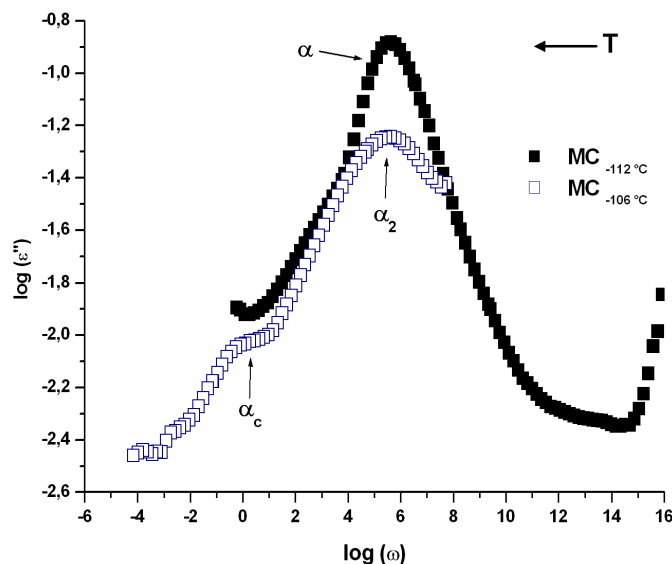
Nous pouvons constater que pour les deux premières relaxations (α et α_2), les énergies d'activation sont proches en comparaison au troisième processus de relaxation (α_c^*) dont E_a est très faible. La localisation en température de ce dernier correspond parfaitement à la zone de détection de la cristallisation froide observée par DSC.

Nous avons observé que les propriétés diélectriques sont dépendantes de la fréquence et de la température. Dans la suite nous allons nous intéresser à la dépendance thermique des différents processus de relaxation mentionnés sur des plages de fréquence très étendues grâce à l'utilisation des courbes maîtresses.

Dépendance thermique des processus de relaxation : courbes maîtresses

La dépendance thermique des propriétés diélectriques lors des mesures de $\varepsilon(f)$ à différentes températures peut être déterminée en normalisant les spectres obtenus. On prend arbitrairement un spectre de référence dans une famille de spectres obtenus à différentes températures. On déplace latéralement ces derniers de $\Lambda = \Delta(f)$ jusqu'à obtenir une bonne concordance des points avec le spectre de référence^{58;91;170–172}. L'intérêt de faire cette opération est d'obtenir d'une part une courbe maîtresse (*Master Curve MC*) dans une plage de fréquence très large. D'autre part la courbe de $\Lambda(1/kT)$ nous permet d'établir la dépendance thermique de $\varepsilon(f)$.

*Pic associé à la relaxation α du polymère amorphe présent entre les lamelles des cristallites

FIG. 4.20 – Courbes Maîtresses $\log(\varepsilon'')$ vs. $\log(f)$.

La Fig. 4.20 montre les deux MC que nous avons tracées à partir des spectres de la Fig. 4.16 de la façon suivante :

- La première en prenant comme spectre de référence la réponse obtenue à -112°C (dans la suite nous la désignerons MC_{-112}). Les spectres correspondant aux températures plus basses sont déplacés vers les fréquences plus élevées.
- Le spectre obtenu à -106°C a été désigné comme le spectre de référence pour tracer la deuxième MC (MC_{-106}). Les spectres des températures plus élevées ont été déplacés vers des fréquences plus basses jusqu'à obtenir une bonne concordance des points de mesure.

La MC_{-112} montre un pic à 63,2kHz avec une largeur à mi-hauteur de 5 décades. Le pic observé sur la MC_{-106} est centré à 55,2kHz avec une largeur à mi-hauteur estimée à 6 décades.

La représentation des courbes maîtresses nous a permis d'identifier très clairement les deux pics de relaxation α et α_2 . Nous avons aussi pu mettre en évidence clairement un troisième pic de relaxation sur la MC_{-106} qui est en bonne correspondance avec le pic α_c observé sur la Fig. 4.19.

Nous avons tracé le déplacement en fréquence des deux MC sur un diagramme d'Arrhénius comme le montre la Fig. 4.21.

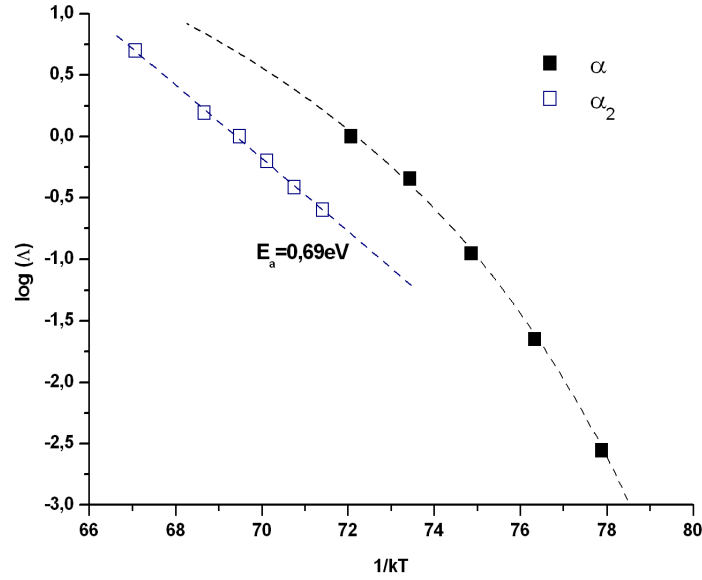


FIG. 4.21 – Courbes d'Arrhénius $\log(\Lambda)$ vs. $1/kT$

Il est bien connu que la dépendance thermique des matériaux vitreux peut être décrite avec la relation empirique de Williams–Landel–Ferry (WLF)¹⁷³ aux alentours de la T_g ^{152;169}. On peut noter que la première relaxation peut être décrite par ce type de loi :

$$\log(\Lambda(T)) = \log\left(\frac{\tau(T)}{\tau(T_{ref})}\right) = -\frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad (4.1)$$

où T_{ref} est une température de référence. Il est usuel de prendre $T_{ref} = T_g$, C_1 et C_2 sont des constantes. Dans le paragraphe suivant nous présentons une comparaison des paramètres obtenus pour des échantillons **LSR** et des échantillons **NC_x** (Tableau 4.3).

Cependant le deuxième processus de relaxation est décrit par une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 0,69eV (68kJ/mol). Ce qui confirme notre propos, cette relaxation serait associée à la relaxation du PDMS à l'état amorphe présent entre les zones cristallines formées lors du refroidissement du matériau.

4.2.2 Nanocomposites Silicones

L'influence de l'ajout des charges de silice de taille nanométrique (15 nm) sur les propriétés diélectriques a été étudié sous conditions iso-fréquentielles et isothermes.

Mesures Iso-fréquentielles

Nous avons caractérisé les différents NC_x en suivant le protocole décrit sur la Fig. 4.9. La Fig. 4.22 montre l'influence de l'ajout de charges sur les pertes diélectriques de différents NC_x lors de l'étape de réchauffement après les avoir trempés à $60^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

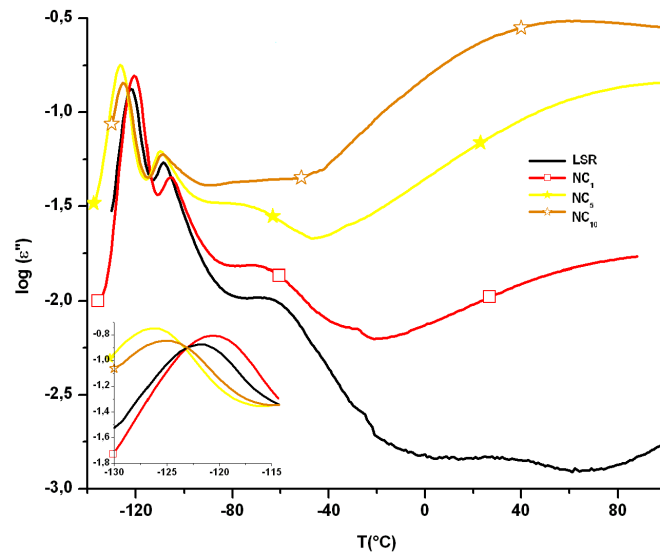


FIG. 4.22 – Spectre $\log(\epsilon'')$ vs. température pendant le réchauffement à $0,8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ($f = 1\text{kHz}$). Influence du taux de charge. Echantillons trempés à $-60^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Insert : zoom autour de la transition vitreuse

Sur les spectres des NC_x nous pouvons observer clairement les relaxations α et α_2 que nous avons observé pour le **LSR** précédemment.

Nous pouvons aussi identifier la diminution importante de la valeur des pertes diélectriques aux alentours de la température de fusion (mesurée par DSC autour de -46°C). Il est intéressant de remarquer que cette diminution est moins importante au fur et à mesure que le taux de charge de nanoparticules augmente.

Enfin nous pouvons observer l'apparition d'une nouvelle relaxation à des températures plus élevées. Cette relaxation est de faible amplitude pour le **LSR** mais elle est très clairement présente pour les **NC_x**. Nous discuterons plus en détail cette relaxation dans le § 4.3.

Le pic de relaxation α augmente avec le taux de charge (insert de la Fig. 4.22). Cette augmentation serait la conséquence de la présence d'un volume plus important de polymère à l'état amorphe comme nous l'avons indiqué dans le § 3.3.4.

Les différentes transitions thermiques identifiées sur la Fig. 4.22 pour le **LSR** et celles obtenues pour les **NC_x** sont reportées dans le tableau 4.2. Nous avons également rappelé dans ce tableau les transitions thermiques obtenues par DSC.

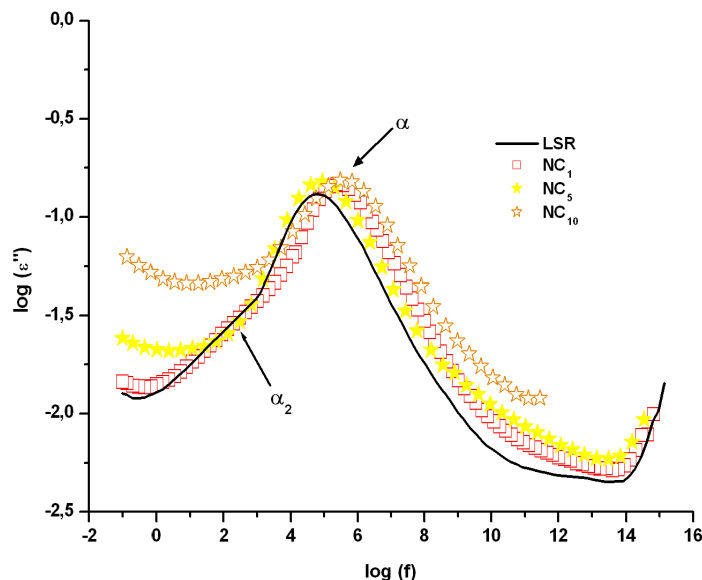
	Spectroscopie diélectrique (1kHz)				Calorimétrie Différentielle		
	T_α	$T_{\alpha 2}$	T_{cc}	T_m	T_g	T_{cc}	T_m
PDMS base	-122	-109	-101	-46	-127,2	-100,7	-46,2
nanocomposites silicone SiO _x 15nm							
NC₁	-115	-100	-96	-46	-127,3	-97,9	-46,8
NC₅	-119	-102	-100	-45	-127,4	-98,6	-46,5
NC₁₀	-126	-111	-104	-49	-127,7	-101,7	-45,4

TAB. 4.2 – Comparaison des températures de transition thermique mesurées par spectroscopie diélectrique et calorimétrie différentielle

Pour mieux comprendre les différences en température des relaxations α et α_2 nous allons faire une analyse de la dépendance thermique des pertes diélectriques à partir des courbes maîtresses.

Mesures Isothermes(**NC_x**)

Les MC des relaxations observées à -112°C et -106°C ont été tracées sur les Figs. 4.23 et 4.25 respectivement. Nous pouvons observer sur la Fig. 4.23 que la relaxation α est décalée vers de fréquences plus élevées avec l'ajout des nanoparticules de SiO_x. Ceci se traduit par un décalage de la T_α vers de températures plus basses⁹¹.

FIG. 4.23 – Comparaison des courbes maîtresses. Relaxation α

Un comportement similaire a été reporté par Samir et al.²² ou encore Lee et al.¹⁷ pour la transition vitreuse mais pour des mesures effectuées par DSC. Ces auteurs ont associé ce déplacement vers de températures plus basses à une faible participation (mouvement) des charges de silice pendant la transition vitreuse dont le résultat serait une apparente augmentation de "la mobilité".

Pour expliquer le décalage en température observé sur les mesures que nous avons obtenues par spectroscopie diélectrique nous allons nous appuyer sur les travaux de Lewis¹¹.

Cet auteur a présenté une étude sur le rôle joué par les interfaces dans les matériaux nanocomposites (nanodiélectriques). Sur la Fig. 4.24 nous avons repris le modèle de O'Konski présenté par Lewis¹¹.

A basse fréquence ou pour de valeurs importantes de σ_S , les porteurs de charge peuvent être transférés de façon efficace autour de l'interface de la particule par l'application d'un champ électrique $E(\omega)$. Une polarisation serait ainsi induite et la particule de taille nanométrique se comporterait comme un "grand dipôle"¹¹.

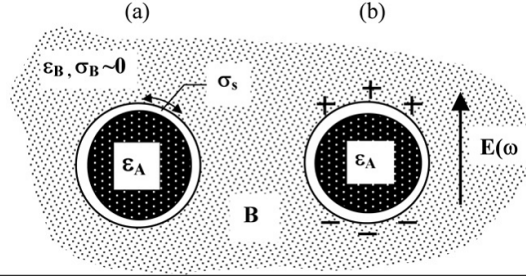


FIG. 4.24 – (a) Modèle de O'Konski pour une particule diélectrique ϵ_A avec une conductivité en surface σ_s dans une matrice diélectrique ϵ_B de conductivité négligeable. (b) Particule sous un champ électrique $E(\omega)$ appliqué.

De ce fait les nanoparticules seraient capables de s'orienter avec le champ électrique et donc influenceraient dans le processus de la relaxation principale. Ceci pourrait expliquer l'augmentation du pic de relaxation α et son déplacement vers des températures plus basses.

Sur la Fig. 4.23 nous pouvons observer clairement un épaulement à fréquences plus basses que celle à laquelle apparaît la relaxation α pour les NC_x (1 et 5%). Pour les NC_{10} un autre phénomène d'amplitude plus important ne permet pas l'observation de cet épaulement. Cet épaulement pourrait être lié à la relaxation α_2 que nous observons plus clairement comme un pic de relaxation sur la courbe maîtresse centrée à -106°C (Fig. 4.25).

Nous pouvons observer sur les MC de la Fig. 4.25 un pic de relaxation dans les basses fréquences (ou pour des températures plus élevées) sur les spectres des NC_x . Cette relaxation est d'autant plus importante que le taux de nanoparticules ajoutées est grand. Dans le paragraphe § 4.3 nous discutons sur la présence d'eau adsorbé à la surface des nanocharges de silice comme étant à l'origine de cette relaxation.

De la même manière que pour les **LSR** la relaxation principale des NC_x est bien décrite par la relation WLF (équation 4.1) et la relaxation α_2 est décrite par une loi d'Arrhenius. Les paramètres calculés sont résumés dans le tableau 4.3.

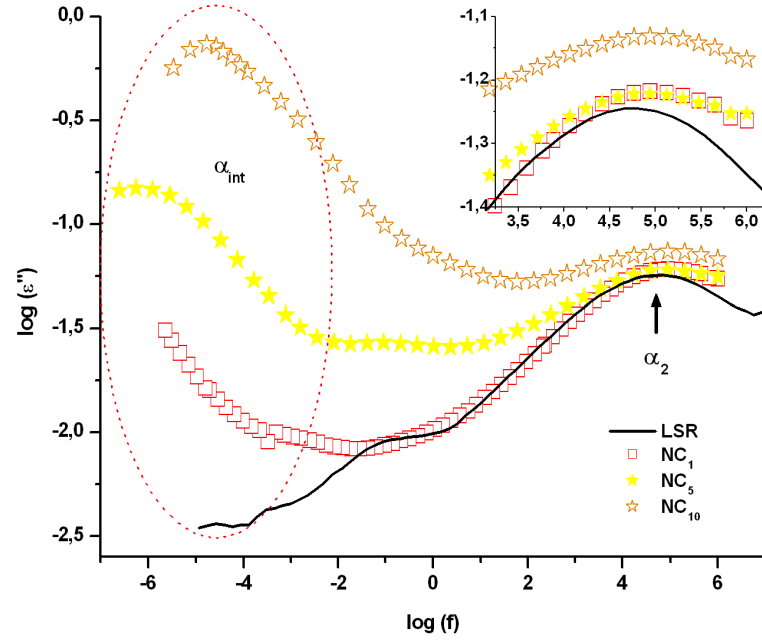


FIG. 4.25 – Comparaison des courbes maîtresses. Relaxation α_2 , α_c et α_{int} . Insert : zoom autour de , α_2 .

	Relaxation α				Relaxation α_2
	T_{ref}	C_1	C_2	E_a	E_a
	K			eV	eV
PDMS base	146	17.7	15	2.15	0,69
nanocomposites silicones SiO _x 15nm					
1%	151	25	23	1.87	0,54
5%	155	27	32	2.18	0,54
10%	151	31	38	1.42	0,52

TAB. 4.3 – Paramètres des ajustements Williams–Landel–Ferry

Dans la section suivante nous présentons une étude des différents matériaux dans la plage de température de 40°C à 160°C.

4.3 Caractérisation à haute température

L'étude des systèmes PDMS ou PDMS/silice (micro ou nanocomposites) a fait l'objet de plusieurs investigations. Cependant il existe très peu d'études des propriétés diélectriques réalisées sur les silicones dans les plages de température d'applications industrielles^{160;161;174}. La Fig. 4.26 illustre le protocole des mesures isothermes utilisé pour la caractérisation diélectrique du **LSR** et des différents **NC_x**.

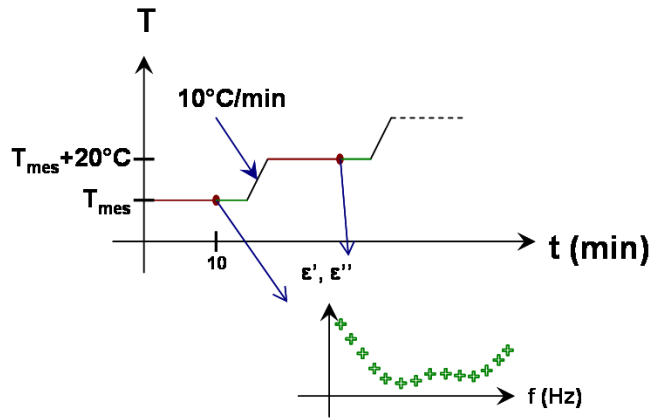


FIG. 4.26 – Protocole pour les mesures isothermes en spectroscopie diélectrique

Les mesures ont été effectuées par paliers de 20°C avec un temps de stabilisation thermique de 10 min à T_{mesure} dans la plage de température de 40°C à 160°C. Les mesures isothermes de la constante diélectrique et du facteur de pertes ont été effectuées sur une plage de fréquence allant de 0,1Hz à 1MHz. Avant d'analyser en détail le comportement des nanocomposites silicone nous nous intéressons au comportement général observé en réponse diélectrique sur le **LSR**.

4.3.1 Caractérisation diélectrique du LSR

Nous avons tracé sur la Fig. 4.27 le facteur des pertes diélectriques $\varepsilon''(\omega)$ du **LSR** à différentes températures. Pour une meilleure lisibilité nous présentons les résultats correspondant aux températures de mesure 40°C, 100°C et 160°C.

A l'exception des mesures effectuées à basse fréquence et haute température, l'évolution de $\varepsilon'(\omega)$ (insert de la Fig. 4.27) reste indépendante de la fréquence. Nous pouvons aussi constater que la permittivité réelle $\varepsilon'(\omega)$ diminue de 3,1 pour

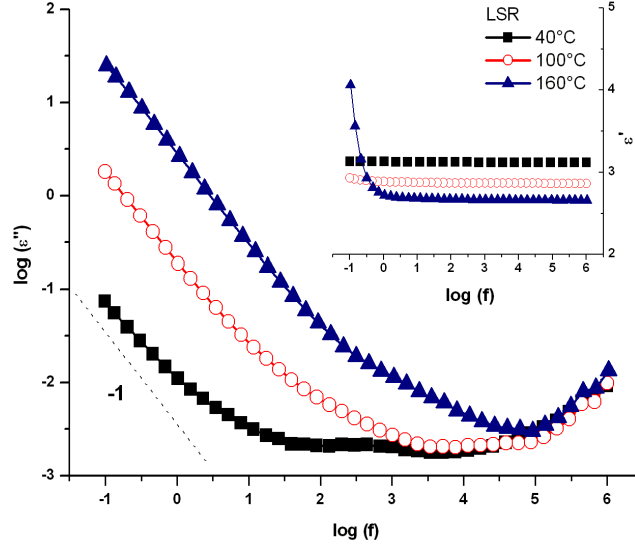


FIG. 4.27 – Facteur de pertes diélectriques ($\log(\epsilon'')$) du **LSR** en fonction de $\log(f)$ à différentes températures. L'insert montre les spectres correspondant à la constante diélectrique $\epsilon'(\omega)$.

$T_{mesure} = 40^\circ C$ à 2,7 pour $T_{mesure} = 160^\circ C$.

Concernant l'évolution des pertes diélectriques ϵ'' , elles peuvent être discutées suivant 4 zones. Analysons le spectre obtenu à $40^\circ C$:

- Dans la plage de fréquence de 10^{-1} à $5 \times 10^{-1} \text{ Hz}$ l'évolution des pertes suit une loi en puissance avec un facteur de puissance proche de -1 . Ce phénomène est associé à la contribution de la conductivité aux basses fréquences^{4;91;175}. Dans le cas particulier du spectre mesuré à $160^\circ C$ un phénomène de polarisation d'électrodes peut être déduit d'après l'augmentation de $\epsilon'(\omega)$ observée⁹¹ dans les plus basses fréquences.
- Dans la plage de fréquence de $7 \times 10^{-1} \text{ Hz}$ à 20 Hz un autre phénomène peut être observé. Nguyen⁴ a constaté que cette évolution suit aussi une loi en puissance avec un facteur de puissance inférieur à -1 . Ce phénomène est généralement associé à une polarisation interfaciale de type Maxwell–Wagner–Sillars (MWS)^{91;160;161}.
- Dans la plage de fréquence de 30 Hz à 5 kHz on peut observer un très faible pic de relaxation.
- Au-delà de 6 kHz les pertes augmentent. Cette augmentation est attribuée à la résistance de contact parasite au niveau des électrodes^{4;91}.

4.3.2 Influence de l'ajout des nanoparticules de SiO_x .

Pour comparer les spectres diélectriques du **LSR** et un **NC₁** dans une très large plage de fréquences [1mHz–100MHz] nous avons tracé les *MC* (Figs. 4.28).

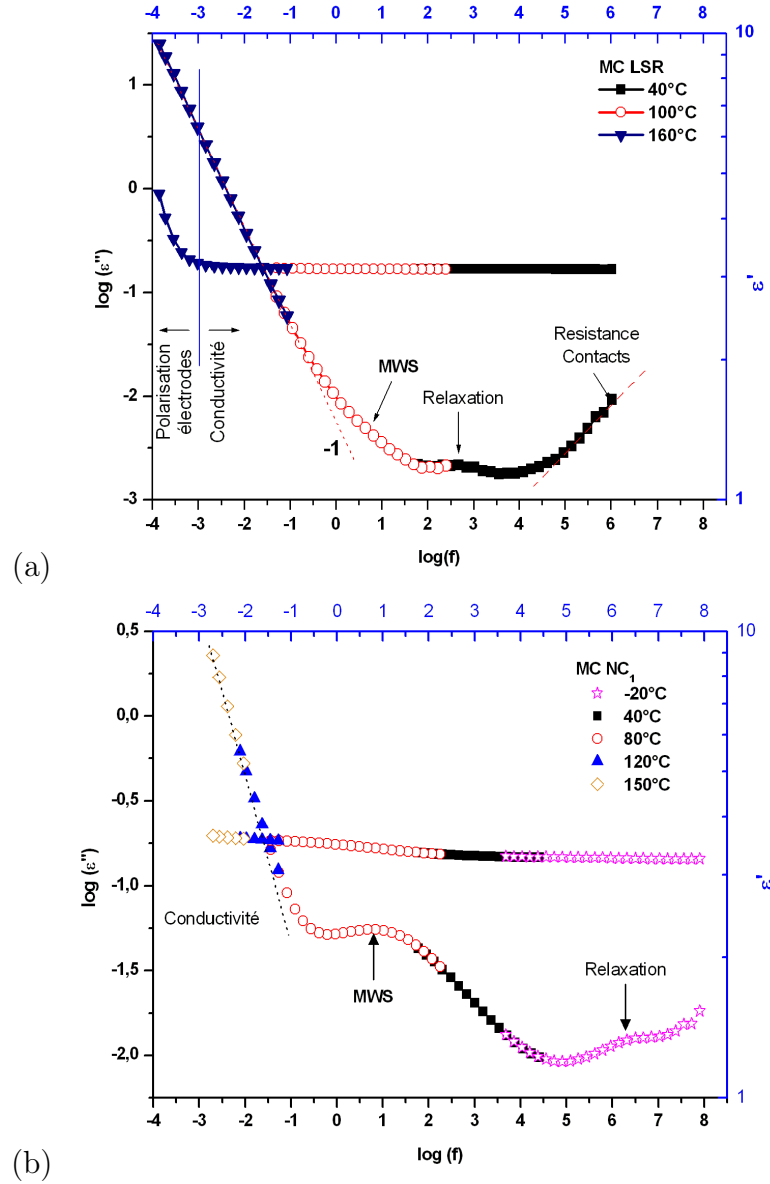


FIG. 4.28 – Courbes maîtresses ϵ' et ϵ'' en fonction de $\log(f)$ d'un échantillon **LSR** (a) et d'un échantillon **NC₁** (b)

A partir des *MC* nous pouvons identifier clairement :

- la contribution de la conductivité sur les spectres du **LSR** et du **NC₁** dans les basses fréquences $[0, 1Hz, 2Hz]$ (pente du facteur de pertes = -1) ;
- le phénomène de relaxation de type MWS. Pour le **NC₁** cette relaxation est clairement observée sous la forme d'un pic centré autour de $20Hz$.
- la faible relaxation située autour de $0,5kHz$ sur le spectre du **LSR** s'est décalée vers des fréquences plus hautes avec l'ajout des nanoparticules de SiO_x pour le **NC₁** (relaxation observée autour de $60kHz$).

Pour évaluer la dépendance thermique des pertes diélectriques nous avons tracé les déplacements horizontaux (Λ) effectués pour l'obtention des *MC* du **LSR** et des différents **NC_x**. Sur la Fig. 4.29 nous avons tracé (Λ) en fonction de $1/kT$.

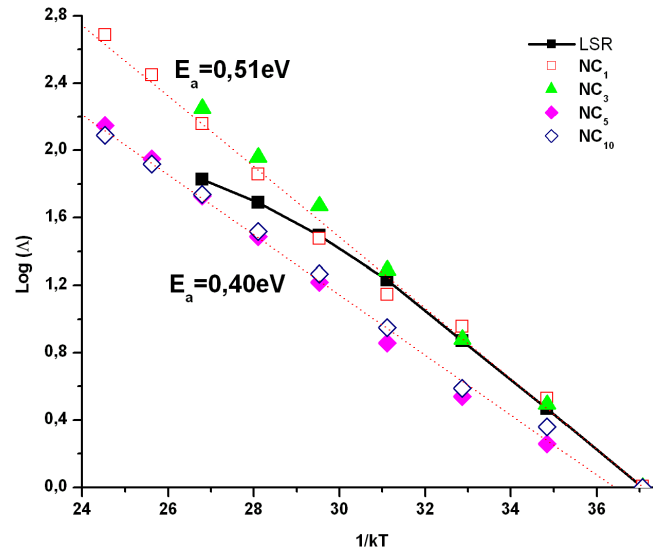


FIG. 4.29 – Dépendance thermique du facteur de pertes diélectriques ε'' du **LSR** et des différents **NC_x**.

Nous constatons que le déplacement horizontal en fréquence évolue avec la température en suivant une loi d'Arrhénius pour tous les **NC_x**.

L'énergie d'activation thermique $E_a = 0,51\text{eV}$ reste inchangée dans la plage de température $[40-120^\circ\text{C}]$ avec l'ajout des nanoparticules de SiO_x (**NC₁** et **NC₃**). Il est intéressant de constater sur le **LSR** une diminution de $E_a = 0,3\text{eV}$ pour $T \geq 115^\circ\text{C}$

pendant que E_a des NC_x reste constante dans toute la plage de température étudiée. Pour le NC_5 et le NC_{10} E_a diminue par rapport au **LSR** et atteint la valeur de 0,4eV.

Nous allons centrer l'étude sur les deux premiers phénomènes observés à savoir la relaxation du type MWS et la conduction dans les basses fréquences puisqu'elles sont présentes dans une plage de température plus large que les autres phénomènes identifiés et comme nous le verrons dans la suite elles sont présentes sur les spectres obtenus sur tous les nanocomposites.

4.3.3 Relaxation Interfaciale

La Fig. 4.30 montre le facteur des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 40°C pour le **LSR** et les différents NC_x .

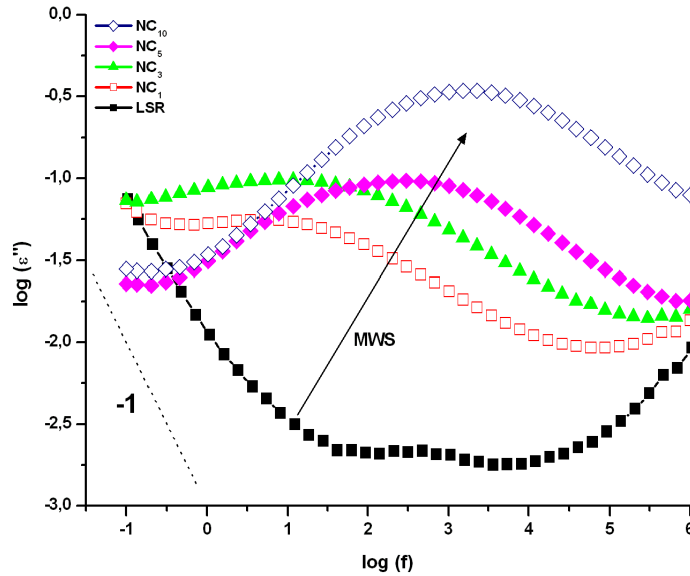


FIG. 4.30 – Facteur des pertes en fonction de la fréquence d'un **LSR** et des différents NC_x , $T=40^\circ\text{C}$

Lors de l'ajout des nanoparticules de silice un phénomène de relaxation est observé sous la forme d'un pic de relaxation sur les spectres du facteur des pertes $\epsilon''(\omega)$. On constate que l'amplitude de la relaxation de type MWS située du côté des basses fréquences pour le **LSR**, augmente avec l'ajout des nanoparticules de SiO_x et

se décale vers des fréquences plus élevées.

Nous avons associé ce phénomène de relaxation à une polarisation interfaciale du type Maxwell–Wagner–Sillars. Nous suspectons l’eau adsorbée à la surface des nanoparticules de silice être à l’origine de cette relaxation.

Il est bien connu que pendant l’élaboration de matériaux polymères chargés avec des particules minérales l’adsorption d’eau à la surface des particules est un facteur que l’on ne peut pas complètement écarter.

Du fait de la grande permittivité de l’eau et de sa grande conductivité électrique il est attendu des effets importants sur la réponse diélectrique des NC_x ⁹¹.

En plus du déplacement du pic de relaxation vers des fréquences plus hautes et l’amplification de son amplitude avec l’augmentation du taux de charge, nous pouvons observer une constante diélectrique plus forte (Fig. 4.31).

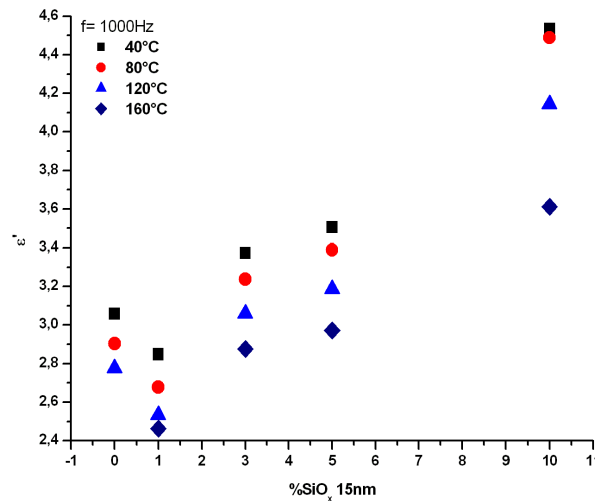


FIG. 4.31 – Evolution de la constante diélectrique en fonction du taux de charges de nanoparticules de silice à différentes températures. Particules de 15nm de diamètre.

Plusieurs auteurs ont observé une augmentation de la constante diélectrique et des pertes diélectriques avec l’adsorption d’eau^{176–178}. Plueddemann¹⁷⁹ a indiqué que

même si les matériaux composites étaient soigneusement préparés (charges parfaitement sèches), l'eau était capable d'être adsorbée à proximité des zones interfaciales par diffusion dans la matrice polymère.

Steeman et al.¹⁵⁸ dans une étude sur du polyéthylène à haute densité (HDPE) chargé avec des particules de verre a reporté qu'une couche d'eau à la surface des particules était à l'origine d'une importante relaxation interfaciale. Il a été observé que la fréquence du pic de relaxation augmentait avec le volume d'eau présent dans les échantillons.

La Fig. 4.32 montre les pertes diélectriques mesurées sur des échantillons de HDPE chargés avec 20% (en volume) de sphères de verre, après l'adsorption d'eau sous différentes conditions d'humidité¹⁵⁸.

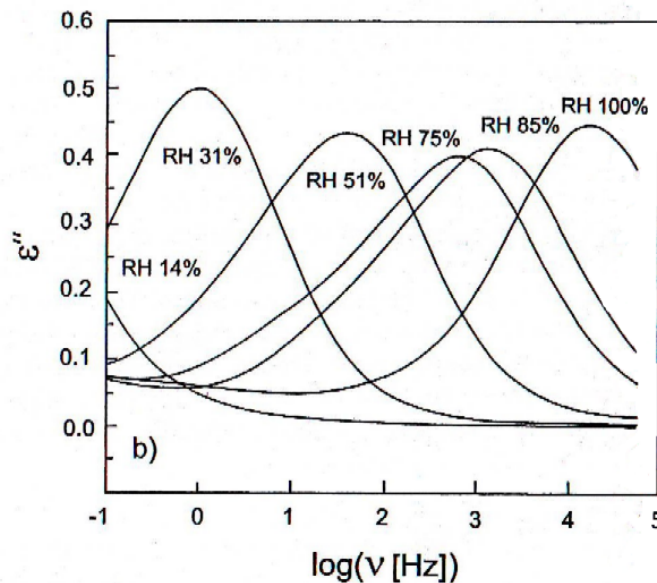


FIG. 4.32 – Facteur des pertes en fonction de la fréquence d'un composite à base de HDPE et 20% en volume de sphères de verre^{91;158}

Nous pouvons constater sur l'échantillon comportant le plus faible taux d'eau adsorbée (RH 14%) les signes d'un processus de polarisation dans les basses fréquences. Ce processus apparaît clairement dans la plage de fréquence étudiée pour des taux d'humidité supérieurs à 30%.

On observe clairement le déplacement du pic de relaxation avec l'augmentation du volume d'eau adsorbé. L'amplitude de la relaxation ne varie pas considérablement. Steeman et al.¹⁵⁸ ont établi que cet effet de polarisation était d'origine interfaciale.

Ces résultats montrent l'importance du conditionnement des particules sur la réponse diélectrique du composite. Afin d'analyser plus en détail cet impact nous avons fait subir aux nanoparticules différents traitements thermiques. Ces particules traitées ont ensuite été incorporées dans la matrice. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

4.3.4 Influence des traitements thermiques sur la polarisation interfaciale

Le tableau 4.4 résume les différents traitements thermiques appliqués aux particules de SiO_x avant l'élaboration des échantillons étudiés. L'étude a été limitée aux échantillons comportant 3% de taux de charge.

échantillon	type de particule	taille des particules	température du traitement	durée du traitement	observations
NC_3	SiO_x	15nm	sans	NA	eau adsorbée
NC_3	SiO_x	15nm	150°C	1h	NC_3 de référence
NC_3	SiO_x	15nm	150°C	10h	
NC_3	SiO_x	15nm	1000°C	1h	mélange "homogène"

TAB. 4.4 – Échantillons élaborés avec des particules soumises à différents traitements thermiques

La Fig. 4.33 montre les pertes diélectriques $\varepsilon''(\omega)$ mesurées à 40°C, des différents échantillons élaborés avec des particules de SiO_x soumises préalablement à différents traitements thermiques.

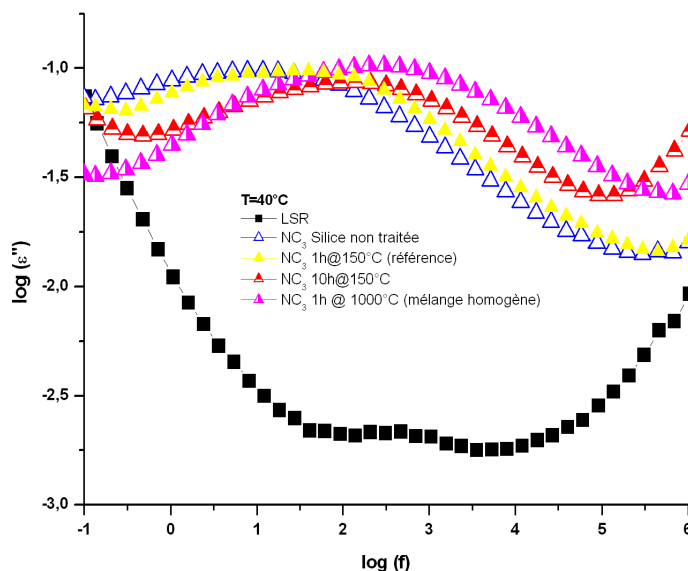


FIG. 4.33 – Influence du traitement thermique des nanoparticules sur les pertes diélectriques

On constate qu'un traitement de 150°C pendant 1 heure n'apporte pas de changement significatif dans la réponse diélectrique.

Après un traitement de 10h à 150°C ou 1h à 1000°C , on observe un élargissement et une légère amplification du pic des pertes. L'effet est plus marqué pour le recuit à 1000°C .

Comme nous l'avons discuté dans le § 4.3.3, il était attendu un déplacement du pic vers des fréquences plus basses avec la diminution "du volume d'eau" présent dans les échantillons. Cependant nos résultats sont contraires à cette évolution attendue.

Nous avons supposé que de l'eau pouvait être adsorbée lors du processus d'élaboration des échantillons (étape de mixage mécanique) même si les particules subissent un traitement thermique. L'eau adsorbée serait à l'origine des déplacements observés. Nous avons donc soumis les nanocomposites (et non plus les nanoparticules) à différents traitements thermiques. La Fig. 4.34 montre l'influence de la durée du traitement thermique suivi par des échantillons NC_3 sur la réponse diélectrique.

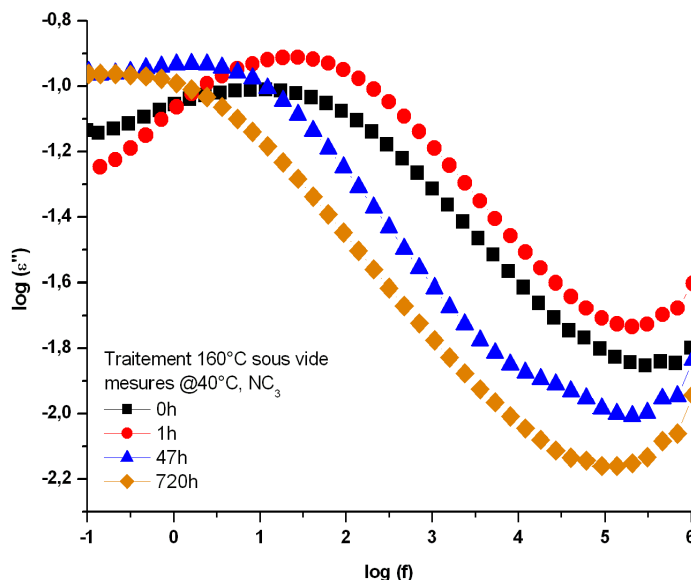


FIG. 4.34 – Influence du temps de traitement thermique des échantillon NC₃ sur les pertes diélectriques

Nous pouvons observer dans un premier temps une augmentation du pic et un léger déplacement vers les fréquences plus élevées. Au fur et à mesure que la durée du traitement thermique augmente le pic de relaxation se déplace vers des fréquences plus basses. Au bout de 720 h de traitement thermique à 160°C le déplacement en fréquence est de presque deux décades.

Cette fois-ci le déplacement du pic vers les basses fréquences est en bon accord avec les observations faites par Steeman and Maurer¹⁵⁶, ce qui indiquerait un possible désorption d'eau avec la température et la durée du traitement. Ceci est en bon accord avec notre propos d'adsorption d'eau lors de l'étape de mixage mécanique.

On peut donc conclure qu'un post traitement par recuit des nanocomposites est nettement plus efficace que le traitement des seules nanoparticules.

4.3.5 Conduction électrique

Les Figs. 4.35 (a) et (b) montrent les spectres correspondant à la conductivité (σ) en fonction de f à différentes températures d'un échantillon **LSR** et d'un échan-

tillon NC_1 respectivement.

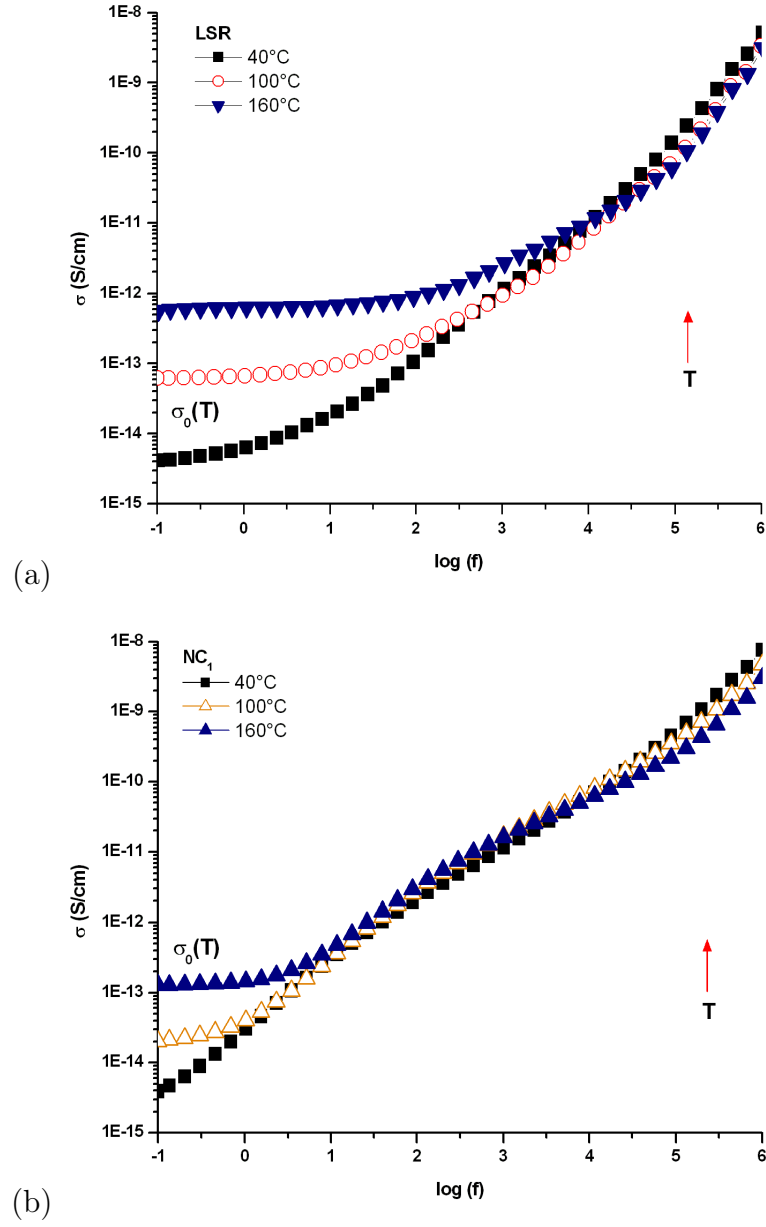


FIG. 4.35 – Conductivité σ en fonction de $\log(f)$ à différentes températures d'un échantillon **LSR** (a) et d'un échantillon **NC₁** (b)

De manière générale pour une température donnée, l'évolution de $\sigma(T)$ peut être discutée suivant deux zones principales :

- à basse fréquence $\sigma(T)$ reste constante. Cette valeur correspond à la conductivité *quasi DC* $\sigma_0(T)$;
- à plus haute fréquence $\sigma(T)$ augmente avec f suivant une loi en puissance $\sigma(T) \sim f^p$, avec $0 \leq p \leq 1$, p tend vers l'unité avec l'augmentation de la température^{91;180;181}.

La valeur de la conductivité *quasi DC* diminue avec l'ajout des nanoparticules de SiO_x . Cette diminution est clairement illustrée sur la Fig. 4.36 qui montre cette conductivité en fonction du taux de SiO_x (taille 15nm) incorporée dans le **LSR**. Ces résultats sont donnés dans des conditions de température allant de 100°C à 160°C.

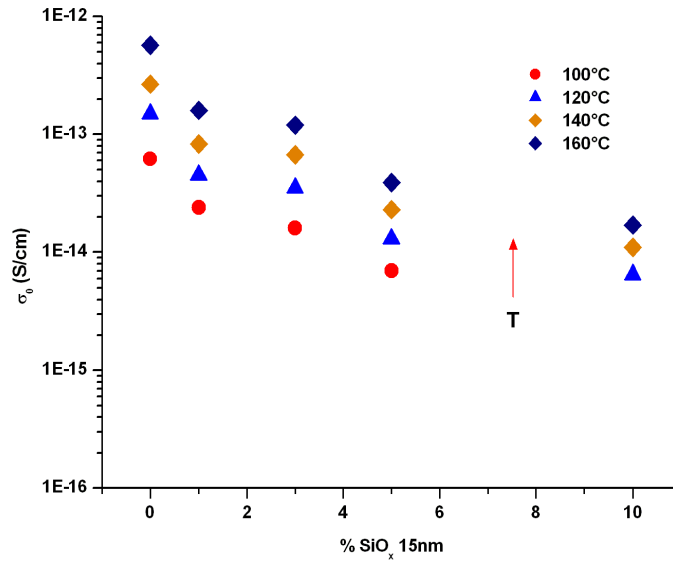


FIG. 4.36 – Dépendance thermique de la conductivité *quasi DC* du **LSR** et de différents **NC_x**.

Si on trace cette conductivité en fonction de l'inverse de la température (Fig. 4.37) on peut observer qu'elle obéit à une loi d'Arrhénius ($\sigma = \sigma_A \exp(-\frac{E_a}{kT})$) et ceci quelle que soit la quantité de silice incorporée dans la matrice.

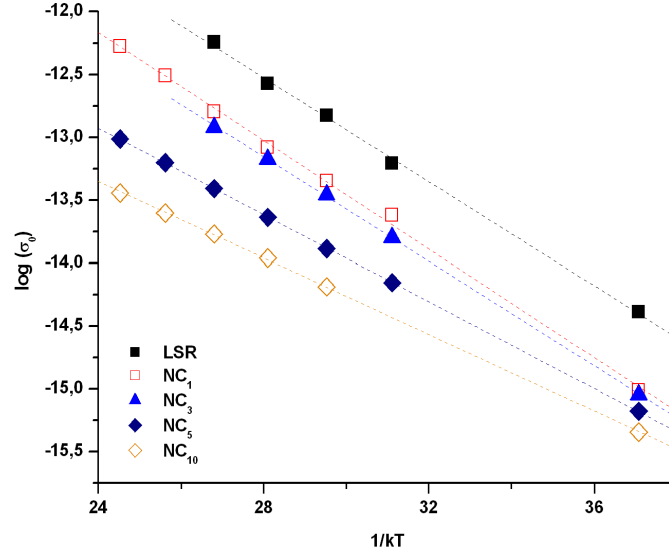


FIG. 4.37 – Dépendance thermique de la conductivité du **LSR** et de différents **NC_x**. Les lignes discontinues représentent la dépendance thermique suivant une loi d'Arrhénius

La valeur de l'énergie d'activation thermique E_a pour chaque matériau est reportée dans le tableau 4.5.

Item	Echantillon	E_a (eV)
1	LSR	0,48
2	NC₁	0,5
3	NC₃	0,48
4	NC₅	0,4
5	NC₁₀	0,35

TAB. 4.5 – Energies d'activation de la conductivité du **LSR** et des différents **NC_x**.

Discussion

De manière générale la réponse diélectrique du matériau de base correspond au comportement typique de la conductivité des matériaux amorphes^{163;180;181}. Comme attendu, la conductivité *quasi DC* obéit à une loi d'Arrhénius^{90;91;95;151;175}.

Il est très intéressant de remarquer la diminution de la conductivité avec l'ajout de nanoparticules de SiO_x . Ce résultat est particulièrement intéressant pour les applications de ces matériaux dans l'isolation électrique.

Les observations faites sur les pics de pertes pouvaient laisser supposer l'existence d'eau adsorbée à la surface des nanoparticules. On aurait ainsi pu s'attendre à une conductivité plus forte dans le cas des NC_x par comparaison avec le **LSR**. La tendance inverse est cependant observée.

Un explication envisagée à ce résultat pourrait être la présence justement de ces particules qui vont constituer "des barrières" à la conduction. Autrement dit le chemin de conduction pour que les charges traversent le matériau sera plus "sinueux".

En retenant cette dernière hypothèse, on peut en indice s'étonner que pour 10% de SiO_x , cette conductivité ne continue pas à décroître plus fortement par rapport à 5% de SiO_x incorporé. Comme nous l'avons déjà discuté, l'ajout de 10% de SiO_x se traduit par l'apparition d'agglomérats. L'effet "barrière" est donc moins efficace que dans le cas d'une dispersion plus homogène.

Enfin, l'effet de l'adsorption d'eau pourrait peut-être expliquer qu'à 40°C, la conductivité soit peut dépendante du taux des nanoparticules ajoutées. Pour des températures de mesure plus élevées, l'effet de l'eau est moins important et l'effet "barrière" des nanoparticules est beaucoup plus net en fonction du taux de SiO_x .

L'ensemble de ces hypothèses est en bon accord pour expliquer les différences entre les énergies d'activation présentées dans le tableau 4.5.

En effet, un comportement barrière des SiO_x ne remet pas en cause le mode physique de conduction dans ces matériaux et explique qu'à l'exception du NC_{10} , les énergies d'activation des NC_x et du **LSR** soient proches.

De par le caractère plus particulier du NC_{10} qui comporte à la fois des nanoparticules agglomérées et dispersées, une énergie d'activation légèrement différente sera observée.

4.3.6 Influence de la taille des charges ajoutées

Tout au long de cette étude nous avons supposé que les nanoparticules formaient des agglomérats qui sont dispersées plus ou moins de manière homogène dans la matrice polymère pour des faibles taux de nanocharges ajoutées (§ 2.3.1 Fig. 2.16). Dans le cas des taux de charge plus importants (p.e. 10%) nous avons supposé la formation d'agrégats qui pourraient avoir une taille d'ordre micrométrique. Nous avons eu beaucoup de mal à effectuer des images en microscopie électronique (à balayage ou à transmission) pour confirmer les hypothèses établies.

Cependant une série d'échantillons NC_3 élaborés avec des nanoparticules de silice traitées à 1000°C pendant 1h, a présenté d'importants agrégats (visuellement observables comme le montre la Fig.4.38). Ce qui nous a permis d'analyser la réponse diélectrique d'un échantillon dans lequel nous sommes certain que les nanoparticules forment des agrégats.

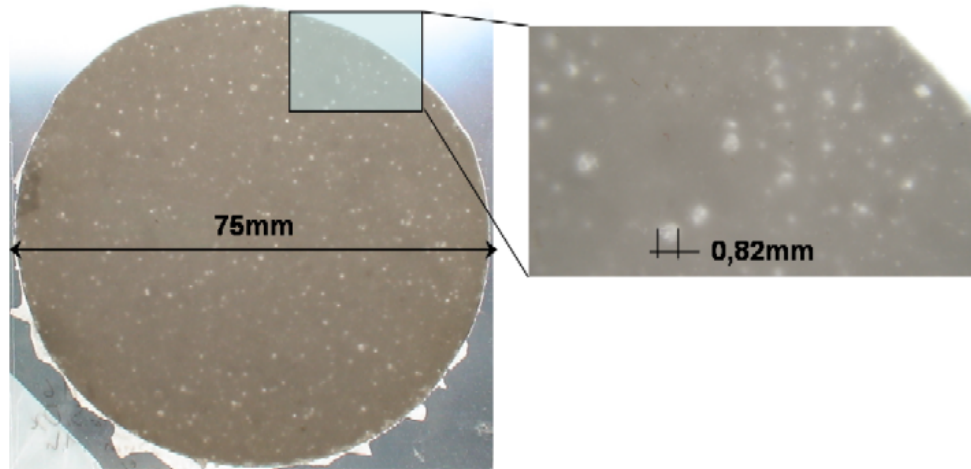


FIG. 4.38 – Echantillon nanocomposite élaboré avec un taux de charges de SiO_x (15nm) de 3% présentant d'importants agrégats. Silice traitée à 1000°C pendant 1h.

Nous avons caractérisé cet échantillon par spectroscopie diélectrique. Nous l'avons comparé avec la réponse diélectrique des échantillons microcomposites élaborés avec différents taux de charge (3%, 5% et 10%) de SiO_2 de taille $3\mu\text{m}$ (Fig. 4.39).

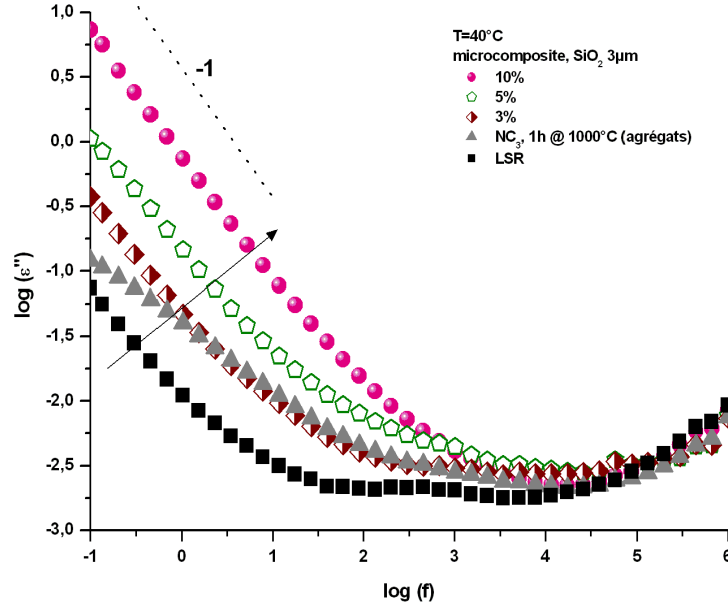


FIG. 4.39 – Comparaison d'un échantillon nanocomposite présentant des agrégats (NC_3 , 1h à 1000°C) avec des microcomposites (particules de 3μ de diamètre ajoutées).

Nous pouvons remarquer la similitude de la réponse diélectrique de l'échantillon microcomposite (3% de taux de charges ajoutées) et celle de l'échantillon avec des agrégats. De manière plus générale la réponse diélectrique en fonction de la fréquence des différents microcomposites est très similaire.

La réponse observée cette fois-ci est compatible avec l'hypothèse de la présence d'eau à la surface des microparticules ajoutées comme il a été reporté par Steeman and Maurer¹⁵⁶. Ce qui diffère de la réponse observé sur les NC_x comme nous l'avons étudié précédemment.

La présence d'eau peut avoir une influence sur la conductivité des échantillons. Nous avons donc représenté la conductivité en fonction de la fréquence des différents microcomposites sur la Fig. 4.40.

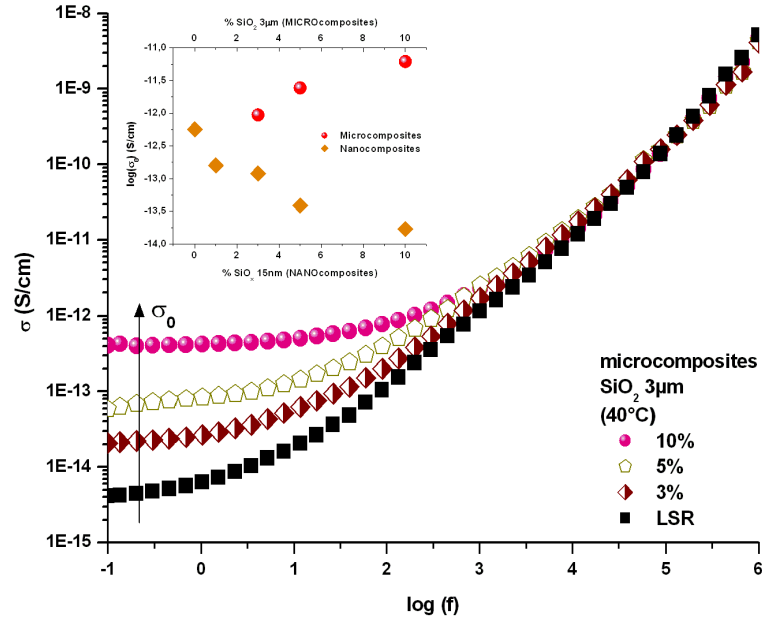


FIG. 4.40 – Conductivité σ en fonction de $\log(f)$ du **LSR** et de différents microcomposites à 40°C. Insert : $\log(\sigma)$ en fonction du taux de charges du **LSR**, de différents nanocomposites et de différents microcomposites à 160°C.

Nous avons résumé l'effet de l'ajout des particules de différente taille (micro ou nanoparticule) sur l'insert de la Fig. 4.40.

Nous pouvons observer deux comportements opposés de la conductivité avec l'ajout de charges de silice :

- quand les particules sont de taille micrométrique la conductivité électrique augmente avec le taux de charge
- pour les particules de taille nanométrique la conductivité diminue comme nous l'avons discuté dans le § 4.3.5.

4.4 Conclusions

L'étude par spectroscopie diélectrique dans les basses températures nous a permis de mettre en évidence les différentes transitions thermiques identifiées par DSC. Le pic associé à la relaxation principale (α) a été clairement identifié. Un autre phénomène de relaxation a été mis en évidence à une température plus élevée. Celui-ci n'a

pas d'équivalent avec les résultats présentés dans le chapitre 3 et pourrait être lié à la relaxation de chaînes polymères contraintes dans les zones cristallines formées lors du refroidissement. Cependant nous privilégions l'hypothèse de l'effet de la cristallisation froide pour expliquer ce pic (modèle de Kao¹⁵¹) qui dans ce cas n'aurait aucune signification physique en terme de mécanisme de relaxation.

Les études dans les hautes températures ont permis d'identifier une relaxation de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Cette relaxation, faible pour le LSR de base et pour les échantillons microcomposites, est très nettement présente dans les nanocomposites et augmente avec l'ajout de nanoparticules. Un possible effet d'adsorption d'eau à la surface des nanoparticules pourrait expliquer cette relaxation. Les analyses de spectroscopie diélectrique menées après l'incorporation de silice traitée thermiquement (jusqu'à 1000°C sous vide) ne confirment pas ce point sans toutefois l'écarter. Un traitement thermique opéré sur les nanocomposites montre toutefois un décalage net du pic de pertes vers des basses fréquences ce qui semble indiquer qu'une adsorption d'eau durant le malaxage constitue un point critique dans l'élaboration de ces matériaux.

La conductivité électrique, mesurée dans les très basses fréquences, suit comme attendue une loi d'Arrhénius en fonction de la température. Une énergie d'activation de l'ordre de 0,4 - 0,5 eV est obtenue pour les LSR de base et les nanocomposites comportant des particules de SiO_x (particules de 15 nm de diamètre). La quantité de SiO_x influe peu sur cette énergie d'activation jusqu'à l'approche de 10% en poids où l'effet d'agglomération des particules dans la matrice entraîne une diminution de l'énergie d'activation (0,35 eV). La diminution de la conductivité avec l'incorporation de nanoparticules est nettement observée ($\sim$ un facteur 10 suivant la température de mesure) et montre l'intérêt de l'ajout de nanoparticules dans des élastomères silicones pour le renforcement de l'isolation électrique.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était d'analyser l'évolution des propriétés physiques et diélectriques des matériaux nanocomposite élaborés à partir du mélange d'une matrice polymère commerciale (LSR8228 Rhodorsil) et des nanoparticules de silice (SiO_x). Notre travail s'est déroulé en trois grandes étapes : i) la caractérisation morphologique des nanoparticules et de l'élastomère silicone ; ii) l'étude de l'évolution des transitions thermiques et des processus de cristallisation avec l'ajout de nanoparticules de silice et iii) l'étude de l'influence des nanocharges de SiO_x sur la dérive des propriétés diélectriques des nanocomposites.

La première partie concernant la caractérisation morphologique des nanoparticules et de la matrice polymère nous a permis de valider le protocole d'élaboration des nanocomposites (NC_x avec x =quantité de nanoparticules en poids incorporée dans la matrice polymère). D'une part, la caractérisation par analyse thermogravimétrique (TGA) nous indique que le traitement thermique appliqué aux nanoparticules de SiO_x permet de désorber l'eau de la surface de la silice. Les spectres infrarouges (FT-IR) des nanoparticules traitées thermiquement ne montrent pas la bande caractéristique des groupements OH associés à l'eau adsorbée ce qui renforce l'hypothèse d'un traitement thermique efficace. D'autre part l'ajout d'un faible taux de charge semble augmenter la stabilité thermique du matériau de base comme l'ont montré les thermogrammes obtenus par TGA sur les différents échantillons analysés. Un déplacement de la température de dégradation du matériau d'environ 40°C vers de températures plus élevées montre clairement une amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites avec l'ajout d'un faible taux de charge (1%–10%).

La deuxième partie concernant l'étude par calorimétrie différentielle (DSC) des transitions thermiques d'un **LSR** et différents **NC_x** avec des nanoparticules de SiO_x de 15nm de diamètre a permis de mettre en évidence une faible influence du taux de charge sur la température de transition vitreuse. Les chaînes polymères non réticulées présentes dans le volume des échantillons sont probablement responsables de la détection nette de la transition vitreuse. Les processus de cristallisation sous conditions isothermes et non isothermes des différents **NC_x** ont montré des différences par rapport au polymère de base (**LSR**). Nous attribuons ces modifications aux restrictions de la mobilité des chaînes polymères imposées par les interactions nanoparticules/polymère. Une possible conséquence de ces restrictions pourrait être une induction (donc une augmentation) des effets de nucléation (germination) due à la seule présence des particules de silice. Pendant l'étape de refroidissement rapide le taux de cristallisation est limité par cette augmentation des germes dans les **NC_x** et par les contraintes imposées sur la mobilité moléculaire. Les chaînes polymères ont moins de temps pour s'ordonner que dans le cas du **LSR**. En d'autres termes, les matériaux **NC_x** cristallisent plus difficilement lorsqu'ils sont refroidis de l'ambiante jusqu'en dessous de la température de transition vitreuse. Ce constat explique que la détection de la T_g soit plus facilement observable pour les **NC_x**. Les études effectuées sous conditions isothermes et en appliquant des vitesses de refroidissement lentes ont mis en évidence un déplacement de la température de cristallisation T_c vers des températures plus basses avec l'ajout des nanoparticules de silice ($\simeq 9^\circ\text{C}$ pour le **NC₃** sous conditions isothermes). La vitesse de cristallisation est réduite avec l'ajout de faibles taux de charge ce qui explique ce déplacement. Enfin la similitude entre les résultats observés sur le **LSR** et les **NC₁₀** suggère une agglomération des nanoparticules pour ces derniers et donc une tendance de comportement "micro-composite".

Enfin, la troisième partie, concernant l'étude par spectroscopie diélectrique dans les basses températures a permis d'identifier les différentes transitions thermodynamiques identifiées par DSC sur la réponse diélectrique. Le pic associé à la relaxation principale (α) a été clairement identifié. Un faible décalage du pic de relaxation vers les basses températures a été observé avec l'ajout des nanoparticules de silice. Une possible orientation des nanoparticules avec le champ électrique est suspecté d'influencer le processus de relaxation. Un autre phénomène de relaxation a été mis en évidence à une température plus élevée. Celui-ci n'a pas d'équivalent avec les

résultats présentés dans le chapitre 3 et pourrait être lié à la relaxation de chaînes polymères contraintes dans les zones cristallines formées lors du refroidissement. Cependant nous privilégions l'hypothèse d'un effet de la cristallisation froide pour expliquer ce pic (modèle de Kao¹⁵¹) qui dans ce cas n'aurait aucune signification physique en terme de mécanisme de relaxation. Les études dans les hautes températures (20°C, 160°C) ont permis d'identifier une relaxation de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Cette relaxation, faible pour le LSR de base, est très nettement présente dans les nanocomposites et augmente avec l'ajout de nanoparticules. Une relaxation similaire a été observée par d'autres auteurs et elle a été associée à la transition vitreuse du polymère fortement lié à la surface des nanoparticules de silice^{52;140}. Cependant nous avons écarté cette explication car dans le cas de notre étude nous n'avons utilisé aucun agent de couplage pour assurer l'adsorption du polymère à la surface des nanoparticules. Nous avons donc supposé l'eau adsorbée à la surface de la silice être à l'origine de cette relaxation. Les analyses de spectroscopie diélectrique menées après l'incorporation de silice traitée thermiquement (jusqu'à 1000°C sous vide) ne confirment pas ce point sans toutefois l'écarter. Les traitements thermiques effectués cette fois ci sur les nanocomposites ont mis en évidence la présence d'eau et son influence sur la réponse diélectrique. La conductivité électrique, mesurée dans les très basses fréquences, suit comme attendu une loi d'Arrhénius en fonction de la température. Une énergie d'activation de l'ordre de 0,4 - 0,5 eV est obtenue pour les LSR de base et les nanocomposites comportant des particules de SiO_x (particules de 15 nm de diamètre). La quantité de SiO_x influe peu sur cette énergie jusqu'à l'approche de 10% en poids où l'effet d'agglomération des particules dans la matrice entraîne une diminution de l'énergie d'activation (0,35 eV). La diminution de la conductivité avec l'incorporation de nanoparticules est nettement observée (~ un facteur 10 suivant la température de mesure). Par contre nous avons observé une augmentation de la conductivité avec l'ajout de microparticules de silice. Ce dernier constat montre l'intérêt de l'ajout de nanoparticules dans des élastomères silicones pour le renforcement de l'isolation électrique.

Les perspectives qui découlent de ce travail seraient maintenant d'analyser plus précisément l'influence du taux de charge de silice et la nature (hydrophile ou hydrophobe) de ces charges sur les propriétés électriques des élastomères silicones. Pour cela, il est indispensable de disposer d'informations précises relatives à ces charges, ce qui n'est malheureusement pas le cas pour les élastomères silicones commercia-

lisés. Cette étude serait d'autant plus justifiée car aujourd'hui, les traitements en surface des silices et l'incorporation de particules de taille nanométrique (nanocomposites) permettent d'augmenter la surface spécifique entre les PDMS et la silice, ce qui aura pour conséquence d'accroître les propriétés mécaniques mais pourra occasionner des comportements électriques particuliers non attendus comme on l'a vu dans ce travail.

Bibliographie

- [1] L. Carette and J. M. Pouchol. Silicones. *Techniques de l'ingénieur*, (A3475) : ETI, Sciences et Techniques, Novembre 1982.
- [2] S. M. Gubanski. Modern outdoor electrical insulation. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 6(5) :Gest Editor, 1999.
- [3] J. Goudle. Silicone rubber for electrical insulators. Rubber technology international, Dow Corning Corporation, USA, 1998.
- [4] D. H. Nguyen. *Etude des propriétés électriques des élastomères silicones pour l'isolation électrique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Ecole Doctorale de Mécanique Energétique de Grenoble, 2005.
- [5] L. H. Meyer, E. A. Cherney, and S. H. Jayaram. The role of inorganic fillers in silicone rubber for outdoor insulation— alumina tri-hydrate or silica. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 20, 2004.
- [6] Mission pour la Science et la Technologie. Etats-unis sciences physiques. Les nanocomposites aux Etats-Unis : vers une émergence des premières applications, Ambassade de France aux Etats-Unis, Mai 2004. No. 11.
- [7] Z. Chen, Z. Shan, S. Li, C. B. Liang, and S. X. Mao. A novel and simple growth route towards ultra-fine zno nanowires. *Journal of crystal Growth*, 265 :482–486, 2004.
- [8] R.A. Vaia and E.P. Giannelis. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules*, 30(25) :7990–7999, 1997. ISSN 0024-9297.

- [9] R. A. Vaia and E. P. Giannelis. Polymer nanocomposites : Status and opportunities. Bulletin, Material Research Society, 506 Keystone Drive, Warrendale, PA 15086–7573 USA, May 2001.
- [10] V. Marcadon. *Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers*. PhD thesis, Ecole Polytechnique,, 2005.
- [11] T. J. Lewis. Interfaces : nanometric dielectrics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38 :202–212, January 2005.
- [12] R. W. Siegel. *Physics of new materials*, volume 27 of *Materials Science*. Springer, Berlin, 1994.
- [13] R. W. Siegel, S. K. Chang, B. J. Ash, J. Stone, P. M. Ajayan, R. W. Doremus, and L. S. Schadler. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites. *Scripta Materialia*, 44(8–9) :2061–2064, May 2001.
- [14] R. W. Siegel, E. Hu, and M. C. Rocco. *R & D Status and trends in nanoparticles, nanostructured materials and nanodevices in the United States*. International Technology Research Institute, 1998.
- [15] S. Marceau. *Architecture multiechelle et propriétés mécaniques de nanocomposites*. PhD thesis, Ecole Doctorale de l'Université de Savoie, May 2003.
- [16] O. Becker, R. Varley, and G. Simon. Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins. *Polymer*, 43 :4365–4373, 2002.
- [17] J. H. Lee, T. G. Park, H. S. Park, D. S. Lee, Y. K. Lee, S. C. Yoon, and J.-D. Nam. Thermal and mechanical characteristics of poly(l-lactic acid) nanocomposite scaffold. *Biomaterials*, 24(16) :2773–2778, July 2003.
- [18] H. Miyagawa, M. Misra, L. T. Drzal, and A. K. Mohanty. Novel biobased nanocomposites from functionalized vegetable oil and organically-modified layered silicate clay. *Polymer*, 46 :445–453, 2005.
- [19] H. Miyagawa, R. J. Jurek, A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal. Biobased epoxy/clay nanocomposites as a new matrix for cfrp. *Composites, Part A/ Applied Science and Manufacturing*, 37 :54–62, 2006.

- [20] E. Kontou and M. Niaounakis. Thermo-mechanical properties of lldpe/sio₂ nanocomposites. *Polymer*, 47(4) :1267–1280, 2006.
- [21] S. Duquesne, C. Jama, M. Le Bras, R. Delobel, P. Recourt, and J. M. Gloaguen. Elaboration of eva-nanoclay systems -characterization, thermal behavior and fire performance. *Composite Science and Technology*, 63 :1141–1148, 2003.
- [22] M. A. S. A. Samir, F. Alloin, J. Y. Sanchez, and A. Dufresne. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). *Polymer*, 45 :4149–4157, 2004.
- [23] F. Gong, M. Feng, C. Zhao, S. Zhang, and M. Yang. Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Thermal Stability*, 84 :289–294, 2004.
- [24] L. C. Sim, S. R. Ramanan, H. Ismail, K. N. Seetharamu, and T. J. Goh. Thermal characterization of al₂o₃ and zno reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes. *Thermochimica acta*, 430 :155–165, 2005.
- [25] T. Tanaka. Dielectric nanocomposites with insulating properties. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12(5) :914–928, October 2005.
- [26] Ashis Dey, Sukanta De, Amitabha De, and S. K. De. Characterization and dielectric properties of polyaniline-tio₂ nanocomposites. *Nanotechnology*, 15 : 1277–1283, 2004.
- [27] J. Keith Nelson and John C. Fothergill. Internal charge behavior of nanocomposites. *Nanotechnology*, 15 :586–595, 2004.
- [28] Y. Cao, P. C. Irwin, and K. Younsi. The future of nanodielectrics in the electrical power industry. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 11(5) :797–807, 2004.
- [29] T.-I Yang and P. Kofinas. Dielectric properties of polymer nanoparticle composite. *Polymer*, 48(3) :791–798, January 2007.
- [30] S. K. Saha. Observation of giant dielectric constant in an assembly of ultrafine ag particles. *Physics Review B*, 69 :125461–125464, 2004.
- [31] J. Jordan, K. Jacobb, R. Tannenbaumc, M. Sharafb, and I. Jasiukd. Experimental trends in polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 393 :1–11, 2005.

- [32] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, and J. Varlet. Nanofillers in polymeric matrix : a study on silica reinforced pa6. *Polymer*, 42 :8759–8768, 2001.
- [33] E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J.-Y. Cavaillé, R. Dendievel, C. Gauthier, J. L. Putaux, and A. Zaoui. Filler–filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 381(1–2) :320–330, September 2004.
- [34] R. K. Iler. *The Chemistry of Silica : Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry*. Interscience, New York, May 1979.
- [35] G. Beaucage, T. A. Ulibarri, E. P. Black, and D. W. Schaefer. Multiple size scale structures in silica siloxane composites studied by small angle scattering, in hybrid organic–inorganic composites. 1996.
- [36] A. C. Steenbrink, V. M. Litvinov, and R. J. Gaymans. Toughening of san with acrylic core-shell rubber particles : particle size effect or cross-link density? *Polymer*, 39(20) :4817–4825, September 1998.
- [37] Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, and F. Boué. Modes of deformation in a soft/hard nanocopposite : A sans study. *Europhysics Letters*, 46 (4) :472–478, 1999.
- [38] C. M. Thompson, H. M. Herring, T. S. Gates, and J. W. Connell. Preparation and characterization of metal oxide / polyimide nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(11) :1591–1598, August 2003.
- [39] H. Abdizadeh. *Elaboration et caracterisation de composites duplex. "Composites laminaires tri-couches à base d'Alumine"*,. PhD thesis, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, INSAL, Septembre 1997.
- [40] N. D. Albérola, K. Benzarti, C. Bas, and Y. Bomal. Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica. *Polymer Composites*, 22(2) : 312–325, 2001.
- [41] A. Bergeret and N. D. Albérola. A study of the interphase in styrene–methacrylic acid copolymer / glass bead composites. *Polymer*, 37(13) :2759–2765, June 1996.

- [42] Z. S. Petrovic, I. Javni Y. J. Cho, S. Magonov, N. Yerina, D. W. Schaefer, J. Ilavsky, and A. Waddon. Effect of silica nanoparticles on morphology of segmented polyurethanes. *Polymer*, 45(12) :4285–4295, May 2004.
- [43] J. O' Brien, E. Cashell, G.E. Wardell, and V.J. Mc Brierty. An nmr investigation of the interaction between carbon black and cis-polybutadiene. *Macromolecules*, 9 :653–660, 1976.
- [44] J. Berriot, F. Lequeux, L. Monnerie, H. Montes, D. Long, and P.Sotta. Filler elastomer interaction in model filled rubbers, a h nmr study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307–306 :719–724, September 2002.
- [45] J. Berriot, F. Martin, H. Montes, L. Monnerie, and P.Sotta. Reinforcement of model filled elastomers ; characterization of the cross-linking density at the filler–elastomer interface by h nmr measurements. *Polymer*, 44(5) :1437–1447, March 2003.
- [46] J.-M. Gloaguen and J.-M. Lefebvre. Nanocomposites polymères/silicates en feuillets. *Techniques de l'ingénieur*, N2615 :1–19.
- [47] B. Jongsomjit, J. Panpranot, M. Okada, T. Shiono, and P. Prasertthdam. Characteristics of lldpe/zro₂ nanocomposite synthesized by in-situ polymerization using a zirconocene/mao catalyst. *Iranian Polymer Journal*, 15(5) :433–439, 2006.
- [48] A.C. Balazs, C. Singh, and E. Zhulina. Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory. *Macromolecules*, 31(23) :8370–8381, 1998. ISSN 0024-9297.
- [49] S. P. Gubin. Metalcontaining nano-particles within polymeric matrices : preparation, structure, and properties. *Colloid and Polymer Science A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2–3 :155–163, April 2002.
- [50] P. H. T. Vollenberg and D. Heikens. Particle size dependence of the young's modulus of filled polymers : 1. preliminary experiments. *Polymer*, 30(9) : 1656–1662, September 1989.
- [51] K. Yasue, S. Katahira, M. Yoshikawa, and K. Fujimoto. *In Situ polymerization Route to Nylon 6-Clay Nanocomposites*. John Wiley and Sons Ltd, 2000.

- [52] G. Tsagaropoulos and A. Eisenberg. Direct observation of two glass transitions in silica-filled polymers. implications for the morphology of random ionomers. *Macromolecules*, 28 :396–398, 1995.
- [53] J.-P. He, H.-M. Li, X.-Y. Wang, and Y. Gao. In situ preparation of poly(ethylene terephthalate)-sio₂ nanocomposites. *European Polymer Journal*, Article in press, 2005.
- [54] S. Jain, H. Goossens, M. van Duin, and P. Lemstra. Effect of in situ prepared silica nano-particles on non isothermal crystallization of polypropylene. *Polymer*, 46(20) :8808–8818, 2005.
- [55] S. H. Kim, S. H. Ahn, and T. Hirai. Crystallization kinetics and nucleation activity of silica nanoparticle-filled poly(ethylene 2,6-naphthalate). *Polymer*, 44(19) :5625–5634, 2003.
- [56] J. K. Nelson, J. C. Fothergill, L. A. Dissado, and W. Paesgood. Towards an understanding of nanometric dielectrics. In IEEE, editor, *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Mexico, October 2002.
- [57] J. C. Fothergill, L. A. Dissado, and J. K. Nelson. Nanocomposite materials for dielectric structures. Final report for epsrc grant gr/r 71788/01, University of Leincester, Leincester, 2002.
- [58] A. K. Jonscher. *Dielectric relaxation in solids*. Chelsea Dielectrics Press, 33 Lynwood Road London, 1983.
- [59] L. A. Dissado and R. M. Hill. Anomalous low frequency dispersion. a near dc conductivity in disordered low dimensional materials. *Journal of Chemical Society Faraday Trans.*, II(80) :291–319, 1984.
- [60] R. D. Davis, A. J. Bur, M. McBrearty, Y. H. Lee, J. W. Gilman, and P. R. Start. Dielectric spectroscopy during extrusion processing of polymer nanocomposites : a high throughput processing/characterization method to measure layered silicate content and exfoliation. *Polymer*, 45 :6487–6493, 2004.
- [61] N. G. Devaraju, E. S. Kim, and B. I. Lee. The synthesis and dielectric study of batio₃/polyimide nanocomposite films. *Microelectronic Engineering*, 82 :71–83, 2005.

- [62] G. C. Montanari, A. Motori, A. Saccani, M. di Lorenzo del Casale, R. Schifani, L. Testa, and F. Gustavino. Dielectric spectroscopy analysis of eva-silicate nanocomposite insulating materials. In *Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, pages 247–250, Kitakyushu, Japan, June 2005.
- [63] *Silicon compounds : Silanes and Silicones*. Gelest, Morrisville, PA, 2004 edition, 2004. Gelest Catalog 3000-A.
- [64] L. Lebrun, S. Bruzard, Y. Grohens, and D. Langevin. Elaboration and characterization of pdms-h₂tinbo₅ nanocomposite membranes. *European Polymer Journal*, 42 :1975–1985, 2006.
- [65] G. C. Randall and P. S. Doyle. Permeation-driven flow in poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(31) :10813–10818, August 2005.
- [66] N. Stafie, D. F. Stamatialis, and M. Wessling. Effect of pdms cross-linking degree on the permeation performance of pan/pdms composite nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, Article in press, 2005. doi : 10.1016/j.seppur.2005.04.001.
- [67] J. D. Le Roux and D. R. Paul. Preparation of composite membranes by a spin coating process. *Journal of Membrane Science*, 74(3) :233–252, November 1992.
- [68] S. Rivillon, P. Auroy, and B. Deloche. Chain segment order in polymer thin films on a nonadsorbing surface : A nmr study. *Physical Review Letters*, 84 (3) :499–502, January 2000.
- [69] P. Carlberg. *Development of Nanoimprint Lithography for Applications in Electronics, Photonics and Life-sciences*. PhD thesis, Lund University, Sweden, 2006.
- [70] G. Pan, Jingquan, S. Hongwen, and C. DI. The design, fabrication and low-cost replication of a new type of micro-nano grating for dwdm. *Microwave and optical technology letters*, 48(8) :1504–1507, 2006.

-
- [71] D. Bordeaux and J. P. Cohen-Addad. Silica-filled polydimethylsiloxane : crystallization process of the adsorbed layer. *Polymer*, 31 :743–748, April 1990.
- [72] J. N. Paquien. *Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice*. PhD thesis, INSA de Lyon, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, 2003.
- [73] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, and K.C. Vrancken. *Characterization and chemical modification of the silica surface*. Elsevier, 1996.
- [74] J.P. Cohen-Addad and N. Morel. Nmr investigations into polydimethylsiloxane adsorption on silica aggregates. *Journal of Physics III France*, 6 :267–277, 1996.
- [75] P. Levresse, D.L. Feke, and I. Manas-Zloczower. Analysis of the formation of bound poly(dimethylsiloxane) on silica. *Polymer*, 39(17) :3919–3924, 1998.
- [76] M. Aranguren, E. Mora, and C. W. Macosko. Compounding fumed silicas into polydimethylsiloxane : Bound rubber and final aggregate size. *Journal of Colloid and Interface Science*, 195(2) :329–337, 1997.
- [77] A. Ghanbari-Siahkali, S. Mitra, P. Kingshott, K. Almdal, C. Bloch, and H. K. Rehmeier. Investigation of the hydrothermal stability of cross-linked liquid silicone rubber (lsr). *Polymer Degradation and Stability*, 90(3) :471–480, December 2005.
- [78] W. Hemminger and G. Höhne. *Calorimetry – fundamentals and practice*. Verlag Chemis, Weinheim, 1984.
- [79] B. Wunderlich. *Thermal analysis*. Academic press, Boston, 1990.
- [80] C. Eyraud and A. Accary. Analyses thermique et calorimétrie différentielles. In *Traité Analyse et caractérisation*, number PE 1295, pages 1–14. Techniques de l'ingénieur, 1992.
- [81] G. Teyssède and C. Lacabanne. Caractérisation des polymères par analyse thermique. In *Traité Plastiques et Composites*, number AM 3274. Techniques de l'ingénieur.

-
- [82] A. Marcilla, J. A. Reyes-Labarta, and F. J. Sempere. Dsc kinetic study of the transitions involved in the thermal treatment of polymers. methodological considerations. *Polymer*, 42 :5343–5350, 2001.
- [83] Leonard C. Thomas. Use of multiple heating rate dsc and modulated temperature dsc to detect and analyze temperature–time–dependent transitions in materials. *American Laboratory*, 2001.
- [84] E. Gmelin and St. M. Sarge. Calibration of differential scanning calorimeters. *Pure and Applied Chemistry*, 67(11) :1789–1800, 1995.
- [85] L. T. Zhuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. zhuravlev model. *Colloids and surfaces*, 173 :1–38, February 2000. Physicochemical and Engineering Aspects.
- [86] M. V. Wolkenstein. *Configurational statistics of polymeric chains*. Wiley Interscience, New York, 1963.
- [87] P. J. Flory. *Statistical mechanics of chain molecules*. Hanser Publishers, Munich Vienna, New York, 1988.
- [88] A. Schönhals. Dielectric spectroscopy on the dynamics of amorphous polymeric systems. Application note Dielectrics 1, Novocontrol, 1998.
- [89] R. Groningen. *Permeation of small molecules across a polymer membrane : a computer simulation study*. PhD thesis, Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen, Universiteit Leiden, Leiden, Netherlands, 1994.
- [90] G. Williams and D. K. Thomas. Phenomenological and molecular theories of dielectric and electrical relaxation of materials. Application note Dielectrics 3, Novocontrol, 1998.
- [91] Andreas Schönhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, Germany, 2003. ISBN 3540434070.
- [92] Y. E. Ryabov and Y. Feldman. The relationship between the scaling parameter and relaxation time for non-exponential relaxation in disordered systems. *Fractals*, 11 :173–183, Supplementary issue, February 2003.

-
- [93] R. A. Pethrick and D. Hayward. Real time dielectric relaxation studies of dynamic polymeric systems. *Progress in Polymer Science*, 27 :1983–2017, 2002.
- [94] A. Schönhal. *Dielectric spectroscopy of polymeric materials*, chapter 3, Dielectric properties of amorphous polymers, pages 81–106. American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
- [95] A. R. Blythe. *Electrical properties of polymers*. Cambridge Solid State Science. Cambridge University press, Oxford, Great Britain, 1979.
- [96] G. Williams. *Dielectric Newsletter*. Novocontrol, March 1994.
- [97] J. C. Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism*, volume 1. Henry Frowde, M. A., Clarendon, Oxford, 3rd edition, 1904.
- [98] R. W. Sillars. *J. Proc. Inst. Elect. Engrs.*, 100 :199, 1937.
- [99] K. W. Wagner. *Arch. Elektrotech*, 2 :371, 1914.
- [100] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 14(1) :99–117, 1966.
- [101] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 8 :161–210, 1967.
- [102] M. D. Frogley, D. Ravich, and D. Wagner. Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers. *Composites Science and Technology*, 63 (11) :1647–1654, 2003.
- [103] Mustafa M. Demir, Yusuf Z. Menciloglu, and Burak Erman. Effect of filler amount on thermoelastic properties of poly(dimethylsiloxane) networks. *Polymer*, 46(12) :4127–4134, March 2005.
- [104] L. Dewimille, B. Bresson, and L. Bokobza. Synthesis, structure and morphology of poly(dimethylsiloxane) networks filled in situ generated silica particles. *Polymer*, 46(12) :4135–4143, 2005.
- [105] C.-C. Sun and J. E. Mark. Comparisons among the reinforcing effects provided by various silica-based fillers in a siloxane elastomer. *Polymer*, 30(1) :104–106, 1988.

-
- [106] E. Schaer, C. Gagnard, and L. Choplin. Model development for the description of silica particles dispersion in silicone polymer. *Chemical Engineering Science*, 61 :5664–5677, 2006.
- [107] E. Schaer, C. Gagnard, L. Choplin, and D. Canpont. Experimental tracking of silica dispersion into silicone polymer. *Powder Technology*, 168 :156–166, September 2006.
- [108] A. I. Medalia. Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizate. *Rubber Chemistry and Technology*, 51 :437–523, 1987.
- [109] N. Nakajima. An approach to the modeling of mixing of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 54 :266–276, 1981.
- [110] J. P. Cohen-Addad, C. Roby, and M. Sauviat. Characterization of chain binding to filler in silicone–silica systems. *Polymer*, 26 :1231–1233, August 1985.
- [111] A. Viallat, J. P. Cohen-Addad, and A. Pouchelon. Mechanically induced sorption of siloxane on silica : Experimental and theoretical investigations of chain binding, collective behaviour and multiple–aggregate processes. *Polymer*, 27 : 843–848, June 1986.
- [112] J. P. Cohen-Addad. Silica–siloxane mixtures. structure of the adsorbed layer : chain length dependence. *Polymer*, 30 :1820–1823, October 1989.
- [113] André P. Legrand. *The surface properties of silicas*. John Wiley and sons, Chichester, New York, 1998.
- [114] C.D. Doyle. *Journal of Polymer Science*, 31 :95, 1958.
- [115] T.H. Thomas and T.C. Kendrick. *Journal of Polymer Science. Part A*, 8 : 1823, 1970.
- [116] N. Grassie and I.G. Macfarlane. *European Polymer Journal*, 14 :875, 1978.
- [117] G. W. Ehrenstein. *Matériaux polymères : structure, propriétés et applications*. Hermes science, 2000.
- [118] J. J. Martinez-Vega. *Etude par relaxation mécanique du vieillissement physique et de la déformation plastique du PMMA au voisinage de la transition vitreuse*. PhD thesis, Université de Poitiers, 1986.

- [119] N. Zouzou. *Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs : Influence de la microstructure*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Décembre 2002.
- [120] B. B. Sauer, R. S. McLean, and J. D. Londono. Morphological changes during crystallization and melting of polyxymethylene studied by synchrotron x-ray scattering and modulated differential scanning calorimetry. *Journal of Macromolecular Science Physics*, 4 :519–534, 2000.
- [121] J.M.G. Cowie and I.J. McEwen. Molecular motions in poly(dimethyl siloxane) oligomers and polymers. *Polymer*, 14(9) :423–426, September 1973.
- [122] H. Adachi, K. Adachi, Y. Ishida, and T. Kotaka. Dielectric relaxation of polydimethylsiloxane. *Journal of Polymer Science*, 17 :851–857, 1979.
- [123] S. J. Clarson, K. Dodgson, and J. A. Semlyen. Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes) : 19. glass transition temperatures and crystallization behaviour. *Polymer*, 26(6) :930–934, 1985.
- [124] M. I. Aranguren. Crystallization of polydimethylsiloxane : effect of silica filler and curing. *Polymer*, 39(20) :4897–4903, September 1998.
- [125] T. Dollase, H. W. Spiess, M. Gottlieb, and R. Yerushalmi-Rozen. Crystallization of pdms : The effect of physical and chemical crosslinks. *Europhysics Letters*, 60(3) :390–396, November 2002.
- [126] T. Dollase, M. Wilhelm, H. W. Spiess, Y. Yagen, R. Yerushalmi-Rozen, and M. Gottlieb. Effect of interfaces on the crystallization behavior of pdms. *Interface Science*, 11(2) :199–209, 2003.
- [127] J.M. De Simone, G.A. York, J.E. McGrath, A.S. Gozdz, and M.J. Bowden. Synthesis and bulk, surface, and microlithographic characterization of poly(1-butene sulfone)-*g*-poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, 24 :5330–5339, 1991.
- [128] J.D. Helmer and K.E. Polmanteer. Supercooling of polydimethylsiloxane. *Journal of applied polymer science*, 13 :2113–2118, 1969.

- [129] B. A. Jones and J. M. Torkelson. Crystallization and enthalpy relaxation of physically associating, end-linked polymer networks : Telechelic pyrene-labeled polydimethylsiloxane. *Polymer Bulletin*, 51 :411–418, 2004.
- [130] C. L. Lee, O. K. Johannson, O. L. Flaningam, and P. Hahn. Calorimetric studies on the phase transition of crystalline polysiloxanes. part i. polydimethylsiloxane. *Polymer Preprints*, 10 :1311–1316, 1969.
- [131] Z.G. Wang, B.S. Hsiao, B.B. Sauer, and W.G. Kampert. The nature of secondary crystallization in poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 40(16) :4615–4627, July 1999.
- [132] A. Lapp, T. Csiba, B. Farago, and M. Daoud. Local dynamics of cross-linked polymer chains. *Journal de Physique II France*, 2 :1495–1503, 1992.
- [133] R. H. Ebengou and J. P. Cohen-Addad. Silica-poly(dimethylsiloxane) mixtures : N.m.r. approach to the crystallization of adsorbed chains. *Polymer*, 35 (14) :2962–2969, 1994.
- [134] S. Etienne and L. David. *Introduction à la physique des polymères*. ABS, Paris, Juin 2002.
- [135] D. Fragiadakis, P. Pissis, and L. Bokobza. Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites. *Polymer*, 46(16) : 6001–6008, 2005.
- [136] L. Mandelken. *Crystallization of polymers*. Cambridge University press, Cambridge, 2nd edition, 2001.
- [137] L. H. Sperling. *Introduction to physical polymer science*. Wiley Interscience, New York, 2nd edition, 1992.
- [138] J.-T. Xu, Q. Wang, and Z.-Q. Fan. Non-isothermal crystallization kinetics of exfoliated and intercalated polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization. *European Polymer Journal*, 41(12) :3011–3017, 2005.
- [139] W. Xu, G. Liang, H. Zhai, S. Tang, G. Hang, and W.-P. Pan. Preparation and crystallization behavior of pp/pp-g-mah/org-mmt nanocomposite. *European Polymer Journal*, 39(7) :1467–1474, 2003.

-
- [140] G. Tsagaropoulos and A. Eisenberg. Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. similarities and differences with random ionomers. *Macromolecules*, 28 :6067–6077, 1995.
- [141] V. Arriaghi, J. S. Higgins, A. N. Burgess, and G. Floudas. Local dynamics of poly(dimethyl siloxane) in the presence of reinforcing filler particles. *Polymer*, 39(25) :6369–6376, December 1998.
- [142] S. Gagliardi, V. Arrighi, R. Ferguson, and M. T. F. Telling. Restricted dynamics in polymer–filler systems. *Physica B*, 301 :110–114, 2001.
- [143] M. Avrami. Kinetics of phase change. i (general theory). *Journal of Chemical Physics*, 7 :1103–1112, December 1939.
- [144] M. Avrami. Kinetics of phase change. ii (transformation–time relations for random distribution of nuclei). *Journal of Chemical Physics*, 8 :212–224, February 1940.
- [145] M. Avrami. Granulation, phase change and microstructure. *Journal of Chemical Physics*, 9 :177–184, February 1941.
- [146] B. Wunderlich. The basis of thermal analysis. In *Thermal characterization of polymeric materials*, volume 1, pages 206–472. Academic press, San Diego, a edition, 1997.
- [147] T. Ozawa. Kinetics of non–isothermal crystallization. *Polymer*, 12(3) :150–158, March 1971.
- [148] A. Jeziorny. Parameters characterizing the kinetics of the non–isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *Polymer*, 19(19) :1142–1144, October 1978.
- [149] Gerhard Eder. Mathematical modelling of crystallization processes as occurring in polymer processing. In *Proceedings of the second world congress on Nonlinear Analysts : part 6*, pages 3807–3815, Elmsford, NY, USA, 1997. Pergamon Press, Inc. ISBN 0-08-0433146.
- [150] Gerhard Eder. Mathematical modelling of crystallization processes as occurring in polymer processing. *Nonlinear Anal.*, 30(6) :3807–3815, 1997. ISSN 0362-546X.

-
- [151] K. C. Kao. *Dielectric phenomena in solids. With emphasis on physical concepts of electronic process*. Elsevier Academic press, 525 B. Street, Suite 1900, San Diego California 92101–4495, USA, 2004.
- [152] K. U. Kirst, F. Kremer, and V. Litvinov. Broad-band dielectric spectroscopy on the molecular dynamics of bulk and adsorbed poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, 26(5) :975–980, 1993.
- [153] Y. Ishida, K. Yamafuji, H. Ito, and M. Takayanagi. *Kolloid Z. Z. Polymer*, 184 :97, 1962.
- [154] K. U. Kirst, F. Kremer, T. Pakula, and J. Hollingurst. Molecular dynamics of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes). *Colloid and Polymer Science*, 272 (11) :1420–1429, 1994.
- [155] A. A. Goodwin, M. S. Beeverst, S. J. Clarson, and J. A. Semlyen. Studies of cyclic and linear polydimethylsiloxanes : 32. dielectric relaxation investigations. *Polymer*, 37(13) :2603–2607, 1996.
- [156] P. A. M. Steeman and F. H. J. Maurer. An interlayer model for the complex dielectric constant of composites. *Colloid and Polymer Science*, 268(4) :315–325, 1990.
- [157] P.A.M. Steeman, F.H.J. Maurer, and M. A. van Es. Dielectric monitoring of water absorption in glass-bead-filled high-density polyethylene. *Polymer*, 32 (3) :523–530, 1991.
- [158] P. A. M. Steeman, J. F. H. Baetsen, and F.H. J. Maurer. Temperature dependence of the interfacial dielectric loss process in glass bead-filled polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 32(5) :351–356, March 1992.
- [159] K. R. Lange. The characterization of molecular water on silica surfaces. *Journal of Colloid Science*, 20(3) :231–240, March 1965.
- [160] E. Tuncer. *Dielectric Relaxation in Dielectric Mixtures*. PhD thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweeden, 2000.
- [161] E. Tuncer and S. M. Gubanski. Electrical properties of filled silicone rubber. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :1873–1897, 2000.

-
- [162] D. Fragiadakis, P. Pissis, and L. Bokobza. Modified chain dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(2) :4969–4972, 2006.
- [163] A. Schönhals, H. Goering, Ch Schick, B. Frick, and R. Zorn. Glassy dynamics of polymers confined to nanoporous glasses revealed by relaxational and scattering experiments. *Eur Phys J E Soft Matter*, 12(1) :173–178, Sep 2003.
- [164] H. Fröhlich. *Theory of dielectrics. Dielectric constant and Dielectric loss*. Number 42 in Monographs on the physics and chemistry of materials. Oxford Science Publications, Great Britany, second edition, 1986.
- [165] F. Kremer, L. Hartmann, A. Serghei, P. Pouret, and L. Léger. Molecular dynamics in thin grafted and spin-coated polymer layers. *Eur Phys J E Soft Matter*, 12(1) :139–142, Sep 2003.
- [166] R. H. Burton and M. J. Folkes. *Mechanical properties of reinforced thermoplastics*. Elsevier, London, 1986.
- [167] J. W. G. Cowie. *Polymers : chemistry & physics of modern materials*. Chapman & Hall, New York, 1991.
- [168] J. P. Cohen-Addad and S. Touzet. Poly(dimethylsiloxane)–silica mixtures : intermediate states of adsorption and swelling properties. *Polymer*, 34(16) : 3490–3498, 1993.
- [169] R. M. Hill and L. A. Dissado. The temperature dependence of relaxation processes. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15(25) :5171–5193, 1982.
- [170] A. K. Jonscher. Presentation and interpretation of dielectric data. *Thin Solid Films*, 50 :187–204, 1978.
- [171] A. K. Jonscher. The measurement and interpretation of dielectric properties. *Thin Solid Films*, 100 :329–334, 1983.
- [172] M. Roy, J. K. Nelson, R. K. MacCrone, L. S. Schadler, C. W. Reed, R. Keefe, and W. Zenger. Polymer nanocomposite dielectrics – the role of the interface. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12(4) :629–643, 2005.

-
- [173] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley, New York, 2nd edition edition, 1970.
- [174] P.-D. Hoang, W.-T. Chung, and C.-F. Hsu. Crystallization kinetics and morphology of poly(trimethylene terephthalate). *Polymer*, 43(11) :3335–3343, May 2002.
- [175] A. K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 32(14) :R57–R70, July 1999.
- [176] J. D. Reid and W. H. Lawrence. *Journal of Applied Polymer Science*, 31 : 1771–1784, 1986.
- [177] M. Cotinaud, P. Bonniau, and A.R. Bunsell. *Journal of Materials Science*, 17 :867–877, 1982.
- [178] G. Banhegyi and F.E. Karasz. *Journal of Polymer Science*, 24 :209–228, 1986.
- [179] E.P. Plueddemann. *Silane coupling agents*. Plenum press, 1982.
- [180] K. L. Ngai and G. B. Wright. *Relaxations in complex systems*, volume I et II. Journal of Non Crystalline Solids, special edition edition, 1991.
- [181] K. L. Ngai, E. Riande, and G. B. Wright. *Relaxations in complex systems 2*, volume I et II. Journal of Non Crystalline Solids, special edition edition, 1994.