HAL
open science

Nanocomposites Polymère-Particules greffées : de la synthèse en solution colloidale à l'étude des propriétés macroscopiques

Chloé Chevigny

To cite this version:

Chloé Chevigny. Nanocomposites Polymère-Particules greffées : de la synthèse en solution colloidale à l'étude des propriétés macroscopiques. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT : . tel-00448878v2

HAL Id: tel-00448878

https://theses.hal.science/tel-00448878v2

Submitted on 27 Apr 2012

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.

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI

(UNIVERSITÉ D'ORSAY)

Présentée par

Chloé CHEVIGNY

Pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Paris-Sud XI

NANOCOMPOSITES POLYMÈRES-PARTICULES GREFFÉES : DE LA SYNTHÈSE EN SOLUTION COLLOIDALE À L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES

Thèse soutenue le 12 octobre 2009 devant un jury composé de :

FRANÇOIS BOUÉ	Directeur de Recherche CNRS, LLB Saclay	*Directeur de thèse*
PHILIPPE CHAUMONT	Professeur, Université Claude Bernard Lyon I	*Rapporteur*
DIDIER GIGMES	Chargé de Recherche CNRS, Université de Provence	*Examinateur*
JACQUES JESTIN	Chargé de Recherche CNRS, LLB Saclay	*Co-encadrant de thèse*
LILIANE LÉGER	Professeur, Université Paris Sud XI	*Présidente*
LUDWIK LEIBLER	Directeur de Recherche CNRS, ESPCI Paris	*Examinateur*
MANFRED SCHMIDT	Professeur, Johannes Gutenberg Universität Mainz	*Rapporteur*

Remerciements

J'ai effectué mes trois années de thèse au Laboratoire Léon Brillouin. Je voudrais donc remercier en premier lieu, Philippe Mangin puis Christiane Alba-Simionesco, directeur puis directrice du laboratoire, pour m'y avoir accueillie. Je remercie aussi Susana Gota-Goldmann, directrice adjointe pendant les trois années, ainsi qu'Alain Menelle.

Je voudrais ensuite remercier Manfred Schmidt et Philippe Chaumont, qui ont accepté de rapporter mon manuscrit. Je suis très reconnaissante à Liliane Léger pour avoir présidé mon jury de thèse, et je remercie également Ludwik Leibler d'avoir accepté de participer au jury.

Mes remerciements les plus sincères à François Boué, qui a dirigé cette thèse, qui m'a laissé une grande liberté tout en orientant subtilement les recherches par ses remarques. Merci pour toutes ces discussions, scientifiques et autres, et un merci particulier pour toute l'attention que tu as porté à ce manuscrit et à la soutenance. Jacques Jestin a co-encadré cette thèse au jour le jour, et je l'en remercie chaleureusement. Scientifiquement, j'ai beaucoup appris de ta rigueur et de ta précision, et j'ai beaucoup apprécié de travailler avec toi. Allez, j'essaye la recherche avant de me lancer dans une carrière de punk à chien...

Un grand merci à Denis Bertin et Didier Gigmes, du laboratoire CROPS à Marseille, pour m'avoir accueillie chez eux en début de thèse afin de me former sur la chimie de greffage de polymères sur particules. Le séjour fut court mais très agréable grâce au très bon accueil que j'ai reçu. Sans votre aide et vos conseils, la thèse n'existerait pas puisqu'il n'y aurait pas de particules greffées... Merci à Didier d'avoir participé à mon jury. Et un merci supplémentaire pour Jérôme Vinas, alors en dernière année de thèse, qui m'a beaucoup aidée sur les problèmes pratiques de polymérisation.

Je voudrais également remercier Florent Dalmas, de l'ICMPE à Thiais, pour tous les clichés de microscopie, ainsi que les local contacts lors des expériences hors LLB : Ralph Schweins (D11, ILL) ainsi que Emanuela DiCola et Michael Sztücki (ID02, ESRF).

Merci Dany !

Je voudrais remercier ensuite les chercheurs du laboratoire, pour leurs conseils tout au long des trois ans, et les discussions autour du café : Fabrice (le meilleur chanteur du 3e étage :)), Lay-Theng, José, Giulia, Didier, Jean-Marc, Stéphane, Sophie, Géraldine, Alain, Annie.

Merci à tous les stagiaires, post-docs et aussi thésards avec qui j'ai partagé une partie de ces trois années. Tous d'abord mes deux « camarades de promotion », Clémence le Coeur et Nicolas Jouault, pour m'avoir supportée trois années entières. Merci Clémence pour les blagues de

chercheur, pour ta bonne humeur permanente et communicative, et pour ta participation à la domination féminine du labo. Outre sa collaboration scientifique à cette thèse, je voudrais remercier Nicolas pour sa gentillesse surnaturelle, sa présence pendant toutes nos manips au LLB ou à Grenoble (le week end dans la cahute à neutrons passe toujours plus vite à plusieurs), ainsi que son aide pour ouvrir les bouteilles de styrène récalcitrantes :).

Puis mes deux voisines de bureau, Perrine Vallat en première année pour son soutien, sa très grande gentillesse, et sa contribution scientifique à ce travail (mais pas ses galettes de riz, c'est pas bon). Et Anne-Sophie Robbes, qui, malgré des goûts discutables (tuning de mini-motos, radio Nostalgie et pêche au thon), a été une très agréable colocatrice. Elle a eu la grande patience de me supporter pendant toute la fin de la thèse, et a quand même gardé le sourire. Merci aussi à Anne-Laure, voisine de bureau par intermittence (le cheval c'est trop génial !). Merci à mes prédécesseurs, Karine et Jérémie, et aux successeurs, François (le GMG), Christophe, Debsindhu, Gilbert et Cynthia. Bon courage à tous pour la fin (vous allez voir, c'est le meilleur moment la rédaction !). Merci à Alexandros, Camila (ah les cafés dans la jungle !) et Isabelle, collègue greffeuse sur nanoparticules (WRONG !). Je remercie aussi tous les stagiaires passés au troisième étage pour les moments passés ensemble, Marie, Audrey, Carole, Céline, Lucie et Cédric.

Je remercie enfin les amis qui se sont déplacés pour ma soutenance, Aurélie, Auriane, Cécile, Céline, Clément F, Clément P, Florent, et Marie. Mes derniers remerciements vont à ma famille, mes mamies qui sont venues me voir devenir docteur, et enfin mes parents et mes soeurs. Promis, j'arrête les études maintenant !

Table des matières

Remerciements **i**

Introduction **1**

1. Nanocomposites polymère-particules greffées : synthèse et dispersion. **5**

1.1. Synthèse d'objets greffés en solution . . . 7

1.1.1. Polymérisation Radicalaire Contrôlée . . . 7

1.1.2. Greffage de nano-particules . . . 11

1.2. Nanocomposites . . . 16

1.2.1. Présentation des nanocomposites . . . 16

1.2.2. Dispersion de nanoparticules greffées de polymère dans un fondu du même polymère . . . 17

2. Synthèse de nanoparticules greffées de polymère **25**

2.1. Objectifs . . . 27

2.2. Modification de la surface . . . 27

2.2.1. Stratégie générale . . . 27

2.2.2. Résultats . . . 30

2.3. Polymérisation . . . 33

2.3.1. Polymérisations Modèles . . . 33

2.3.2. ATRP sur particules . . . 37

2.3.3. NMP sur particules . . . 39

2.4. Conclusion générale . . . 42

3. Conformation des objets en solution. Utilisation de la DNPA. **45**

3.1. Sols de Silice initiaux . . . 47

3.1.1. Modèle de sphères dures . . . 47

3.1.2. Nissan . . . 48

3.1.3. Ludox . . . 49

3.2. Chaînes de polymère libres en solution . . . 51

3.3. Objets greffés . . . 54

3.3.1. Silice greffée . . . 54

3.3.2. Couronne de polymère : observations . . . 57

3.3.3. Modélisation de la couronne 66
3.3.4. Résultats 70
3.3.5. Discussion 81

4. Dispersion des charges dans les films nanocomposites 83
4.1. Objectifs et présentation du système 85
4.1.1. Objectifs 85
4.1.2. Techniques d'étude 85
4.1.3. Préparation des films nanocomposites 86
4.2. Une situation fréquente, la dispersion incomplète. 88
4.2.1. Mesures de Diffusion 88
4.2.2. Observations des films en Microscopie Électronique à Transmission 91
4.2.3. Modélisation du facteur de structure $S_{particules}$ 93
4.2.4. Effet de la deutériation de la couronne 96
4.2.5. Conclusion 100
4.3. Vers une dispersion complète. 102
4.3.1. Mesures de Diffusion 102
4.3.2. Observations des films en MET 105
4.3.3. Modélisation du facteur de structure $S_{particules}$ 106
4.3.4. Conclusion 109
4.4. De l'agrégation à la dispersion en variant la masse greffée. 110
4.4.1. Mesures de Diffusion 110
4.4.2. Observations des films en MET 113
4.4.3. Modélisation du facteur de structure $S_{particules}$ 114
4.4.4. Conclusion 115
4.5. Discussion 118
4.5.1. Rapport de masses des chaînes greffées et non greffées 118
4.5.2. Cinétique de l'agrégation au cours de la filmification : étude par DNPA . . 119
4.5.3. Conclusion 122
4.6. Structure de la silice sous étirement 125
4.6.1. Cas dispersé 125
4.6.2. Cas agrégé 134
4.6.3. Conclusion 140

5. Conformation de la couronne dans le film : une étude par Diffusion de Neutrons. 141
5.1. Choix du système 143
5.1.1. Principe 143
5.1.2. Variation de contraste 143
5.2. Mesures et modélisation 146
5.2.1. Première mesure sur un film à 5 % v/v 146

5.2.2. Comparaison avec la mesure en solution . . . 149
5.2.3. Modélisation . . . 150
5.3. Changements de conformation . . . 152
5.3.1. Influence de la température . . . 152
5.3.2. Influence de la concentration . . . 153
5.3.3. Influence de la masse . . . 157
5.4. Discussion . . . 161
5.5. Conformation sous étirement . . . 164
5.5.1. Observations sur les spectres en deux dimensions . . . 164
5.5.2. Regroupements parallèle et perpendiculaire . . . 166
5.5.3. Extraction du facteur de forme de couronne étirée . . . 167
5.5.4. Modélisation du facteur de forme étiré . . . 170
5.5.5. Conclusion . . . 176
5.6. Conclusion générale . . . 177

6. Propriétés mécaniques 179
6.1. Introduction . . . 181
6.2. Propriétés renforçantes : tests de traction . . . 181
6.2.1. Principe . . . 181
6.2.2. Observations . . . 182
6.2.3. Discussion . . . 184
6.3. Petites déformations : rhéomètre ARES . . . 190
6.3.1. Principe . . . 190
6.3.2. Observations . . . 191
6.3.3. Discussion . . . 195
6.4. Conclusion générale . . . 198

7. Main results 199
7.1. Synthesis of grafted silica particles with controlled size . . . 201
7.2. Conformation of the grafted objects in solution . . . 202
7.3. Particle dispersion in nanocomposites . . . 203
7.4. Grafted corona conformation in polymer melt : a first direct measurement by SANS205
7.5. Mechanical properties of the nanocomposites . . . 207
7.6. Higher deformations : stress-strain isotherms and deformed structure . . . 209

Conclusion générale 211

A. Protocoles de synthèse 226
A.1. Synthèse des précurseurs . . . 226
A.1.1. Transfert des Ludox de l'eau dans le DMAc . . . 226
A.1.2. Synthèse de l'ester activé . . . 226

A.1.3. Synthèse du macro-amorceur « greffage une étape » 227
A.2. Protocole de polymérisation sur particules 228

B. Techniques d'analyse 230
B.1. Analyse Thermo-Gravimétrique (TGA) 230
B.2. Microscopie Électronique à Transmission (MET ou TEM) 230
B.3. Traction uni-axiale 231
B.4. Rhéomètre 231

C. Diffusion de Neutrons aux Petits Angles 232
C.1. Introduction 232
C.2. Contraste et variation de contraste 234
C.2.1. Contraste 234
C.2.2. Variation de contraste 235
C.3. Mesures et traitements 236
C.3.1. Mesure 236
C.3.2. Traitement 237
C.4. Intensité diffusée 238
C.4.1. Facteur de forme 238
C.4.2. Facteur de structure 238
C.5. Diffusion de Rayons X 238

Introduction

Les propriétés physiques des polymères peuvent être modifiées par l'inclusion de petites particules inorganiques dans le fondu : on forme alors un composite polymère-particules.[1–3] Récemment, une attention particulière s'est portée sur la réduction de la taille caractéristique de ces charges vers une taille nanométrique. D'une façon très générale, l'intérêt est d'augmenter significativement la surface de contact, pour obtenir des modifications importantes des propriétés du matériau avec un taux de charge relativement faible. La taille nanométrique permet aussi d'obtenir des structures complexes à faibles taux de charges.

Les propriétés macroscopiques des nanocomposites dépendent de deux contributions principales : la contribution du réseau de charges et la contribution de l'interface charge/matrice. Expérimentalement il est difficile de les découpler. De plus, si un nombre croissant de travaux sont consacrés aux nanocomposites, tous les systèmes étudiés ont des caractéristiques très spécifiques (nature des charges, nature du polymère). De ce fait, il subsiste de nombreuses questions sur les mécanismes régissant la dispersion et les propriétés macroscopiques (« effet nano »). Nous nous sommes donc intéressés à **la mise au point d'un système modèle** où l'on va essayer de contrôler au maximum la dispersion des charges.

La répartition des particules dans la matrice peut fortement influencer les propriétés macroscopiques finales du matériau. Pour le renforcement mécanique par exemple, il est connu qu'à fraction volumique égale, un composite où les charges sont réparties individuellement de manière homogène dans la matrice n'apportera pas du tout la même contribution qu'un composite où les charges se répartissent suivant un réseau à trois dimensions dans tout l'échantillon. Le contrôle de la dispersion dans les nanocomposites est donc indispensable pour pouvoir maîtriser les propriétés macroscopiques. Une telle maîtrise peut être obtenue par un contrôle extérieur : changement des conditions de formation du film, répulsion électrostatique ou encore application d'un champ magnétique. L'autre solution consiste à agir directement sur la chimie du système : la surface des nanoparticules peut être modifiée, ou la matrice synthétisée directement autour des particules.

Le système nanocomposite modèle que nous allons étudier est composé de particules de silice colloïdale sphériques peu polydisperses, greffées de polystyrène et dispersées dans une matrice de polystyrène. Le polystyrène peut mimer le comportement d'élastomères chargés en se plaçant au-dessus de sa température de transition vitreuse. Il a l'avantage d'être un polymère dont les propriétés sont relativement bien connues, et il est de plus aisément deutérable. Cette dernière

caractéristique est très intéressante car on envisage une étude des échantillons par diffusion neutronique : les neutrons étant sensibles au marquage des molécules, nous pourrions, par des deutériations sélectives, n'observer qu'une partie du film, comme la couronne greffée.

Ce travail a été commencé avec plusieurs objectifs : en premier lieu, les travaux précédents au laboratoire[4–7] ont montré qu'il est indispensable de mettre au point une technique de synthèse de particules greffées qui soit **reproductible** (pour pouvoir obtenir plusieurs lots de particules qui soient comparables, et de grandes quantités de particules pour former des composites) et qui **conserve la stabilité colloïdale** des particules tout au long de la réaction. Cette partie du travail a été réalisée en étroite collaboration avec D. Gigmes et D. Bertin du Laboratoire Chimie Provence (équipe CROPS) à Marseille. En **contrôlant la synthèse** nous voulons **maîtriser la dispersion** des nanoparticules dans le composite. En second lieu, nous souhaitons arriver à **une meilleure compréhension des mécanismes de dispersion**, en cherchant à déterminer les paramètres importants influençant cette dispersion. Une attention particulière est portée à **la conformation de la couronne** de chaînes greffées. Enfin, l'étude fine de la dispersion dans les nanocomposites pourrait nous permettre de **relier la structure microscopique aux propriétés macroscopiques** du matériau. L'attention a été portée sur la modification des propriétés mécaniques.

Au premier chapitre sont rappelés les précédents travaux en matière de synthèse de particules greffées et de mise au point de nanocomposites, ainsi que les concepts, fondamentaux pour notre travail, régissant les mélanges de chaînes greffées et libres.

Le chapitre suivant est consacré aux résultats de la polymérisation sur les particules de silice colloïdale.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation fine des objets greffés à l'aide de la technique de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles. Il est en effet indispensable de très bien connaître les objets en solution pour pouvoir les caractériser ensuite dans le film composite.

Le quatrième chapitre présente les différentes morphologies obtenues pour la distribution spatiale des particules dans le film. La structure d'une telle dispersion a été étudiée par des mesures complémentaires de Diffusion de rayons X aux petits angles et de microscopie électronique en transmission. La structure est étudiée au repos mais aussi lorsque les échantillons sont déformés.

Un cinquième chapitre est ensuite consacré à la mesure directe qui a été faite de la conformation de la couronne greffée en fondu, à l'aide de deutériations sélectives et de la DNPA. La conformation de la couronne est aussi mesurée sous déformation.

Nous avons alors une bonne connaissance à la fois de la structure de la silice et de la conformation des chaînes greffées en surface : ces informations sont reliées aux propriétés mécaniques mesurées dans un septième chapitre.

Un chapitre supplémentaire, qui est rédigé en anglais, synthétise les principaux résultats obtenus. En annexes sont détaillés certains points expérimentaux (comme les protocoles de synthèse) et

les techniques expérimentales principalement utilisées. Une attention particulière est portée à la description des techniques de diffusion aux petits angles.

Chapitre 1.

Nanocomposites polymère-particules greffées : synthèse et dispersion.

Sommaire

1.1. Synthèse d'objets greffés en solution 7

1.1.1. Polymérisation Radicalaire Contrôlée 7

1.1.1.1. Par Transfert d'Atome (ATRP) 8

1.1.1.2. Aux Nitroxydes (NMP) 9

1.1.1.3. Addition-Fragmentation (RAFT) 10

1.1.2. Greffage de nano-particules 11

1.1.2.1. « Grafting to » 11

1.1.2.2. « Grafting from » 12

1.1.2.3. Stabilité colloïdale et caractérisation des objets greffés 14

1.1.2.4. Autres techniques de fonctionnalisation 15

1.2. Nanocomposites 16

1.2.1. Présentation des nanocomposites 16

1.2.2. Dispersion de nanoparticules greffées de polymère dans un fondu du même polymère 17

1.2.2.1. Mélanges polymère/polymère greffé sur surface plane (deux dimensions) 17

1.2.2.2. Mélanges polymère/polymère greffé sur particules sphériques (trois dimensions) 19

1.2.2.3. Dispersion de nanoparticules greffées dans une matrice polymère 22

1.1. Synthèse d'objets greffés en solution

La première partie du travail de thèse a consisté à mettre au point un protocole de synthèse de nanobilles de silice greffées de polystyrène. On va, dans cette partie, s'attacher à décrire les principales techniques qui sont utilisées pour le greffage, ainsi que les différentes méthodes de polymérisations utilisées et les travaux déjà réalisés.

L'idée de modifier une surface a d'abord été utilisée pour des surfaces planes (type wafer de silicium[8–10] ou silice[11]). Ces surfaces présentent la commodité, par rapport à des petits objets en solution, de ne pas être des colloïdes et donc de ne présenter aucun risque d'agrégation. Nous ne détaillerons pas ici les nombreux travaux effectués sur ce sujet.

Les polymères que l'on greffe en surface sont synthétisés par différentes méthodes, y compris par polymérisation radicalaire « classique ». En effet, ce genre de polymérisation est largement utilisé dans l'industrie, simple à mettre en oeuvre, tolérant aux impuretés et applicable à tous les monomères. Un certain nombre de travaux de greffage de particules avec cette technique ont été réalisés, premièrement reportés par Prucker et Rühe[12,13] pour le styrène. Cependant, ces types de polymérisation présentent de nombreuses limitations, particulièrement parce qu'elles sont incontrôlables, donnent des masses greffées avec une large polydispersité, et ne permettent pas de contrôler les fonctions terminales des polymères-rendant impossible toutes synthèse de copolymères à blocs. Tous ces désavantages pour la synthèse de nano-objets parfaitement définis peuvent être surmontés dès lors que l'on utilise une polymérisation radicalaire contrôlée, ou PRC.

Avant de présenter ce qui a été fait en terme de greffage, il convient de rappeler tout d'abord ce qu'est une PRC et d'en présenter les trois principaux types.

1.1.1. Polymérisation Radicalaire Contrôlée

L'idée de la polymérisation radicalaire contrôlée est de combiner la facilité de mise en oeuvre de la radicalaire classique avec tous les avantages d'une polymérisation vivante comme la polymérisation anionique (très spécifique et complexe à réaliser). Une polymérisation vivante a pour caractéristique de présenter une propagation continue sans réactions de transfert ou de terminaison, tout au long de la polymérisation, ceci grâce au fait que le groupement terminal maintient sa réactivité. En PRC, ceci est réalisé en piégeant réversiblement les macroradicaux en croissance, permettant de travailler à suffisamment faible concentration en radicaux pour que les terminaisons soient négligeables. A noter qu'une PRC n'est jamais entièrement « vivante » car il subsiste toujours des réactions de transfert et de terminaison, elle est simplement dite « contrôlée ».

Une Polymérisation Radicalaire Contrôlée a pour principale caractéristique de permettre la synthèse de polymères avec une polydispersité modérée (homogénéité en taille), que l'on mesure par l'indice de polydispersité I_p qui est le rapport de la masse molaire moyenne en masse (M_w) sur la masse molaire moyenne en nombre (M_n). Typiquement, un polymère synthétisé par cette mé-

thode aura un I_p compris entre 1 et 1,5. On reconnaît le caractère contrôlé d'une polymérisation par les points suivants :

- L'évolution de $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$, où $[M]$ est la concentration en monomère, est linéaire en fonction du temps (ou du temps à la puissance $^2/_3$ selon les conditions de polymérisation[14])
- La masse molaire du polymère varie linéairement avec la conversion. De plus, son évolution suit une courbe théorique $M_n = DP_n * M_{mon} = ([M]_0 - [M])/[A]_0$, où M_{mon} est la masse molaire du monomère, $[M]$ la concentration en monomère et $[A]_0$ la concentration initiale en amorceur.
- L'indice de polydispersité doit diminuer avec la conversion pour tendre vers une distribution de Poisson ($I_p = 1 + 1/DP_n$)

Expérimentalement, on va surtout vérifier les deux premiers points.

L'effet Radical Persistant

Avant de décrire plus avant les techniques principales de Polymérisation Radicalaire Contrôlée, il est important de définir l'effet radical persistant.[15] Cet phénomène est en effet à la base de deux des trois techniques de PRC explicitées ici, et ces deux techniques sont celles qui ont été employées ici.

Un radical persistant est une espèce stable qui ne réagit pas avec elle-même mais peut réagir avec d'autres radicaux. On peut illustrer l'effet radical persistant par la figure 1.1, où $Y\bullet$ est un radical persistant et $R\bullet$ un radical fugace :

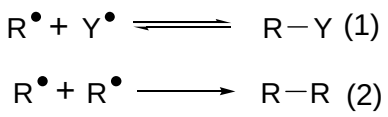


Fig. 1.1.: Schéma de l'effet radical persistant

A un instant t=0, on a les deux espèces radicalaires en mêmes proportions. On va former les composés R-R et R-Y. A t+dt, comme plus de radicaux $R\bullet$ auront été consommés (par la réaction de formation de R-R), on aura une plus grande proportion de radicaux $Y\bullet$. Cet excès déplace l'équilibre de la réaction (1) vers la formation de l'espèce R-Y. Ainsi, tous les radicaux $R\bullet$ sont consommés par cette réaction (1), et (2) sera négligeable. La mise en place de l'effet exige qu'une concentration minimale en radicaux $R\bullet$ soit consommée.

$R\bullet$ est le polymère en croissance, et $Y\bullet$ le contrôleur.

1.1.1.1. Par Transfert d'Atome (ATRP)

La Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (ou Atom-Transfer Radical Polymerization, ATRP) est la plus ancienne et la plus utilisée des techniques de PRC. Les radicaux sont produits par une réaction réversible d'oxydo-réduction, catalysée par un complexe de métal de

transition ($M_t^n - Y$/Ligand). Ce catalyseur s'oxyde via le transfert d'un atome d'halogène provenant de l'espèce dormante ($P_n - X$) pour donner une espèce active ($P_n^{\bullet}$) et le complexe au degré d'oxydation n+1 ($M_t^{n+1} - Y$/Ligand). Cet équilibre réversible est fortement déplacé vers les espèces dormantes. La cinétique est régie par l'effet radical persistant,[15] décrit plus haut. Le mécanisme de cette réaction est indiqué en figure 1.2. Elle a été mise au point simultanément par les équipes de Matyjaszewski[16] (polymérisation du styrène, avec un complexe métallique à base de cuivre, pour des conversions allant jusqu'à 95 % et un indice de polydispersité<1.5) et Sawamoto[17](polymérisation du méthylmétacrylate avec un complexe métallique à base de ruthénium, pour des conversions allant jusqu'à 90 % et des polydispersités inférieures à 1.5) sur des systèmes différents mais avec le même principe.

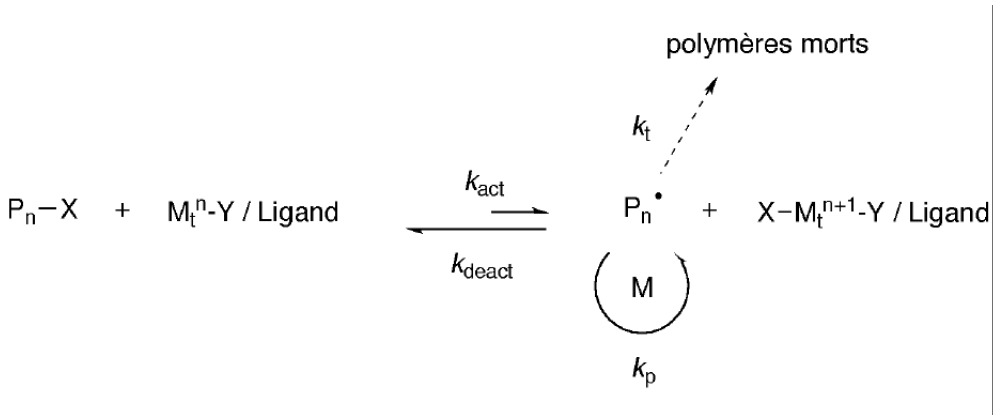


Fig. 1.2.: Mécanisme de l'ATRP[18]

Les choix du ligand (qui solubilise le sel métallique dans les solvants organiques) et du métal de transition sont cruciaux pour le déroulement de la polymérisation. Les quantités relatives d'amorceur, de métal et de ligand peuvent faire beaucoup varier le résultat de la polymérisation du point de vue du contrôle et de la conversion.[19] Une revue complète sur l'ATRP (jusqu'en 2001) a été publiée par Matyjaszewski.[20]

L'ATRP possède de nombreux avantages, le principal étant son adaptabilité à de nombreux monomères. Elle permet également la synthèse de copolymères à blocs, via le réamorçage des polymères. Les fonctions utilisées sont stables en température, et les principaux ligands, amorceurs et sels métalliques sont commerciaux, ce qui explique sa grande popularité. Cependant, elle a un inconvénient de taille, qui est justement la présence du complexe sel métallique/ligand, dont il est difficile de se débarrasser.

1.1.1.2. Aux Nitroxydes (NMP)

De même que l'ATRP, la Polymérisation aux Nitroxydes (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP) repose sur un équilibre réversible entre espèces dormantes et espèces actives (macroradicaux en croissance). L'équilibre est fortement déplacé vers les espèces dormantes. Le mécanisme est fondé sur la rupture homolytique de la liaison C-ON, libérant un radical alkyle qui va s'additionner sur un monomère pour donner une chaîne de polymère en croissance et un radical

nitroxyde qui joue ici le rôle de contrôleur. Le mécanisme est représenté en figure 1.3. Comme l'ATRP, la cinétique de ce mécanisme est régie par l'effet radical persistant.

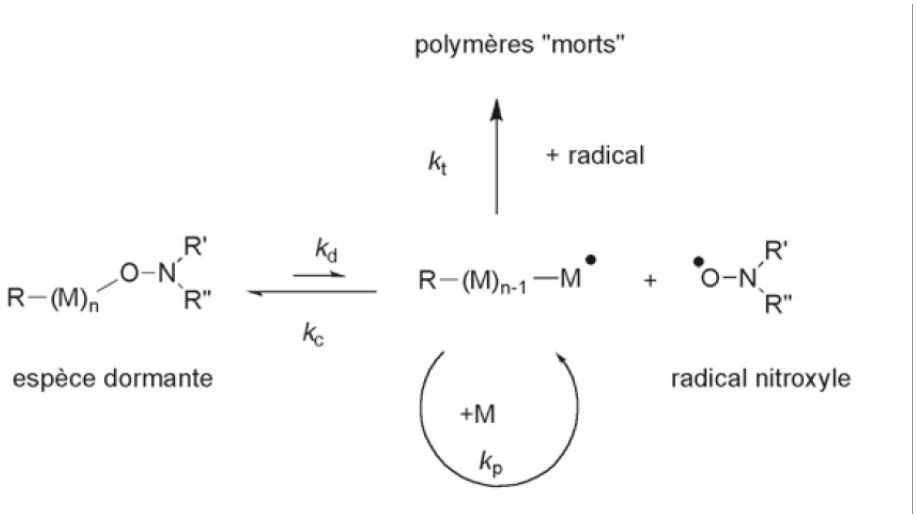


Fig. 1.3.: Mécanisme de la NMP.[18] Les polymères « morts » sont issus des réactions de transfert et ne sont pas contrôlés.

Une revue complète sur les différentes synthèses possibles avec la NMP a été publiée par Hawker en 2001.[21] Le principal avantage de la NMP est sa facilité de mise en oeuvre et sa robustesse : elle est moins sensible aux impuretés dans le milieu réactionnel. De plus, l'amorceur, généralement une alcoxyamine, joue également le rôle de contrôleur ce qui augmente la simplicité du système. Cependant, il faut noter que ce type de polymérisation a plusieurs désavantages, notamment l'instabilité des fonctions alcoxyamines en température, le caractère non commercial de certains des nitroxydes les plus efficaces comme le SG1 (très efficace pour la polymérisation du styrène, figure 1.4) et le nombre restreint (par rapport à l'ATRP) de monomères polymérisables de façon contrôlée par cette technique.

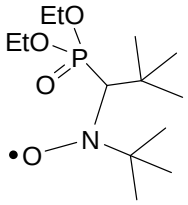


Fig. 1.4.: N-tert-butyl-N-[1-diéthylphosphono(2,2diméthylpropyl)] nitroxyde (DEPN) ou SG1

1.1.1.3. Addition-Fragmentation (RAFT)

La polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition/fragmentation (Reversible Addition– Fragmentation chain Transfer, RAFT) est la plus récente des techniques de polymérisation contrôlée. Elle ne repose par sur l'effet radical persistant comme les deux précédentes mais sur un mécanisme de transfert de chaînes par addition-fragmentation. Elle a été reportée

pour la première fois en 1998 par l'équipe de Rizzardo,[22] en collaboration avec la société DuPont ; parallèlement, la société Rhodia a développé le procédé MADIX,[23] qui repose sur le même principe.

Cette polymérisation n'a pas été utilisée ni étudiée dans le cadre de cette thèse, nous ne décrirons donc pas plus avant ses caractéristiques. Elle est actuellement en pleine expansion, mais est cependant encore moyennement adaptée à la synthèse contrôlée de polymères attachés à des surfaces.

1.1.2. Greffage de nano-particules

Cette partie décrit plus particulièrement les différentes techniques qui permettent d'obtenir une couronne de polymère à la surface de nano-billes. On s'est surtout intéressé aux travaux réalisés sur la silice,[24] car c'est le substrat qui a été utilisé lors de la thèse. Cependant, beaucoup d'autres types de surfaces sont greffables, comme l'or, l'argent, le platine, l'oxyde de fer ou encore le noir de carbone. Pour réaliser le greffage, on va le plus souvent choisir un greffage avec des liaisons covalentes entre le polymère et la particule ; on a alors le choix entre « grafting from » et « grafting to ». Il existe aussi des méthodes alternatives, où il n'y a pas de liaison covalente entre le polymère et la particule : elles sont détaillées en 1.1.2.4.

1.1.2.1. « Grafting to »

Cette méthode consiste à greffer un polymère, préalablement synthétisé, à une surface. Le polymère peut être synthétisé par n'importe quel type de polymérisation (radicalaire, radicalaire contrôlée, anionique) et ses extrémités réactives sont faites réagir avec la surface à greffer. Cette technique permet l'utilisation d'un grand nombre de polymères différents, et permet de très bien les caractériser, ce qui n'est pas toujours le cas avec le « grafting from ».

Concernant cette technique, nous pouvons citer les travaux de Léger *et Coll.*[25] Ces derniers travaux portent sur le greffage de chaînes de polydiméthylsiloxane sur des surfaces planes de silice poreuses : les polymères utilisés ont une masse M_w de 145 000 g/mol (polydispersité 1.09), les densités de greffage obtenues vont de 0.0029 chaînes/nm^2 à 0.057 chaînes/nm^2. Ces expériences représentent les premières mesures de caractérisation de conformations de chaînes greffées en solution à l'aide des techniques de diffusion aux petits angles.[26,27] Plus récemment, on peut citer les travaux de Zhang *et Coll.*,[28] qui ont réalisé le greffage de polyéthylène glycol en surface de silice colloïdale Stöber. Les densités de greffage obtenues sont assez élevées (0.15 pour des particules de 30 nm, 0.6 pour des particules de 126 nm), mais les masses greffées sont faibles : 5000 g/mol (soit 80 unités monomères). La technique de « grafting to » présente l'inconvénient important pour notre application d'être limitée soit en densité de greffage accessible, soit en masse des chaînes greffables, à cause de l'encombrement stérique. Par ailleurs, la présence de trop nombreuses chaînes de polymères en solution autour des nano-particules peut les déstabiliser.[29]

1.1.2.2. « Grafting from »

Ces inconvénients de la méthode « grafting to » peuvent être résolus par la technique dite « grafting from », qui consiste cette fois à faire grandir des chaînes de polymère directement à partir de la surface à greffer. Un amorceur de polymérisation est immobilisé en surface, en mettant à profit la réactivité des groupements de surface de la particule. La polymérisation démarre à partir de ces amorceurs greffés, donnant finalement des nano-particules greffées. Les densités de greffage accessibles avec cette technique sont bien supérieures. Cette technique permet donc de contrôler la densité de greffage des particules, mais aussi, couplée à des techniques de Polymérisation Radicalaire Contrôlée, de contrôler la taille des couronnes greffées. C'est donc une technique de choix pour la synthèse de nano-objets bien définis. Toutes les synthèses réalisées par cette technique dérivent des travaux de Prucker et Rühe[12,13] mentionnés plus haut, dans le cadre de polymérisations radicalaires « classiques ».

ATRP

L'ATRP est de loin la technique la plus employée pour la formation de ce types de nano-objets, pour les raisons mentionnées plus haut (nombreux amorceurs, nombreux monomères). La première synthèse de ce type a été reportée par Von Werne et Patten,[30,31] qui ont synthétisé des nano-particules de silice (silice colloïdale Stöber, de 75 et 300 nm de diamètre) greffées de polystyrène et de polymétacrylate de masses M_n d'environ 45 000 g/mol, avec des densités de greffage (d'amorceur) de 1 à 2 molécules/nm^2.

Hors de la silice, cette technique peut être employée notamment sur des sphères de polymère,[32,33] sur des particules d'or,[34,35] sur des feuillets d'argile[36] ou encore des nano-particules de platine.[37] Cette liste n'est absolument pas exhaustive mais permet de donner un aperçu de ce qui peut se faire dans le domaine. Par exemple, Fukuda et Coll.[35] ont greffé des particules d'or avec des chaînes de polyméthylmétacrylate : les masses (Mn) obtenues sont de 15 000 et 25 000 g/mol, à 0.3 chaînes/nm^2, pour des particules de 0.8 à 7 nm (très polydisperses).

En ce qui concerne le greffage de la silice, Matyjaszewski[38,39] et son équipe ont conduit le même genre de travaux que Von Werne et Patten, en synthétisant des particules greffées d'homopolymères et copolymères blocs de styrène, acrylates ou méthacrylates (particules de silice colloïdale Nissan de 20 nm, M_n de 20 000 à 30 000 g/mol soit 200 à 300 unités monomères, avec un Ip<1.3), avec une étude cinétique. Signalons aussi les travaux de Armes[40] et son équipe qui se sont intéressés à l'ATRP sur particules en phase aqueuse (silice colloïdale Stöber de 400 nm, environ 160 unités de monomères acrylates, 0.19 chaînes/nm^2). On peut également citer les travaux de l'équipe de Fukuda,[41,42] qui travaille sur des particules de silice greffées de PMMA ou de copolymères blocs à base de PMMA (particules de silice de taille relativement élevée de 130 à 1550 nm, greffées de chaînes de masses M_n jusqu'à 400 000 g/mol pour un Ip<1.3, 0.65 à 0.9 chaînes/nm^2).

Par ailleurs, en ce qui concerne plus spécifiquement ce travail de thèse, El Harrak *et Coll.*[4–7] ont mené une étude par Diffusion de neutrons aux Petits Angles de la croissance des chaînes et la

stabilité de particules de silice colloïdale greffées de polymères. La silice utilisée était un sol de silice Nissan de 10 nm de diamètre, les masses atteintes M_n varient de 50 000 à 130 000 g/mol pour 0.15 à 0.3 chaînes/nm^2, avec un indice de polydispersité des chaînes relativement élevé compris entre 1.5 à 1.75. Le monomère principalement utilisé était le styrène.

De manière générale, la plupart des systèmes cités ici sont souvent très bien caractérisés du point de vue chimique (RMN du solide, analyse élémentaire, GPC des chaînes dégreffées, analyses IR...) : la composition exacte des particules synthétisées est connue. Il est moins courant de s'attacher à l'aspect physique des systèmes, comme la stabilité colloïdale ou la conformation des chaînes greffées.

NMP

La NMP reste beaucoup moins employée que l'ATRP pour la synthèse de nano-particules greffées, cependant, dans certains cas particuliers elle peut être plus efficace. Le premier cas de greffage de surfaces en utilisant la NMP a été reporté par Husseman *et Coll.*,[43] qui ont étudié la croissance de polystyrène sur des wafers de silicium, à l'aide d'une alcoxyamine dérivée du TEMPO.

Plus proches de nos applications, les travaux de Bartholomé *et Coll.*[44–47] portent sur la polymérisation du styrène sur des silices fumées, dans l'optique de former des nanocomposites, en utilisant une alcoxyamine dérivée du SG1. Les particules utilisées ont un diamètre de 13 nm, la masse (Mn) des chaînes greffées varie entre 30 000 à 60 000 g/mol (soit 300 à 600 unités monomères) pour un indice de polydispersité Ip de 1.2 à 1.3, avec des densités de greffage de 0.3 à 0.35 chaînes/nm^2.

Les travaux de Kasseh *et Coll.*[48] portent sur le greffage de polystyrène et polybutylacrylate sur des silices fumées de 7 nm de diamètre. Les masses greffées vont de M_n de 10 000 à 86 000 g/mol, avec un indice de polydispersité Ip<1.3. Aucune indication sur l'état des particules (agrégation...) n'est disponible. Le travaux de Inoubli *et Coll.*,[49–51] sur le greffage de silices colloïdale Stöber, de 12 ou 50 nm, par des chaînes de polybutylacrylate ou de copolymères poly(styrène-butylacrylate), également à l'aide de dérivés du SG1, sont plus intéressants pour nous car l'optique est aussi la formation de nanocomposites. Les densités atteintes vont de 0.2 à 0.7 chaînes/nm^2, les masses Mn de 25 000 à 60 000 g/mol (soit environ 200 à 470 unités monomères) pour des indices de polydispersité Ip de 1.4 à 1.8.

RAFT

L'utilisation de la RAFT pour la synthèse d'objets greffés est encore en développement, principalement à cause de la difficulté à greffer les amorceurs de RAFT sur des surfaces. Le premier exemple e été reporté par Tsujii *et Coll.*,[52] pour du polystyrène greffé sur de la silice Aerosil (combinaison d'ATRP d'abord et de RAFT ensuite). On peut citer, depuis, les travaux de l'équipe de Benicewicz,[53,54] qui ont réalisé le greffage de polystyrène et de différents polyacrylates sur des particules de silice colloïdales Nissan (Ip<1.1 mais conversions limitées à 22 %), ainsi que Perrier

et Coll.,[55] qui ont travaillé sur le même type de monomères greffés sur un gel de silice (particules micrométriques de 35 à 70 µm de diamètre, Mn<40 000 g/mol), et plus récemment Brittain *et Coll.*[56] qui ont utilisé la RAFT pour greffer un copolymère bloc polystyrène-polyméthacrylate sur des billes de silice (diamètre de 70 à 100 nm, Mn de 6 000 à 12 000 g/mol pour le PS et 34 000 g/mol pour le copolymère).

Nécessité d'amorceur libre en solution

Une question qui revient souvent dans les travaux cités est la nécessité, ou non, d'ajouter, en plus de celui greffé, de l'amorceur libre en solution. Il a été observé que si la quantité d'amorceur greffé est trop faible, la polymérisation alors n'est pas contrôlée voire ne démarre pas. L'ajout d'amorceur libre en quantité suffisante permet alors souvent de régler le problème.[31,43] Mais il faut noter que sa présence n'est pas obligatoire : il a été observé des polymérisations parfaitement contrôlées et ne nécessitant pas d'amorceur libre en solution.[31] Dans le cas de la NMP et de l'ATRP, sa nécessité pourrait s'expliquer par une mauvaise mise en place de l'effet radical persistant si les concentrations en amorceur sont trop faibles. En effet, l'effet radical persistant a besoin d'une certaine concentration minimale en contrôleur pour se mettre en place.[57] De plus, le fait d'immobiliser les réactifs sur des surfaces diminue évidemment leur mobilité dans la solution, demandant une grande densité de greffage ou une grande concentration en particules pour atteindre cette concentration minimale. Dans ce cas, l'ajout d'amorceur libre (ou de contrôleur) en solution peut être une bonne réponse pour contrôler la polymérisation.

1.1.2.3. Stabilité colloïdale et caractérisation des objets greffés

Nous venons de le voir, les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée associées à la méthode « grafting from » permettent la synthèse d'un grand nombres d'objets greffés, de tailles variables (particules nanométriques à micrométriques), de polymères variables (styréniques, acrylates et méthacrylates, homopolymères et copolymères blocs), de masses variables (de quelques dizaines d'unités monomères à plusieurs milliers). Cependant, il est déjà plus rare de trouver une caractérisation physique de ces objets. La technique la plus employée est la microscopie électronique en transmission[30,31,35,38–42] (MET), cependant il se pose alors la question de la préparation des échantillons. En effet, la solution de particules greffées est simplement déposée sur une surface puis observée par microscopie. Le dépôt peut grandement modifier la dispersion (notamment agréger les particules). Si la microscopie peut permettre de bien caractériser les objets en taille et polydispersité, ce n'est pas une technique adaptée pour vérifier l'agrégation (ou non) des particules en solution.

Notons par ailleurs que la stabilité des particules en solution est rarement étudiée. De plus, la purification par précipitation étant couramment utilisée, il est possible que les particules soient agrégées de manière irréversible. On peut alors citer les travaux de Bartholomé *et Coll.*, où la caractérisation MET des silices avant et après greffage[46,58] permet de conclure que les particules

greffées sont moins agrégées que les particules nues. Ces résultats sont confirmés par des mesures de DXPA sur la silice nue et les films composites[58](où la silice est greffée) formés ensuite. La silice fumée est un substrat cependant différent de la silice colloïdale que l'on va utiliser. Inoubli *et Coll.* ont aussi porté une attention particulière à la bonne dispersion de leurs particules (silice colloïdale), car leur usage final est d'être employées dans des composites.[59] L'influence de la centrifugation (étape de purification) sur l'agrégation des particules a été observée,[50] suivie par diffusion de la lumière (DLS). Les conditions sont ensuite choisies de manière à ne pas agréger la silice au cours de la purification. La solution de billes greffées est observée par TEM : les particules sont alors agrégées. Les films formés ensuite par dispersion de ces particules greffées dans une matrice du même polymère sont observés en DNPA[51] (on n'observe alors que la silice) : les particules (de 50 nm de diamètre) sont alors dispersées de manière individuelle dans la matrice, ce qui indique qu'elles n'étaient pas agrégées en solution. Ces observations confirment l'inadaptation de la microscopie à la détermination de la dispersion des particules **en solution.**

La conservation de la stabilité colloïdale des particules était au coeur des travaux de A. El Harrak.[7] Les conditions de synthèse (concentration en silice, quantités de réactifs) ont été adaptés à cette contrainte, et à toutes les étapes de synthèse, le sol a été caractérisé par DNPA. Cette technique non destructive permet l'observation directe des particules dans le milieu et le suivi de la dispersion. Notons que si des conversions correctes ont été obtenues, la réaction s'est révélée peu reproductible, notamment du point de vue de la stabilité, ce qui est un frein à l'utilisation des particules dans des nanocomposites, où elles sont nécessaires en grandes quantité. C'est principalement cet inconvénient que l'on cherche à résoudre dans cette thèse, à travers la mise au point d'une synthèse plus robuste et plus reproductible.

1.1.2.4. Autres techniques de fonctionnalisation

On peut également former une architecture de type coeur-couronne sans liaison covalente entre le coeur et la couronne. C'est le cas si l'on adsorbe simplement les chaînes de polymère à la surface.[60,61] Les particules de silice peuvent aussi être encapsulées par du polymère via une polymérisation en émulsion.[62] Ces techniques sont assez peu employées pour obtenir des nanocomposites : en effet, l'absence de liaison covalente les rend thermiquement instables (surtout les élastomères) et sensibles aux changements de solvant.

1.2. Nanocomposites

1.2.1. Présentation des nanocomposites

Un composite est un mélange d'au moins deux constituants, à une échelle supérieure à la molécule. Nous nous intéressons aux composites polymère-particule, du point de vue de l'ajout de particules inorganiques dans une matrice polymère pour améliorer certaines propriétés de base. Typiquement, on va chercher à modifier ses propriétés mécaniques (renforcement et déformabilité), thermiques,[63] optiques,[64] électriques.[65]

Les particules de taille nanométrique ont un grand intérêt pour ce type d'application : une grande surface de contact pour un petit volume. En diminuant la taille de la particule, à fraction volumique constante, il y aura plus de particules et un plus grand effet sur les propriétés du matériau. On utilise des géométries différentes selon les effets désirés (sphères, fibres, plaquettes...) de différentes compositions (noir de carbone,[66] argile,[67] métaux,[68] oxydes.[69]). Notre travail a porté sur des nanoparticules sphériques de silice,[1] dans l'optique de modifier les propriétés mécaniques du polystyrène à l'état fondu.

La question de la dispersion des charges dans la matrice est fondamentale pour comprendre les mécanismes qui régissent les propriétés macroscopiques du composite. En effet, selon que les particules se dispersent parfaitement, ou s'organisent en agrégats ou en réseau, les effets obtenus ne seront pas les mêmes. De trop gros agrégats compacts minimisent la surface de contact. Or les particules ont tendance à s'agréger une fois mélangées au polymère, la raison première étant les forces attractives de Van der Waals, mais on peut aussi citer les forces de déplétion. Pour améliorer la dispersion, on peut envisager deux stratégies. La première consiste à synthétiser toute la matrice polymère autour des nanoparticules[70–73] : elles sont pré-traitées avec un agent de couplage, mélangées à un monomère, et la polymérisation a lieu sur et autour des particules. Ceci permet d'obtenir un nanocomposite en peu d'étapes de synthèse, mais peu d'ajustements sont possibles.

La seconde stratégie, largement employée, consiste à modifier la surface des particules pour augmenter la compatibilité avec le polymère de la matrice. On peut simplement fonctionnaliser la surface par des petites molécules[74] pour changer les interactions surface-polymère et modifier l'état de dispersion. Cependant la technique la plus employée et la plus polyvalente consiste à greffer en surface des particules des chaînes du même polymère que le polymère de la matrice. Le paramètre d'interaction de Flory χ[75] étant nul entre deux polymères de la même espèce, on s'attend à accroître la tendance au mélange par la contribution couronne-matrice. De là atteindre une compatibilité parfaite entre les deux espèces, il y a loin : le problème est plus complexe. Nous exposerons dans une première partie les notions de mouillage et démouillage d'une surface plane greffée de polymère par des chaînes du même polymère en fondu. Nous détaillerons ensuite comment ces notions peuvent être transférées au cas du volume (sphères greffées dans un fondu), avant de présenter les travaux précédemment effectués sur la dispersion de nanoparticules greffées

dans une matrice du même polymère.

1.2.2. Dispersion de nanoparticules greffées de polymère dans un fondu du même polymère

1.2.2.1. Mélanges polymère/polymère greffé sur surface plane (deux dimensions)

Avant d'étudier plus avant la question de la dispersion dans les nanocomposites, il est intéressant de faire le point sur les phénomènes observables lorsque des chaînes de polymère sont attachées à une interface, en contact avec des chaînes libres. On peut se reporter au schéma de la figure 1.5. En effet, en théorie, l'état de dispersion de nanoparticules greffées dans un fondu de chaînes est directement lié à la conformation des chaînes greffées. A la différence d'un fondu classique, la chaîne attachée est soumise à une contrainte radiale par rapport à la surface qui va introduire une contribution élastique additionnelle (d'étirement ou de compression) dans l'énergie libre en fonction des interactions avec les chaînes libres. L'autre contribution majeure de l'énergie libre est l'entropie de mélange des chaînes greffées et libres qui représente la capacité de gonflement ou d'interpénétration des chaînes greffées par les chaînes mobiles. Les conformations possibles peuvent d'abord être décrites dans le cas de substrats plans, puis les résultats adaptés au cas, plus complexe, de particules greffées dispersées dans un fondu de chaînes libres.

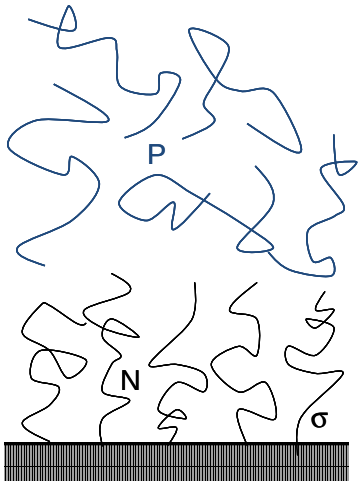


Fig. 1.5.: Chaînes de polymère de longueur N, greffées sur une surface avec une densité σ, en contact avec des chaînes libres du même polymère de longueur P

Considérons des chaînes de polymère de longueur N (N unités monomères) greffées avec une densité σ sur une surface plane. Elles sont en contact avec des chaînes libres de polymère de longueur P (P unités monomères). Nous nous restreignons au cas où les chaînes greffées et libres sont de même nature (χ=0). La conformation des chaînes de polymères greffées a d'abord été décrite théoriquement à l'aide de lois d'échelle par de Gennes,[76] qui s'est attaché aux changements de conformation liés à la densité de greffage, pour des brosses de longueur N≥P. L'état de la brosse greffée résulte de la compétition entre deux effets : l'entropie de mélange des polymères,

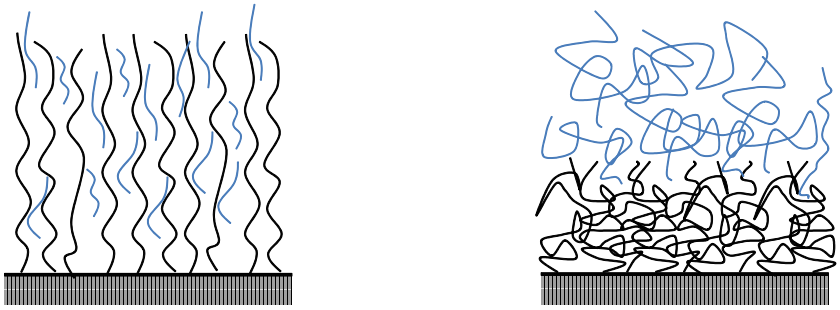
qui est favorable à l'interpénétration, et l'énergie d'étirement (« stretching ») des chaînes, qui est défavorable.

Au-delà d'une densité de greffage minimale $\sigma*$, en-dessous de laquelle les interactions répulsives entre les chaînes de la brosse sont négligeables, celles-ci se repliant en conformation « champignon » (ni compressée ni étirée), et en-dessous d'une densité $\sigma**$ à partir de laquelle l'incompatibilité est totale entre les chaînes libres et greffées,[77] la conformation des chaînes greffées (et la stabilité du système) va dépendre essentiellement des interactions avec les molécules du milieu (molécules de solvant, monomérique ou polymérique). Dans ce cas, le paramètre important est le rapport de longueur entre chaînes greffées et libres N/P.

Plusieurs travaux ont étudié en détail ce phénomène. Il a ainsi été observé que l'on a schématiquement deux états possibles pour les chaînes greffées :

- Pour P<<N, les chaînes libres gonflent la brosse car l'entropie de mélange est favorisée,[76] il y a interpénétration entre les chaînes de la matrice et les chaînes greffées. Ce cas est analogue au cas où les chaînes de la matrice seraient remplacées par des molécules de solvant. La minimisation de l'énergie libre s'accompagne d'un changement de conformation de la brosse qui étire les chaînes. On dit que la brosse est « mouillée » (figure 1.6a).

- Lorsque P augmente et se rapproche de N, l'énergie reliée à l'entropie de mélange devient défavorable et les chaînes de la matrice sont expulsées des chaînes greffées. Pour compenser le terme d'entropie de mélange dans l'énergie libre, cet effet s'accompagne d'un changement de conformation des chaînes greffées qui s'effondrent (« collapse ») : on dit que la brosse est « sèche » (figure 1.6b).



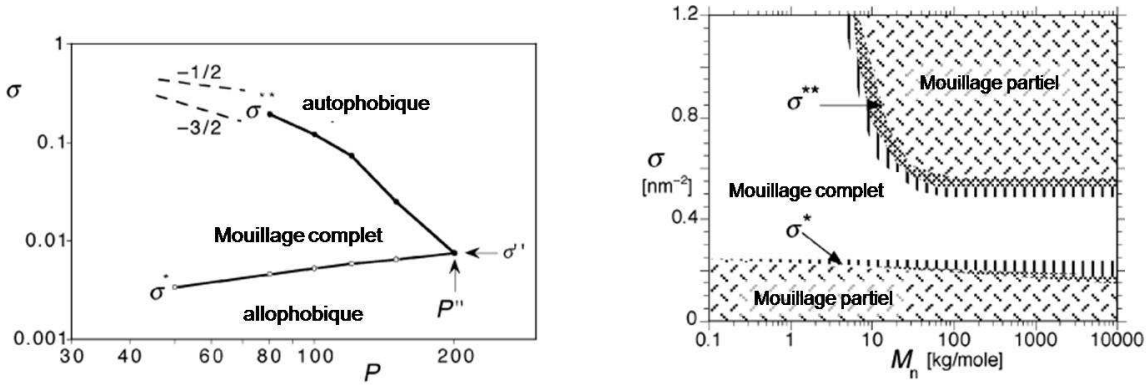
(a) Brosse gonflée **(b)** Brosse non gonflée

Fig. 1.6.: Représentation schématique d'une brosse de polymère gonflée et non gonflée par le polymère libre

Le passage d'un état à l'autre a été étudié par Martin et Wang,[78] qui ont regardé, entre autres, les paramètres dont dépendent cette transition. Shull[79] l'a étudié plus en détail, traçant les évolutions des profils de concentrations d'une brosse sèche à une brosse mouillée. La densité de greffage induit aussi certains changements dans la conformation des chaînes[80] ou la distance de pénétration inter-chaînes.[81] Tous ces travaux ont étudié le domaine où N est supérieur ou égal

à P. Shull[82] a étudié théoriquement à l'aide du champ moyen les différents profils de brosses lorsque P est très supérieur à N, dans le cas de mélange de chaînes d'espèces différentes mais aussi dans le cas de chaînes semblables.

Du point de vue expérimental, Cohen-Stuart *et Coll.*[77] ont établi un diagramme de phase complet de la stabilité (reliée au mouillage) d'un fondu de polymère libre (polystyrène) en contact avec une surface greffée de chaînes de polystyrène. A la fois la densité de greffage et la masse des chaînes greffées ont été variées. Le diagramme a été établi théoriquement (par lois d'échelles et théorie du champ moyen) et comparé au diagramme expérimental (établi en observant la stabilité des mélanges). Leurs résultats sont reproduits sur la figure 1.7. Si les limites en densité de greffage $\sigma*$ et $\sigma**$ sont retrouvées expérimentalement, notons qu'entre ces deux valeurs, pour des masses de polymère libre supérieures aux masses greffées (N<P), là où l'on devrait n'observer qu'un mouillage partiel, le mélange reste stable. Ceci, dans leur cas, est attribué à des facteurs cinétiques (état métastable).



(a) Diagramme théorique. N=200 unités monomères.

(b) Diagramme expérimental. $Mn^{greffée}$=183 kg/mol.

Fig. 1.7.: Diagramme de phase expérimental et théorique du mouillage et du démouillage d'une surface greffée de polymère par un fondu de chaînes libres du même polymère, en fonction de la densité de greffage σ et de la masse des chaînes du fondu (P ou Mn^{fondu}).

1.2.2.2. Mélanges polymère/polymère greffé sur particules sphériques (trois dimensions)

La cas qui nous intéresse est plus complexe, puisque notre système est constitué de particules greffées dispersées dans un fondu de polymère. Les notions de mouillage et démouillage peuvent être transférées, cependant ici il faut considérer en plus les interactions entre particules (forces de Van der Waals ou de déplétion), qui dépendent entre autres de la conformation de la couronne, et sont responsables de l'agrégation ou de la dispersion des particules dans le fondu. Le schéma disponible en figure 1.8 représente le cas qui nous occupe à présent : des particules greffées de polymère de longueur N, avec une densité σ, dispersées dans un fondu de chaînes de même polymère, de longueur P.

Lorsque la densité de greffage est trop faible, comme pour le cas plan les chaînes greffées adoptent

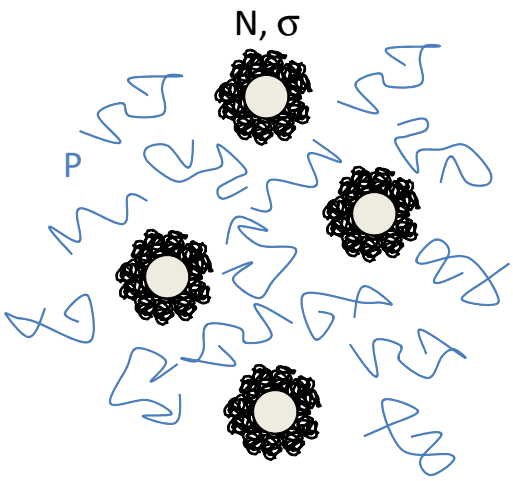
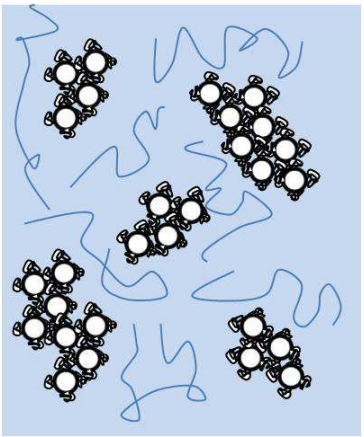
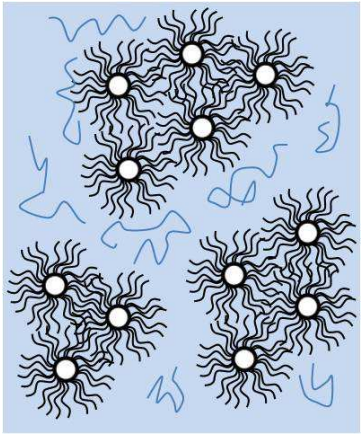


Fig. 1.8.: Particules greffées de chaînes de polymère de longueur N, avec une densité de greffage σ, en contact avec un fondu de chaînes libres du même polymère de longueur P

une conformation champignon. Les interactions attractives de Van der Waals ne peuvent alors être compensées par les chaînes de surface et les particules s'agrègent (figure 1.9a). De même, à densité de greffage très forte, les forces de déplétion attirent les particules entre elles et les agrègent[83,84] (figure 1.9b). Entre ces deux densités limites, le paramètre N/P permet de décrire seul la dispersion.



(a) Densité de greffage faible. Conformation « champignon » et agrégation.

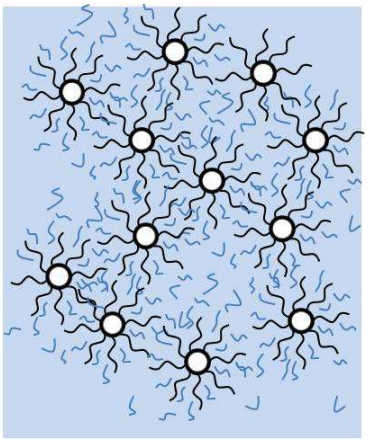


(b) Densité de greffage élevée. La déplétion induit l'agrégation des particules.

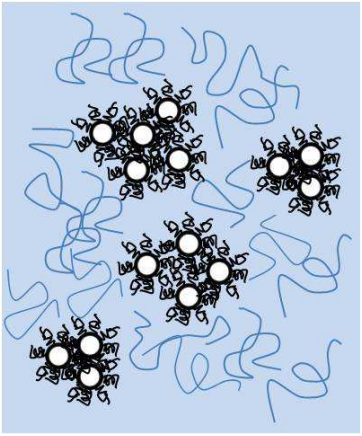
Fig. 1.9.: Représentation schématique de l'agrégation des particules suite à une trop faible (a) ou trop forte (b) densité de greffage des chaînes en surface. Les chaînes greffées sont noires, les chaînes libres (seules quelques une sont représentées) bleues.

Les structures possibles des chaînes greffées, et les interactions entre particules ont été décrites de manière extensive par Leibler *et Coll.*[85,86] Les travaux de W. Schärtl et M. Schmidt[87–90] portent plus précisément sur les interactions observées entre particules greffées, selon l'état (gonflé ou non) de la couronne. Leur système est composé de micelles copolymères à coeur de polystyrène avec une couronne de polyisoprène, dispersées dans une matrice de polyisoprène. Lorsque la couronne est gonflée (ce qui est obtenu en augmentant le rapport N/P), il existe un potentiel

répulsif à longue portée entre particules,[87,89] ce qui favorise la dispersion. A l'inverse, une brosse sèche impliquera des interactions à courte portée entre particules,[90] similaires à des interactions de type sphères dures. Lorsque le rapport N/P se rapproche de 1, la dispersion se dégrade, et l'interpénétration des chaînes diminue (similairement à ce qui est observé pour des surfaces planes). La limite théorique est N=P, où les chaînes libres ne peuvent plus gonfler la brosse (il demeure néanmoins un degré d'interpénétration avec les chaînes du fondu). Dans ces conditions un terme devient plus important, celui menant à une déplétion[84] : il devient alors entropiquement favorable que les particules se regroupent pour augmenter le volume libre des chaînes mobiles,[87] il y a agrégation des particules. Ceci est schématisé sur la figure 1.10 : en sous-figure 1.10a est représenté le cas où la couronne est gonflée par des petites chaînes (N>P, dispersion), en sous-figure 1.10b le cas où la couronne n'est pas gonflée et où les forces de déplétion ont entraîné l'agrégation.



(a) N>>P. La couronne est gonflée, les particules se repoussent et sont dispersées.



(b) N<<P. La couronne est sèche, la déplétion induit l'agrégation des particules.

Fig. 1.10.: Représentation schématique des deux états de dispersions dans un mélange polymère/particules greffées, pour le cas où N>>P (a) et N<<P (b). Les chaînes greffées sont noires, les chaînes libres (seules quelques unes sont représentées) bleues.

Pakula *et Coll.*[91] ont réalisé des simulations numériques sur l'influence de la taille des chaînes de la matrice sur les chaînes greffées, en étudiant la transition d'une couronne mouillée à une couronne sèche. Tous ces travaux étudient les cas où P est compris entre 1 et N.

L'influence précise de différents paramètres sur le mouillage et donc la dispersion a été étudiée au moyen de simulations. Doi *et Coll.*[83] se sont penchés sur l'influence de la densité de greffage des chaînes sur la dispersion (pour le cas N<P). Ils sont arrivés à la conclusion qu'il existe une densité optimale de greffage (déterminée expérimentalement au moyen d'expériences de rhéologie et d'observations MET, et théoriquement par la théorie du champ moyen) : la dispersion s'améliore lorsque σ augmente, jusqu'à une valeur critique σ_c au-delà de laquelle les particules vont commencer à s'agréger. On peut relier ce σ_c au $\sigma **$ mentionné dans le cas des surfaces. σ_c est relié à l'apparition d'une interaction attractive entre les polymères greffés. Xu *et Coll.*[92] se sont penchés sur l'influence du rayon de courbure de la surface greffée : plus la particule est

petite, plus l'influence de la densité de greffage va être forte.

1.2.2.3. Dispersion de nanoparticules greffées dans une matrice polymère

Les nanoparticules (plus particulièrement les nanosphères) greffées sont très utilisées comme charges dans des matrices polymères. Cependant, un nombre assez restreint de travaux s'intéresse précisément à la dispersion dans ces systèmes et aux paramètres qui l'influencent.

Expérimentalement, Green *et Coll.*[93] ont construit un diagramme de phase, en fonction de P et de σ, récapitulant l'état de dispersion de nanosphères (de diamètre relativement élevé, 200 nm environ) de silice greffées de PDMS dans un fondu de PDMS. La valeur limite $\sigma*$ en-dessous de laquelle il n'y a pas mouillage des chaînes greffées (et donc instabilité et agrégation) est retrouvée. L'état de dispersion a été déterminé par diffusion de la lumière et simple observation visuelle.

La dispersion de nanoparticules greffées dans un mélange du même polymère a été étudiée pour des particules d'or[94] greffées de polystyrène, de magnétite[95] greffées de PMMA, de copolymères blocs acrylonitrile-butadiène-styrène,[83] et de particules de silice greffées de polystyrène,[96] polybutylacrylate[59] ou copolymères à base de polystyrène.[97] La principale technique de caractérisation utilisée est la microscopie électronique en transmission (MET). Les dispersions obtenues sont cohérentes avec la théorie : jusqu'au cas limite où la taille des chaînes greffées est égale à la taille des chaînes libres, la dispersion est homogène, quand les chaînes libres sont plus longues, des agrégats se forment. Le cas où la matrice est constituée de chaînes plus longues (N<<P) a été peu étudié. Par ailleurs, la plupart des travaux dans ce domaine s'attachent principalement à l'étude de la dispersion en fonction des paramètres que sont les masses de chaînes et la densité de greffage. Les systèmes étudiés ne sont pas optimisés pour former des composites et les propriétés macroscopiques rarement étudiées. Signalons ici les travaux de Kumar,[96] Billon[59] et Chaumont[58] où sont étudiés des nanocomposites polymères-particules greffées, et où l'on dispose en plus des études des propriétés mécaniques certaines indications sur la dispersion.

Nous souhaitons transposer les concepts théoriques régissant la dispersion de particules greffées dans un fondu de chaînes libres au cas des nanocomposites. Ceci implique de se placer dans des cas où la masse des chaînes du fondu est supérieure à la masse greffée (N<<P), ce qui est un cas peu étudié expérimentalement. Une fois cette dispersion connue nous souhaitons la corréler aux propriétés macroscopiques (mécaniques) observées. Dans les travaux cités, l'accent est mis soit sur l'étude de la dispersion (pour des systèmes qui peuvent être éloignés des composites : copolymères blocs,[88,97] présence de solvant,[90] particules de grande taille.[93]) soit sur l'étude des propriétés mécaniques (pour des systèmes plus proches du nôtre[58,59]).

Un autre point important de la problématique concerne la mesure directe de la conformation de la couronne dans le fondu et du changement de conformation associé au changement du rapport N/P (chaîne étirée/chaîne effondrée). La plupart des études expérimentales utilisent la diffusion de rayons X ou la microscopie électronique et sondent le facteur de structure entre particules, sans pouvoir distinguer les chaînes greffées des chaînes mobiles (puisqu'elles sont identiques).

Une telle mesure, en plus de l'enjeu expérimental qu'elle représente, apporterait une information significative dans la compréhension de ces processus de dispersion.

Nous voulons, en premier lieu mettre au point une synthèse qui nous permettra de **réaliser des objets de morphologie modifiable** (N variable). Ces objets, dispersés dans une matrice de longueur de chaîne P variable, vont nous permettre de former des **nanocomposites modèles**. Nous allons notamment nous pencher sur les **mécanismes de dispersion**, et l'importance du paramètre N/P, et corréler la dispersion avec la conformation de la couronne greffée. La dispersion sera ensuite reliée aux **propriétés macroscopiques**.

Chapitre 2.

Synthèse de nanoparticules greffées de polymère

Sommaire

2.1. Objectifs **27**

2.2. Modification de la surface **27**

2.2.1. Stratégie générale 27

2.2.1.1. Greffage en une étape 28

2.2.1.2. Greffage en deux étapes 29

2.2.2. Résultats 30

2.2.2.1. Choix de la technique 30

2.2.2.2. Densités obtenues et reproductibilité 31

2.3. Polymérisation **33**

2.3.1. Polymérisations Modèles 33

2.3.1.1. ATRP 33

2.3.1.2. NMP 35

2.3.2. ATRP sur particules 37

2.3.3. NMP sur particules 39

2.3.3.1. En présence d'amorceur libre 39

2.3.3.2. Polymérisations sans amorceur sacrificiel 40

2.4. Conclusion générale **42**

2.1. Objectifs

Nous voulons obtenir des particules de silice greffées de polymère, en solution colloïdale stable. Nous avons choisi la méthode « grafting from », où l'on greffe l'amorceur de polymérisation sur les particules avant de faire grandir les chaînes en surface. L'intérêt du travail présenté ici réside dans la conservation de la stabilité colloïdale de la solution à chaque étape de fonctionnalisation, ce qui implique des contraintes sur les concentrations, les températures et les quantités de réactifs admissibles pour ne pas perturber le sol de silice. L'objectif est d'avoir un protocole de synthèse de particules greffées qui soit le plus reproductible et le plus simple à mettre en oeuvre possible.

Deux types de sols de silice ont été utilisés : le sol Nissan et le sol Ludox TM-40. La différence réside dans la taille et la polydispersité de ces billes ; on reviendra sur leur caractérisation au chapitre 3. Chimiquement, on n'observe pas de différences de réactivité et dans ce chapitre, le « sol de silice » fera indifféremment référence au sol Nissan ou au sol Ludox.

2.2. Modification de la surface

Afin de pouvoir faire croître des chaînes de polymère à la surface de la silice, il faut modifier celle-ci en y greffant un amorceur de polymérisation. Nous allons mettre à profit la réactivité des groupements -OH en surface de la silice. Différentes stratégies sont possibles, selon le type de polymérisation que l'on souhaite ou la densité de greffage visée. Deux types de polymérisations radicalaires contrôlées seront étudiés : la Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (Atom-Transfer Radical Polymerization, ATRP, 1.1.1.1) et la Polymérisation aux Nitroxydes (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP, 1.1.1.2). Quelle que soit la technique de polymérisation choisie la structure du radical amorceur sera identique. La figure 2.1 représente une particule de silice greffée d'amorceur.

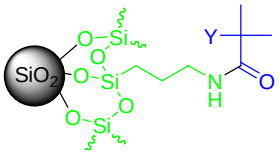


Fig. 2.1.: Silice greffée amorceur. En bleu : la partie amorceur, Y=Br pour l'ATRP, Y=SG1 pour la NMP ; en vert : ce qui greffe l'amorceur à la silice.

Les stratégies de synthèse des particules amorcées pour l'une ou l'autre de ces techniques de polymérisation sont les mêmes. On ne les différenciera donc pas par la suite.

2.2.1. Stratégie générale

Comme il est indiqué figure 2.2, pour obtenir la silice couverte d'amorceur on a le choix entre greffer en une seule fois l'amorceur (voie à une étape) ou en silanisant d'abord la surface des billes

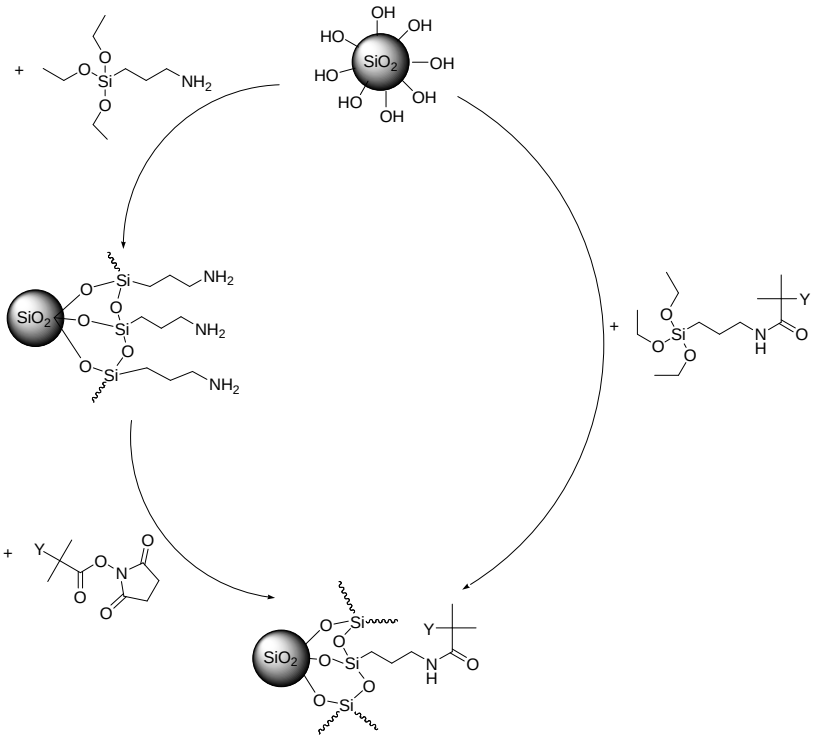


Fig. 2.2.: Greffage de l'amorceur sur la silice ; à gauche, en 2 étapes, à droite, en 1 étape.

avant d'y surgreffer l'amorceur (voie à deux étapes). Ces stratégies sont détaillées, respectivement, en 2.2.1.1 et 2.2.1.2.

Dans les deux cas, on utilisera un dérivé de l'amorceur qui est un ester activé à base de N-hydroxysuccinimide (NHS), selon une voie de synthèse détaillée par Vinas *et Coll.*[98] La réaction de synthèse de cet ester est schématisée figure 2.3 et le protocole est détaillé en annexe A.1.2.

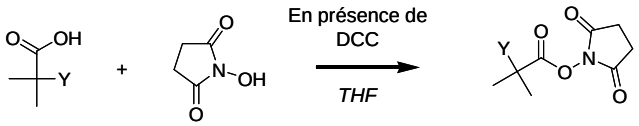
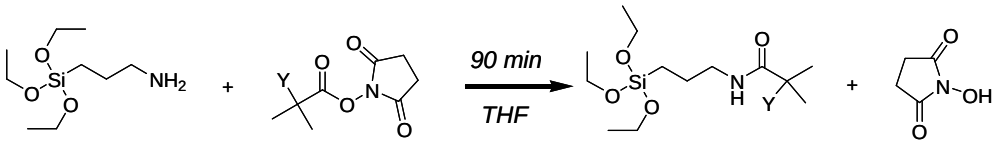


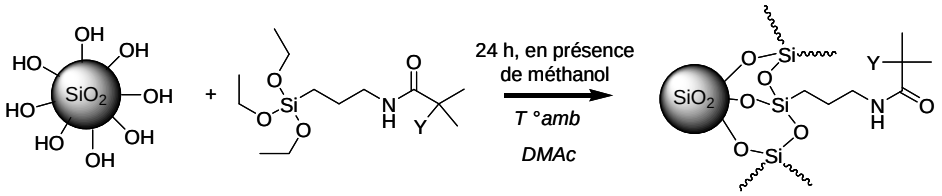
Fig. 2.3.: Formation de l'ester activé. Y = Br pour un amorceur d'ATRP ; Y = SG1 pour un amorceur de NMP.

2.2.1.1. Greffage en une étape

Avant de le greffer, on va d'abord synthétiser le macro-amorceur « fonctionnel », comportant à la fois la partie greffable sur la silice (le triéthoxysilane) et la partie amorceur à proprement parler. On le greffe ensuite sur la silice (figure 2.4). La synthèse du macro-amorceur est réalisée dans le THF, à température ambiante ou sur glace selon le type d'amorceur (voir annexe A.1.3 pour les détails du protocole). A l'issue de la réaction, le précipité de NHS est filtré, et la solution concentrée à l'évaporateur rotatif. Après un lavage à l'éther pour éliminer les dernières traces de NHS, le solvant est évaporé et la poudre d'amorceur séchée. Le greffage consiste en une réaction de silanisation classique sur les particules : le sol de particules réagit avec l'amorceur



(a) Formation du macro-amorceur. Y = Br pour un amorceur d'ATRP ; Y = SG1 pour un amorceur de NMP.



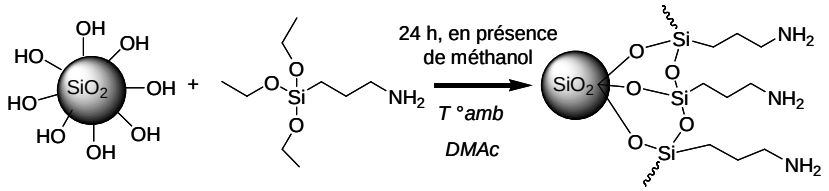
(b) Greffage du macro-amorceur en surface de la silice.

Fig. 2.4.: Stratégie de greffage en une étape.

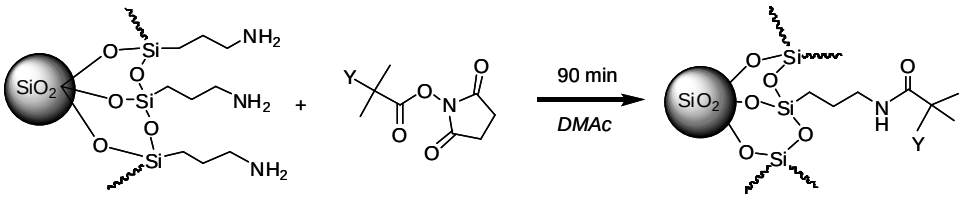
pendant 24 heures à température ambiante, dans le diméthylacétamide, en présence de méthanol pour permettre l'hydrolyse. Le sol de silice greffée est ensuite purifié des molécules libres par ultrafiltration, puis caractérisé par Analyse Thermo-Gravimétrique (TGA, annexe B.1) pour déterminer la densité de greffage. L'ultrafiltration a été choisie comme méthode de purification car elle est adaptée aux grands volumes sur lesquels on travaille.

Le principal avantage de cette stratégie est sa simplicité de mise en oeuvre. Un seul greffage, c'est une seule purification, l'étape la plus longue dans la synthèse de particules greffées.

2.2.1.2. Greffage en deux étapes



(a) Silanisation de la silice



(b) Surgreffage de l'amorceur sur la silice

Fig. 2.5.: Stratégie de greffage en deux étapes.

La surface de la silice est dans un premier temps fonctionnalisée avec le silane (aminopropyltriéthoxysilane, APTES), puis on procède à l'étape de surgreffage pour obtenir la particule greffée d'amorceur (figure 2.5). Comme précédemment, la silanisation se fait en 24 heures à température

ambiante, en présence de méthanol. On procède ensuite à la première purification par ultrafiltration, pour éliminer les molécules libres qui pourraient engendrer des réactions secondaires indésirables. Le rendement de cette première étape est caractérisée par TGA. Puis l'amorceur est surgreffé sur les particules silanisées, en 90 minutes, à température ambiante ou sur glace selon l'amorceur (température ambiante pour l'amorceur bromé d'ATRP, sur glace pour l'amorceur de NMP). Le sol surgreffé est purifié par une seconde ultrafiltration, et est ensuite analysé par TGA.

L'avantage de cette stratégie par rapport à la précédente est liée à la taille des molécules que l'on greffe : plus petites, leur encombrement stérique est moindre et les densités de greffage accessibles seront donc théoriquement plus grandes. Par contre, deux étapes de greffage impliquent deux fois plus de purifications. En outre, un triéthoxysilane, s'il est plus réactif que ses équivalents mono- ou diéthoxy, peut se polycondenser sur lui-même, formant une couche épaisse au lieu d'une monocouche de silane.[99]

2.2.2. Résultats

2.2.2.1. Choix de la technique

Les deux stratégies de greffage (une ou deux étapes) ont été comparées avec l'amorceur d'ATRP. Les densités de greffage obtenues ont été analysées par TGA, sur les billes de silice sèches. Pour obtenir les densités de greffage (en molécules/nm^2) à partir des pertes de masse, on utilise la formule 2.1 :

$$D_g = \frac{S_{spé}}{M_{gr} \times Na} \times \frac{W_{tot} - W_{ref}}{100 - (W_{tot} - W_{ref})} \tag{2.1}$$

D_{g} est la densité de greffage, $S_{\mathrm{spé}}$ la surface spécifique de la silice (en m^2/g), M_{gr} la masse molaire de la molécule greffée, Na le nombre d'Avogadro ; W_{tot} et W_{ref} sont, respectivement, la perte de masse de l'échantillon greffé et la perte de masse de l'échantillon de référence (silice nue). Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 2.1. Travailler en mol/nm^{2}permet de s'affranchir de la taille des particules, on peut ainsi directement comparer les résultats pour les différents types de silice (la surface spécifique étant connue : 135 m^2/g pour les Ludox, 100 m^2/g pour les Nissan).

		Théorique ($mol./nm^2$)	Mesurée ($mol./nm^2$)
Greffage « une étape »		1	0.03
Greffage « deux étapes »	Silanisation	1	0.64
	Surgreffage	0.64	0.28

Tab. 2.1.: Densités de greffage obtenues par TGA

La stratégie en une étape, bien que moins contraignante et plus rapide que la stratégie en deux étapes, donne des résultats dix fois plus faibles et insuffisants. Cela peut s'expliquer par un encombrement stérique de la surface par les premières molécules greffées. Pour la suite des synthèses, nous avons donc choisi la stratégie en deux étapes de greffage.

2.2.2.2. Densités obtenues et reproductibilité

Silanisation

La concentration en particules de silice, ainsi que les quantités de réactifs à introduire, ont été optimisées pour avoir le plus haut taux de greffage possible **tout en évitant l'agrégation ou la gélification du sol** lors de l'étape de silanisation. Pour une concentration volumique en silice de 5 % v/v, la quantité maximale de silane que l'on peut introduire sans déstabilisation est trouvés expérimentalement aux alentours d'un greffage théorique (c'est-à-dire un greffage visé) de 1 $silane/nm^2$. Les résultats obtenus sont indiqués tableau 2.2. Toutes les synthèses correspondent exactement au même protocole expérimental. La première lettre (N ou L) de la référence (colonne de gauche) indique le type de silice : Nissan ou Ludox.

Nom	Théorique ($mol./nm^2$)	Mesurée ($mol./nm^2$)
N-CC86	1	0.65
L-CC88	1	0.87
L-CC98	1	0.48
L-CC103	1	0.43
L-CC111	1	0.76
L-CC129	1	0.54
L-CC134	1	0.65

Tab. 2.2.: Densités de greffage du silane

Surgreffage

Le sol silanisé est purifié des silanes libres par ultrafiltration. Le surgreffage de l'amorceur se fait cette fois à 2.5 % v/v en particules, en introduisant la quantité stoechiométrique d'ester activé correspondant au taux de silane effectivement greffé, mesuré préalablement par TGA. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.3.

Un exemple des courbes obtenues en TGA pour l'ensemble du procédé de greffage de l'amorceur est indiqué figure 2.6. Les particules de silice non greffées subissent une légère perte de masse d'environ 3%, que l'on attribue à de l'eau physisorbée. La perte de masse liée au silane (courbe violette) n'a pas la même allure que la courbe de perte de masse liée à l'amorceur entier (courbe rouge), où l'on observe une chute nette dès 150 °C. C'est une vérification supplémentaire (en plus de la perte de masse plus importante) que le surgreffage est bien efficace.

On a ainsi mis au point un protocole de greffage de l'amorceur efficace, reproductible, réalisé en solution, tout en conservant la stabilité colloïdale des particules. La caractérisation fine de la

Nom	Théorique ($mol./nm^2$)	Mesurée ($mol./nm^2$)	Silane
N-CC87	0.65	0.28	N-CC86
L-CC90	0.87	0.18	L-CC88
L-CC99	0.48	0.19	L-CC98
L-CC105	0.43	0.23	L-CC103
L-CC113	0.76	0.05	L-CC111
L-CC130	0.54	0.27	L-CC129
L-CC137	0.65	0.35	L-CC134

Tab. 2.3.: Densités de greffage de l'amorceur

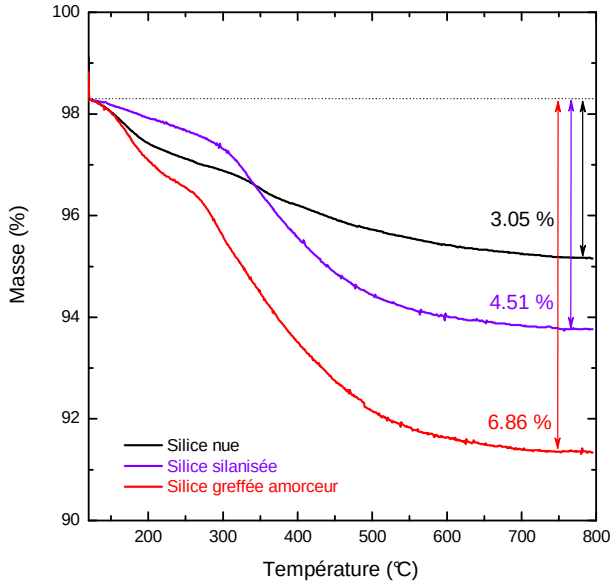


Fig. 2.6.: Analyse thermo-gravimétrique des différentes étapes de greffage

structure du sol de silice avant et après greffage a été faite par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles et est détaillée au chapitre suivant.

2.3. Polymérisation

Nous disposons à présent d'un sol de silice greffé d'amorceur. Afin de réaliser les polymérisations en surface dans les meilleures conditions possibles, une série de tests en solution a été menée sans silice, pour déterminer notamment les conversions, les masses que l'on peut obtenir, et les conditions dans lesquelles la polymérisation reste contrôlée. Ces expériences sont détaillées dans la partie 2.3.1. Les résultats obtenus lors des polymérisations en surface de la silice sont indiqués ensuite.

2.3.1. Polymérisations Modèles

L'intérêt de mettre en œuvre une polymérisation modèle, c'est-à-dire sans particules, est aussi de pouvoir suivre facilement l'évolution de la masse des chaînes au cours de la réaction.

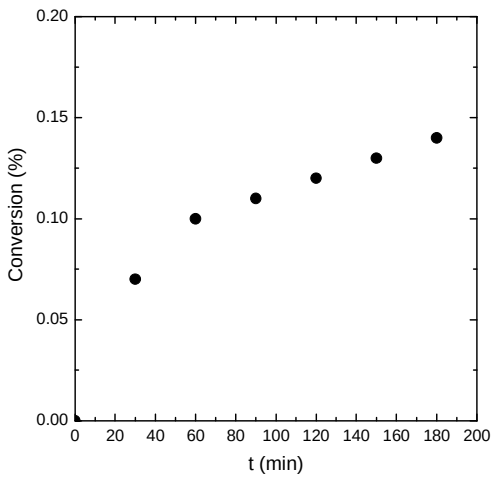
2.3.1.1. ATRP

L'amorceur utilisé pour cette polymérisation est le α-bromoisobutyrate de méthyle. On utilise la PMDETA comme ligand, et le cuivre I (sous la forme CuBr) comme métal. Les proportions CuBr/PMDETA/amorceur sont respectivement 1/1.5/1. On se place à 25 % mass. en monomère dans le diméthylacétamide, à 120 °C, sans rampe de température, sous azote. La polymérisation dure entre 4 et 6 heures. La masse molaire en nombre théorique est 40 000 g/mol, d'après la formule 2.2 valable dans le cas d'une polymérisation radicalaire contrôlée :

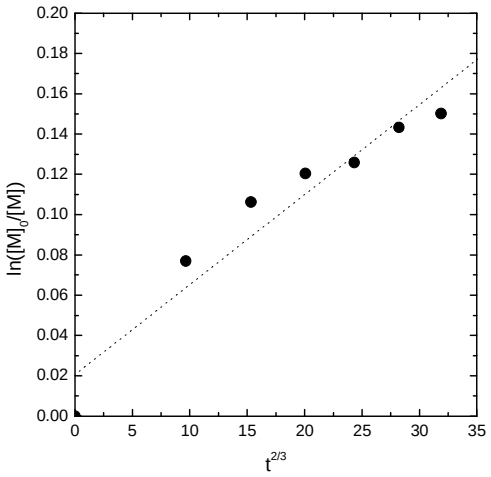
$$Mn_{théo} = \frac{m_{mono}}{n_{am}} \tag{2.2}$$

La figure 2.7 présente les résultats obtenus, en termes de conversion (déterminée par gravimétrie) et de contrôle. La figure 2.8 détaille l'évolution des masses et de la polydispersité des chaînes au cours de la réaction. Ces représentations permettent de juger du bon contrôle de la réaction. On a en effet vu en 1.1.1 qu'une polymérisation contrôlée se caractérise par une évolution linéaire de $\ln([M]_0 / [M])$ (avec $[M]$ la concentration en monomère) en fonction du temps, à la puissance 2/3 dans notre cas, ainsi que par une évolution linéaire de la masse des chaînes en fonction de la conversion.

La réaction est contrôlée : on observe bien une évolution linéaire pour $\ln([M]_0 / [M])$ en fonction de $t^{2/3}$, ainsi que pour la masse des chaînes en fonction de la conversion (la droite tracée est la droite théorique dont l'équation a été indiquée en 1.1.1). L'indice de polydispersité (ou de polymolécularité) reste de plus en permanence inférieur à 1.2 : ce protocole est donc viable pour l'essayer sur les billes. La conversion obtenue en 3 heures est de 17 % ; on peut noter qu'une autre polymérisation modèle, à 30 % mass. en monomère, a donné une conversion de 21 % au bout de 5 heures de réaction. Au-delà, on atteint un plateau (les réactions de terminaison deviennent inévitables).



(a) Suivi de la conversion en fonction du temps



(b) Contrôle de la polymérisation : $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$ vs $t^{2/3}$

Fig. 2.7.: ATRP modèle à 25% en styrène

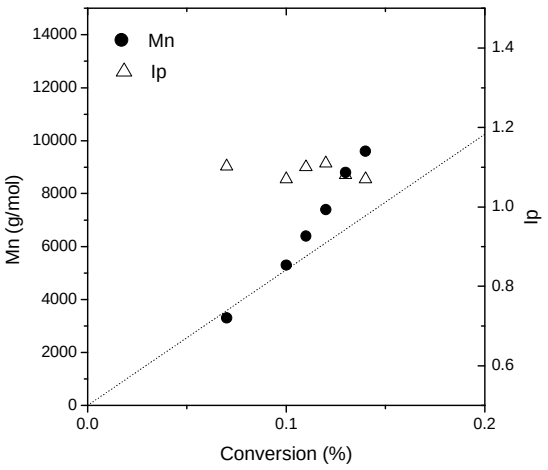


Fig. 2.8.: Suivi par GPC de la masse (Mn) et de la polydispersité (Ip) pour une polymérisation modèle par ATRP

Ces conversions sont un peu faibles, mais la réaction est contrôlée, ce qui est le résultat le plus important. Il serait certainement possible d'améliorer la conversion en optimisant les conditions opératoires or ce n'est pas l'objectif de ce travail. Nous possédons un procédé de polymérisation contrôlé, que nous allons pouvoir tester sur des particules.

2.3.1.2. NMP

Un intérêt particulier a été porté à cette technique : en effet, si la NMP est généralement moins employée l'ATRP pour la synthèse de matériaux hybrides, c'est parce qu'elle est efficace sur un nombre plus restreint de monomères. Cependant, elle est très efficace pour la polymérisation du styrène, en présence de l'alcoxyamine MAMA-SG1 (voir la formule figure 2.9). Elle présente de plus le grand avantage, dans notre cas, de ne nécessiter aucun autre composé que l'amorceur (MAMA-SG1 dans notre cas), puisque celui-ci fait également office de contrôleur (la partie nitroxyde SG1). Or l'ATRP requiert l'utilisation de plusieurs composés tiers (le ligand et le contrôleur), qui augmentent les risques de déstabilisation du sol et entraînent des purifications supplémentaires. La NMP paraît donc une technique de polymérisation contrôlée très adaptée à notre cas particulier.

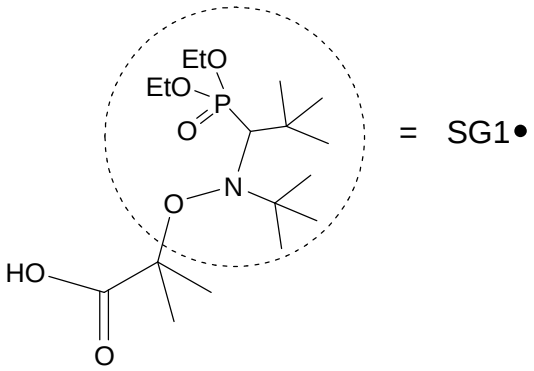
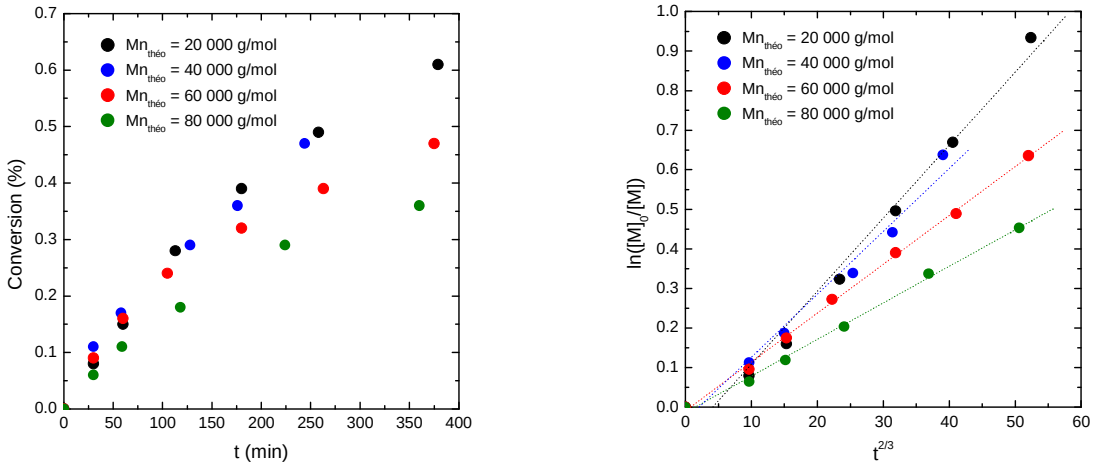


Fig. 2.9.: Structure de l'amorceur MAMA- SG1

Une série de tests a d'abord été menée pour déterminer le meilleur compromis entre la quantité d'amorceur introduite et la masse des chaînes obtenues. En effet, plus il y a d'amorceur, meilleure est la conversion, mais plus les masses atteignables sont faibles. Quatre masses molaires moyennes en nombre théoriques ont été visées, de 20 000 g/mol à 80 000 g/mol, en faisant varier la quantité d'amorceur introduit à même concentration en monomère (30 % massiques). La polymérisation se fait à 120 °C, sans rampe de température, sous azote et pendant 4 à 6 heures. Les résultats en termes de conversion et de contrôle sont représentés figure 2.10.

Quelles que soient les conditions, la polymérisation apparaît toujours bien contrôlée : l'évolution de $\ln([M]_0 / [M])$ en fonction de $t^{2/3}$ est toujours linéaire (les droites tracées sur la figure 2.10b sont de simples guides pour l'oeil). Cependant, la conversion baisse de manière importante à partir de $Mn_{théo}$=60 000 g/mol. Les taux de conversion à 4 heures sont récapitulés dans le



(a) Conversion (%) en fonction du temps

(b) Contrôle de la polymérisation : $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$ vs $t^{2/3}$

Fig. 2.10.: Comparaison de 4 Mn$_{théo}$: 20 000, 40 000, 60 000, et 80 000 g/mol.

tableau 2.4 : d'environ 50 % de conversion pour Mn$_{théo}$ comprise entre 20 000 et 40 000 g/mol, on passe à 40 % pour Mn$_{théo}$ de 60 000 g/mol, puis 30 % pour Mn$_{théo}$=80 000 g/mol.

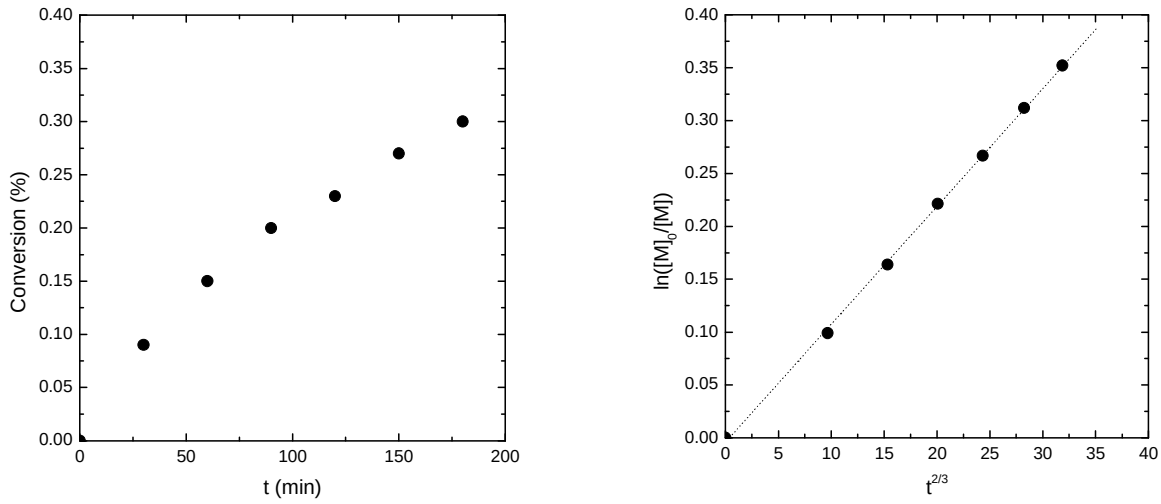
$M_n^{théorique}$ (g/mol)	20 000	40 000	60 000	80 000
Conversion (%)	49	47	39	29

Tab. 2.4.: Conversions obtenues à 4h de réaction pour quatre polymérisations NMP modèles

Un suivi de l'évolution des masses des chaînes au cours de la polymérisation, pour le cas Mn$_{théo}$=40 000 g/mol, a ensuite été réalisé : les suivis de conversion et de contrôle sont présentés figure 2.11 et les résultats GPC figure 2.12.

La courbe de $\ln([M]_0 / [M])$ en fonction de $t^{2/3}$ est linéaire : la polymérisation est toujours contrôlée. De plus l'évolution de la masse des chaînes en fonction de la conversion est linéaire et suit la droite théorique. On est bien en présence d'une polymérisation parfaitement contrôlée.

Suite à ces expériences, il a été décidé de réaliser les polymérisations sur particules avec une masse molaire moyenne théorique en nombre de 50 000 g/mol, ce qui est un bon compromis entre une très bonne conversion (50 %) et des masses suffisamment élevées. On peut remarquer une différence d'au moins un facteur deux sur la conversion en faveur de la NMP par rapport à l'ATRP. Cela peut provenir simplement d'une différence d'efficacité de l'amorceur, et aussi de la plus grande sensibilité de l'ATRP aux conditions opératoires (réaction plus difficile à maîtriser).



(a) Suivi de la conversion en fonction du temps

(b) Contrôle de la polymérisation : $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$ vs $t^{2/3}$

Fig. 2.11.: NMP modèle à 30 % wt en styrène, Mn$_{théo}$= 40 000 g/mol

2.3.2. ATRP sur particules

Comme développé au paragraphe 1.1.2.2, la première question à se poser avant toute polymérisation sur particules concerne l'ajout d'amorceur libre en solution. En effet, si l'utilisation d'amorceur sacrificiel garantit le contrôle de la polymérisation ainsi qu'une meilleure conversion, cela induit la présence de chaînes libres en solution, ce qui implique une purification supplémentaire. Dans certains cas particuliers,[18,30,31,42] des polymérisations contrôlées sur particules sans amorceur libre ont été menées avec succès. Nous avons donc testé la polymérisation ATRP sans amorceur libre en solution : les conversions atteintes ne dépassant pas les 3 % et n'étant jamais contrôlées, il a été décidé par la suite de réaliser le greffage des particules en présence d'amorceur libre. Cette conversion faible dans notre cas s'explique simplement par les arguments développés précédemment (1.1.2.2) : une densité de greffage trop faible pour la concentration en billes, induisant une trop faible concentration en contrôleur dans le milieu pour obtenir l'effet radical persistant nécessaire au contrôle cinétique de la polymérisation. Nous proposerons une parade à ce problème en NMP plus loin.

La polymérisation en surface de la silice est réalisée dans les mêmes conditions que les polymérisations modèles : 25 % wt en styrène, Mn$_{théo}$=50 000 g/mol, à 120 °C. Le sol de billes a été très dilué (1 % v/v) pour éviter toute déstabilisation : on a observé qu'au-delà de 1 % v/v, compte tenu de la quantité de styrène dans le milieu (que l'on a fixée suite aux expériences de polymérisations modèles), le sol de silice s'agrégeait au cours de la réaction. Pour éviter l'agrégation, le monomère est introduit au goutte à goutte, afin d'éviter un changement brutal de polarité dans le milieu réactionnel (voir le protocole en A.2). Le suivi de la conversion et du contrôle de cette première polymérisation sur particules est indiqué en figure 2.13. Les résultats correspondants

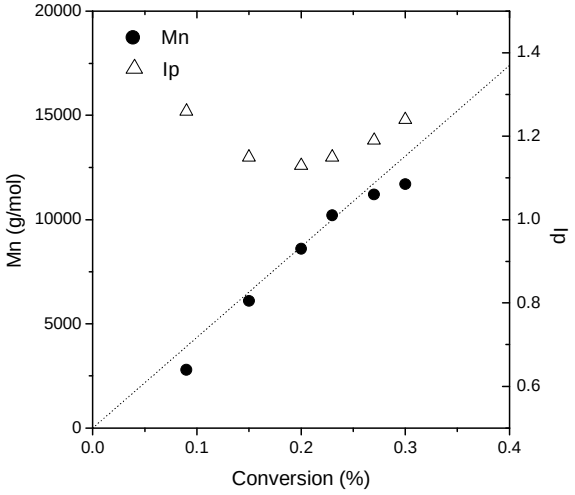
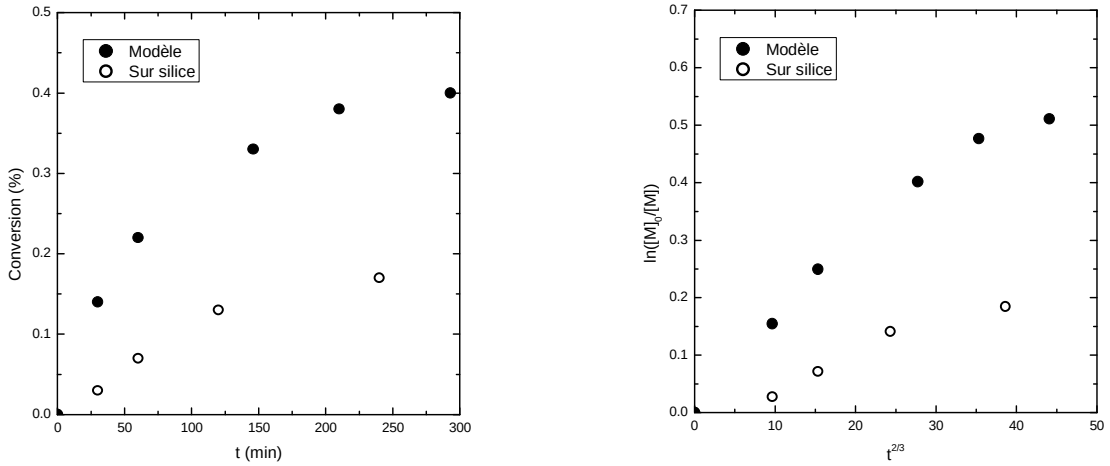


Fig. 2.12.: Suivi par GPC de la masse (Mn) et de la polydispersité (Ip) pour une polymérisation modèle par NMP

aux mêmes conditions sans le sol de silice sont rappelés sur chaque graphe. Nous n'avons pas réalisé de suivi cinétique de la masse des chaînes pour les polymérisations sur particules : le dégreffage des chaînes est une réaction lourde impliquant de dissoudre la silice par de l'acide fluorhydrique. De plus, tous les précédents travaux concernant la polymérisation contrôlée par ATRP[5,30] (ou par NMP[43,45,51]) où une comparaison entre chaînes greffées et libres a été effectuée ont montré que les masses étaient très comparables. Il ne nous a donc pas semblé nécessaire de réaliser cette mesure.



(a) Suivi de la conversion **(b)** Vérification du contrôle

Fig. 2.13.: ATRP sur billes

En résumé, l'introduction du sol de silice diminue sensiblement la conversion et le contrôle de polymérisation. On atteint plus tôt le plateau qui indique la perte de contrôle. Ceci peut être dû

à différents facteurs, notamment un problème d'accessibilité de l'amorceur, localisé en surface des billes et très dilué. Il est cependant important de noter que nous avons réussi à obtenir des particules greffées de polystyrène en solution, par une polymérisation contrôlée, sans déstabiliser le sol de silice. Ceci est un progrès notable par rapport aux travaux de A. El Harrak[7] où le manque de reproductibilité des synthèses était resté un problème non résolu.

2.3.3. NMP sur particules

Suite aux résultats obtenus en ATRP montrant une conversion et un contrôle bien meilleurs, nous avons d'abord réalisé les polymérisations NMP sur particules également en présence d'amorceur libre. Ceci implique une étape supplémentaire de purification, mais augmente fortement la conversion et le contrôle. Nous avons par la suite testé cette polymérisation sans amorceur libre : cela sera détaillé dans la seconde partie.

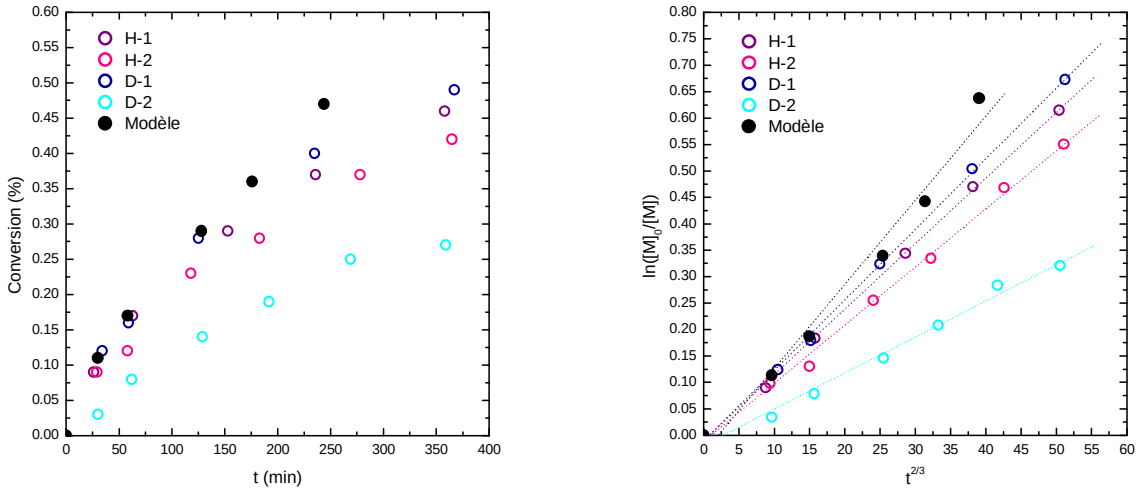
2.3.3.1. En présence d'amorceur libre

On polymérise dans les mêmes conditions que les polymérisations modèles : 30 % wt en styrène, $Mn_{théo}$=50 000 g/mol, à 120 °C, pendant 6 heures. Le sol de billes est très dilué (1 % v/v) pour éviter toute déstabilisation ; le monomère est introduit au goutte à goutte, afin d'éviter un changement brutal de polarité dans le milieu réactionnel (mêmes conditions que l'ATRP, détaillées en annexe A.2).

Plusieurs polymérisations ont été mises en œuvre, en utilisant un monomère soit « normal » (hydrogéné, C_8H_8), soit deutérié (C_8D_8). L'intérêt d'une couronne deutériée est de nous donner un levier supplémentaire pour jouer sur le contraste accessible en diffusion de neutrons[100] (par rapport aux composants non deutériés tels la silice ou le solvant). La figure 2.14 récapitule les résultats obtenus du point de vue de la conversion et du contrôle, en rappelant dans chaque graphe le résultat équivalent pour une polymérisation en solution, sans le sol de silice.

Comme dans le cas de l'ATRP, l'introduction du sol de silice fait chuter la conversion. Cependant, cette baisse de conversion est bien moindre ici par NMP (quelques % seulement). La réaction reste toujours très bien contrôlée et reproductible. On note cependant que la deuxième polymérisation avec du monomère deutérié (D-2) a une conversion bien inférieure, cela étant simplement dû au fait qu'elle a été menée à 18 % wt en styrène et non 30 % wt comme usuellement, à cause d'un manque de monomère deutérié.

Nous n'avons pas fait de suivi de l'évolution des masses des chaînes au cours de la polymérisation, cependant, les chaînes libres ont été caractérisées par GPC une fois séparées des billes greffées et comme on l'a rappelé plus haut (2.3.2), les masses greffées et libres sont équivalentes. Les résultats sont indiqués tableau 2.5. Dans ce tableau sont également indiquées les densités de greffage de chaînes, déterminées par TGA.



(a) Suivi de la conversion

(b) Vérification du contrôle

Fig. 2.14.: NMP sur particules, avec amorceur libre. La polymérisation « D-2 » a été menée avec une quantité moindre de monomère.

Nom	Conversion (%)	Mn (g/mol)	Ip	Ch./nm^2	Ch./particule
L-H-1 (CC100)	46	24 000	1.36	0.14	382
L-H-2 (CC117)	42	29 300	1.30	0.15	444
L-D-1 (CC101)	49	29 300	1.22	0.15	411
L-D-2 (CC108)	27	24 400	1.27	0.18	489

Tab. 2.5.: Mn, indice de polydispersité Ip des chaînes greffées et densités de greffage

Nous vérifions que les masses des chaînes sont proches des valeurs attendues (24 000<Mn<29 300). Les différentes polymérisations montrent une bonne reproductibilité, et de plus, les indices de polydispersités sont bas (1.22<Ip<1.36), comme attendu avec une polymérisation radicalaire contrôlée. Nous reviendrons sur la caractérisation des objets en solution dans le chapitre 3.

Choix de la méthode de polymérisation

A ce niveau des expériences, en comparant simplement les conversions obtenues (entre 40 et 50 % pour la NMP ; moins de 15 % pour l'ATRP) à quantité de monomère et temps de réaction égaux, nous avons choisi de continuer uniquement avec la méthode de polymérisation contrôlée aux nitroxydes. Le contrôle est de plus effectif sur toute la durée de la polymérisation contrôlée par les nitroxydes sur les particules, ce qui n'est pas le cas avec l'ATRP. On cherche à établir un protocole de polymérisation qui soit le plus efficace et reproductible possible et dans cette optique, la NMP est plus adaptée à notre système.

2.3.3.2. Polymérisations sans amorceur sacrificiel

Intérêt

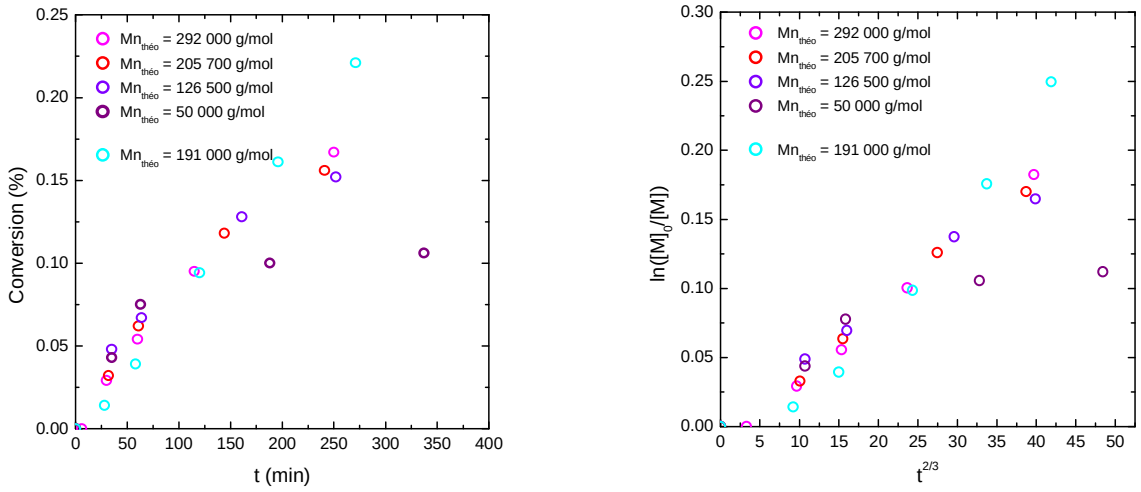
La polymérisation sur particules en présence d'amorceur libre en solution présente certains inconvénients, le plus important étant l'étape de séparation des chaînes libres et des particules greffées. De plus, les masses accessibles pour les couronnes greffées sont assez restreintes (Mn_{max} ~ 30 000 g/mol), ceci découlant directement de la présence de chaînes libres en solution et de la technique de séparation choisie. En effet, le diamètre de coupure maximal disponible des filtres d'ultrafiltration ne permet pas de laisser passer les chaînes plus longues que cette valeur. Si on veut synthétiser des particules greffées de chaînes plus longues, on ne pourra le faire que sans amorceur libre.

Nous avions indiqué au paragraphe 1.1.2.2 qu'il existe des solutions pour contourner le manque de contrôle de la polymérisation très souvent induit par l'absence d'amorceur libre en solution. Pour obtenir l'effet radical persistant indispensable au contrôle, il faut des réactions de terminaison irréversibles. Or dans le cas de radicaux accrochés à des particules, leur diffusion n'est pas assez importante pour obtenir suffisamment de terminaisons irréversibles et ainsi induire l'excès de contrôleur requis. L'ajout de contrôleur libre (SG1) permet d'augmenter la concentration en radicaux amorceurs et donc la proportion de réactions de terminaison irréversibles entre radicaux alkyles. Il en résulte une augmentation dans le milieu en agent contrôleur. La réaction est contrôlée, sans que l'on ait à former des chaînes libres en solution.

Résultats

Une série de polymérisations a été réalisée, en ajoutant au milieu réactionnel une quantité de radicaux SG1**.** (contrôleur de polymérisation) égale à environ 10 % de la quantité d'amorceur présent sur les particules. La masse molaire moyenne en nombre théorique a été variée en changeant la concentration en styrène. On peut remarquer que la concentration en amorceur étant bien plus faible que précédemment, à quantité de monomère égale la masse molaire moyenne théorique sera bien plus élevée (d'après la formule 2.2). On a aussi utilisé du monomère deutérié. On s'attend cette fois à des conversions inférieures à ce que l'on obtenait précédemment, car la quantité d'amorceur est bien plus faible. Les résultats sont indiqués en figure 2.15.

La réaction est bien contrôlée, sauf pour le cas de la masse théorique la plus faible ($Mn_{théo}$~50 000 g/mol), où un plateau est très vite atteint (à peine 1h de réaction). Ceci est simplement dû à la trop faible concentration en styrène et en amorceur. Les conversions sont inférieures de moitié environ à ce que l'on obtient avec de l'amorceur libre, mais les polymérisations ont été stoppées plus tôt (4 heures) pour éviter l'agrégation pouvant résulter de trop grandes tailles de chaînes. Pour caractériser les objets obtenus, il serait intéressant de pouvoir déterminer les masses des chaînes greffées. Cependant, la seule solution étant de dissoudre la silice avec de l'acide fluorhydrique, on s'en tiendra à une estimation d'après la conversion (tableau 2.6). Dans ce cas, l'étude fine des objets par DNPA va être déterminante pour vérifier que l'on obtient bien les évolutions attendues.



(a) Suivi de la conversion **(b)** Vérification du contrôle

Fig. 2.15.: NMP sur billes, sans amorceur libre

	Conversion (%)	Mn estimée (g/mol)
L-CC122	18	50 000
L-CC125	16	35 000
L-CC124	15	20 000
L-CC123	11	5 000
L-CC138-D	22	45 000

Tab. 2.6.: Conversion et estimation des masses greffées sur la silice

2.4. Conclusion générale

La mise au point d'un protocole de synthèse de billes greffées stable et reproductible présentait plusieurs difficultés à résoudre : comment greffer l'amorceur en surface des billes ? Quel type de polymérisation utiliser ? Sous quelles conditions ? Et surtout, comment garder en permanence les billes en solution colloïdale stable ?

Nous avons choisi une technique de greffage de l'amorceur en deux étapes pour obtenir de meilleures densités de greffage. Les concentrations en particules et les quantités de réactifs introduits ont été optimisées pour avoir la meilleure conversion possible tout en conservant la stabilité colloïdale des particules en suspension.

La polymérisation contrôlée aux nitroxydes (NMP) a été privilégiée par rapport à la polymérisation par transfert d'atome (ATRP) pour deux raisons principales : la reproductibilité et la simplicité. On a cherché à mettre au point un protocole qui soit viable sur de grands volumes de particules et qui soit très reproductible, car les particules sont destinées à être dispersées dans des films nanocomposites, dont on a besoin en grandes quantités. La NMP est très simple à mettre en oeuvre (moins de réactifs que l'ATRP) et robuste (moins sensible aux impuretés).

Les concentrations en particules de silice et en monomère ont été ajustées de manière à ne pas déstabiliser le sol de silice.

Nous avons donc mis au point un protocole complet de synthèse de nanoparticules de silice greffées en solution. Du greffage de l'amorceur à la polymérisation des particules, chaque étape est **reproductible et contrôlée**. Un soin particulier a été apporté à la **conservation de la stabilité colloïdale** du sol : toutes les concentrations et quantités de réactifs utilisés ont été ajustées pour éviter toute déstabilisation. On veut pouvoir contrôler la dispersion dans les films nanocomposites : pour cela, il est important d'avoir des particules bien dispersées en solution.

Différents objets greffés ont été obtenus : hydrogénés ou deutériés, avec différentes masses de chaînes greffées. Le chapitre suivant est consacré à l'étude de la dispersion et de la conformation de ces objets, par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles.

Chapitre 3.

Conformation des objets en solution. Utilisation de la DNPA.

Sommaire

3.1. Sols de Silice initiaux 47

3.1.1. Modèle de sphères dures 47

3.1.2. Nissan 48

3.1.3. Ludox 49

3.2. Chaînes de polymère libres en solution 51

3.3. Objets greffés 54

3.3.1. Silice greffée 54

3.3.1.1. Extinction de la couronne de polystyrène C_8H_8 54

3.3.1.2. Extinction de la couronne de polystyrène C_8D_8 57

3.3.2. Couronne de polymère : observations 57

3.3.2.1. Particules Nissan 57

3.3.2.2. Particules de silice Ludox, greffées de chaînes de polystyrène de même masse : synthèse avec amorceur libre 58

3.3.2.3. Particules de silice Ludox, greffées de chaînes de polystyrène de masse variable : synthèse sans amorceur libre 61

3.3.3. Modélisation de la couronne 66

3.3.3.1. Modèle « core-shell » 66

3.3.3.2. Modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes 68

3.3.4. Résultats 70

3.3.4.1. Particules greffées de chaînes de polystyrène de même masse : synthèse avec amorceur libre 71

3.3.4.2. Particules greffées de chaînes de polystyrène de masse variable : synthèse sans amorceur libre 76

3.3.5. Discussion 81

3.1. Sols de Silice initiaux

Avant toute opération visant à modifier les particules de silice, il importe de bien les caractériser. Pour cela, nous avons utilisé la Diffusion de rayons X aux Petits Angles (DXPA). En effet, les objets sont simples (un seul composant, la silice) et ne nécessitent pas de conditions de contraste particulières. Dans ce cas, la DXPA permettant d'avoir accès à une bien meilleure résolution, un meilleur flux et une gamme plus étendue de vecteurs d'onde, elle a été privilégiée.

Les mesures ont été réalisées au synchrotron Soleil, sur le spectromètre SWING. Les échantillons, liquides, sont placés dans des capillaires. En traitant les données, on va retirer la contribution du capillaire à la diffusion.

3.1.1. Modèle de sphères dures

Pour modéliser le facteur de forme des particules de silice, on utilisera un facteur de forme de sphère, dont l'équation est indiquée en 3.1.

$$P_{sphère}\left(Q,R\right)=\left[3\frac{\sin\left(QR\right)-QR\cos\left(QR\right)}{\left(QR\right)^{3}}\right]^{2} \tag{3.1}$$

Afin de limiter l'effet du facteur de structure, les mesures ont été réalisées sur des solutions très diluées (typiquement 0.5 % v/v). L'intensité diffusée permet donc d'observer directement le facteur de forme des nanoparticules. Cependant, il faut prendre en compte le fait que les billes de silice ne font pas toutes exactement la même taille : il y a une distribution des tailles dans le sol, qui est caractérisée par une loi de distribution des tailles (Gaussienne, loi log-normale...) et une polydispersité. Dans notre cas, nous utiliserons une distribution de tailles en loi log-normale (équation 3.2).

$$p\left(R,R_0,\sigma\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}R\sigma}\exp\left(\frac{-1}{2\sigma^2}\left(\ln\frac{R}{R_0}\right)^2\right) \tag{3.2}$$

L'expression générale du facteur de forme d'un sol de sphères polydisperses sera alors (équation 3.3) :

$$P\left(Q\right)=\int p\left(R,R_0,\sigma\right)P_{sphère}\left(Q,R\right)dR \tag{3.3}$$

Plus le sol de silice sera polydisperse, plus la forme du spectre sera atténuée et lissée. On a intérêt à avoir le sol le plus monodisperse possible, ce qui facilitera les interprétations et modélisations des objets greffés. En pratique l'effet de la polydispersité sur le facteur de forme est le même que

celui de la résolution de l'appareil : la polydispersité déduite des intensités diffusées sera en fait la somme des effets de résolution, propre à l'instrument, et de polydispersité, propre aux objets diffusants.

3.1.2. Nissan

Le premier sol de silice sur lequel nous avons travaillé est le sol « historiquement » employé au laboratoire[7] : des particules Nissan Chemical, en suspension stable dans le diméthylacétamide (DMAc), appelées DMAC-ST. Leur diffusion a été mesurée à 0.1 % v/v afin de s'affranchir du facteur de structure et de ne visualiser que le facteur de forme des particules. On obtient la courbe représentée en figure 3.1.

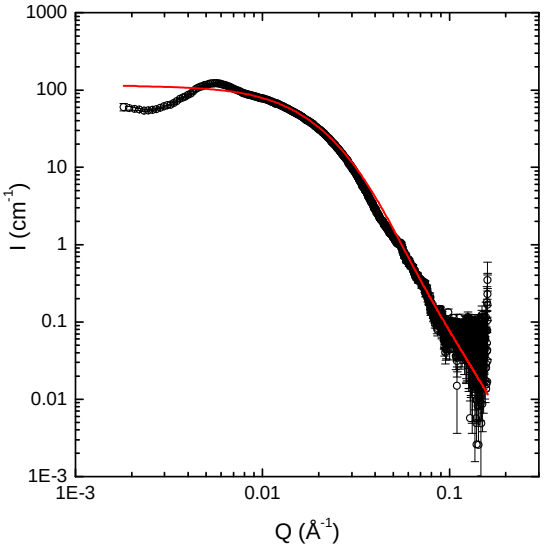


Fig. 3.1.: Intensité diffusée par des particules Nissan DMAC-ST à 0.1 % v/v

Il est évident que ces particules sont très polydisperses : on ne voit pas d'oscillation du facteur de forme. De plus, on observe un pic à $Q^* = 5.7.10^{-3}$ Å^{-1}, indiquant une distance privilégiée entre objets. Ce pic nous permet de calculer un nombre d'agrégation. En supposant les agrégats de particules répartis en réseau cubique de maille $D = 2\pi/Q^*$, avec une fraction volumique totale en silice de ϕ_{Si}, et R_{Si} le rayon d'une particule unique, on a une estimation du nombre d'agrégation par la formule 3.4[101] :

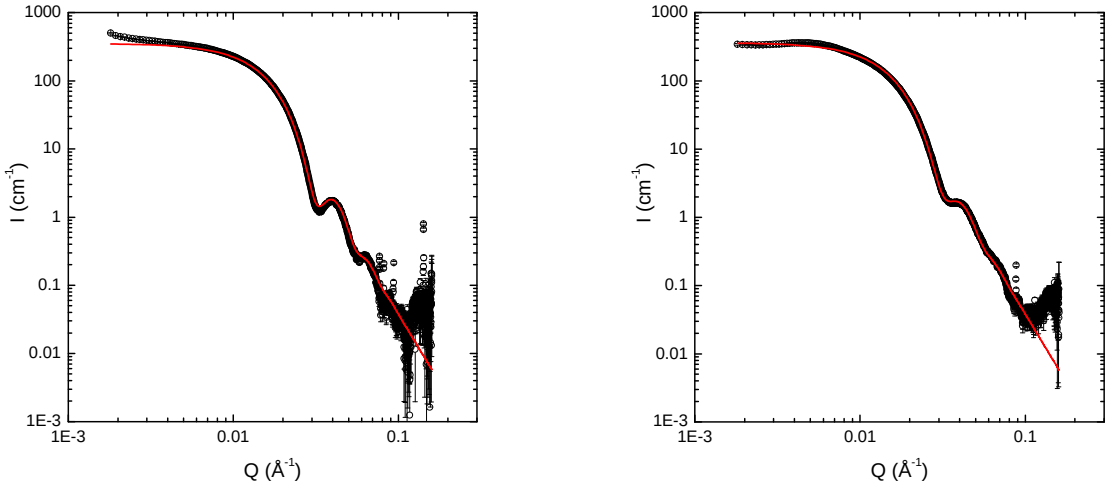
$$N_{agg} \approx D^3 \frac{\phi_{Si}}{\left(\frac{4}{3}\pi R_{Si}^3\right)} \tag{3.4}$$

Le fabricant annonce un rayon de 50 Å pour les particules, on en déduit un nombre d'agrégation de 2,6. Les particules ne sont donc pas parfaitement dispersées dans la solution de départ mais sous forme de petits agrégats de 2,6 billes en moyenne. C'est cet agrégat que l'on observe ici en

DXPA : on ajuste l'intensité diffusée par un facteur de forme de sphères dures polydisperses, ce qui donne un rayon de 78 Å pour une polydispersité de 0,4. Si on suppose les agrégats sphériques, on peut réestimer le nombre d'agrégation en divisant le volume d'un agrégat par le volume d'une particule, cela donne un N_{agg} de 3,8. Les deux nombres d'agrégation sont du même ordre de grandeur.

3.1.3. Ludox

Suite aux premières expériences avec les particules Nissan, nous avons cherché à travailler sur un sol mieux défini (plus monodisperse). Nous avons décidé de travailler avec des billes de silice Ludox, qui ont l'avantage d'être très monodisperses, facilement disponibles et existant en différentes tailles. Cependant, ce sol de silice est dispersé dans l'eau. Nous avons donc dû réaliser un transfert de solvant, afin de pouvoir continuer à travailler dans le diméthylacétamide, solvant avec lequel toutes les réactions de synthèse ont été mises au point. Le changement de solvant se fait simplement par évaporation ; le protocole est détaillé en annexe A.1.1. Les billes de silice que l'on a utilisé sont des Ludox TM-40 ; elles ont été mesurées avant (dans l'eau) et après (dans le DMAc) changement de solvant, à 0.5 % v/v. Les intensités diffusées sont représentées figure 3.2. A noter que dans l'eau, un sel (NaCl) a été rajouté à raison de 0,1 M pour annuler les interactions entre billes et éviter de mesurer un facteur de structure.



(a) Dans l'eau, avec 0.1 M NaCl

(b) Dans le diméthylacétamide

Fig. 3.2.: Intensité diffusée par des particules Ludox TM-40 à 0.5 % v/v

Cette fois, on peut observer la première oscillation (voire la deuxième dans l'eau, qui évolue vers un simple épaulement pour les Ludox dans le DMAc) du facteur de forme : les particules sont beaucoup moins polydisperses. Le premier résultat important est qu'il n'y a pas de changement de taille ni de stabilité induits par le transfert de solvant : la stabilité colloïdale est conservée, ce qui est important pour réaliser le greffage de polymère sur ces particules. Notons que dans

le diméthylacétamide, une légère oscillation est visible aux petits vecteurs de diffusion. Cette oscillation provient d'un léger facteur de structure entre particules, que nous observons malgré la forte dilution. En modélisant les courbes obtenues par un facteur de forme de sphères dures polydisperses, on trouve un rayon de 134 Å pour une polydispersité respectivement de 0.125 pour les billes dans l'eau et 0.14 dans le DMAc.

Nous disposons donc de deux sols de silice aux caractéristiques différentes (taille et polydispersité). Grâce à la caractérisation réalisée avant la modification de la surface des particules, nous allons pouvoir quantifier l'impact de celle-ci sur les particules (stabilité, agrégation...).

3.2. Chaînes de polymère libres en solution

Lors de la synthèse des objets greffés en présence d'amorceur libre en solution, on a formé des chaînes libres. Elles ont normalement les mêmes caractéristiques que les chaînes greffées. On a utilisé la DNPA pour déterminer leur conformation dans notre solvant, le diméthylacétamide et leur masse molaire moyenne en poids. La détermination de cette masse M_w se fait par la méthode de Zimm',[102] en mesurant l'intensité diffusée par les chaînes de polymère à différentes concentrations. La concentration doit être suffisamment faible pour que l'on puisse supposer le facteur de structure égal à 1. Ainsi, l'intensité diffusée à Q tendant vers zéro sera directement proportionnelle à la masse apparente des objets, M_{app} :

$$I\left(Q \rightarrow 0\right) \propto M_{app} \tag{3.5}$$

car le volume des objets diffusants peut être exprimé ainsi, avec d la densité du polymère et Na le nombre d'Avogadro :

$$V = \frac{M_{app}}{dNa} \tag{3.6}$$

En modélisant l'intensité diffusée par une chaîne par un facteur de forme de Debye[103] :

$$P_{chaîne}(Q, R_g) = \frac{2\left(e^{-Q^2R_g^2} - 1 + Q^2R_g^2\right)}{Q^4R_g^4} \tag{3.7}$$

on détermine exactement cette intensité à l'origine I_0, et on peut en sortir l'expression de la masse apparente, avec $\Delta\rho^2$ le contraste polymère/solvant en cm^{-4} et ϕ la fraction volumique en polymère :

$$M_{app} = I_0 \times \frac{dNa}{\Delta\rho^2\phi} \tag{3.8}$$

L'approximation de Zimm, valable pour $QR_g \leqslant 1$, relie la masse molaire du polymère M_w, le second coefficient du Viriel A_2 caractérisant les interactions polymère-solvant, la concentration massique en polymère c en g/cm^3 et la masse apparente M_{app} :

$$\frac{1}{M_{app}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \tag{3.9}$$

Il suffit de tracer $1/M_{app} = f(c)$ pour obtenir la masse molaire moyenne en masse du polymère et le coefficient A_2. Cette méthode est utilisée pour caractériser les chaînes en solution de la synthèse CC108 (deuxième synthèse deutériée D-2). L'intensité diffusée est mesurée à cinq concentrations (de 1 à 5 % v/v en polymère), les spectres sont représentés sur la figure 3.3.

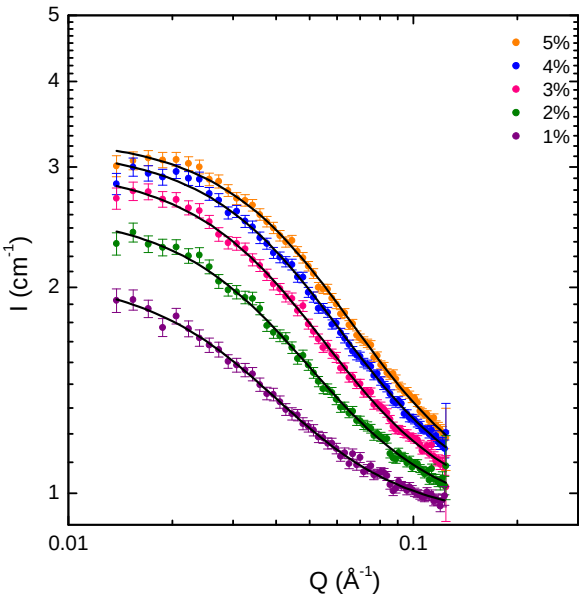


Fig. 3.3.: Intensité diffusée par le polymère CC108 en solution diluée dans le DMAc, à différentes concentrations

L'intensité diffusée est modélisée par un facteur de forme de chaînes gaussiennes, avec une intensité à l'origine I_0 et un bruit de fond constant *bdf* pour prendre en compte le signal incohérent du solvant :

$$I\left(Q\right) = I_0 \times P_{chaîne}\left(Q, R_g\right) + bdf \tag{3.10}$$

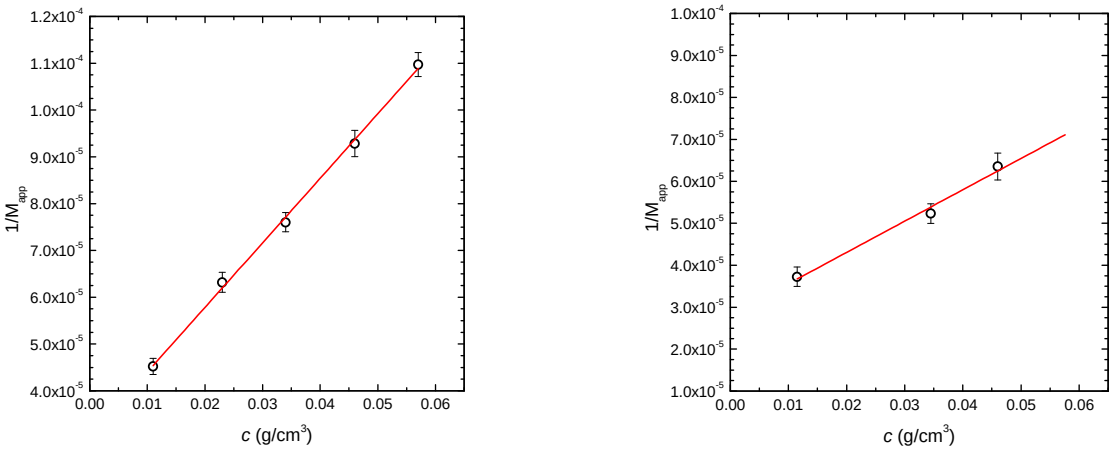
Le bruit de fond est constant et égal à 0.91. I_0et R_g varient avec la concentration (R_g varie de 31 Å pour 5 % en chaînes à 48 Å pour 1 % en chaînes). De I_0 on déduit la masse apparente puis la masse molaire moyenne en poids. La courbe $1/M_{app} = f(c)$ est représentée en figure 3.4a. On trouve une masse M_w de 33 100 g/mol et un coefficient A_2 de $6.9.10^{-4}$ mol.cm^3.g^{-2} . De la masse on peut déduire un rayon de giration par la formule 3.11, ce qui donne un R_g de 50 Å.

$$R_g = 0.275\sqrt{M_w} \tag{3.11}$$

Les chaînes de la première synthèse deutériée (CC101) ont également été caractérisées par cette technique, avec seulement 3 concentrations. La courbe $1/M_{app} = f(c)$ est représentée en figure 3.4b. On en déduit une masse M_w de 35 500 g/mol et un coefficient A_2 de $3.7.10^{-4}$ mol.cm^3.g^{-2} , ainsi qu'un rayon de giration de 52 Å par la formule 3.11. Les ordres de grandeur des masses trouvés ici sont tout à fait cohérents avec ce que l'on avait mesuré en GPC (M_w de 29 300 g/mol pour CC101, et de 31 000 g/mol pour CC108). Par contre d'après ces précédentes mesures, ce sont les chaînes CC108 qui devraient avoir la plus grande masse. Mais la différence reste faible et dans l'erreur expérimentale.

Cette mesure nous permet de confirmer que le polystyrène se comporte bien comme une chaîne gaussienne dans le diméthylacétamide. Ceci est important pour la suite du travail, en particu-

lier l'étude de la couronne en solution, et l'ajustement de son facteur de forme par un modèle impliquant des chaînes.



(a) Chaînes CC108 **(b)** Chaînes CC101

Fig. 3.4.: Mesure de M_w et du second coefficient du Viriel pour les chaînes libres deutériées CC101 et CC108, dans le DMAc

3.3. Objets greffés

Cette partie est consacrée à la caractérisation fine des objets greffés en solution. On est en présence d'un système à trois composants : le solvant, la silice, et le polymère. La diffusion par un tel système est a priori une somme de contributions des différents termes, donc complexe. C'est pour cela que l'on va utiliser la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, en conditions de variation de contraste, afin de découpler le signal des coeurs de silice du signal des couronnes de polymère (figure 3.5). Le principe de la variation de contraste est détaillé en annexe C.2.

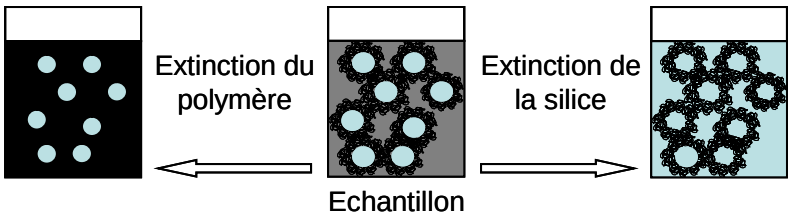


Fig. 3.5.: Schéma de principe de la variation de contraste. A gauche, seule la silice contribue au signal, à droite, seul le polymère contribue au signal.

Pour chaque condition de mélange, un témoin (mélange de solvants H/D seuls dans les bonnes proportions) a été mesuré. Cela permet par la suite de s'affranchir du signal incohérent, que l'on soustrait par la formule 3.12, où ϕ est la concentration en objets diffusants. Tous les spectres présentés ont été traités de cette façon. L'intérêt de ce traitement est de pouvoir observer la pente aux plus grands vecteurs d'ondes, qui peut être caractéristique de la dimensionnalité de notre objet. La figure 3.6 représente l'intensité diffusée par des objets en solvant, l'intensité diffusée par le solvant (corrigée par le facteur multiplicatif 1-ϕ) et l'intensité corrigée du signal du solvant (en noir), laissant apparaître les décroissances aux grands Q.

$$I\left(Q\right) = I_{mesurée} - \left[\left(1-\phi\right) \times I_{solvant}\right] \tag{3.12}$$

3.3.1. Silice greffée

Configuration

Toutes les mesures de cette partie ont été réalisées au LLB, sur le spectromètre PAXY, avec les trois configurations suivantes : λ=15 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=6.70 m ; λ=6 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=6.70 m ; λ=6 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=3.00 m. On a ainsi accès à une gamme de vecteurs d'onde (Q) qui va de 2.10^{-3} Å^{-1} à 0.1 Å^{-1}.

3.3.1.1. Extinction de la couronne de polystyrène C_8H_8

Nissan

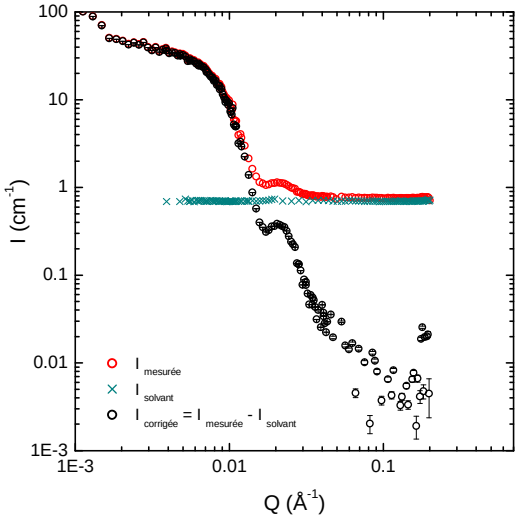
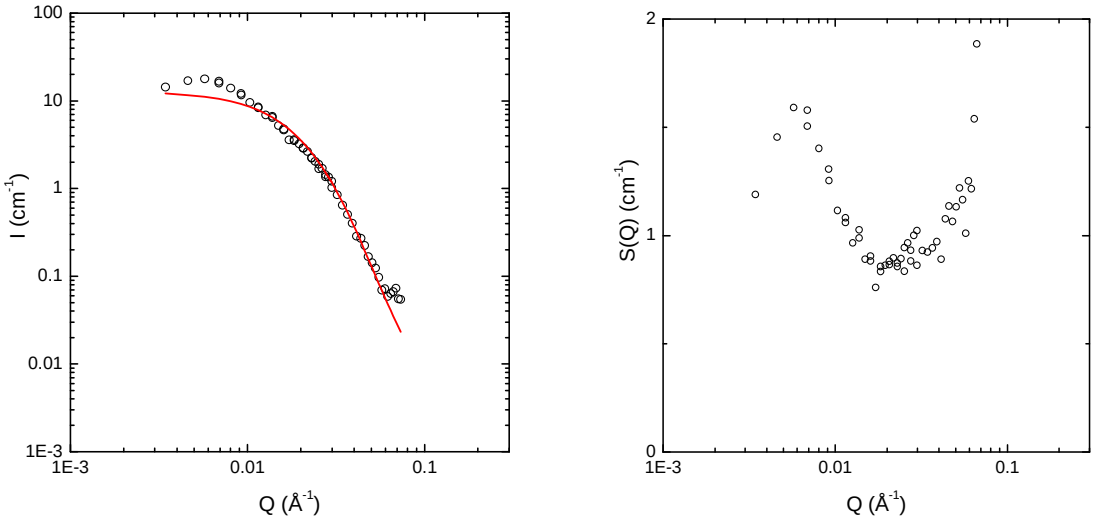


Fig. 3.6.: Soustraction du signal du solvant

La solution de particules greffées est simplement mélangée avec le volume nécessaire de DMAc deutérié (85 % v/v DMAc H, 15 % v/v DMAc D) pour éteindre le signal du polymère. On mesure la courbe représentée en figure 3.7a.



(a) Intensité mesurée et modélisation **(b)** Facteur de structure

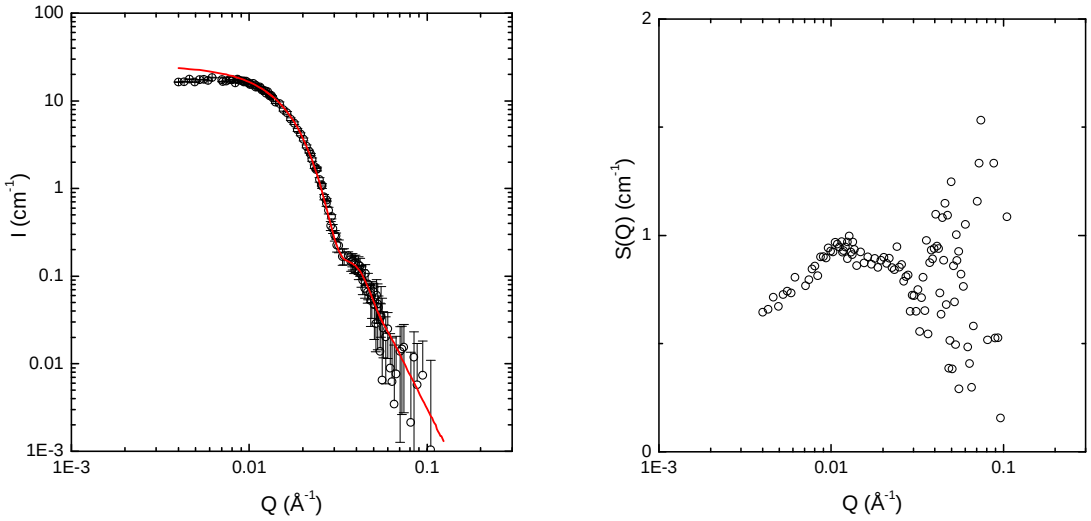
Fig. 3.7.: Nissan greffées PS H, polymère éteint.

Par la connaissance de la concentration de la solution de silice greffée, il est simple de modéliser le signal obtenu. Nous observons le même pic de structure que sur les billes nues, à la même valeur du vecteur de diffusion (N_{agg}=2.6) : le greffage n'induit pas plus d'agrégation. Cependant que ce pic est peu marqué : nous sommes dans des conditions de dilution telles que l'on peut négliger le facteur de structure et modéliser la courbe de l'intensité diffusée seulement par un facteur de forme. Ce faisant, on retrouve les mêmes caractéristiques que pour les billes non greffées, à savoir un rayon apparent de 78 Å et une polydispersité de 0.4. Le facteur de structure S(Q) obtenu en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme calculé est représenté en

figure 3.7b. Cette représentation permet de très bien distinguer le pic de corrélation. Le facteur de structure décroît ensuite aux plus petites valeurs de Q, indiquant un ordre liquide répulsif entre particules. En résumé, le greffage conserve parfaitement la structure du sol et la stabilité à l'échelle nanométrique.

Ludox

On procède de même que pour les particules Nissan pour préparer les échantillons que l'on va mesurer. Plusieurs synthèses de ces particules ont été faites ; la silice a été mesurée sur une seule. L'intensité mesurée est représentée figure 3.8a.



(a) Intensité mesurée et modélisation **(b)** Facteur de structure

Fig. 3.8.: Ludox greffées PS H, polymère éteint.

L'intensité diffusée a la forme attendue d'un facteur de forme de sphères. De plus, on observe bien un plateau aux petits vecteurs de diffusion qui indique que les objets sont de taille finie. De même que précédemment, la contribution du facteur de structure à l'intensité diffusée est suffisamment faible pour le négliger lors de la modélisation. Celle-ci, par un modèle de sphère dure, donne les mêmes paramètres que pour les billes nues, à savoir un rayon de 134 Å, pour une polydispersité un peu supérieure (0,18). L'augmentation de la polydispersité s'explique simplement par la différence de résolution entre la diffusion de rayons X et la diffusion de neutrons. Comme précédemment, le facteur de structure (figure 3.8b) est obtenu en divisant le spectre de l'intensité diffusée par le facteur de forme calculé. On observe un très léger pic et une décroissance aux petits vecteurs de diffusion. Comme précédemment, on a un ordre liquide répulsif entre particules.

Pour les deux types de particules, le facteur de structure répulsif est la preuve de la stabilité colloïdale de la solution de particules greffées.

3.3.1.2. Extinction de la couronne de polystyrène C_8D_8

Théoriquement, le polymère deutérié peut être « éteint » dans ce système, car sa densité de longueur de diffusion est bien comprise entre celles des solvants hydrogéné et deutérié. Mais cela implique de se placer quasiment en solvant totalement deutérié (1 % v/v DMAc H, 99 % v/v DMAc D). Nous avons alors deux possibilités : dialyser la solution de particules greffées pour se placer en solvant totalement deutérié, ce qui est trop coûteux dans notre cas, ou ajouter la bonne proportion de solvant deutérié à la solution. Or dans ce cas, les objets vont être dilués 100 fois, alors que la concentration de départ (dans la solution de synthèse) n'est que de 1 % v/v. Nous devrions donc réaliser une mesure sur des solutions d'objets à 0,01 % v/v, ce qui est trop faible, en pratique, pour obtenir un signal fiable en DNPA. Nous n'avons donc pas réalisé la mesure, mais nous avons supposé que les billes de silice se comportent de la même façon que greffées de polymère « normal » (H). La mesure du signal de la couronne, qui est possible dans les deux cas (marquée et non marquée), devrait permettre de confirmer que les dispersions sont comparables.

En conclusion, la DNPA nous a permis de caractériser finement nos sols de silice, avant et après greffage. Nous connaissons la forme et les interactions entre billes. Les particules de silice greffées sont parfaitement stables en solution, comme le prouvent les facteurs de structure mesurés, qui indiquent tous des interactions répulsives entre particules. Nous pouvons à présent nous attacher à l'observation et la description des couronnes de polymère.

3.3.2. Couronne de polymère : observations

L'interprétation et la modélisation des spectres est plus complexe pour les couronnes. De nombreux modèles sont disponibles, et de nombreux ajustements possibles. Nous allons donc commencer par la description des spectres obtenus, pour tous les cas de figures possibles : billes Nissan, billes Ludox, couronne deutériée ou non. On détaillera ensuite deux modèles typiques de couronne, avant de regarder comment ces modèles s'ajustent aux spectres expérimentaux.

Le signal des couronnes est observé en « éteignant » le signal de la silice par un mélange 53 % v/v DMAc H, 47 % v/v DMAc D. Le facteur de structure est propre aux objets greffés : c'est le même, que l'on observe la silice seule (polymère éteint) ou la couronne seule (silice éteinte). Comme il a été calculé précédemment, il peut être réutilisé ici sur les intensités diffusées par les couronnes de polymère. En divisant ces spectres par le facteur de structure correspondant, le facteur de forme est directement obtenu et peut être modélisé. En pratique, comme les S(Q) observés sont proches de 1, cette étape du traitement est négligée et les facteurs de forme assimilés aux intensités diffusées totales.

3.3.2.1. Particules Nissan

Une seule mesure a été faite pour ce type de billes, avec une couronne hydrogénée.

Configuration

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre PACE, au LLB, avec les deux configurations suivantes : λ=12 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=4.50 m ; λ=6 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=4.50 m. On a ainsi accès à une gamme de vecteurs d'onde (Q) qui va de 4.10^{-3} Å^{-1} à 0.08 Å^{-1}. Le spectre mesuré, une fois ôté le bruit de fond incohérent, est représenté en figure 3.9.

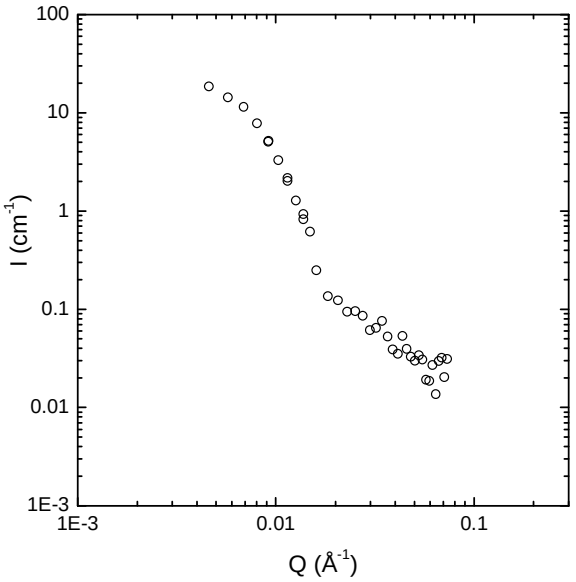


Fig. 3.9.: Couronne de polystyrène greffée sur billes Nissan

On observe un plateau aux petits vecteurs de diffusion, ce qui signifie que nous avons des objets de taille finie. A plus grands angles, l'intensité décroît selon une pente en Q^{-2}, caractéristique d'une chaîne de polymère gaussienne, ce qui est attendu si les chaînes sont gonflées par le DMAc, qui est un solvant θ du polystyrène. Dans le domaine intermédiaire, on observe une oscillation (vers 0.03 Å), qui est caractéristique d'un facteur de forme de couronne, et dépend de sa taille. Elle est peu marquée dans ce cas et plus proche d'une rupture de pente. C'est donc bien la couronne de polymère qui est observée. Pour exploiter au mieux ce résultat, nous allons modéliser la courbe afin de connaître la conformation de la couronne et ses caractéristiques. Les résultats seront indiqués à la fin de cette partie.

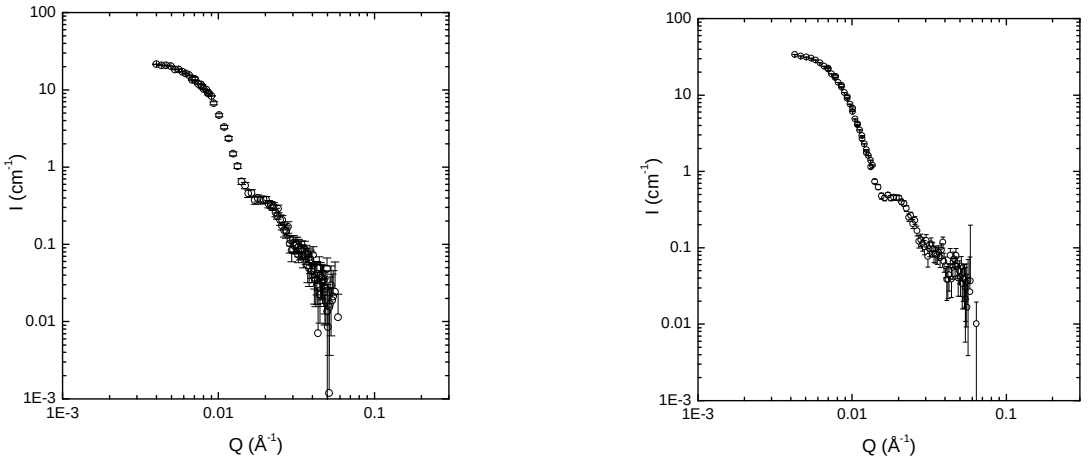
3.3.2.2. Particules de silice Ludox, greffées de chaînes de polystyrène de même masse : synthèse avec amorceur libre

Nous nous intéressons à présent au type de particules principalement utilisées, les Ludox. Les résultats présentés ici concernent des particules greffées dont la masse de la couronne est comparable, avec une M_n de 25 000 à 30 000 g/mol environ.

Particules greffées de chaînes hydrogénées (C_8H_8)

Dans ce cas, des synthèses de particules greffées ont été réalisées de manière systématique et sur de grandes quantités de matière (de 100 à 200 mL d'une solution de billes à 1% v/v), pour former ensuite des films nano-composites. Ici seulement deux exemples de caractérisation des billes greffées en solution sont détaillés, le protocole s'étant révélé parfaitement reproductible. Ces deux solutions de particules greffées sont appelées CC100 et CC117. Leur nom diffère mais les conditions de synthèse ont été exactement les mêmes. Nous employons le terme « hydrogénées » par opposition à « deutériées », bien que ce soient en fait des chaînes de polymère « normales ».

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre PAXY, aux configurations indiquées auparavant (voir 3.3.1). Les spectres (figure 3.10) des objets issus des deux synthèses sont directement comparables.



(a) Couronne CC100 **(b)** Couronne CC117

Fig. 3.10.: Couronne de polystyrène H greffées sur billes Ludox

L'allure générale des deux courbes est la même. De même que pour les billes Nissan greffées, on observe un plateau aux plus petits angles (objets diffusants de taille finie) et une pente en Q^{-2} aux plus grandes valeurs de Q (chaînes polymères gaussiennes). La partie intermédiaire est différente cependant : l'oscillation caractéristique d'un facteur de forme de couronne est cette fois très bien marquée, et suivie juste ensuite d'une première décroissance de l'intensité diffusée en Q^{-4}, et après seulement, aux plus grand angles, l'intensité décroît en Q^{-2}. Cette pente en Q^{-4} est caractéristique des interfaces nettes.

Pour mieux visualiser ce changement de pente, on peut utiliser une représentation en $IQ^4 = f(Q)$. La figure 3.11 montre le résultat pour la couronne CC117. Aux grands angles, la pente (en Q^{-2}) est décroissante. On visualise ensuite très bien, vers Q=0.03, la cassure de pente et la courbe qui devient constante, puisque l'intensité diffusée est alors proportionelle à Q^{-4}.

Particules greffées de chaînes deutériées (C_8D_8)

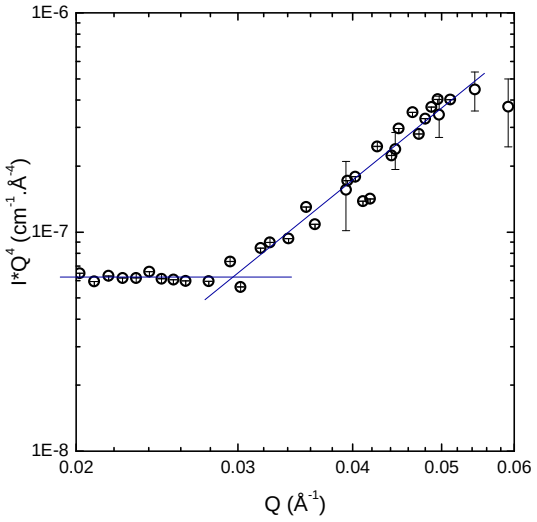
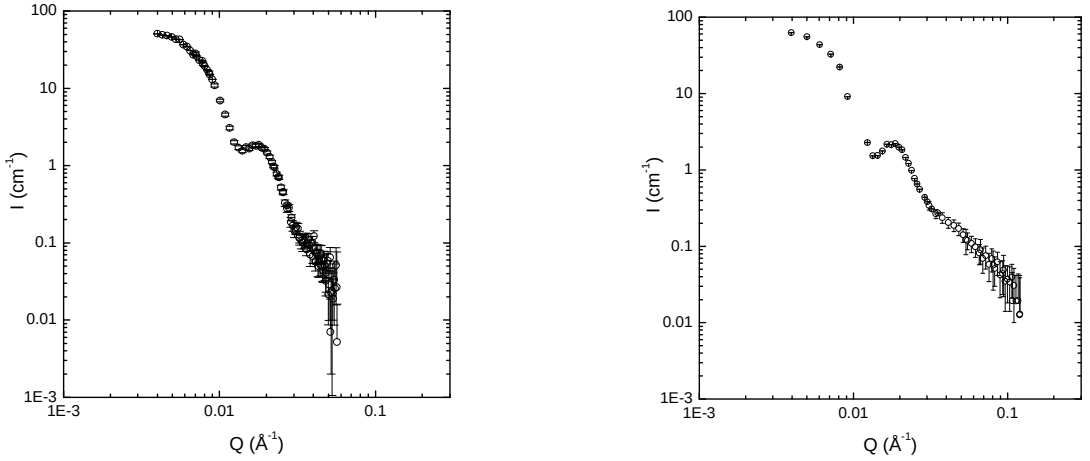


Fig. 3.11.: Représentation en $IQ^4 = f(Q)$ de l'intensité diffusée par la couronne CC117

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre PAXY du LLB, aux configurations précédemment détaillées (voir 3.3.1). Les objets greffés en solution ont été mélangés avec la proportion requise de solvant deutérié (47 % v/v) pour éteindre le signal de la silice. Deux synthèses ont été faites avec du monomère deutérié, et sont comparables (les masses greffées sont équivalentes, voir 2.3.3.1, bien que la conversion et la quantité initiale de monomère n'aient été exactement les mêmes) ; elles ont été appelées CC101 et CC108 (le nom dépend simplement du moment où a été réalisée la synthèse).



(a) Couronne CC101 **(b)** Couronne CC108

Fig. 3.12.: Couronne de polystyrène D greffée sur billes Ludox

La forme générale est bien celle d'un facteur de forme de couronne : on observe le plateau aux petits angles, l'oscillation à Q intermédiaires, suivie par une décroissance en Q^{-4} puis en Q^{-2}. Comme précédemment, la représentation en $IQ^4 = f(Q)$ permet de visualiser au mieux la cassure de pente (figure 3.13 pour la couronne CC108)

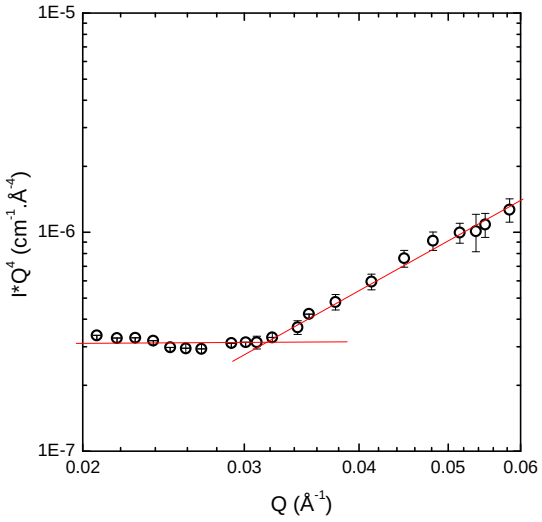


Fig. 3.13.: Représentation en $IQ^4 = f(Q)$ de l'intensité diffusée par la couronne CC108

Il y a certaines différences par rapport aux couronnes hydrogénées : la partie en Q^{-4} est plus large (et donc la partie finale en Q^{-2} plus courte). En utilisant les représentations en $IQ^4 = f(Q)$, la rupture de pente est ici décalée (vers les grands angles) par rapport à la couronne hydrogénée. De plus, l'oscillation est bien plus forte (elle ne ressemble plus à un épaulement mais bien à une oscillation). Seule la modélisation des spectres pourra nous donner des renseignements plus quantitatifs sur les caractéristiques des objets en solution.

3.3.2.3. Particules de silice Ludox, greffées de chaînes de polystyrène de masse variable : synthèse sans amorceur libre

On a mesuré cette fois les particules greffées synthétisées comme indiqué en 2.3.3.2, sans amorceur libre ce qui a permis de faire varier sensiblement la masse des chaînes greffées, et particulièrement d'obtenir des masses greffées supérieures que ce qui était obtenu en utilisant de l'amorceur libre. Les échantillons ont été réalisés avec le mélange habituel 47 % v/v DMAc D/53 % v/v DMAc H qui permet d'éteindre la contribution de la silice.

Configuration

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre D11, à l'Institut Laue Langevin, à Grenoble. Trois configurations ont été utilisées : λ=10 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=2 m ; λ=10 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=8 m ; λ=10 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=34 m. On a ainsi accès à une gamme de vecteurs d'onde (Q) qui va de 1.10^{-3} Å^{-1} à 0.2 Å^{-1}.

Particules greffées de chaînes hydrogénées (C_8H_8)

Les quatre spectres sont représentés sur le même graphe (figure 3.14)afin de mieux visualiser les effets de la taille des chaînes. Les spectres sont en intensités absolues, normalisés par la concentration (les intensités diffusées sont divisées par la concentration en objets diffusants).

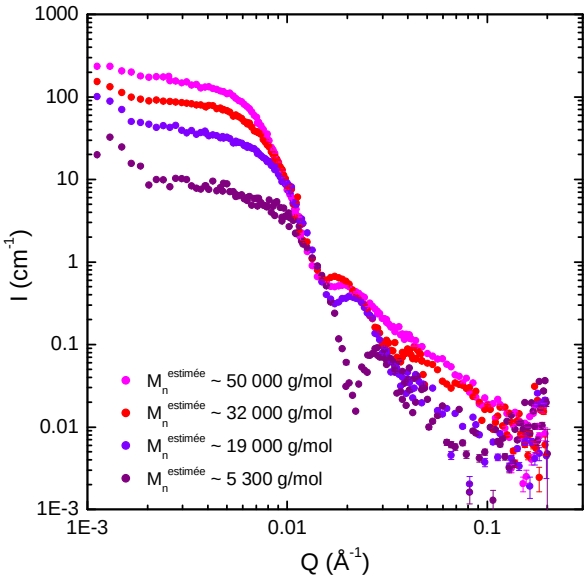
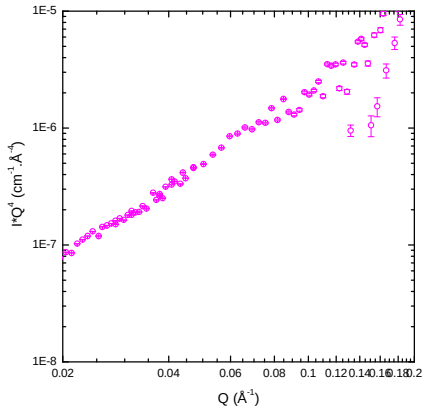


Fig. 3.14.: Couronnes de polystyrène H greffées sur billes Ludox ; variation de la masse des chaînes greffées

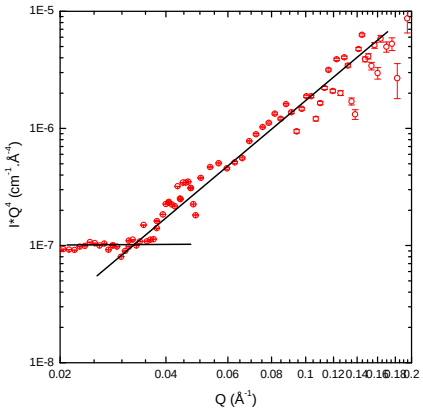
La forme est celle attendue d'un facteur de forme de couronne : plateau aux petits angles, décroissance en Q^{-2} aux plus grands angles, oscillation plus ou moins marquée aux vecteurs d'ondes intermédiaires. Ce que l'on peut déjà remarquer est que l'intensité extrapolée à Q tendant vers zéro, directement dépendante du volume diffusant et donc de la taille des objets, décroît lorsque la masse estimée des chaînes diminue. C'est une première information sur la taille de la couronne greffée : comme attendu, on a bien réussi à faire varier la masse des chaînes de la couronne. Cette observation est confirmée dans la position de l'oscillation (dépendante de l'épaisseur de la couronne, plus précisément de la différence de taille entre coeur de silice et couronne de polymère), qui se déplace vers les plus grandes valeurs de Q (vers les plus petites tailles) quand la masse des chaînes greffées diminue.

Comme pour les autres billes Ludox greffées, il est observé une partie assez étroite du spectre où l'intensité, juste après l'oscillation, décroît plus rapidement ,en Q^{-4}, sauf pour la plus grande masse de chaînes greffées. Pour quantifier l'importance de cette partie en Q^{-4}, la représentation en $IQ^4 = f(Q)$, que l'on trouve sur la figure 3.15 est très utile. Pour la plus grande masse de chaînes, seule une droite de pente en Q^2 est visible, montrant nettement l'absence de variation en Q^{-4}. Au contraire les masses greffées plus faibles présentent une rupture de pente qui permet de confirmer le changement de pente, de Q^{-4} juste après l'oscillation à Q^{-2} aux plus grands angles. Il y a un effet de décalage de cette cassure vers les grands angles à mesure que l'on diminue la masse greffée, qui est reliée au décalage vers les plus grands angles de l'oscillation.

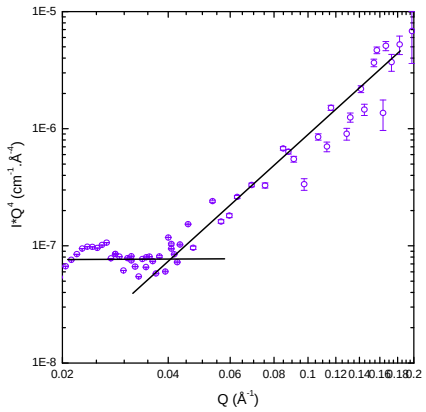
La masse intermédiaire de 32 000 g/mol est directement comparable en termes de masse avec ce qui a été mesuré précédemment. Sur la figure 3.16 sont superposées les intensités diffusées par une couronne synthétisée avec amorceur libre (CC117) et celle-ci (CC125). Les deux spectres



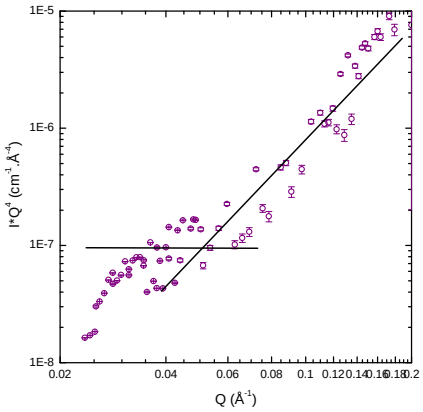
(a) Couronne CC122, $M_n^{estimée}$=50 000 g/mol



(b) Couronne CC125, $M_n^{estimée}$=32 000 g/mol



(c) Couronne CC124, $M_n^{estimée}$=19 000 g/mol



(d) Couronne CC123, $M_n^{estimée}$=5 300 g/mol

Fig. 3.15.: Représentation en $IQ^4 = f(Q)$ des couronnes de polystyrène H greffées sur billes Ludox, à taille de chaînes greffées variable.

sont très proches : la forme est exactement la même, le plateau aux petits Q est à la même abscisse, l'épaulement a la même forme, le changement de pente (de Q^{-4} à Q^{-2}) à grands Q se produit également pour la même valeur du vecteur de diffusion. On a agrandi cette partie où se produit le changement de pente et utilisé une représentation en $I(Q) * Q^4 = f(Q)$. La seule différence vient de l'amplitude entre l'épaulement et le plateau.

Afin d'avoir des informations plus complètes et quantitatives sur ces objets, nous allons modéliser l'intensité diffusée dans la partie suivante.

Particules greffées de chaînes deutériées (C_8D_8)

Une synthèse a été faite sans utiliser d'amorceur libre (L-CC138-D), permettant normalement d'obtenir des masses de chaînes plus élevées. Ici la masse greffée estimée est d'environ 50 000 g/mol. Les objets greffés ont été mesurés dans un mélange DMAc H/DMAc D éteignant la contribution de la silice (mesures réalisées sur D11, 3.3.2.3, à une concentration d'environ 2 % v/v en objets diffusants). Le spectre est présenté en figure 3.17.

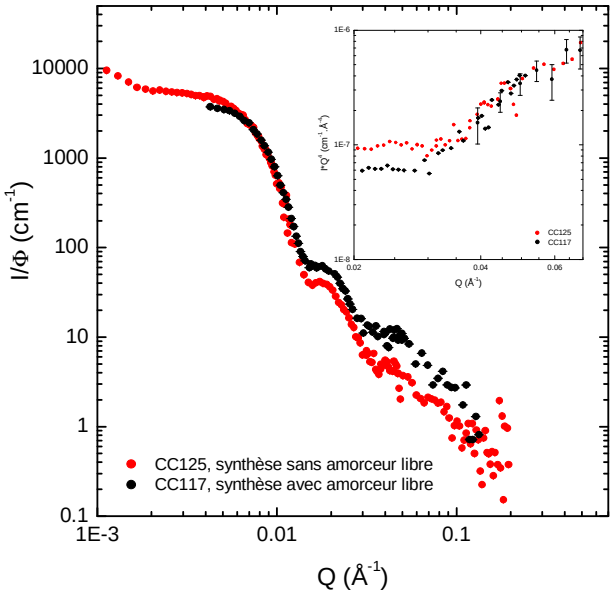


Fig. 3.16.: Comparaison d'une couronne de même masse, obtenue par deux voies différentes. Intensités diffusées normalisées par la concentration, et représentation en I*Q^4 en insert.

Le spectre des objets dans le DMAc présente toutes les caractéristiques d'un facteur de forme de couronne de polymère : pente en Q^{-2} aux plus grands angles, puis épaulement et enfin plateau d'intensité aux plus petits angles. Ce plateau permet de confirmer que les objets sont bien dispersés. Il est possible également que le facteur de structure soit plus marqué (les objets sont plus concentrés que lors des mesures précédentes).

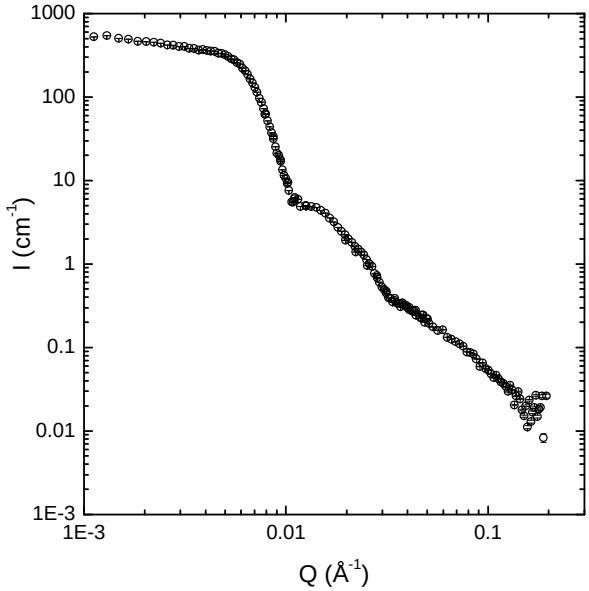


Fig. 3.17.: Couronne de polystyrène D (CC138) greffée sur particules Ludox

3.3.3. Modélisation de la couronne

Après cette présentation des différentes caractéristiques des spectres, nous allons nous attacher à détailler comment les facteurs de forme peuvent être modélisés. Pour cela, deux modèles ont étés étudiés : le premier modèle, le plus simple, modélise la bille chevelue par une sphère (le coeur : la silice) emboîtée dans une autre sphère (la couronne : le polymère), c'est le modèle coeur-couronne, ou « core-shell ». Le second modèle va prendre en compte la nature de la couronne en la modélisant par un nombre fini de chaînes gaussiennes, c'est le modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes.[104]

3.3.3.1. Modèle « core-shell »

Ce modèle, dans sa formule la plus générale, est une simple combinaison de facteurs de forme de sphères dures : on ajoute le signal d'une petite sphère de densité de longueur de diffusion ρ_{coeur} (le coeur) au signal d'une grande sphère pleine (avec un creux au milieu de rayon R_{coeur}) de densité de longueur de diffusion $\rho_{couronne}$ (la couronne). Il y a dans ce cas général deux contrastes par rapport au solvant et donc trois termes. Dans notre cas, le contraste coeur(silice)/solvant est annulé : on n'aura plus qu'un seul contraste et une formule plus simple,[105] écrite en 3.14 avec e l'épaisseur de la couronne et F_{sphere} l'amplitude du facteur de forme d'une sphère, telle que $F^2_{sphere} = P_{sphere}$ (équation 3.13).

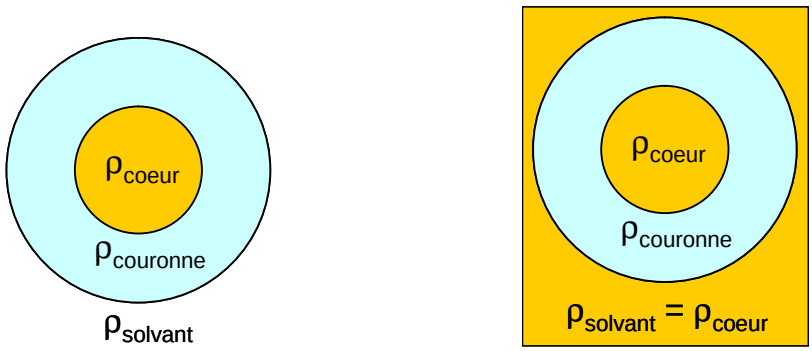
$$F_{sphère}\left(Q,R\right) = 3\frac{\sin\left(QR\right) - QR\cos\left(QR\right)}{\left(QR\right)^3} \tag{3.13}$$

$$P_{couronne}(Q,\ R_{SiO_2}) = \left[\frac{\left(R_{SiO_2}+e\right)^3 \times F_{sphere}(Q, R_{SiO_2}+e) - R^3_{SiO_2} \times F_{sphere}(Q, R_{SiO_2})}{\left(R_{SiO_2}+e\right)^3 - R^3_{SiO_2}}\right]^2 \tag{3.14}$$

La figure 3.18 illustre le modèle coeur-couronne. Dans notre cas, $\rho_{solvant}$=ρ_{coeur}. Il est possible de prendre en compte la polydispersité du sol de silice par intégration, comme indiqué dans l'équation 3.15. Les chaînes de polymère greffées étant peu polydisperses (du fait de leur synthèse par polymérisation radicalaire contrôlée), aucune polydispersité supplémentaire sur l'épaisseur de la couronne n'est introduite.

$$P_{couronne\,poly}\left(Q, R_{SiO_2}\right) = \int p\left(R, R_{SiO_2}, \sigma\right) P_{couronne}\left(Q,R\right) dR \tag{3.15}$$

Un autre paramètre de ce modèle concerne la densité de longueur de diffusion de la couronne. En effet, les chaînes sont gonflées de solvant, et le $\rho_{couronne}$ sera proportionnel à la quantité de solvant dans la couronne, selon la formule :



(a) Représentation générale

(b) Conditions d'observation du signal de la couronne

Fig. 3.18.: Représentation schématique du modèle coeur-couronne

$$\rho_{couronne} = x\rho_{solvant} + (1-x)\,\rho_{polymère}$$

Où x représente la fraction de solvant dans la couronne. La formule finale de l'intensité diffusée (équation 3.16), avec S(Q)=1, sera alors, avec ϕ la fraction volumique en objets diffusants et $\Delta\rho^2$ le contraste entre le polymère et le solvant :

$$I(Q) = \phi(1-x)^2\Delta\rho^2 \times \frac{4}{3}\pi\left((R_{SiO_2}+e)^3 - R_{SiO_2}^3\right) \times P_{couronne\,poly}\left(Q, R_{SiO_2}\right) \tag{3.16}$$

Modèle mixte

Il est important de noter que ce modèle géométrique suppose des interfaces nettes (décroissance en Q^{-4}) silice/polymère et polymère/solvant, ce qui n'est pas forcément adapté pour des chaînes de polymère en solution (interface plus douce). En effet tous les spectres mesurés montrent une décroissance de l'intensité en Q^{-2} aux plus grands angles, signature de la conformation gaussienne qu'elles adoptent du fait de la pénétration du solvant dans la couronne. Le facteur de forme de chaînes gaussiennes peut être simplement exprimé avec l'expression de Debye, que l'on a explicité plus haut, dans l'équation 3.7.

Si la concentration en polymère et le rayon de giration des chaînes sont connus, il est possible d'additionner les deux facteurs de forme (coeur-couronne et Debye), en pondérant avec les bons volumes et concentrations (respectivement : de la couronne et de la chaîne seule) :

$$\begin{aligned} I\left(Q\right) &= \Delta\rho^2 \times \phi_{objets} \times (1-x)^2 \times \frac{4}{3}\pi\left((R_{SiO_2}+e)^3 - R_{SiO_2}^3\right) \times P_{couronne\,poly}\left(Q, R_{SiO_2}\right) \\ &\quad + \Delta\rho^2 \times \phi_{polymère} \times V_{chaîne} \times \frac{2\left(e^{-Q^2R_g^2} - 1 + Q^2R_g^2\right)}{Q^4R_g^4} \end{aligned} \tag{3.17}$$

Sur la figure 3.19 est représenté ce que donne ce facteur de forme mixte.

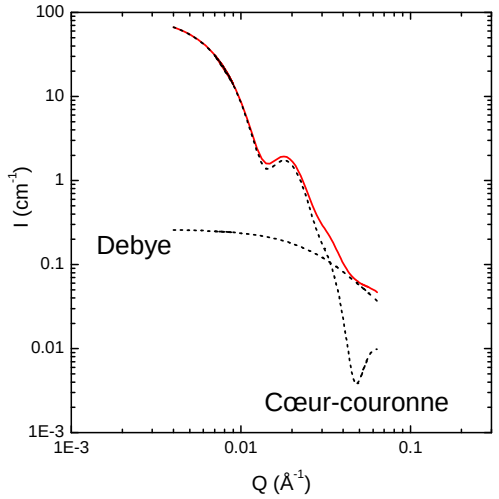


Fig. 3.19.: Facteur de forme coeur-couronne additionné d'un facteur de forme de Debye

A petits Q, l'expression de la couronne est prépondérante, à grands Q, l'expression de Debye est prépondérante. Cette modélisation mixte d'intensité devrait être plus proche de la réalité que le simple facteur de forme « core-shell ».

3.3.3.2. Modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes

Ce modèle a initialement été développé par Pedersen[104] pour des micelles de copolymères blocs. La couronne est modélisée par un nombre fixé de chaînes gaussiennes qui n'interagissent pas entre elles. De nombreux ajustements de ce modèle sont possibles,[105–108] en changeant la forme du coeur (cylindrique, ellipsoïde...), le type des chaînes (à volume exclu...). L'expression générale, pour un coeur de sphère dure, est la suivante :

$$\begin{aligned} P_{Pedersen}(Q, R_{SiO_2}, R_g) = & \\ & V_{coeur}^2 \Delta\rho_{coeur}^2 P_{sphère}(Q, R_{SiO_2}) \\ & + N \Delta\rho_{chaîne}^2 V_{chaîne}^2 P_{chaîne}(Q, R_g) \\ & + 2N V_{coeur} V_{chaîne} \Delta\rho_{coeur} \Delta\rho_{chaîne} S_{coeur-chaîne}(Q, R_{SiO_2}, R_g) \\ & + N(N-1) \Delta\rho_{chaîne}^2 V_{chaîne}^2 S_{chaîne-chaîne}(Q, R_{SiO_2}, R_g) \end{aligned} \tag{3.18}$$

V_{coeur} et $V_{chaîne}$ sont les volumes de la particule de silice et d'une chaîne de polymère, $P_{sphère}$ et $P_{chaîne}$ les facteurs de forme de la particule et de la chaîne (formules 3.1 et 3.7), $\Delta\rho_{coeur}^2$ et $\Delta\rho_{chaîne}^2$ sont les contrastes respectifs entre le coeur et le solvant et entre la chaîne et le solvant, $S_{coeur-chaîne}$ et $S_{chaîne-chaîne}$ sont les termes croisés coeur-chaîne et chaîne-chaîne (ce dernier

représente les interactions inter-chaînes), et N est le nombre de chaînes par particule. Les termes croisés ont les expressions suivantes :

$$S_{coeur-chaîne}\left(Q, R_{SiO_2}, R_g\right) = F_{sphère}\left(Q, R_{SiO_2}\right) \times \frac{\left(1 - e^{-Q^2 R_g^2}\right)}{Q^4 R_g^4} \times \frac{\sin\left(Q\left(R_g + R_{SiO_2}\right)\right)}{Q\left(R_g + R_{SiO_2}\right)} \quad (3.19)$$

pour le terme croisé coeur-chaînes, et :

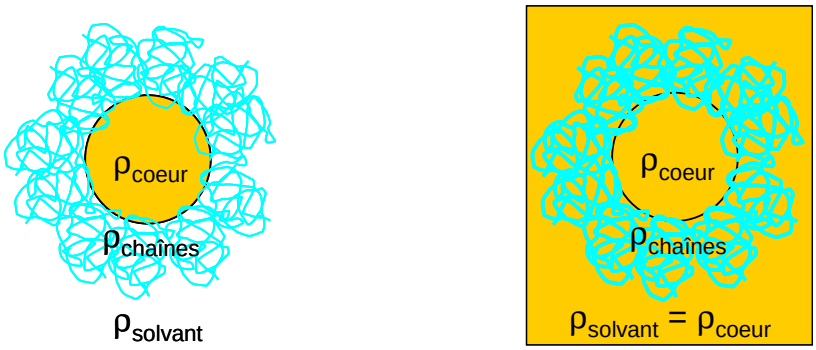
$$S_{chaîne-chaîne}(Q, R_{SiO_2}, R_g) = \frac{\left(1 - e^{Q^2 R_g^2}\right)}{Q^4 R_g^4} \times \left[\frac{\sin\left(Q\left(R_g + R_{SiO_2}\right)\right)}{\left(Q\left(R_g + R_{SiO_2}\right)\right)}\right]^2 \quad (3.20)$$

pour le terme inter-chaînes.

Dans le cas où la contribution de ce coeur à l'intensité diffusée est annulée par variation de contraste, $\Delta\rho^2_{coeur}$ est nul. Le facteur de forme se réduit alors à l'équation 3.21, où $\Delta\rho^2$ est le contraste entre le polymère et le solvant :

$$\begin{aligned} P_{Pedersen}(Q, R_{SiO_2}, R_g) &= N\Delta\rho^2 V^2_{chaîne} P_{chaîne}(Q, R_g) \\ &\quad + N(N-1)\Delta\rho^2 V^2_{chaîne} S_{chaîne-chaîne}(Q, R_{SiO_2}, R_g) \end{aligned} \quad (3.21)$$

La figure 3.20 illustre (*très* schématiquement) le modèle de Pedersen : cette fois, la nature polymérique de la couronne est prise en compte. Dans notre cas, $\rho_{solvant}$=ρ_{coeur}.



(a) Cas général

(b) Conditions d'observations du signal de la couronne

Fig. 3.20.: Représentation schématique d'un modèle de Pedersen

Comme précédemment, la polydispersité du coeur de silice est prise en compte, et aucune polydispersité supplémentaire sur la taille des chaînes (peu polydisperses de par leur synthèse contrôlée) n'est introduite. Le facteur de forme polydisperse a l'expression suivante :

$$P_{Pedersen\,poly}\left(Q, R_{SiO_2}, R_g\right) = \int p\left(R, R_{SiO_2}, \sigma\right) P_{Pedersen}\left(Q, R_{SiO_2}, R_g\right) dR \tag{3.22}$$

L'intensité diffusée (équation 3.23), avec ϕ la fraction volumique en couronnes et V_{part} le volume d'un objet diffusant s'écrit alors :

$$I(Q) = \frac{\phi}{V_{part}} P_{Pedersen\,poly}\left(Q, R_{SiO_2}, R_g\right) \tag{3.23}$$

Ce modèle a initialement été développé pour décrire des copolymères blocs. Dans ce cas, le modèle comprenait un paramètre supplémentaire illustrant la zone d'interdiffusion entre les deux polymères, et l'impossibilité pour la chaîne de pénétrer dans le coeur de polymère devait être imposée à l'aide d'un profil approprié pour la couronne.[107] Il est inutile dans notre cas d'utiliser ce paramètre car il est physiquement impossible pour le polymère de pénétrer le coeur de silice, et ceci a simplifié la formulation analytique du modèle. Dans le cas de chaînes à volume exclu, l'expression du facteur de forme a été dérivée par Svaneborg et Pedersen[108] à partir de simulations de Monte Carlo. Nous n'avons pas essayé d'analyser nos données avec ce modèle car les interactions entre chaînes dans la couronne peuvent être négligées au vu des densités de greffage.

A présent que les deux modèles d'ajustement de l'intensité diffusée par une couronne de polymère ont été détaillés, nous pouvons nous attacher à la modélisation des spectres obtenus.

3.3.4. Résultats

Nous présentons simplement d'abord les ajustements des deux modèles pour chaque spectre décrit en 3.3.2. A chaque fois, la ligne rouge est pour le modèle coeur-couronne, la ligne bleue pour le modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes. Les modélisations ont été faites à l'aide d'un programme écrit sous Matlab, qui ajuste au mieux le modèle à la courbe en utilisant une méthode de régression aux moindres carrés. Pour chacun des deux facteurs de forme décrits plus haut, une procédure d'ajustement a été écrite, incluant les différents paramètres.

Le nombre de paramètres est dépendant du modèle et peut être réduit par en fixant certains. En effet, certains (le terme de contraste $\Delta\rho^2$) peuvent être calculés et d'autres (la fraction volumique en silice, mesurée par analyse thermo-gravimétrique) peuvent être mesurés. De plus, les précédentes modélisations sur les particules de silice ont permis de déterminer le rayon et la polydispersité du coeur. Le rayon a été fixé, par contre la polydispersité est considérée comme variable, afin de pouvoir prendre en compte la polydispersité supplémentaire qui peut être induite par la couronne. On fixe des limites aux valeurs que peuvent prendre les paramètres ajustables, pour rester dans des domaines de valeurs physiquement possibles. Le programme commence par tester les valeurs de départ que l'on lui indique, et calcule un paramètre d'ajustement χ^2 qui caractérise l'écart entre le modèle et les données expérimentales. Les valeurs sont changées de

manière à diminuer la valeur de χ^2, et ainsi de suite jusqu'à obtenir une valeur minimale pour χ^2.

3.3.4.1. Particules greffées de chaînes de polystyrène de même masse : synthèse avec amorceur libre

Particules greffées de chaînes hydrogénées (C_8H_8)

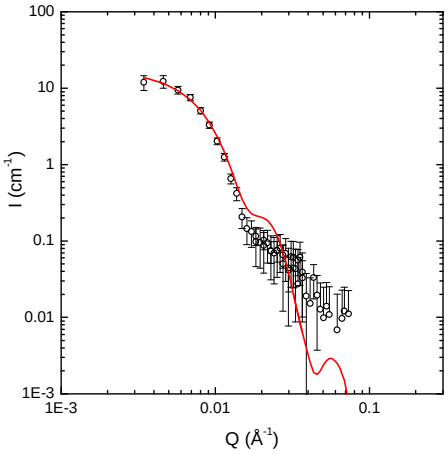
La figure 3.21 récapitule les ajustements obtenus pour les couronnes hydrogénées de masses de chaînes greffées semblables, le tableau 3.1 qui détaille tous les paramètres des modèles y est associé.

	Modèle « core-shell »			Modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes		
Nom de la synthèse	N-CC89	L-CC100	L-CC117	N-CC89	L-CC100	L-CC117
Concentration (% v/v)	0.75	0.50	0.61	0.75	0.70	0.61
Rayon du coeur (Å)	77	134	134	77	134	134
Polydispersité	0.41	0.18	0.23	0.39	0.23	0.23
Épaisseur de la couronne (Å)	150	98	118	-	-	-
Fraction volumique de polymère dans la couronne	0.30	0.31	0.54	-	-	-
Nombre de chaînes greffées	-	-	-	212	360	485
Rayon de giration des chaînes (Å)	-	-	-	78	58	67

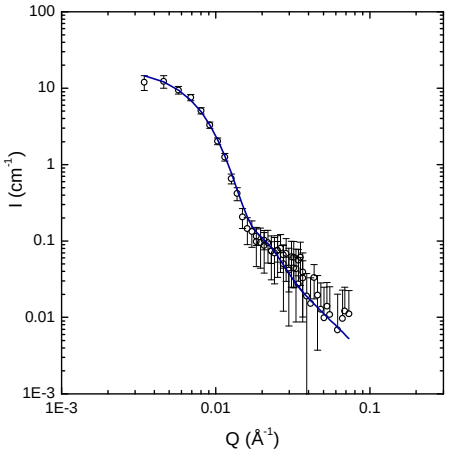
Tab. 3.1.: Récapitulatif des modélisations effectuées pour les couronnes de polymère hydrogéné de même masse

Les deux modèles fonctionnent bien pour les petits angles. De plus, les valeurs relatives à la taille de la couronne (épaisseur pour le modèle coeur-couronne, rayon de giration des chaînes pour le modèle de Pedersen) sont tout à fait comparables entre modèles pour un même échantillon. Pour les particules Nissan greffées, on trouve ainsi une épaisseur de 150 Å en modélisant l'intensité diffusée par un facteur de forme coeur-couronne, et un rayon de giration des chaînes de la couronne de 78 Å en modélisant l'intensité diffusée par un facteur de forme de Pedersen à chaînes gaussiennes. Ce rayon de giration correspond à la moitié d'une épaisseur équivalente de couronne, soit 156 Å, soit deux valeurs très proches pour l'épaisseur de la couronne. De même, pour les particules Ludox greffées CC100, on obtient une épaisseur de 98 Å (coeur-couronne) ou un rayon de giration de 58 Å (Pedersen, soit une épaisseur équivalente de 116 Å). Et pour les Ludox greffées CC117, on a cette fois une épaisseur de 118 Å (coeur-couronne) ou un rayon de giration de 67 Å (Pedersen, soit une épaisseur équivalente de 134 Å). Ainsi, les ces deux modèles qui ont des origines différentes donnent des résultats cohérents.

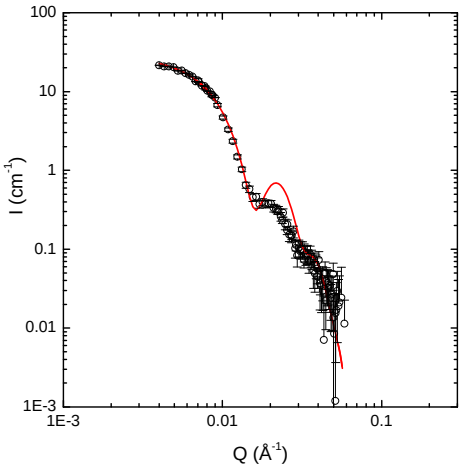
Aux plus grandes valeurs du vecteur de diffusion, la différence est cette fois marquée entre les deux modèles. En effet, à ces valeurs de Q on observe directement l'interface entre la couronne



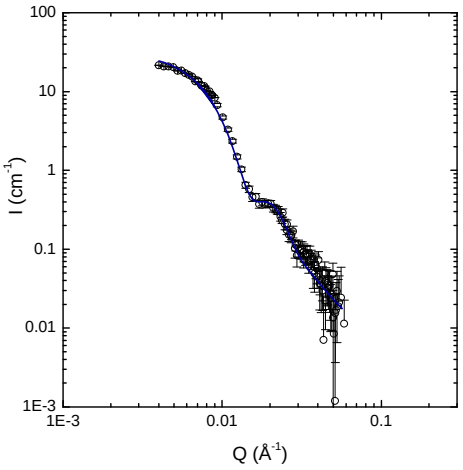
(a) Nissan, coeur-couronne



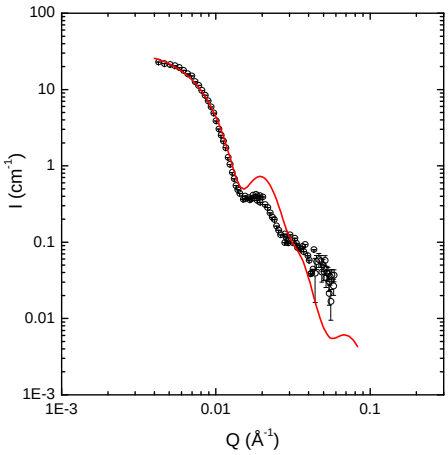
(b) Nissan, Pedersen



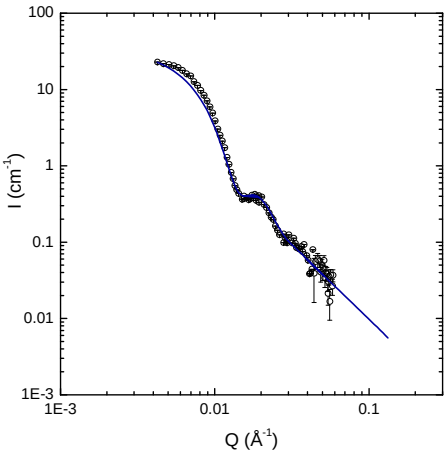
(c) CC100, coeur-couronne



(d) CC100, Pedersen



(e) CC117, coeur-couronne



(f) CC117, Pedersen

Fig. 3.21.: Couronnes hydrogénées de Mn greffée ~ 30 000 g/mol, synthétisées avec amorceur sacrificiel, modélisées par un facteur de forme « core-shell » (ligne rouge) et par un modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes (ligne bleue).

et le solvant. Si le modèle de Pedersen prend en compte la nature polymérique de la couronne, le modèle coeur-couronne suppose une interface nette. Les deux modèles donnent donc des résultats différents. Le modèle coeur-couronne décrit mal cette partie des courbes, alors que le modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes propose un très bon ajustement entre les résultats expérimentaux et le modèle. La partie décroissante en Q^{-2}, représentative des chaînes de polymères, ne peut pas être représentée par le modèle coeur-couronne. De même, ce dernier modèle rend mal compte de la forme des épaulements sur les courbes expérimentales.

Le nombre de chaînes greffées sur les Nissan trouvé par le modèle de Pedersen (212 chaînes par particule) est assez faible par rapport aux résultats sur les Ludox (360 et 485 pour les deux synthèses). Simplement, comme les particules sont plus petites, à densité de greffage égale, il y a moins de chaînes.

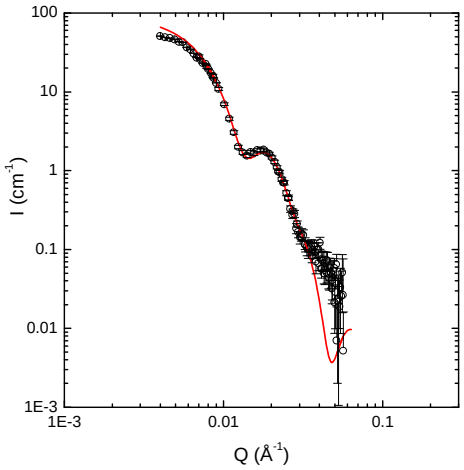
La polydispersité du coeur de silice augmente, pour les Ludox greffées, quel que soit le modèle et quelle que soit la synthèse. Le changement est léger (0.23 au lieu de 0.18), on l'attribue à une faible polydispersité de la couronne, qui se répercute sur l'allure du spectre. Comme nos modèles ne prennent en compte qu'une polydispersité globale sur la taille du coeur, on prend en compte la polydispersité liée à la couronne dans cette polydispersité globale. Un modèle plus raffiné consisterait à prendre en compte deux polydispersités à l'aide d'une double intégration. Ceci augmente considérablement les temps de calcul et ne nous a pas semblé nécessaire, puisqu'on cherche ici à décrire la couronne à l'aide de modèles simples plutôt qu'à modéliser au plus près le spectre. Pour les Nissan greffées la polydispersité ne change pas, mais elle était déjà très élevée (0.40).

Entre les deux synthèses sur particules Ludox, on observe une taille de couronne globalement plus épaisse pour la deuxième synthèse (CC117). Ceci est cohérent avec les mesures GPC de la taille des chaînes en solution (voir tableau 2.5) : on a en effet mesuré une masse molaire moyenne en poids de 32 640 g/mol pour la synthèse CC100 et 38 100 g/mol pour la synthèse CC117. En utilisant la formule reliant M_w au rayon de giration (équation 3.11), cela donne des R_g de 50 Å et 54 Å pour les synthèses CC100 et CC117, respectivement. Les ordres de grandeurs sont tout à fait comparables. La différence peut provenir à la fois de l'approximation de la formule relient la masse au rayon de giration et des incertitudes sur l'ajustement du modèle. Le monomère avait été distillé pour la synthèse CC117.

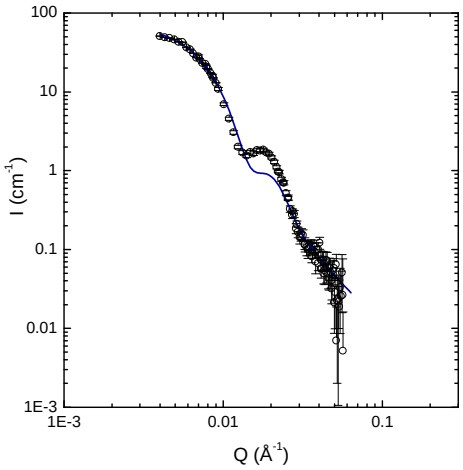
Finalement, ces spectres sont modélisés de façon particulièrement satisfaisante par un facteur de forme de Pedersen à chaînes gaussiennes. Un facteur de forme coeur-couronne ne modélise qu'une partie du spectre. Les masses totales, tailles globales et épaisseurs de couronnes déduites des deux modèles sont cohérentes entre elles, ce qui en fait un ensemble robuste.

Particules greffées de chaînes deutériées (C_8D_8)

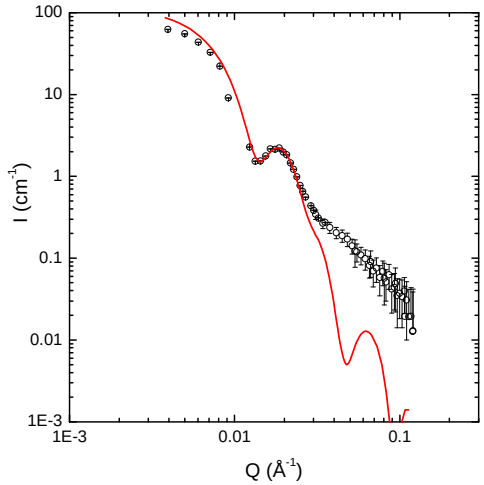
La figure 3.22 montre les ajustements pour les couronnes de polymère deutérié, le tableau 3.2 indique les données numériques.



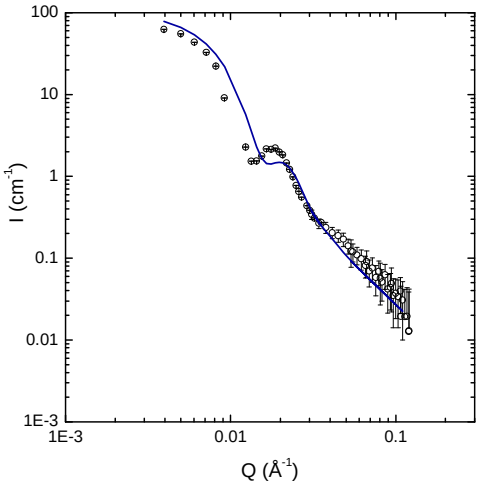
(a) CC101, coeur-couronne



(b) CC101, Pedersen



(c) CC108, coeur-couronne



(d) CC108, Pedersen

Fig. 3.22.: Couronnes deutériées de $M_n^{greffée}$~ 30 000 g/mol, synthétisées avec amorceur sacrificiel, modélisées par un facteur de forme « core-shell » (ligne rouge) et par un modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes (ligne bleue).

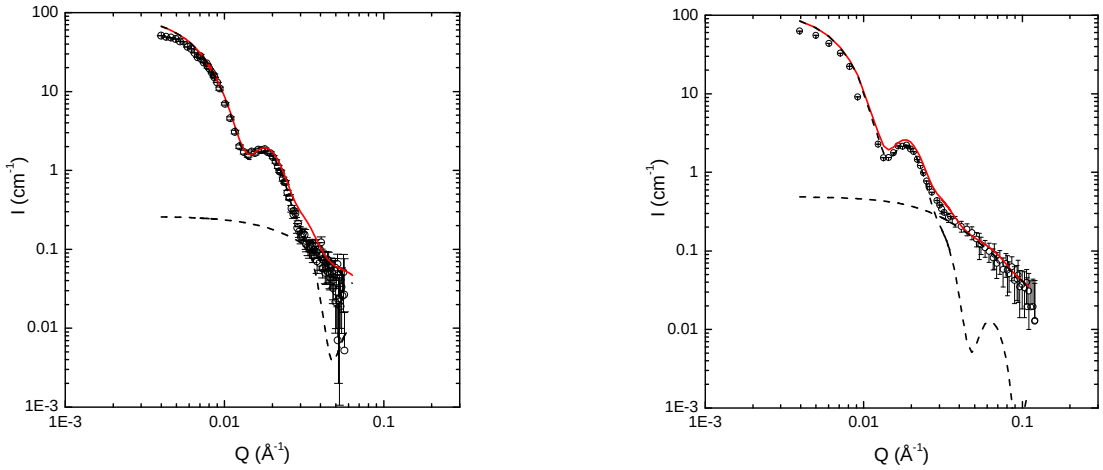
	Modèle « core-shell »		Modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes	
Nom de la synthèse	L-CC101	L-CC108	L-CC101	L-CC108
Concentration (% v/v)	0.52	1.05	0.52	1.05
Rayon du coeur (Å)	134	134	134	134
Polydispersité	0.26	0.24	0.26	0.24
Épaisseur de la couronne (Å)	120	112	-	-
Fraction volumique de polymère dans la couronne	0.47	0.36	-	-
Nombre de chaînes greffées	-	-	424	320
Rayon de giration des chaînes (Å)	-	-	57	48

Tab. 3.2.: Récapitulatif des modélisations effectuées pour les deux couronnes de polymère deutérié

Comme pour les couronnes de polymère hydrogéné, les deux modèles décrivent bien les spectres aux plus petits angles. De même, les épaisseurs de couronne déduites des deux modèles sont cohérentes entre elles : 120 Å pour le modèle coeur-couronne et un rayon de giration des chaînes de 57 Å, soit 114 Å, avec le modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes pour la première synthèse CC101, et 112 Å pour le modèle coeur-couronne, à relier à un rayon de giration des chaînes de 48 Å, soit 96 Å d'épaisseur de couronne par le modèle de Pedersen, pour la deuxième synthèse CC108. Comme précédemment, la polydispersité du coeur de silice est augmentée artificiellement (on la trouve égale à 0.26 pour CC101 et 0.24 pour CC108) à cause de la polydispersité de la couronne. La différence de taille entre les deux couronnes est également cohérente avec les mesures de DNPA sur les chaînes libres de la synthèse, présentées en 3.2 : on trouvait une masse plus élevée pour les chaînes CC101 que pour les chaînes CC108. Les valeurs des rayons de giration déduits de ces mesures sont également du même ordre de grandeur : 52 Å pour CC101 (57 Å trouvés ici) et 50 Å pour CC108 (48 Å trouvés ici).

Contrairement à ce qui a été observé pour les couronnes hydrogénées, ici le modèle de Pedersen ne convient pas pour modéliser l'ensemble du spectre. On peut modéliser les petits et les grands vecteurs de diffusion, mais pas l'oscillation intermédiaire. Par contre, cette oscillation est très bien modélisée par un facteur de forme coeur-couronne. Dans la partie précédente, on avait observé que la partie du spectre où l'intensité décroît en Q^{-4} (juste après l'oscillation) était plus large pour les couronnes de polymère deutérié que pour les couronnes hydrogénées, ce qui avait été confirmé en utilisant une représentation en $IQ^4 = f(Q)$. La plus grande importance de cette partie en Q^{-4} (caractéristique d'interfaces nettes), au détriment du signal en Q^{-2} (interface plus douce entre les chaînes de polymère et le solvant), explique que l'on puisse, mieux que pour les couronnes hydrogénées, modéliser le signal par un modèle « core-shell ». Cependant, de par sa définition ce modèle est toujours incapable de décrire l'intensité diffusée aux plus grands angles, où l'on observe les chaînes de polymère.

Ayant obtenu un rayon de giration des chaînes greffées ainsi qu'une concentration en chaînes par le modèle de Pedersen, on a alors utilisé la modélisation mixte du facteur de forme décrite en 3.3.3.1. On garde les paramètres obtenus pour le modèle coeur-couronne, et on y ajoute le signal des chaînes gaussiennes de polymère. Ce modèle coeur-couronne « amélioré » permet de représenter la décroissance de l'intensité en Q^{-2} observée aux plus grands angles. Les courbes que l'on obtient sont représentés en figure 3.23. Ce modèle décrit bien les spectres observés, cette fois sur l'ensemble de la gamme de vecteurs de diffusion.



(a) CC101 **(b)** CC108

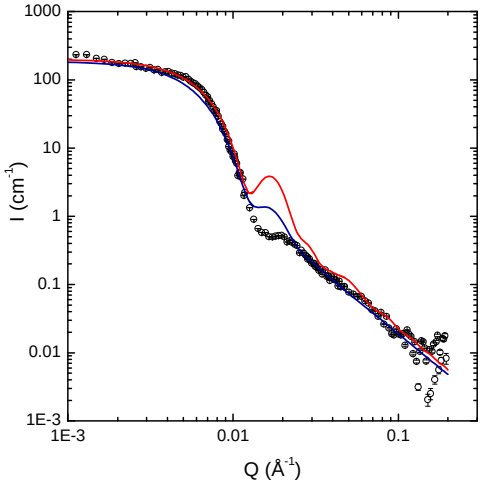
Fig. 3.23.: Couronnes deutériées, modélisées par l'addition d'un modèle « core-shell » et d'un facteur de forme de Debye. En pointillés sont représentées le deux facteurs de forme séparés.

3.3.4.2. Particules greffées de chaînes de polystyrène de masse variable : synthèse sans amorceur libre

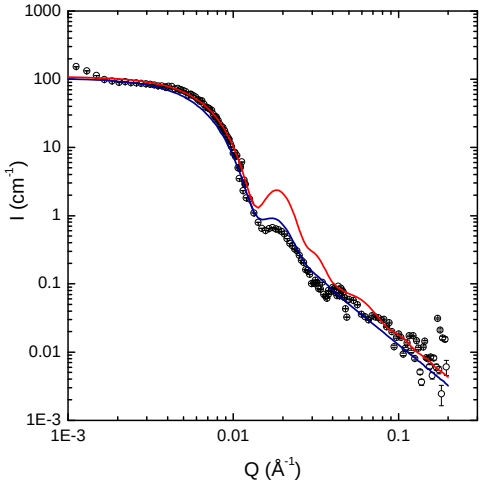
Particules greffées de chaînes hydrogénées (C_8H_8)

La figure 3.24 représente les meilleures modélisations que l'on a trouvées pour les couronnes hydrogénées de tailles variables (synthétisées sans amorceur libre en solution) ; le tableau 3.3 reprend tous les paramètres. Deux modèles ont été testés : le modèle mixte « core-shell » + Debye, et le modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes.

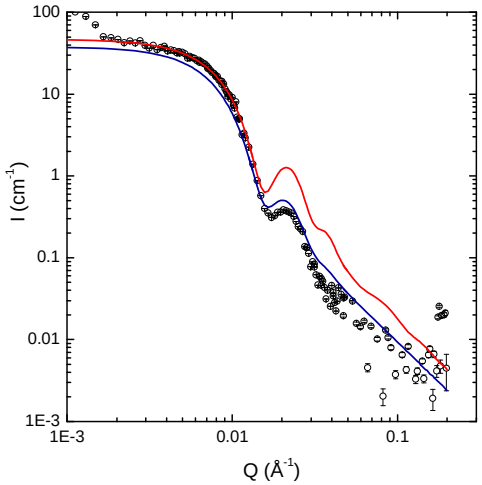
Les deux modèles s'ajustent bien aux plus petits angles, pour le plateau d'intensité. Aux petits angles, le modèle de Pedersen convient un peu mieux que le coeur-couronne mixte, surtout pour les deux plus petites masses (CC124 et CC123). L'oscillation (ou épaulement dans le cas des deux plus grandes masses) observée n'est par contre jamais modélisable par le facteur de forme dérivé du modèle coeur-couronne. Le modèle de Pedersen convient mieux, et s'ajuste bien sur la totalité de la courbe pour les deux masse intermédiaires CC124 et CC125. La couronne greffée



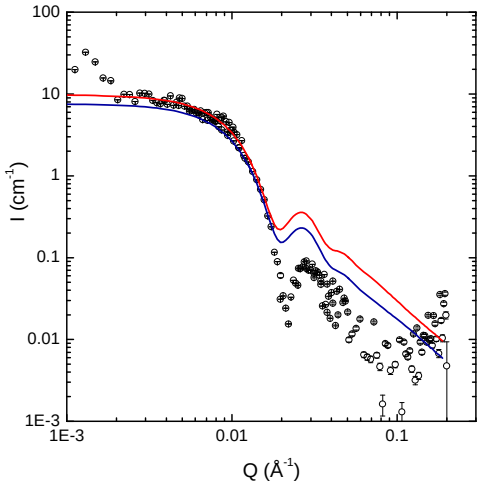
(a) CC122 : $M_n^{estimée}$=50 000 g/mol



(b) CC125 : $M_n^{estimée}$=32 000 g/mol



(c) CC124 : $M_n^{estimée}$=19 000 g/mol



(d) CC123 : $M_n^{estimée}$=5 300 g/mol

Fig. 3.24.: Couronnes hydrogénées de masse de polymère greffée variable, synthétisées sans amorceur sacrificiel, modélisées par un facteur de forme mixte « core-shell » + Debye (ligne rouge) et par un modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes (ligne bleue).

	Modèle « core-shell »				Modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes			
Nom de la synthèse	CC122	CC125	CC124	CC123	CC122	CC125	CC124	CC123
Concentration (% v/v)	2.5	1.7	1.2	0.36	2.5	1.7	1.2	0.36
Rayon du coeur (Å)	134	134	134	134	134	134	134	134
Polydispersité	0.21	0.20	0.17	0.17	0.24	0.23	0.20	0.17
Épaisseur de la couronne (Å)	180	145	105	50	-	-	-	-
Fraction volumique de polymère dans la couronne	0.38	0.40	0.40	0.51	-	-	-	-
Nombre de chaînes greffées	-	-	-	-	575	460	280	170
Rayon de giration des chaînes (Å)	-	-	-	-	90	74	53	20

Tab. 3.3.: Récapitulatif des modélisations effectuées pour les quatre couronnes de polymère hydrogéné de taille variable

CC123 a une masse très petite, et les objets sont très dilués : l'intensité diffusée est faible, l'erreur est plus grande. Il est difficile de bien modéliser ce spectre aux plus grands angles (où l'intensité est la plus faible), mais là encore, le modèle de Pedersen y parvient mieux. Pour la couronne constituée de chaînes de masse la plus élevée (CC122), l'épaulement n'est pas modélisable par aucun des deux modèles. Mais la forme du facteur de forme de Pedersen à chaînes gaussiennes est beaucoup plus proche.

Un facteur de forme de Pedersen à chaînes gaussiennes paraît donc plus approprié pour décrire les facteurs de forme mesurés ici. Les couronnes hydrogénées synthétisées avec amorceur libre, dont on a décrit la modélisation plus haut (paragraphe 3.3.4.1), étaient aussi mieux représentées par ce facteur de forme.

Les valeurs numériques obtenues par les deux modèles sont toujours comparables. En ce qui concerne l'épaisseur de la couronne, on trouve par exemple 180 Å pour la plus grande masse greffée (CC122) par le modèle coeur-couronne, et un rayon de giration des chaînes de 90 Å par le modèle de Pedersen, soit une épaisseur de 180 Å. Pour la masse la plus faible (CC123), le modèle « core-shell » indique une épaisseur de 50 Å alors que le modèle de Pedersen rend un rayon de giration des chaînes de 20 Å, équivalent à une épaisseur de couronne de 40 Å.

D'après les estimations de la masse molaire moyenne en nombre, obtenues à partir de la conversion, on peut essayer d'estimer ce que devrait être le rayon de giration. En supposant un indice de polydispersité assez fort, à 1.5, on estime les masses molaires moyennes en poids, et de là le rayon de giration par la formule 3.11. Cela donne une idée des ordres de grandeur. On trouve les valeurs indiquées dans le tableau 3.4. Les ordres de grandeurs sont bien respectés : on trouve ainsi un rayon de giration de 75 Å pour la synthèse CC122 (contre 90 Å d'après les mesures

de DNPA et le modèle de Pedersen), ou de 46 Å pour la synthèse CC124, contre 53 Å d'après la modélisation des mesures de diffusion. Les estimations de la masse greffée sont donc du bon ordre de grandeur.

Synthèse	$M_n^{estimée}$ (g/mol)	$M_w^{estimée}$ (g/mol) (=1.5*$M_n^{estimée}$)	R_g (Å) (=0.275$\sqrt{M_w}$)
CC122	50 000	75 000	75
CC125	32 000	48 000	60
CC124	19 000	28 500	46
CC123	5 300	7 900	24

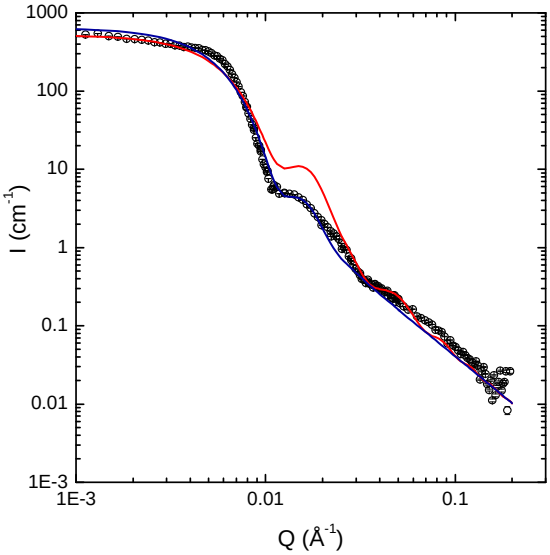
Tab. 3.4.: Comparaison des M_n estimées d'après la conversion avec les M_w issues des mesures de rayon de giration en DNPA, pour les chaînes greffées (hydrogénées) de masse variable, synthétisées sans amorceur sacrificiel

Particules greffées de chaînes deutériées (C_8D_8)

En ce qui concerne les objets greffés d'une couronne de chaînes deutériées de taille plus élevée (L-CC138-D), la modélisation a donné les résultats indiqués en figure 3.25. On a utilisé, pour modéliser ce facteur de forme, le modèle mixte coeur-couronne + Debye et le modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes. Comme on l'avait observé, la forme générale du spectre est un peu différente pour cette masse par rapport aux autres synthèses de couronnes deutériées traitées plus haut (voir le paragraphe 3.3.4.1). Les deux facteurs de forme modèles représentent bien le spectre à la fois aux plus petits angles (où l'intensité diffusée atteint un plateau) et aux plus grands angles (où l'on observe le signal des chaînes de polymères, avec une pente en Q^{-2}).

Par contre, l'épaulement est bien représenté par le facteur de forme de Pedersen, et beaucoup moins bien par le modèle dérivé du coeur-couronne. Les valeurs numériques trouvées restent cohérentes : épaisseur de couronne de 180 Å pour le « core-shell », et rayon de giration des chaînes de 105 Å, équivalent à une épaisseur de couronne de 210 Å, pour le modèle de Pedersen. Ces valeurs sont bien plus élevées que ce que l'on trouvait pour les couronnes deutériées formées de chaînes de masses inférieure (rayons de giration de 48 et 57 Å, épaisseurs de l'ordre de 100 à 120 Å). On est donc bien en présence de particules greffées de chaînes de masse bien plus élevée. A partir de la conversion, en supposant un indice de polydispersité de 1.5, on peut estimer la masse molaire moyenne en poids des chaînes greffées à 67 500 g/mol, ce qui donnerait un rayon de giration de 71 Å par la formule 3.11. La valeur de 105 A trouvée par l'ajustement semble donc élevée, bien que les ordres de grandeur soient respectés, notamment par rapport aux chaînes deutériées de masse plus faible. De plus la masse calculée à partir de la conversion n'est que théorique, et ne prend pas en compte certains paramètres, comme l'efficacité de l'amorceur, qui peuvent augmenter la masse finale.

Notons enfin que contrairement à ce que l'on observait dans le cas de ces couronnes deutériées plus petites, c'est cette fois le modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes qui parvient à modéliser tout le spectre. L'augmentation de la masse des chaînes greffées semble ainsi changer la conformation de la couronne en solution.



(a) Modélisation de la couronne par un facteur de forme mixte « core-shell » + Debye (ligne rouge) et un facteur de forme de Pedersen à chaînes gaussiennes (ligne bleue)

	Modèle « core-shell »	Modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes
Concentration (% v/v)	2.5	2.5
Rayon du coeur (Å)	134	134
Polydispersité	0.32	0.25
Épaisseur de la couronne (Å)	180	-
Fraction volumique de polymère dans la couronne	0.32	-
Nombre de chaînes greffées	-	760
Rayon de giration des chaînes (Å)	-	105

(b) Paramètres d'ajustement des modèles

Fig. 3.25.: Couronne deutériée, synthétisée sans amorceur libre (CC138)

3.3.5. Discussion

Le premier point, qu'il est important de souligner, est que la DNPA nous prouve que nous avons réussi à synthétiser des nanobilles de silice greffées de chaînes de polymère, très peu polydisperses et de manière très reproductible. La technique de synthèse qui a été mise au point a prouvé son efficacité, sa reproductibilité et sa souplesse : on a synthétisé indifféremment des objets deutériés ou non, de différentes tailles. Les analyses chimiques présentées au chapitre précédent sont ici confirmées par l'étude détaillée des objets en solution par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (notamment pour le nombre de chaînes par particule estimé en TGA et la masse des chaînes- une M_w de 30 000 g/mol correspond à un rayon de giration d'environ 60 Å). Ces particules greffées sont stables dans le solvant organique choisi (le DMAc).

Plus précisément, nous avons réussi, à l'aide de modèles simples, à reproduire l'intensité diffusée par les objets, permettant d'interpréter quantitativement les spectres obtenus. De ce point de vue, le fait que les valeurs obtenues soient très proches pour deux modèles différents, même s'ils ne s'appliquent pas vraiment aux mêmes objets, et même si l'adéquation n'est pas toujours parfaite ni pour l'un pour l'autre, est une assurance de solidité de la démarche.

Nous avons cependant observé une différence non négligeable entre les couronnes de polymère deutérié et non deutérié. Les spectres ne sont pas décrits par les mêmes modèles (Pedersen à chaînes gaussiennes pour le cas hydrogéné, « core-shell » dans le cas deutérié). Cette différence de modélisation se visualise entre autres dans la transition entre la décroissance en Q^{-4} et celle en Q^{-2} à grands angles : le régime en Q^{-4} est bien plus large et visible pour les objets deutériés.

Une première explication serait liée non pas à une différence structurale, mais à une différence « optique » de contraste entre le solvant et les chaînes-hydrogénées ou deutériées. En principe, si les profils (H et D) sont identiques, les intensités diffusées devraient être proportionnelles (par le rapport des contrastes au carré). L'amplitude de l'oscillation à Q intermédiaires est vraiment différente entre H et D. Dans le cas deutérié, le plus grand contraste implique une variation abrupte de la densité de longueur de diffusion, ce qui donne un profil proche d'un modèle coeur-couronne, qui repose sur une variation abrupte du profil radial de la densité de longueur de diffusion, d'où un régime dominant en Q^{-4} aux valeurs de Q intermédiaires.

Par contre, un contraste plus doux s'accorde mieux avec un modèle qui aurait une variation lente du profil radial en concentration des chaînes. C'est le cas du modèle gaussien qui, comme il a été montré dans le cas de copolymères blocs, donne des profils cohérents avec des comportements en loi de puissance, comme prédit par les lois d'échelle.[107,109] Ce profil « doux » donne un régime en Q^{-2} dominant aux valeurs de Q intermédiaires. Une telle explication « optique » des différences observées entre la couronne H et la couronne D pourrait être vérifiée par des expériences complémentaires, où l'on regarderait les conditions de contraste intermédiaires. La mesure notamment du profil de concentration dans la couronne serait très utile.

Une deuxième explication serait à chercher dans les différences physico-chimiques : adsorption préférentielle du monomère deutérié sur la silice, par rapport au monomère H. L'influence du

solvant sur la conformation de la chaîne pourrait aussi varier avec le marquage du polymère.

Une troisième explication impliquerait la synthèse chimique : elle pourrait mener à une plus grande densité de la couronne deutériée, ce qui serait en accord avec les analyses chimiques (TGA), qui manquent cependant de précision. Nous n'avons cependant pas d'indications d'une raison pour laquelle la réaction de polymérisation serait différente selon le marquage du monomère. Bien sûr les conditions de fabrication (et particulièrement la pureté finale du produit) et les stabilisants utilisés peuvent être différents pour les deux espèces isotopiques, et influencer la réactivité du monomère et donc la densité finale de greffage des particules. La distillation du monomère hydrogéné n'a cependant pas donné de différence significative, par rapport au cas non distillé.

Ces deux modèles restent primitifs. La prise en compte du profil de concentration dans la couronne serait très utile.

Ceci mis à part, il reste que la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles a permis une **caractérisation très fine des objets obtenus**, avec des paramètres pour l'un ou l'autre modèle qui sont cohérents entre eux. Les différences entre modèles concernent des valeurs d'intensité assez faibles. Par contre, les paramètres les plus importants, comme la **stabilité de la dispersion**, l'**absence d'agrégation** au cours du procédé de greffage, la **taille globale des objets** et la taille du coeur, connus grâce à la DNPA, ne sont pas sujets à caution. Le protocole de synthèse de nano-objets greffés se révèle donc très efficace et robuste : ces nano-particules vont ensuite être utilisées comme charges dans des nano-composites. L'étude de la structure de ces films est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4.

Dispersion des charges dans les films nanocomposites

Sommaire

4.1. Objectifs et présentation du système 85

4.1.1. Objectifs 85

4.1.2. Techniques d'étude 85

4.1.3. Préparation des films nanocomposites 86

4.2. Une situation fréquente, la dispersion incomplète. 88

4.2.1. Mesures de Diffusion 88

4.2.2. Observations des films en Microscopie Électronique à Transmission . . . 91

4.2.3. Modélisation du facteur de structure $S_{particules}$ 93

4.2.4. Effet de la deutériation de la couronne 96

4.2.5. Conclusion 100

4.3. Vers une dispersion complète. 102

4.3.1. Mesures de Diffusion 102

4.3.2. Observations des films en MET 105

4.3.3. Modélisation du facteur de structure $S_{particules}$ 106

4.3.4. Conclusion 109

4.4. De l'agrégation à la dispersion en variant la masse greffée. 110

4.4.1. Mesures de Diffusion 110

4.4.2. Observations des films en MET 113

4.4.3. Modélisation du facteur de structure $S_{particules}$ 114

4.4.4. Conclusion 115

4.5. Discussion 118

4.5.1. Rapport de masses des chaînes greffées et non greffées 118

4.5.2. Cinétique de l'agrégation au cours de la filmification : étude par DNPA 119

4.5.3. Conclusion 122

4.6. Structure de la silice sous étirement 125
4.6.1. Cas dispersé 125
4.6.1.1. Observations MET 125
4.6.1.2. Diffusion aux Petits Angles : Contours de Diffusion Anisotropes 126
4.6.1.3. Regroupement des données 127
4.6.1.4. Pic de corrélation principal : affinité de la déformation 129
4.6.2. Cas agrégé 134
4.6.2.1. Observations TEM 134
4.6.2.2. Diffusion aux Petits Angles 134
4.6.2.3. Regroupement des données 135
4.6.3. Conclusion 140

4.1. Objectifs et présentation du système

4.1.1. Objectifs

Nous cherchons à contrôler la dispersion de nano-particules dans une matrice de polymère. Nous avons choisi, pour cela, la solution qui consiste à modifier la surface des particules pour changer les interactions entre la charge et la surface. Des nano-particules de silice ont été greffées de chaînes de polystyrène, pour être dispersées ensuite dans une matrice du même polymère. Nous voulons contrôler la dispersion via la chimie pour obtenir des structures de particules différentes dans la matrice, avec deux objectifs :

1. Comprendre les mécanismes de dispersion
2. Étudier l'influence de la dispersion sur les propriétés macroscopiques des nanocomposites (comme le renforcement)

Dans ce chapitre nous nous attacherons à la description des différentes dispersions obtenues.

4.1.2. Techniques d'étude

Il convient d'abord de choisir de quelle manière on va pouvoir mener cette étude. Ce que l'on cherche à observer ici, c'est la répartition de la silice dans le film polymère. Comme on l'a vu précédemment, la diffusion aux petits angles est une très bonne technique pour sonder en volume toute la structure d'un échantillon. A nos échelles de taille, on a alors le choix entre diffusion de rayons X et diffusion de neutrons. La diffusion de neutrons, grâce notamment à la méthode de variation de contraste, est très adaptée pour observer les chaînes de polymère (voit chapitre 3). En diffusion de rayons X, un très bon contraste existe entre la silice et le polymère, permettant d'observer le signal de la silice. De plus, cette technique bénéficie d'un meilleur flux et d'une meilleure résolution que la DNPA. Elle permet en outre d'accéder à une plus large gamme de vecteurs d'onde, notamment en configuration Bonse-Hart (Très petits angles, typiquement, jusqu'à Q=10^{-4} Å^{-1}). C'est donc cette technique de diffusion que nous avons choisie pour caractériser la dispersion dans les films. Nous allons pouvoir observer des objets de taille allant de 1 à 1 000 nm.

En plus de la DXPA, une partie des films a également été observée en Microscopie Électronique à Transmission (MET), en étroite collaboration avec F. Dalmas de l'ICM de Vitry-Thiais. Nous avons ainsi pu obtenir une image à plus grande échelle de taille de la dispersion dans les films, typiquement de 5 à 10 000 nm. Comme les échantillons sont solides, ils peuvent être observés au microscope sans modifier la dispersion, en les coupant adéquatement avec un microtome (voir annexe B.2).

Les deux techniques, DXPA et MET, sont complémentaires : la diffusion, dans l'espace réciproque, permet d'avoir des informations quantitatives, sur tout l'échantillon, à la fois sur la

dispersion et sur les interactions entre charges. La microscopie, dans l'espace réel, permet d'illustrer et de confirmer ces observations, par un ensemble de photographies locales du film, dont on peut vérifier la représentativité par comparaison avec la DXPA sur la gamme commune de tailles.

4.1.3. Préparation des films nanocomposites

Les films nanocomposites ont tous été fabriqués par la même méthode, initialement mise au point pendant la thèse de N. Jouault[110] (pour disperser des billes non greffées), et illustrée par la figure 4.1.

Préparation d'une solution à 10 % v/v en polystyrène pour la matrice, dans le diméthylacétamide

Mélange de cette solution avec le volume correspondant (pour avoir la concentration voulue dans le nanocomposite) en solution de silice greffée, pour avoir un film de 1 mm d'épaisseur×2.5 cm×2.5 cm.

Agiter une demi-journée

Verser le mélange dans le moule

Mettre au four (135 °C) pendant 8 jours

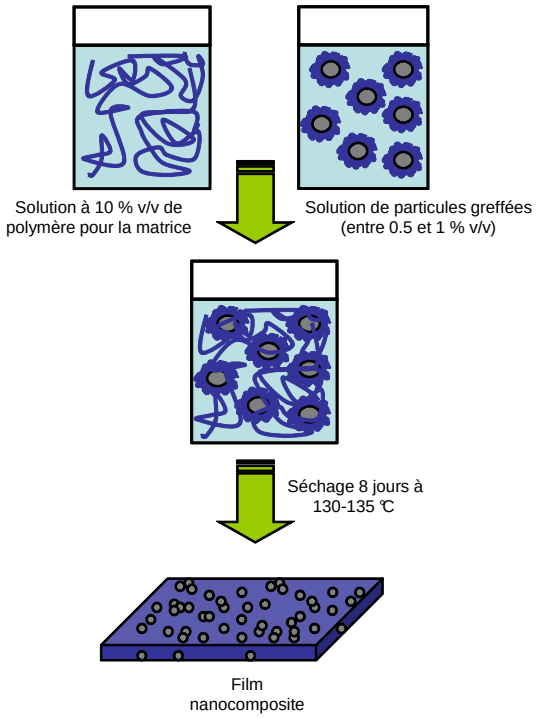


Fig. 4.1.: Préparation des films nanocomposites

Les films (6 par moule) sont alors prêts à être démoulés. Les films sont caractérisés par TGA, pour connaître la concentration exacte en silice, et par calorimétrie différentielle (DSC) pour

connaître leur température de transition vitreuse, qui servira entre autres pour les expériences de traction.

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus sur la dispersion. Différents paramètres ont été variés : la masse molaire $M_n^{matrice}$ du polymère de la matrice, la masse $M_n^{greffée}$ des chaînes greffées, ainsi que la concentration en particules de silice. La masse des chaînes de la matrice est toujours supérieure à 100 000 g/mol, qui est la limite en-dessous de laquelle les nanocomposites deviennent difficiles à manipuler.

Dans le chapitre 1, nous avions présenté les travaux précédents dans la littérature sur la dispersion et l'influence du rapport de masses entre la matrice (chaînes libres) et les chaînes greffées. Les résultats sont présentés en termes de degré de polymérisation DP (nombre d'unités monomères par chaîne), P pour les chaînes libres et N pour les chaînes greffées. La masse molaire moyenne en nombre d'une chaîne de polymère est directement reliée à ce degré de polymérisation par la formule $M_n = DP \times M_{monomère}$. Comme nous n'utilisons qu'un seul type de polymère (le polystyrène) ces notations (DP ou M_n) sont équivalentes.

Pour plus de simplicité, nous avons choisi une présentation chronologique des systèmes étudiés. Nous discuterons dans une dernière partie des dispersions obtenues.

4.2. Une situation fréquente, la dispersion incomplète.

Pour ce premier système nous avons utilisé des particules greffées de polymère synthétisées avec amorceur libre (voir 2.3.3.1), dispersées dans une matrice de polystyrène de masse plus élevée. Les particules sont les particules CC100, les caractéristiques des chaînes greffées et des chaînes du fondu (données du fabricant) sont récapitulées dans le tableau 4.1.

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I_p	R_g (Å)
Chaînes greffées	24 000	30 000	1.3	58
Chaînes matricielles	140 000	280 000	2	-

Tab. 4.1.: Masses des chaînes de polymère greffé et non greffé

4.2.1. Mesures de Diffusion

Quatre films nanocomposites ont été formés, à quatre concentrations en silice différentes (Φ_{SiO_2}=4, 7, 9.5 et 11 % v/v). Les films sont mesurés par Diffusion de rayons X aux Petits Angles, en configuration « normale » (pinhole) et très petits angles (caméra Bonse-Hart). La gamme de vecteurs de diffusion couvre plus de trois décades, de 10^{-4} à 0.3 $Å^{-1}$. Contrairement à la DNPA, le bruit de fond est très réduit, car il n'y a pas de diffusion incohérente. Il existe cependant (bruit de fond électronique, diffusion de la matrice) et est retiré de la même manière, comme c'est représenté sur la figure 4.2.

Sur le spectre de l'intensité diffusée par le nanocomposite comme sur celui de l'intensité diffusée par la matrice, à très petits angles (de 10^{-4} à 4.10^{-4} $Å^{-1}$) le signal remonte fortement (pente en Q^{-3}). Cette augmentation finale d'intensité est attribuée à des imperfections diffusantes dans le film. Ce phénomène, connu, est appelé craquelures ou « crazes ».[111,112] Il est difficile de se débarrasser de ce signal de « crazes », même en soustrayant aux spectres des films chargés le signal diffusé par la matrice car les « crazes » formées sont différentes pour chaque échantillon (elles sont liées aux conditions de formation des films et à la concentration en particules). Par la suite, cette partie des spectres ne sera pas commentée, les informations qui nous intéressent étant accessibles à plus grands angles.

Les intensités diffusées par les quatre films (à quatre fractions volumiques différentes en silice : 4, 7, 9.5 et 11 % v/v) sont représentées sur la figure 4.9. Pour pouvoir comparer directement les spectres de diffusion, l'intensité diffusée est divisée par la concentration en silice. En effet, le niveau de l'intensité diffusée dépend de la concentration, du contraste et du volume d'une particule, ainsi que du facteur de forme et du facteur de structure. Le contraste et le volume d'une particule sont égaux pour tous les films. La différence vient donc à la fois de la concentration en particules et des différences dans les facteurs de forme et de structure. En divisant chaque spectre de diffusion d'un film à une concentration donnée par cette concentration, on s'affranchit de cette différence. La représentation des intensités normalisées par la concentration permet donc

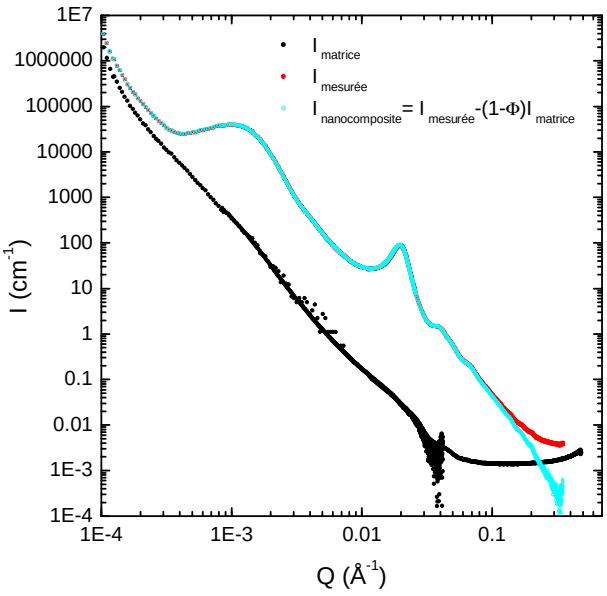


Fig. 4.2.: Spectre DXPA, nanocomposite à 4 % v/v en silice (CC100, PS H, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol) et matrice seule. La troisième courbe (en bleu) représente la soustraction du signal de la matrice (bruit de fond) au signal brut du nanocomposite.

d'observer directement les évolutions de la structure liées à la concentration. Sur cette figure 4.3 est également reproduit le facteur de forme d'une particule de silice, précédemment déterminé (en rouge).

La diffusion observée aux grands angles (de 3.10^{-2} à 0.3 $Å^{-1}$) est la même pour toutes les concentrations. L'intensité diffusée décroît selon une pente en Q^{-4}, ce qui est caractéristique d'une interface abrupte. On observe de plus deux légères oscillations, vers 0.04 et 0.07 $Å^{-1}$, qui se retrouvent sur le facteur de forme d'une particule représenté en rouge. C'est donc la particule de silice seule qui diffuse à cette gamme de vecteurs d'onde.

A Q=0.02 $Å^{-1}$, un pic apparaît sur les spectres de diffusion des nanocomposites, à la même valeur pour toutes les concentrations, et qui a la même amplitude. Ce pic ne provient pas du facteur de forme des particules, qui atteint un plateau à cette valeur. C'est un pic de structure indiquant une distance caractéristique entre objets. Cette distance est indépendante de la concentration. Ceci indique que les particules sont au contact.

Entre Q=0.01 $Å^{-1}$ et Q=0.001 $Å^{-1}$, l'intensité diffusée décroît selon une pente en Q^{-4}, pour toutes les concentrations. A cette gamme de vecteurs d'onde, le signal de la particule de silice est constant. Ce ne sont donc plus les particules de silice seules que l'on observe, mais des objets plus gros, des agrégats, qui ont un facteur de forme propre. La pente est caractéristique du type d'agrégats : ici la pente en Q^{-4} correspond à des objets compacts.

Aux plus petits angles (de Q=10^{-3} à 10^{-4} $Å^{-1}$) un autre pic apparaît, sur les quatre spectres représentant les quatre concentrations (4, 7, 9.5 et 11 %v/v) en silice dans le nanocomposite. Cette fois, la position de ce pic, et son intensité, dépend de la concentration. Lorsque la concentration augmente, il se déplace vers les plus petits angles, et son intensité augmente. Il s'agit d'un pic

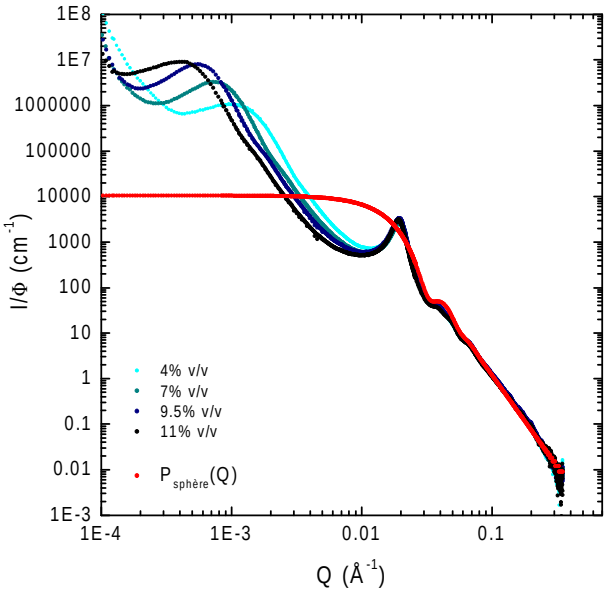


Fig. 4.3.: Spectres DXPA pour des nanocomposites à différentes concentrations en silice (CC100, PS H, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol, Φ=4, 7, 9.5 et 11 % v/v) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol), normalisés par la concentration, et facteur de forme des particules de silice seules (en rouge).

de structure inter-agrégats, caractéristique d'une distance entre agrégats.

Ainsi, on peut extraire certaines informations de ces spectres de diffusion. Aux grands angles (entre Q=0.01 et 0.3 Å^{-1}), on obtient des informations sur les particules seules : le facteur de forme des particules ($P_{particules}$) et le facteur de structure inter-particules ($S_{particules}$). Ces particules sont au contact et forment des objets plus gros, des agrégats denses. De Q=10^{-4} à 0.01 Å^{-1}, le spectre contient des informations sur ces agrégats : on observe leur facteur de forme ($P_{agrégats}$) et le facteur de structure inter-agrégats ($S_{agrégats}$). Ces observations sont résumées sur la figure 4.4.

La position du pic de structure inter-particules permet de calculer la distance entre centres de masses de particules : D=2π/Q, soit une distance de 314 Å. C'est une distance un peu supérieure à la distance entre deux centres de masses de billes nues (270 Å=2*$R_{particule}$) : la distance supplémentaire est liée à la couronne de polymère greffée. L'épaisseur de celle-ci dans le film peut donc être évaluée à environ 22 Å.

De même, la position du pic inter-agrégats nous permet de calculer la distance moyenne entre agrégats, ainsi qu'un nombre d'agrégation pour chaque concentration, grâce à la formule 3.4 (où l'on suppose les agrégats répartis dans un réseau cubique). Les résultats sont présentés dans le tableau 4.2. Lorsque la concentration en particules augmente, la distance entre agrégats augmente : de 0.65 µm à 4 % v/v en silice, à une distance de 1.60 µm pour une concentration de 11 % v/v en silice. Ce sont de plus, d'après le calcul, des agrégats formés d'un très grand nombre de particules : de 1000 pour la plus faible concentration à 40900 pour la plus forte concentration en silice.

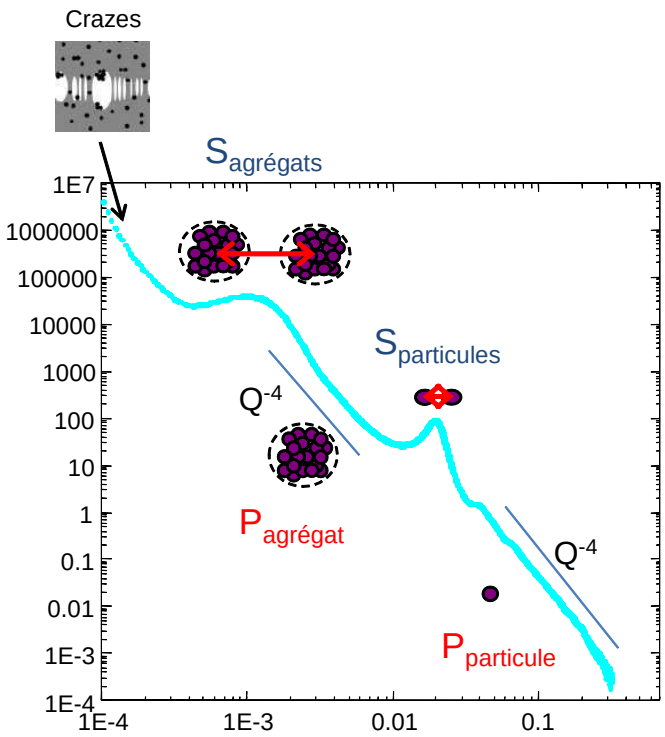


Fig. 4.4.: Schéma des observations

Concentration en silice (% v/v)	4	7.5	9	11
D (µm)=2π/Q	0.65	0.85	1.15	1.60
N_{agg} estimé=$D^3 \frac{\phi_{Si}}{\left(\frac{4}{3}\pi R_{Si}^3\right)}$	1000	4200	13100	40900

Tab. 4.2.: Estimation de la distance entre agrégats et du nombre d'agrégation dans les nanocomposites à différentes concentrations en silice (CC100, PS H, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol, Φ=4, 7, 9.5 et 11 % v/v) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol)

4.2.2. Observations des films en Microscopie Électronique à Transmission

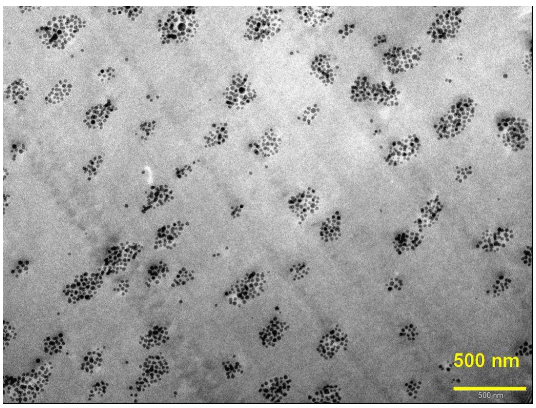
Les deux films aux deux concentrations limites, 4 et 11 % v/v, ont été observés en microscopie. Les clichés sont reproduits sur la figure 4.5. Pour chaque concentration, deux photographies ont été reproduites, à deux grossissements différents pour observer les films à différentes échelles. Le grossissement est d'un facteur 5 entre les deux clichés.

Pour les deux concentrations, des agrégats compacts sont observés. Ils sont beaucoup plus petits (quelques dizaines de particules) pour la plus faible concentration en silice (4 % v/v) que pour la concentration la plus élevée (plusieurs centaines de particules). Cependant, la répartition de ces agrégats dans le film est homogène (ceci surtout visible au plus faible grossissement, figure 4.5a pour le film à 4 % v/v et figure 4.5c pour le film à 11 % v/v) : la taille des agrégats est constante, et les distances inter-agrégats sont régulières. Au plus fort grossissement on peut observer les distances entre particules au contact, qui sont les mêmes dans chaque agrégat et pour chaque concentration. Il y a donc un ordre dans le système, de la distance entre particules jusqu'à la distance entre agrégats. Ces observations sont tout à fait cohérentes avec les résultats

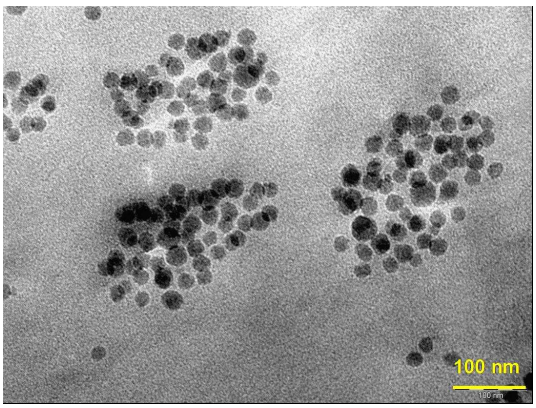
de diffusion, où deux pics (l'un caractérisant les distances inter-particules et l'autre les distances inter-agrégats) sont observés.

A partir des figures 4.5a et 4.5c, on peut évaluer, directement dans l'espace réel, les distances moyennes inter-agrégats. Pour cela plusieurs distances entre centres d'agrégats sont mesurées sur les clichés, et reportées sur la figure 4.6. La moyenne de ces distances mesurées peut être comparée à la distance inter-agrégats déduite du pic $S_{aggrégats}$ des mesures de DXPA. Les valeurs sont du même ordre de grandeur, avec une distance moyenne de 460 nm pour le film à 4 % v/v en silice (contre 650 nm d'après la position du pic en DXPA) et 1 200 nm pour le film à 11 % v/v (contre 1 600 nm d'après la position du pic en DXPA).

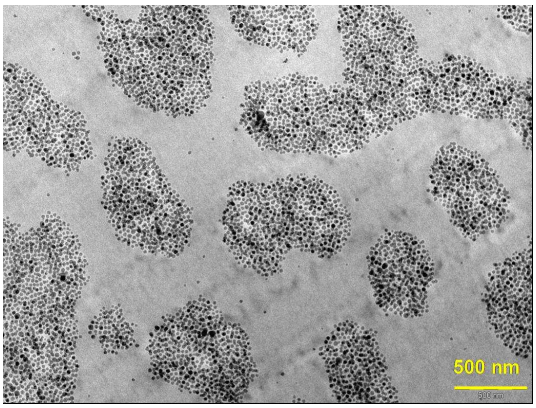
Bien que les observations et mesures issues de la microscopie soient moins précises que pour la DXPA, car localisées à une petite portion du nanocomposite, et à une seule photographie (alors que les mesures de diffusion sont faites sur un grand volume d'échantillon), les deux techniques donnent des résultats très cohérents entre eux.



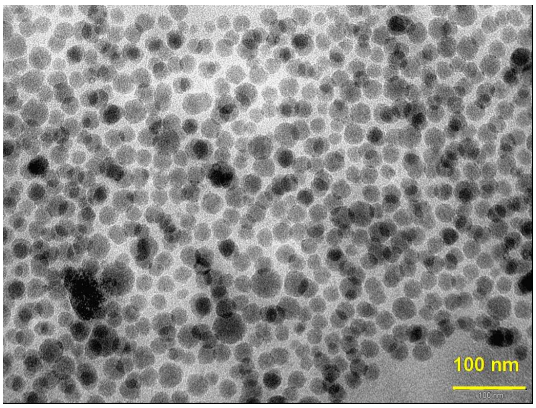
(a) 4 % v/v en silice, grossissement faible



(b) 4 % v/v en silice, grossissement fort

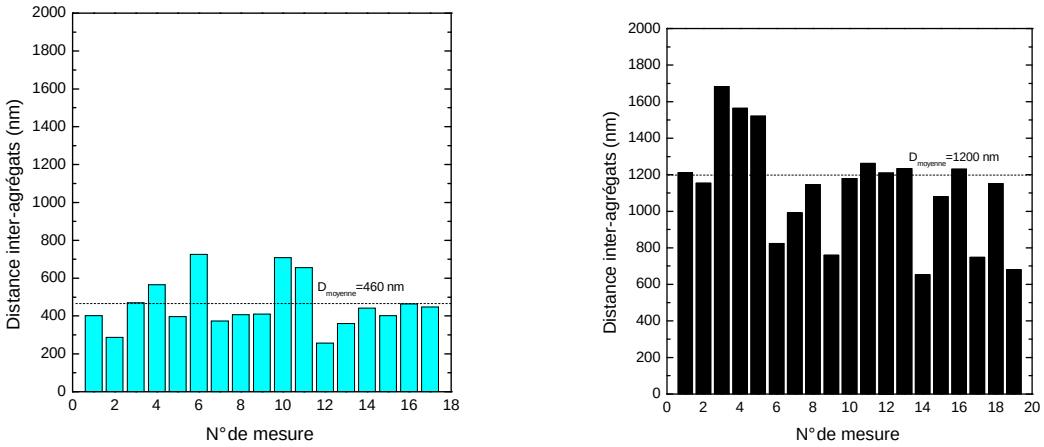


(c) 11 % v/v en silice, grossissement faible



(d) 11 % v/v en silice, grossissement fort

Fig. 4.5.: Clichés par Microscopie Électronique en Transmission des deux concentrations limites (4 et 11 % v/v en silice) pour les films formés de particules CC100 (PS H, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol)



(a) Distances mesurées pour le film à 4 % v/v en silice

(b) Distances mesurées pour le film à 11 % v/v en silice

Fig. 4.6.: Récapitulatif des distances entre agrégats mesurées sur les clichés de microscopie à faible grossissement, pour les films formés de particules CC100 (PS H, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol) aux deux concentrations limites (4 et 11 % v/v en silice).

4.2.3. Modélisation du facteur de structure $S_{particules}$

Cette partie est consacrée à la modélisation du facteur de structure inter-particules, $S_{particules}$, caractéristique des interactions entre particules dans un agrégat. Il peut en effet être calculé facilement en divisant l'intensité diffusée par les nanocomposites par le facteur de forme des particules $P_{particules}$. Ce facteur de structure est représenté sur la figure 4.7, pour les quatre concentrations en silice (4, 7, 9.5 et 11 % v/v). Seule la gamme de Q où le facteur de structure ne signale pas encore l'agrégation est représentée. Les facteurs obtenus sont tous très similaires, preuve que l'intérieur des agrégats reste identique.

Ce facteur de structure $S_{particules}(Q)$ est modélisé par un calcul de Percus-Yevick,[113] dont il existe une solution analytique, pour des sphères dures, calculée par Wertheim.[114] Ce facteur de structure modélise les interactions entre deux sphères dures non chargées.

Ce modèle comprend deux paramètres : le rayon de la sphère dure et la fraction volumique en sphères. Changer le rayon de la sphère change la position du pic, sans changer sa forme. Changer la concentration fait varier à la fois l'amplitude, la largeur et la position du pic. Plus un système est concentré, plus le pic sera marqué, avec une forte amplitude et une faible largeur. Ici, la concentration globale des échantillons varie : de 4 à 11 % v/v. Cependant, le facteur de structure que l'on va modéliser est indépendant de la concentration : c'est en effet un facteur de structure intra-agrégats, et la concentration dans les agrégats ne change pas avec la concentration globale en particules. Les particules sont en effet toujours au contact dans un agrégat. La modélisation de ce $S_{particules}$ va donc nous donner une « concentration effective », qui ne correspond pas à la véritable concentration en particules dans l'échantillon, mais à la concentration en particules dans un agrégat.

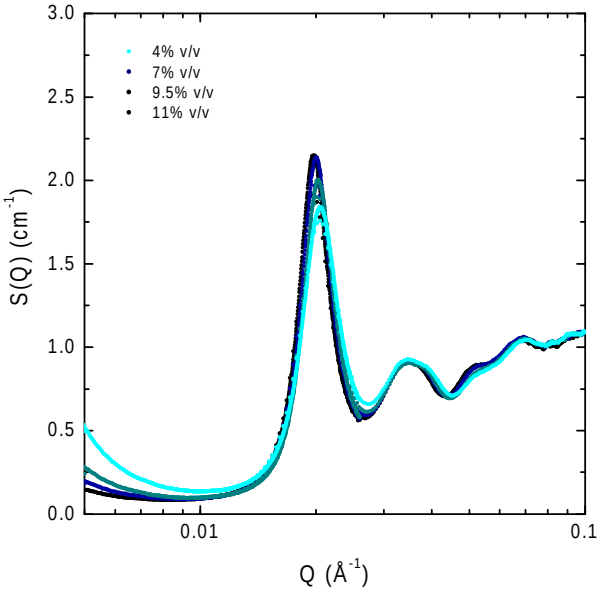
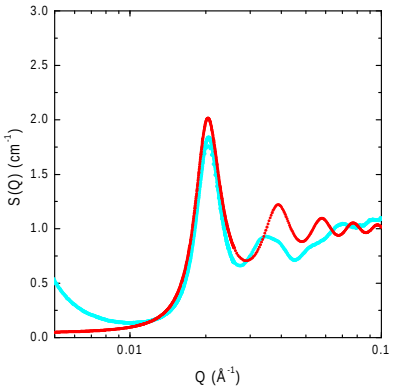


Fig. 4.7.: $S_{particules}$**(Q) calculé pour des nanocomposites à différentes concentrations en silice (CC100, PS H,** $M_n^{greffée}$**=24 000 g/mol,** Φ**=4, 7, 9.5 et 11 % v/v) dans une matrice de PS H (**$M_n^{matrice}$**=140 000 g/mol)**

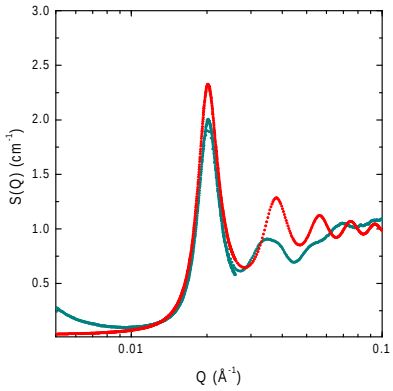
Les modélisations sont représentées sur la figure 4.8. Les résultats numériques sont indiqués dans le tableau de cette même figure.

Le modèle représente assez bien la première oscillation, mais beaucoup moins les suivantes. La différence peut provenir du manque d'adéquation entre le modèle simple de facteur de structure utilisé et le facteur de structure réel, ainsi que du manque de précision dans le calcul du $S_{particules}$ (lors de la division de l'intensité par le facteur de forme $P_{particules}$). Il est cependant intéressant de commenter les résultats obtenus. On trouve peu de différence dans les valeurs numériques, comme attendu car les $S_{particules}$ varient très peu avec la concentration. Les rayons de sphères dures équivalentes calculés varient entre 162 Å (pour la plus faible concentration en particules) et 171 Å (pour la concentration en silice la plus élevée). Ces différences ne sont pas vraiment significatives, étant donné le degré de précision de l'ajustement au modèle. On trouve ainsi des rayons équivalents supérieurs au rayon réel de la silice (134 Å). La différence est attribuée à la présence de la couronne de polymère greffé. L'épaisseur de la couronne serait alors comprise entre 18 et 27 Å.

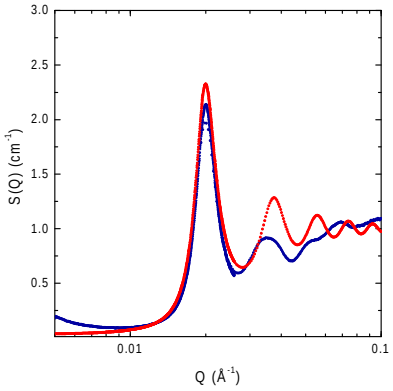
Concernant la concentration effective en sphères dans un agrégat, on trouve quasiment la même valeur pour chaque film (à concentration réelle en silice variable), soit une concentration comprise entre 40.5 et 44.5 % v/v en sphères dures. Cette concentration est très élevée, mais c'est une concentration en sphères dures (et pas en silice) : la couronne de polymère est prise en compte. Le volume effectif à considérer est plus grand que celui des particules de silice. Le fait que cette concentration effective ne varie pas, contrairement à la concentration réelle, prouve bien que l'on observe des agrégats.



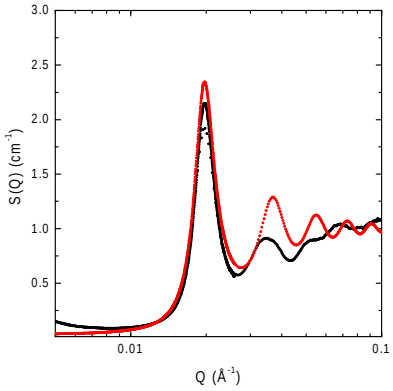
(a) 4% v/v en silice



(b) 7.5% v/v en silice



(c) 9% v/v en silice



(d) 11% v/v en silice

Concentration globale en silice (sur tout l'échantillon) (% v/v)	Concentration effective calculée (dans un agrégat) (% v/v)	Rayon des sphères dures (Å)
4	40.5	162
7.5	44	167
9	44	169
11	44.5	171

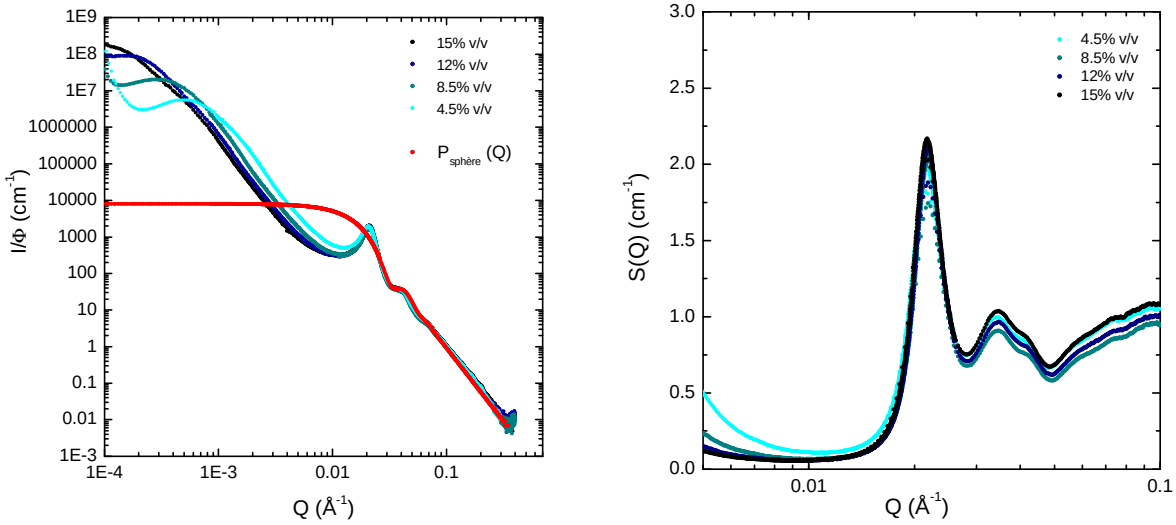
(e) Paramètres d'ajustement du modèle de facteur de structure de sphères dures

Fig. 4.8.: Modélisation des $S_{particules}(Q)$ par un facteur de structure de Percus-Yevick, pour les films formés de particules CC100 (PS H, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol)

4.2.4. Effet de la deutériation de la couronne

Une deuxième série de films nanocomposites, avec la même matrice ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol) et des particules greffées de polystyrène de masse équivalente (CC101, $M_n^{greffée}$=29 000 g/mol) a été réalisée et étudiée. La différence principale réside dans le fait que les chaînes greffées sont formées de polymère deutérié (voir 2.3.3.1). Les chaînes de polystyrène deutérié et « normal » (hydrogéné) se mélangent sans problème pour de telles masses molaires. Une démixtion peut être observée à partir de masses de 600 000 g/mol.[115] D'après les caractérisations des couronnes en solutions (voir la section 3.3.4.1), les particules greffées CC101 (utilisées ici) ont une densité de greffage des chaînes en surface un peu supérieure (420 chaînes par particule contre 360 chaînes par particule), et un rayon de giration semblable (57 Å contre 58 Å précédemment).

Pour présenter les résultats, on a utilisé la même méthode que précédemment. Une série de films avec quatre concentrations (Φ=4.5, 8.5, 12 et 15 % v/v en silice) en particules a été réalisée. L'intensité diffusée est normalisée par la concentration et les quatre spectres sont représentés sur la même figure (figure 4.9a), pour mieux les comparer. On a également reproduit sur cette même figure le facteur de forme d'une particule de silice. Ensuite, l'intensité totale est divisée par ce facteur de forme pour obtenir le facteur de structure inter-particules $S_{particules}$, représenté en 4.9b.



(a) Intensités diffusées, normalisées par la concentration, et facteur de forme d'une particule

(b) $S_{particules}$(Q) calculé

Fig. 4.9.: Spectres DXPA et $S_{particules}$(Q) calculés pour des nanocomposites à différentes concentrations en silice (CC101, PS D, $M_n^{greffée}$=29 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol)

La forme des spectres des intensités (figure 4.9a) est directement comparable aux observations précédentes (composite formé de particules greffées de chaînes H). On retrouve le facteur de forme d'une particule aux plus grands angles (pente en Q^{-4}, avec les deux oscillations), puis un premier pic de corrélation inter-particules, vers Q=2.10^{-2} A^{-1}. De même que pour le système

précédent, on a ensuite une seconde pente en Q^{-4}, représentative d'agrégats compacts, puis un deuxième pic dont la position change avec la concentration et enfin une forte remontée d'intensité aux petits vecteurs de diffusion. La dispersion est donc du même type que précédemment, avec des particules greffées de polymère H de même masse : les particules se regroupent en agrégats de taille finie.

L'abscisse du premier pic, inter-particules, est à des valeurs de Q très proches pour les deux cas (particules greffées de chaînes H ou particules greffées de chaînes D). Sur la figure 4.10 est représenté le facteur de structure $S_{particules}$ pour les deux systèmes (à une seule concentration, car la position du pic ne varie pas avec la concentration), afin de mieux comparer les deux. Il y a une très légère différence : le pic est décalé vers les plus grandes valeurs de Q lorsque la couronne est deutériée. On le situe à 0.0217 $Å^{-1}$ dans ce cas, ce qui donne une distance inter-particules de 290 Å environ (contre 314 Å dans le cas des nanocomposites formés de particules greffées d'une couronne H).

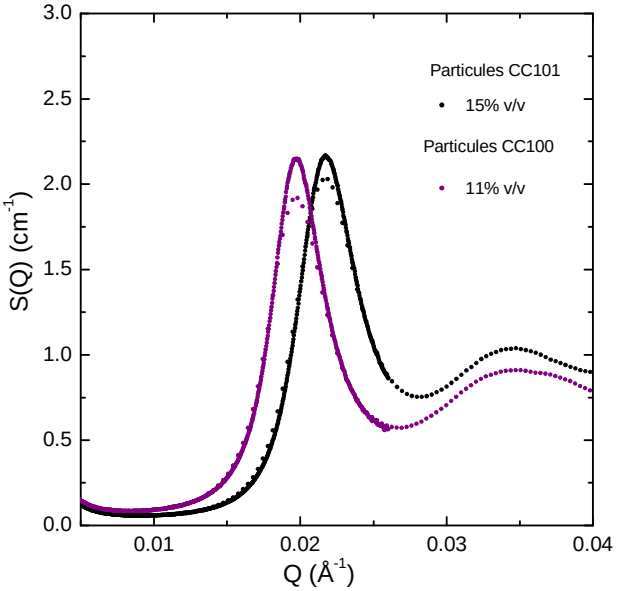
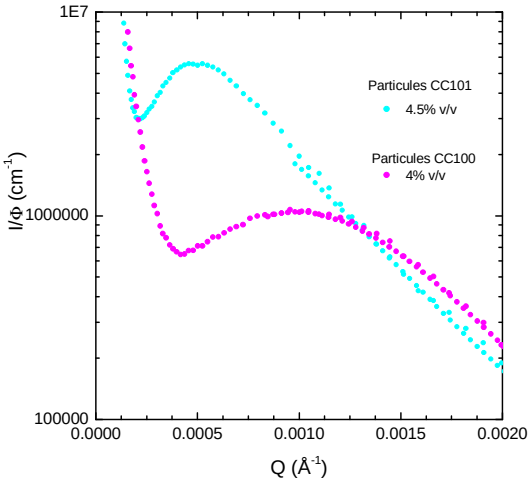


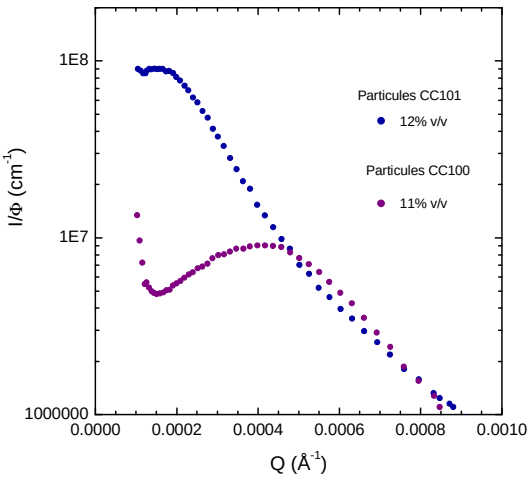
Fig. 4.10.: Comparaison des $S_{particules}$(Q) calculés pour des nanocomposites formés avec deux types de silice greffée (CC100, PS H, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol, 11 % v/v et CC101, PS D, $M_n^{greffée}$=29 000 g/mol, 15 % v/v) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol)

La position des pics d'interactions inter-agrégats ($S_{aggrgéats}$) est par contre très nettement décalée vers les petits angles pour les nanocomposites formés avec les particules CC101 (deutériées). Sur la figure 4.11 sont représentés ces pics, pour les nanocomposites formés de particules greffées de chaînes H et ceux greffés de chaînes D, à des concentrations en silice comparables (4 et 4.5 % v/v ainsi que 11 et 12 % v/v). Les distances entre agrégats pour les nanocomposites formés de particules greffées de chaînes deutériées sont donc bien supérieures à celles observées pour les nanocomposites formés de particules greffées de chaînes H. De la position du pic, on peut extraire de la même manière que précédemment, un nombre d'agrégation et une distance moyenne inter-agrégats : les résultats sont indiqués dans le tableau 4.3.

Comme attendu au vu des positions des pics, les nombres d'agrégation sont très supérieurs à ce



(a) Particules CC100 (PS H, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol, Φ=4 % v/v en silice) et particules CC101 (PS D, $M_n^{greffée}$=29 000 g/mol, Φ=4.5 % v/v en silice)



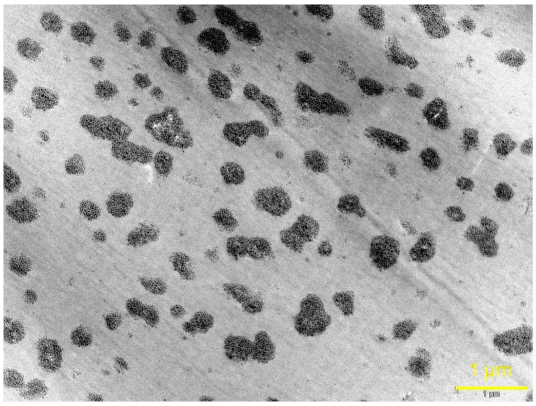
(b) Particules CC100 (PS H, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol, Φ=11 % v/v en silice) et particules CC101 (PS D, $M_n^{greffée}$=29 000 g/mol, Φ=12 % v/v en silice)

Fig. 4.11.: Comparaison de la position du pic inter-agrégats ($S_{agrégats}$) pour des nanocomposites à différentes concentrations en silice (Φ=4 et 4.5 % v/v et Φ=11 et 12 % v/v), formés avec deux types de silice greffée (CC100, PS H, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol et CC101, PS D, $M_n^{greffée}$=29 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol)

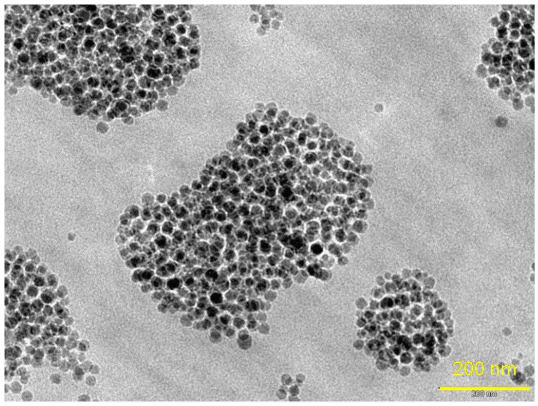
Concentration en silice (% v/v)	4.5	8.5	12	15
D (µm)=2π/Q	1.3	2.1	3.1	6.3
N_{agg} estimé=$D^3 \frac{\phi_{Si}}{\left(\frac{4}{3}\pi R_{Si}^3\right)}$	8 000	71 000	332 000	3 380 000

Tab. 4.3.: Estimation du nombre d'agrégation dans les nanocomposites à différentes concentrations en silice (CC101, PS D, $M_n^{greffée}$=29 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol)

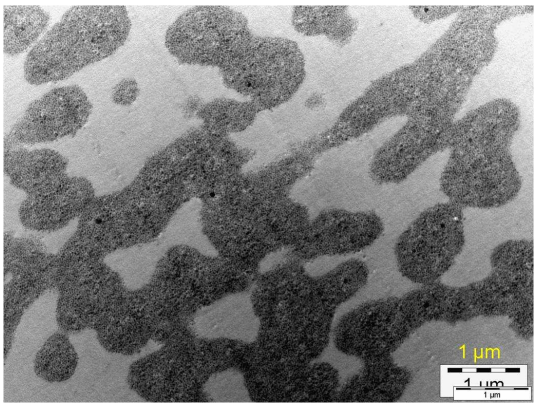
que l'on obtenait avec la couronne greffée de PS H : de 8 000 (pour la plus faible concentration en silice) à plus de 3 000 000 particules par agrégat pour le film à 15 % v/v en particules (contre des nombres d'agrégation compris entre 1000 et 40900 pour les nanocomposites formés de particules greffées de chaînes H). Les distances inter-agrégats sont aussi beaucoup plus élevées et vont de 1.3 µm à 6.3 µm (contre 0.65 à 1.60 µm précédemment). Pour visualiser cette différence de taille par rapport aux nanocomposites chargés de particules greffées de chaînes H, attachons-nous aux clichés de microscopie, pour les deux concentrations limites (4.5 et 15 % v/v en silice), représentés sur la figure 4.12.



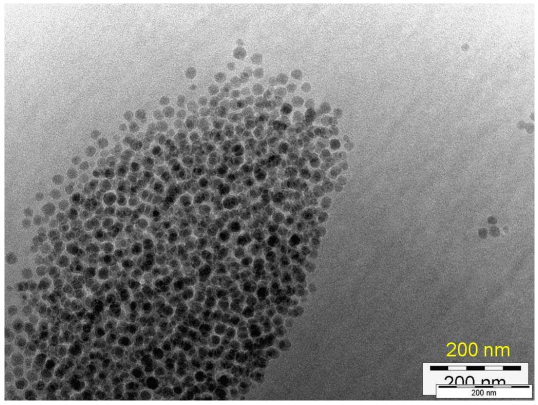
(a) 4.5 % v/v en silice, grossissement faible



(b) 4.5 % v/v en silice, grossissement fort



(c) 15 % v/v en silice, grossissement faible

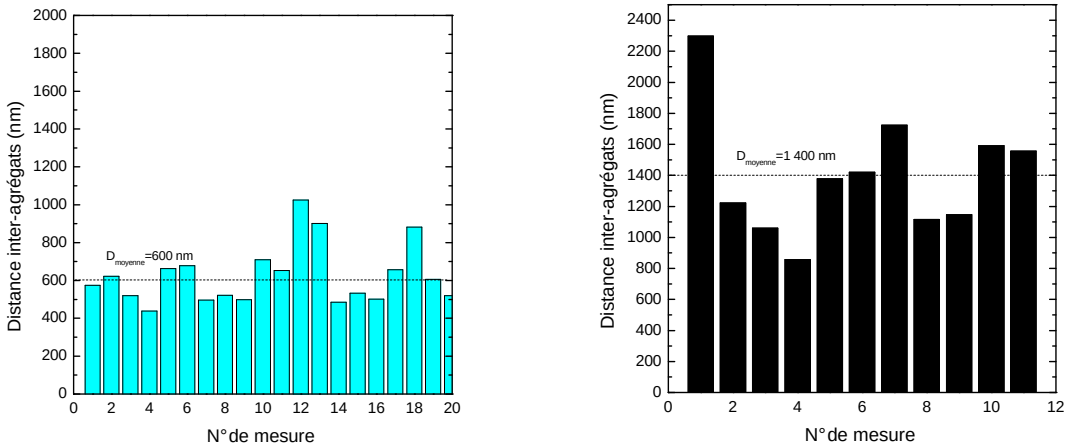


(d) 15 % v/v en silice, grossissement fort

Fig. 4.12.: Clichés par Microscopie Électronique en Transmission des deux concentrations limites (4.5 et 15 % v/v en silice) pour les films formés de particules CC101 (PS D, $M_n^{greffée}$=29 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol)

Comme pour les nanocomposites formés de particules greffées de polystyrène H, à plus grande échelle (figure 4.12a pour le film à 4.5 % v./v en silice et figure 4.12c pour le film à 15 % v/v en silice) la dispersion est homogène. On observe bien sûr des agrégats, mais leur taille moyenne et les distances inter-agrégats apparaissent régulières. Les agrégats sont cependant beaucoup plus gros que dans le cas des particules greffées H : une centaine de particules par agrégat pour la plus faible concentration (4.5 % v/v), et plusieurs milliers pour la concentration la plus forte (15 % v/v). Comme précédemment, on a mesuré les distances inter-agrégats sur les clichés de MET, au plus faible grossissement. Les mesures sont représentées sur la figure 4.13. La distance moyenne entre centres d'agrégats extraite de ces mesures sur les clichés de microscopie est de 600 nm (contre 1 300 nm d'après la position du pic inter-agrégats en DXPA) pour le film le moins chargé (4.5 % v/v) et de 1 400 nm (contre 6 300 nm d'après la position du pic inter-agrégats en DXPA) pour le film le plus chargé (15 % v/v en silice). Ces distances inter-agrégats déduites des clichés de microscopie sont donc largement inférieures aux distances inter-agrégats déduites des mesures de diffusion, bien que du même ordre de grandeur. On attribue cette différence au caractère très local de la mesure des distances en microscopie. Ces distances sont supérieures à ce que l'on avait mesuré en microscopie pour les précédents nanocomposites, formés avec des

particules greffées de polymère H (460 nm pour le film chargé à 4 % v/v et 1 200 nm pour le film chargé à 11 % v/v). Ceci confirme les mesures de DXPA, à partir desquelles une distance inter-agrégats est extraite (à partir du pic de $S_{agrégats}$), qui a été trouvée plus grande dans le cas des nanocomposites chargés de particules greffées D que pour les nanocomposites renforcés de particules greffées H. Il faut aussi noter que la géométrie de l'agrégation s'est beaucoup modifiée lors du passage à des particules greffées D : on passe d'agrégats séparés à des contours courbes, tels des baies et des péninsules.



(a) 4.5 % v/v en silice **(b)** 15 % v/v en silice

Fig. 4.13.: Récapitulatif des distances entre agrégats mesurées sur les clichés de microscopie à faible grossissement, pour les films formés de particules CC101 (PS D, $M_n^{greffée}$=29 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol) aux deux concentrations limites (4.5 et 15 % v/v en silice).

4.2.5. Conclusion

Ce « premier système » était en fait composé de deux sous-systèmes : la même matrice a été utilisée à chaque fois ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol, PS H), mais une série d'échantillons a été réalisée avec des particules greffées de PS H (CC100, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol), et une deuxième série avec des particules greffées de PS D (CC101, $M_n^{greffée}$=29 000 g/mol). Les masses des chaînes greffées sont équivalentes. Les dispersions obtenues sont également parfaitement comparables : **les particules greffées s'organisent dans la matrice en agrégats denses de taille finie**. Ces agrégats deviennent plus gros et s'éloignent les uns des autres lorsqu'on augmente la concentration en particules.

Cependant, les agrégats formés de particules greffées de PS D sont plus gros que leurs équivalents formés de particules greffées de PS H, et les distances inter-particules dans un agrégat légèrement plus faibles dans le cas des particules greffées PS D. D'après les modélisations effectuées sur la couronne en solution, les particules greffées de PS D avaient une densité de greffage un peu plus élevée (420 contre 360). Cette différence pourrait être à l'origine de la différence des tailles d'agrégats. En effet, il est établi qu'il existe une densité de greffage optimale[83] pour la dispersion

de particules greffées, et que s'en éloigner diminue la qualité de la dispersion. La différence de dispersion observée peut donc être simplement reliée à la densité de greffage qui a légèrement varié. Les mesures des facteurs de forme des couronnes en solution sont donc confirmées par les mesures en fondu. L'autre explication possible vient du marquage de la couronne : si on sait qu'à ces échelles de masses de chaînes, il n'y a pas de démixtion entre chaînes marquées et chaînes non marquées,[115] il peut y avoir une différence d'adsorption en surface de la silice. Si le polystyrène deutérié s'adsorbe préférentiellement en surface de la silice, ceci peut aussi expliquer les plus gros agrégats observés.

Nous avons donc, dans cette première partie, étudié la dispersion dans des films nanocomposites formés par une matrice de polystyrène H de $M_n^{matrice}$=140 000 g/mol renforcée de particules greffées de chaînes de masse $M_n^{greffée}$ variant entre 24 000 g/mol et 29 000 g/mol. La dispersion observée est la même : les particules s'organisent en agrégats denses, dont la taille augmente avec la concentration en particules. La distance entre agrégats augmente également avec la concentration. Ce système se caractérise par une grande différence entre la masse des chaînes greffées et la masse des chaînes du fondu, avec **un rapport N/P=**$M_n^{greffée}/M_n^{matrice}$ **compris entre 0.21 et 0.17.**

4.3. Vers une dispersion complète.

Nous nous intéressons à présent à la description de la dispersion des particules pour un cas où la différence est moindre entre la masse des chaînes greffées et la masse des chaînes du fondu. La masse des chaînes greffées sur les particules est équivalente à celle du système précédent (ici des particules CC108, greffées de PS D, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol). Par contre la matrice dans laquelle ces particules sont dispersées a une masse inférieure de celle du système précédent (ici, $M_n^{matrice}$=98 000 g/mol contre 140 000 g/mol précédemment). Le rapport des masses N/P=$M_n^{greffée}/M_n^{matrice}$ est donc supérieur à celui du premier système. Ce rapport est cette fois égal à 0.25.

La série de films dont nous décrivons la dispersion ici a initialement été réalisée dans l'objectif d'observer le seul signal de la couronne de polymère dans un film nanocomposite. Pour pouvoir mesurer ce signal, nous avons synthétisé au laboratoire une matrice de polystyrène aux propriétés particulières. Pour des raisons de contraste détaillées au chapitre suivant, la matrice utilisée cette fois est un copolymère styrène H/styrène D. Elle a été caractérisée par GPC afin de connaître sa masse. Le tableau 4.5 récapitule les masses des chaînes de polymères, libres et greffées, utilisées pour ce deuxième système.

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I_p	R_g (Å)
Chaînes greffées	24 400	31 000	1.27	47
Chaînes matricielles	98 000	170 000	1.73	-

Tab. 4.4.: Caractéristiques des chaînes greffées et non greffées

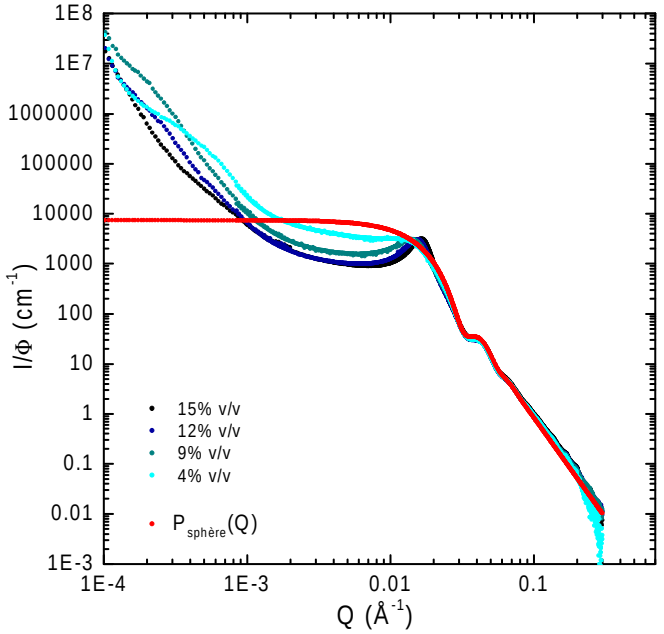
Nous allons à présent décrire la dispersion obtenue pour ce système, étudiée comme précédemment par des mesures complémentaires de DXPA et de MET. Les mesures de DNPA, qui donnent accès à d'autres informations, sont présentées au chapitre suivant.

4.3.1. Mesures de Diffusion

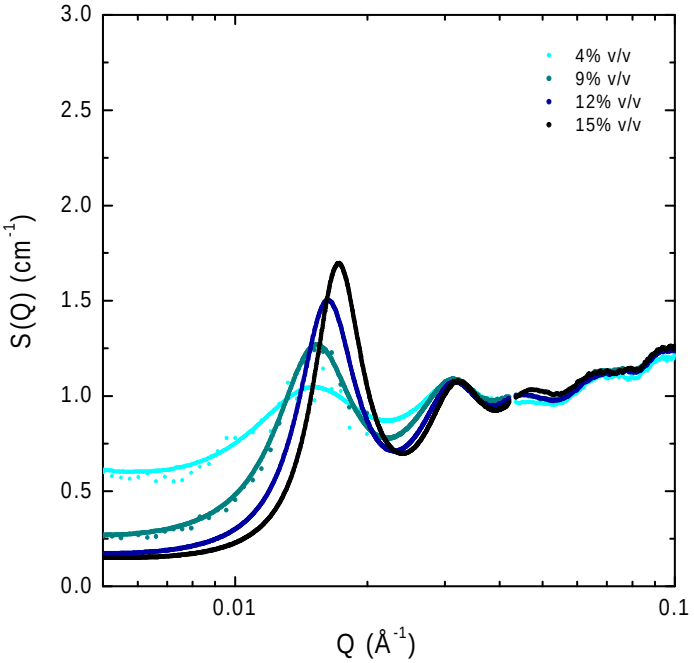
Quatre films nanocomposites, à quatre concentrations différentes (Φ=5, 9, 12 et 14 % v/v en silice), ont été réalisés. Ils ont été caractérisés par des mesures de DXPA, sur le spectromètre ID02 à l'ESRF, aux mêmes gammes de Q que précédemment (voir section 4.2.1). De la même manière que précédemment, le bruit de fond a été retiré à l'aide de la mesure de la matrice seule.

Les intensités diffusées par les quatre films (aux quatre fractions volumiques différentes en silice) sont représentées sur la figure 4.14a, normalisées par la concentration en silice dans chaque échantillon.

La diffusion observée aux grands angles (de 3.10^{-2} à 0.3 $Å^{-1}$) est la même pour toutes les concentrations. L'intensité diffusée croît selon une pente en Q^{-4}, avec de plus deux légères oscillations, vers 0.04 et 0.07 $Å^{-1}$, qui se retrouvent sur le facteur de forme d'une particule ($P_{particule}$) re-



(a) Intensités diffusées, normalisées par la concentration, et facteur de forme d'une particule



(b) $S_{particules}(Q)$ calculé

Fig. 4.14.: Spectres DXPA et $S_{particules}(Q)$ calculés pour des nanocomposites à différentes concentrations en silice (CC108, PS D, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol, Φ=5, 9, 12 et 14 % v/v) dans une matrice de PS H/D ($M_n^{matrice}$=98 000 g/mol)

présenté en rouge. C'est donc la particule de silice seule qui diffuse à cette gamme de vecteurs d'onde, comme on a pu l'observer sur le système précédent.

Entre Q=0.01 et 0.02 $Å^{-1}$, un pic apparaît sur les spectres de diffusion des nanocomposites, dont la position et l'intensité varie avec la concentration. C'est un pic de structure indiquant une distance caractéristique entre objets. De la même manière que précédemment, la forme exacte de ce facteur de structure $S_{particules}$ peut être extraite en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des particules $P_{particules}$. Ce facteur de structure est tracé sur la figure 4.14b : cette représentation permet de mieux visualiser le déplacement du pic avec la concentration. Les distances entre particules varient avec la concentration : le pic se déplace vers les plus grandes valeurs de Q lorsque la fraction volumique de silice augmente, ce qui indique que les particules se rapprochent lorsque la concentration augmente. La valeur de Q à laquelle est située ce pic est de plus toujours supérieure à Q=0.02 $Å^{-1}$, qui était la position du pic $S_{particules}$ dans le système précédent et correspondait à deux particules au contact. Les particules ici ne sont donc pas au contact mais plus éloignées, et se rapprochent lorsque le nombre de particules augmente dans le système : elles sont **dispersées.**

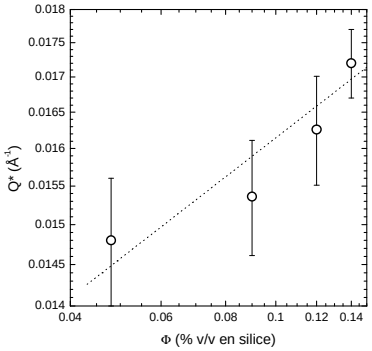
Entre Q=0.01 $Å^{-1}$ et Q=0.002 $Å^{-1}$, l'intensité diffusée atteint un plateau, comme le facteur de forme des particules à cette gamme de vecteurs de diffusion.

Aux plus petits angles (de Q=2.10^{-3} à 10^{-4} $Å^{-1}$), l'intensité diffusée augmente, sans montrer de pente ou de forme précise, jusqu'aux plus petits vecteurs de diffusion. Ce sont les « crazes » qui diffusent.

Dans ce système ($M_n^{greffée}$=24 400 g/mol, $M_n^{matrice}$=98 000 g/mol), les particules greffées sont donc bien dispersées. A partir de la position du pic, différentes informations peuvent être obtenues. L'évolution de Q* en fonction de la concentration peut obéir à différentes lois, qui caractérisent la dispersion. Une première situation possible décrit les particules réparties au hasard dans le film. Lorsque leur concentration augmente, elles se rapprochent sans se connecter. Ceci conduit à un ordre liquide, où les particules se repoussent, et où la position du pic de répulsion en fonction de la concentration évolue selon[116] $Q* \propto \phi^{1/3}$. Une deuxième situation possible dans le cas de nanocomposites est la connection progressive des particules sur un réseau via la percolation. Dans ce cas, Q* correspond à la taille d'une maille de ce réseau et évolue selon $Q* \propto \phi^{0.88}$. Ici, les particules étant dispersées, on s'attend à observer une évolution du type $Q* \propto \phi^{1/3}$. L'évolution de la position Q* du pic avec la concentration en particules est représentées sur la figure 4.15a. Cette représentation est en coordonnées logarithmiques, nous devrions observer une droite si l'évolution était du type loi de puissance. Ce n'est pas le cas. En faisant passer une droite au mieux par les quatre points, la puissance obtenue est 0.17, ce qui est très éloigné du 1/3 que l'on s'attendait à trouver. L'ordre dans le système n'est donc pas aussi simple qu'une loi de dilution. Cependant, les trois pics pour les films les plus concentrés (9, 12 et 14 % v/v) sont sur une droite de pente 0.27, ce qui pourrait s'accorder avec une loi de dilution.

La position du pic permet également d'estimer la distance entre particules (D=2π/Q*). Les distances calculées pour chaque concentration sont indiquées dans le tableau 4.15b. D'une distance

de 419 Å pour le nanocomposite le moins concentré, nous passons à une distance inter-particules de 365 Å pour le film concentré à 14 % v/v en silice. Les particules se rapprochent lorsque la concentration augmente.



(a) Évolution de la position du pic de structure (Q*) en fonction de la fraction volumique en silice dans le film (Φ)

Φ_{silice} (% v/v)	D (Å)
5	419
9	408
12	383
14	365

(b) Évolution de la distance caractéristique inter-particules déduite de la position du pic de structure, pour des films nanocomposites à différentes concentrations en silice (Φ=5, 9, 12 et 14 % v/v)

Fig. 4.15.: Évolution de la position du pic de structure et des distances inter-particules en fonction de la concentration en silice pour des nanocomposites à différentes concentrations en silice (CC108, PS D, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol) dans une matrice de PS H/D ($M_n^{matrice}$=98 000 g/mol)

4.3.2. Observations des films en MET

Les deux films aux deux concentrations limites en silice (5 et 14 % v/v) ont été observés en microscopie, afin de compléter les mesures de DXPA. Les photographies, pour deux grossissements différents (il y a une différence d'environ un facteur 5 entre les deux) sont reproduites en figure 4.16. Pour les deux concentrations, les particules de silice sont très bien dispersées, de manière très régulière et homogène. Au grossissement le plus faible (figure 4.16a pour le film à 5 % v/v et figure 4.16c pour le film à 14 % v/v) il est particulièrement remarquable que l'on n'observe que des particules uniques, jamais un seul agrégat, pour les deux concentrations. Les distances entre particules sont très régulières : il y a un ordre dans le système, ce qui est cohérent avec les mesures de diffusion où l'on observe un pic de structure inter-particules.

Les distances inter-particules peuvent être mesurées directement sur les photographies de microscopie (dans l'espace réel). Une trentaine de mesures est effectuée pour les deux concentrations, en

moyennant les valeurs nous obtenons une estimation des distances inter-particules. Les distances mesurées sont indiquées sur la figure 4.17 : on trouve une distance moyenne entre particules de 520 Å (contre 419 Å d'après les mesures de DXPA) pour le film le moins concentré, et une distance moyenne de 340 Å (contre 365 Å d'après les mesures de DXPA) pour le film le plus chargé en silice. Les ordres de grandeur sont donc tout à fait cohérents entre les mesures de diffusion et de microscopie. La différence s'explique par la moins grande précision des mesures effectuées sur les clichés de microscopie.

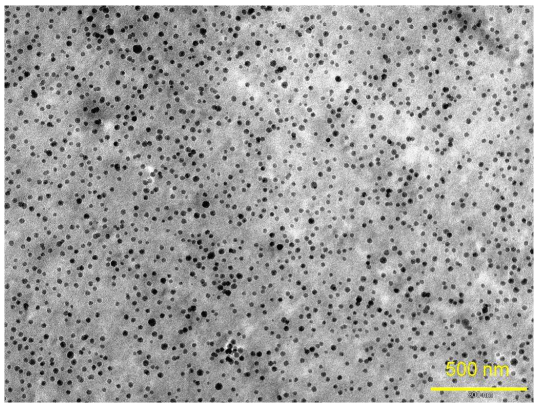
4.3.3. Modélisation du facteur de structure $S_{particules}$

Des mesures de diffusion nous avons extrait un facteur de structure inter-particules $S_{particules}$. De même que précédemment, nous avons essayé de modéliser ce $S_{particules}(Q)$ par un facteur de structure de sphères dures de Percus-Yevick. On peut se reporter au paragraphe 4.2.3 pour les détails de ce modèle. Dans le cas présent, nous ne sommes plus en présence d'agrégats mais de particules très bien dispersées. Le facteur de structure $S_{particules}$ que l'on cherche à modéliser a comme paramètres principaux le rayon de sphère dure équivalente et la concentration effective de ces sphères dans le film. Les particules sont greffées d'une couronne de polymère qu'il faut prendre en compte lors de la modélisation : le rayon de sphère dure équivalente ne correspond pas au rayon de la particule de silice (R=134 Å) mais de la particule de silice greffée (R=134 Å+$e_{couronne}$). De même, la concentration qu'il faut prendre en compte n'est pas la concentration volumique en silice mais la concentration volumique en particules greffées, qui est supérieure (le volume occupé par les couronnes de polymère doit être pris en compte).

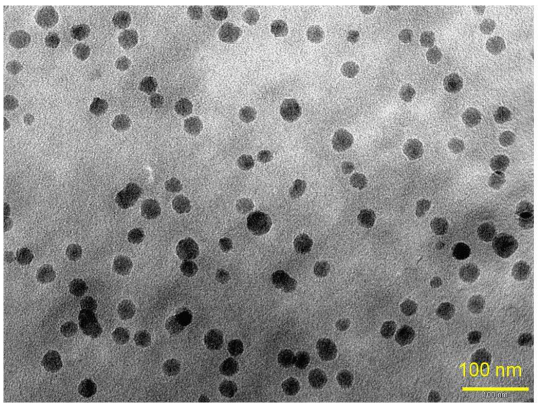
Pour plus de clarté, les quatre facteurs de structure et leur modélisation ont été représentés séparément sur la figure 4.18. Les meilleurs ajustements trouvés pour le rayon de la sphère dure et la concentration sont récapitulés dans le tableau de cette même figure.

La modélisation a été faite sur le premier pic. Les deux premiers pics sont plutôt bien représentés par ce modèle, mais le reste du facteur de structure est difficilement modélisable, ce qui peut s'expliquer par le fait que ce modèle de sphères dures ne correspond pas exactement à la réalité des interactions dans notre système. Cette modélisation nous apporte toutefois d' intéressants **ordres de grandeur sur la portée de la répulsion.**

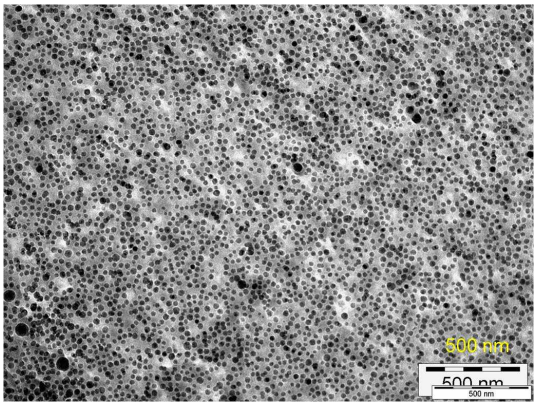
Les **rayons des sphères dures** trouvés par ce modèles sont **supérieurs au rayon des particules de silice** (134 Å, les rayons calculés variant de 187 à 198 Å), comme c'est attendu car l'épaisseur de la couronne est prise en compte. Ce rayon total de la particule greffée varie peu avec la concentration, et il ne se dégage aucune tendance en fonction de la concentration. Quelle que soit la concentration en particules dans le film, la taille de particule greffée est donc constante : la taille de la couronne est constante. En retirant la valeur (connue : R= 134 Å) du rayon de la particule de silice nue, nous avons accès à une épaisseur de couronne. Elle est évaluée à une valeur comprise entre 53 Å et 64 Å. C'est une taille supérieure à celle que l'on avait trouvée pour le système précédent (dans les agrégats), qui était comprise entre 18 et 27 Å d'après les



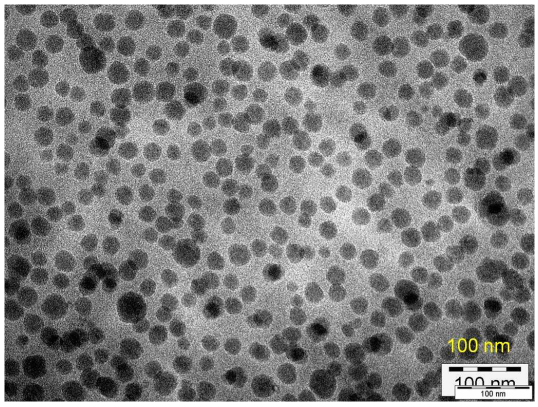
(a) 5 % v/v en silice, grossissement faible



(b) 5 % v/v en silice, grossissement fort

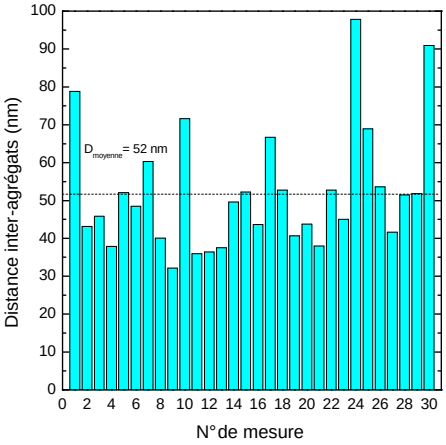


(c) 14 % v/v en silice, grossissement faible

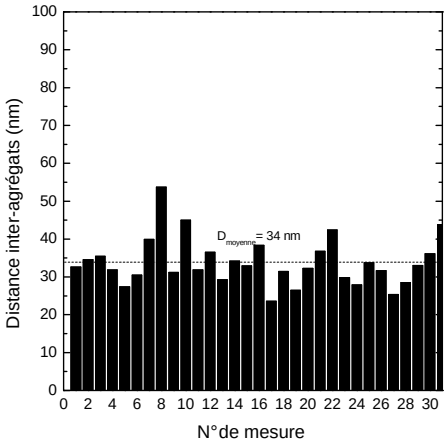


(d) 15 % v/v en silice, grossissement fort

Fig. 4.16.: Clichés par Microscopie Électronique en Transmission des deux concentrations limites (5 et 15 % v/v en silice) pour les films formés de particules CC108 (PS D, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol) dans une matrice de PS H/D ($M_n^{matrice}$=98 000 g/mol)

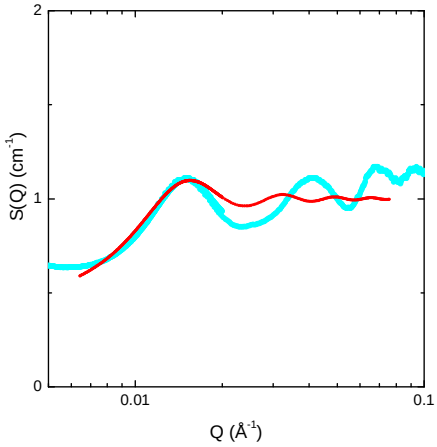


(a) 5% v/v en silice

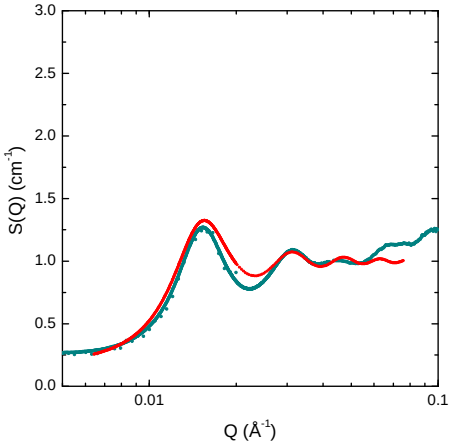


(b) 14 % v/v en silice

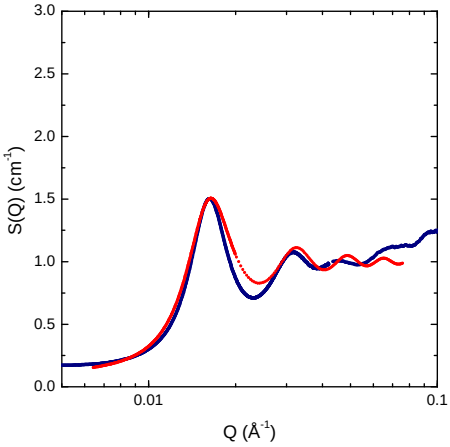
Fig. 4.17.: Récapitulatif des distances entre particules mesurées sur les clichés de microscopie à faible grossissement, pour les films formés de particules CC108 (PS D, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol) dans une matrice de PS H/D ($M_n^{matrice}$=98 000 g/mol) aux deux concentrations limites (5 et 15 % v/v en silice).



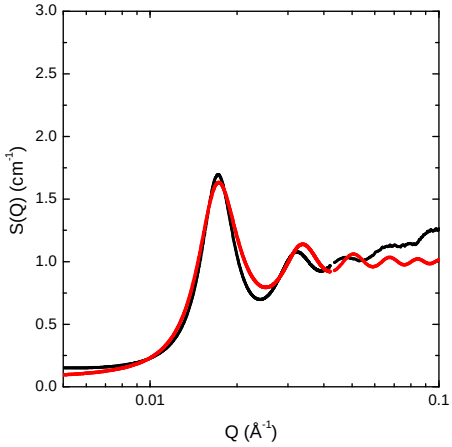
(a) 4%



(b) 9%



(c) 12%



(d) 15%

Concentration réelle en silice (% v/v)	Concentration effective en particules calculée (% v/v)	Rayon des sphères dures (Å)
5	11	189
9	23.6	198
12	31.5	195
14	34	187

(e) Paramètres d'ajustement du modèle de facteur de structure de sphères dures

Fig. 4.18.: Modélisation des S(Q) par un facteur de structure de Percus-Yevick, pour les films formés de particules CC108 (PS D, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol) dans une matrice de PS H/D ($M_n^{matrice}$=98 000 g/mol), à différentes concentrations en silice (Φ=5, 9, 12 et 14 % v/v)

modélisations du $S_{particules}(Q)$ (22 Å d'après la position du pic de structure). Cette épaisseur est par contre très inférieure aux tailles caractéristiques des couronnes en solution (typiquement deux fois plus grandes, voir section 3.3.4.1). La conformation de la couronne dans le film sera étudiée en détail au chapitre suivant, mais cette mesure donne un premier ordre de grandeur de manière indirecte.

Les concentrations obtenues avec le modèle sont bien supérieures aux concentrations réelles en silice (entre 11 et 34 % v/v, contre 5 à 14 % v/v en réalité), comme attendu car ce modèle n'est pas lié à la concentration (volumique) en silice mais à la concentration (volumique) en silice greffée de polymère, qui est supérieure.

4.3.4. Conclusion

Ce deuxième système de nanocomposites se caractérise par un rapport de masses de chaînes greffées/libres plus élevé que pour le système précédent. Ici, **ce rapport est égal à N/P =** $M_n^{greffée}/M_n^{matrice}$ **= 0.25**, contre un rapport compris entre 0.17 et 0.21 pour le premier système. Les chaînes de polymère du fondu ont une masse plus proche des chaînes greffées. Alors que dans le premier système, les particules greffées s'organisaient en agrégats, ici **les particules sont très bien dispersées** dans la matrice polymère, **sous forme de particules uniques**. Le rapport des masses de chaînes est donc un paramètre déterminant pour la dispersion. De plus la portée de la répulsion inter-particules est supérieure à celle de la silice, la couronne y joue donc un rôle.

4.4. De l'agrégation à la dispersion en variant la masse greffée.

Nous nous intéressons à présent à l'étude de la dispersion pour un troisième et dernier système. La matrice utilisée est la même que pour le premier système ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol), et les nanocomposites sont chargés par des particules greffées de chaînes de masse variable, de manière à obtenir des films caractérisés par des rapports de masse différents. Nous utilisons les particules greffées de polystyrène H, synthétisées sans amorceur libre (voir 2.3.3.2). Quatre lots de particules greffées ont été synthétisés, avec des masses de chaînes greffées allant de 5 300 g/mol à 50 000 g/mol. Un film a été formé avec chacun de ces lots. Chaque film est chargé à environ 5 % v/v en silice, et caractérisé par un rapport des masses de chaînes greffées/libres différent. La dispersion de la silice dans ces films est étudiée par microscopie (MET) et par DXPA, comme tous les systèmes précédents. Les mesures de diffusion de rayons X ont été réalisées sur ID02 à l'ESRF, sur une gamme de vecteurs de diffusion allant de Q=10^{-3} à Q=0.3 $Å^{-1}$.

4.4.1. Mesures de Diffusion

La synthèse des billes de silice greffées de couronnes de polystyrène de taille différentes, qui se fait sans amorceur libre en solution, a été décrite au chapitre 2. Au chapitre suivant nous avions vérifié que nous avions obtenu ce que nous voulions : des couronnes greffées de taille croissante. Le rayon de giration des chaînes de ces couronnes a notamment pu être mesuré (voir la partie 3.3.4.2). Dans le tableau 4.5 sont récapitulées les caractéristiques des chaînes de polymère utilisées.

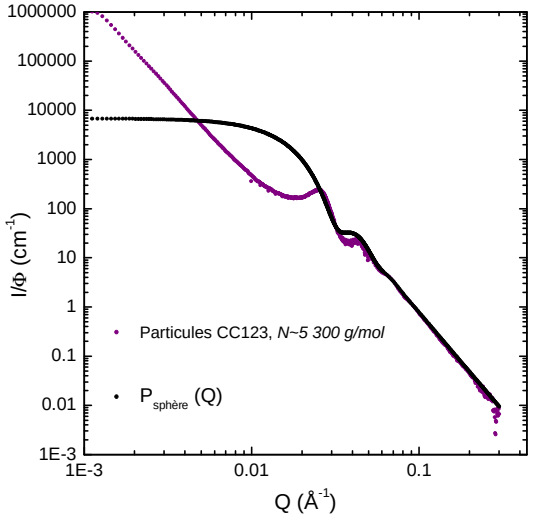
	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I_p	R=$M_n^{greffée}/M_n^{matrice}$	R_g (Å)
Chaînes greffées CC123	~5 300	-	-	0.04	20
Chaînes greffées CC124	~19 000	-	-	0.14	63
Chaînes greffées CC125	~32 000	-	-	0.23	74
Chaînes greffées CC122	~50 000	-	-	0.36	90
Chaînes matricielles	140 000	280 000	2		-

Tab. 4.5.: Caractéristiques des chaînes greffées et non greffées

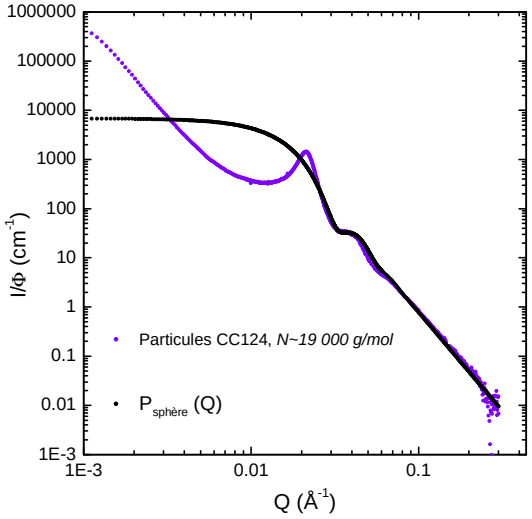
Chaque film a été mesuré par diffusion de rayons X aux Petits Angles, et les spectres des intensités diffusées sont représentés en figure 4.19. Comme précédemment, le bruit de fond a été retiré (en retirant l'intensité diffusée par la matrice seule).

La diffusion observée aux grands angles (de 3.10^{-2} à 0.3 $Å^{-1}$) est la même pour tous les rapports de masses. L'intensité diffusée croît selon une pente en Q^{-4}, et deux légères oscillations sont observées vers 0.04 et 0.07 $Å^{-1}$, qui se retrouvent sur le facteur de forme d'une particule représenté en noir sur chaque figure. C'est donc la particule de silice seule qui diffuse à cette gamme de vecteurs d'onde, comme pour tous les systèmes précédents.

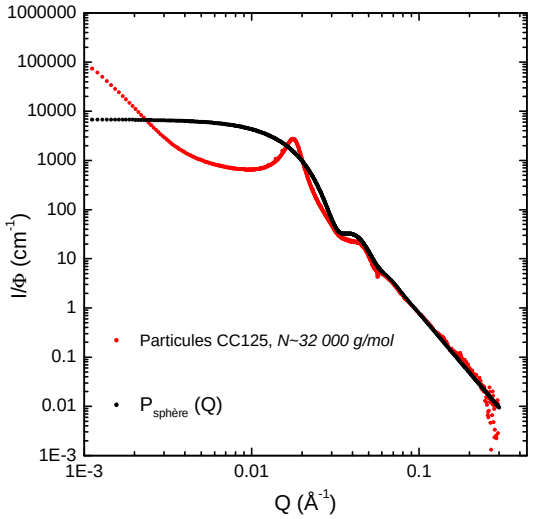
Les spectres sont ensuite sensiblement différents selon le rapport de masse. Deux types de courbes de diffusion sont observés : un type pour les trois rapports de masses les plus faibles (composites



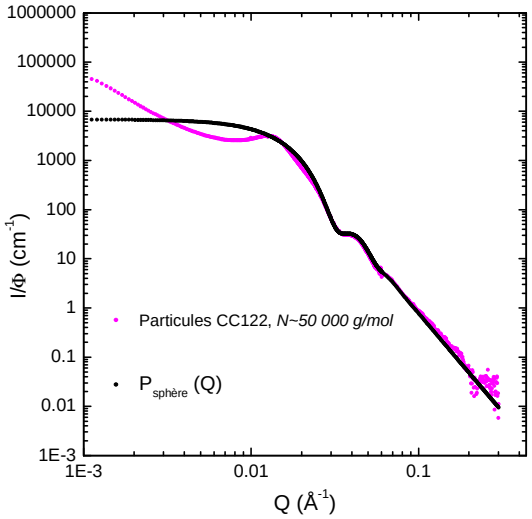
(a) CC123, $M_n^{greffée}$~5 300 g/mol



(b) CC124, $M_n^{greffée}$~19 000 g/mol



(c) CC125, $M_n^{greffée}$~32 000 g/mol



(d) CC122, $M_n^{greffée}$50 000 g/mol

Fig. 4.19.: Spectres DXPA et S(Q) calculés pour des nanocomposites chargés de particules greffées de chaînes de masses différentes (CC122, 123, 124 et 125, PS H, $M_n^{greffée}{}_{estimé}$ de 5 300 g/mol à 50 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol)

formés avec les masses de couronne greffées les plus faibles, CC123, CC124 et CC125), un autre type pour le rapport de masses le plus élevé (composite formé avec la masse greffée la plus élevée, particules CC122).

Nanocomposites formés de particules CC123, CC124 et CC125

Un pic apparaît sur les spectres de diffusion des nanocomposites, entre Q=0.02 $Å^{-1}$ et Q=0.03 $Å^{-1}$ selon la masse de la couronne. Ce pic ne provient pas du facteur de forme des particules, qui atteint un plateau à cette valeur. C'est un pic de structure indiquant une distance caractéristique entre objets, comme il a été observé sur les systèmes précédents.

Ensuite jusqu'à Q=0.001 $Å^{-1}$, l'intensité diffusée croît selon une pente en Q^{-4}. A cette gamme de vecteurs d'onde, le signal de la particule de silice est constant. Ce ne sont donc plus les particules de silice seules que l'on observe, mais des objets plus gros, des agrégats, qui ont un facteur de forme propre. La pente est caractéristique du type d'agrégats, cette pente en Q^{-4} est caractéristique d'agrégats denses. Les particules greffées se regroupent en agrégats pour ces rapports de masses (entre 0.04 et 0.23). Nous avions observé le même type de dispersion sur le premier système (rapport masses compris entre 0.17 et 0.21).

Nanocomposite formé de particules CC122

Le dernier échantillon, le film nanocomposite chargé des particules issues de la synthèse CC122 (greffées de chaînes de plus grande masse, rapport de masses de 0.36), diffuse de manière semblable aux échantillons du deuxième système (section 4.3) : pente en Q^{-4} de la particule seule, léger pic, plateau d'intensité, remontée aux plus petits angles. La fait que l'on n'observe pas, cette fois, la pente en Q^{-4} aux petits angles, qui est représentative des agrégats denses, permet de conclure que, comme pour le deuxième système, les particules sont ici très bien dispersées dans la matrice.

On observe donc une **transition agrégation-dispersion en fonction de la masse greffée.**

Pour chaque échantillon, nous pouvons extraire le facteur de structure inter-particules $S_{particules}$ en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme $P_{particules}$. Ce $S_{particules}(Q)$ est représenté sur la figure 4.20 et permet de mieux visualiser les différences dans la position et l'amplitude du pic selon les échantillons.

A partir de la position de ces pics, nous déduisons la distance caractéristique inter-particules. Ces distances sont représentées sur la figure 4.21, en fonction de la masse molaire estimée qui est greffée en surface des particules. L'évolution de la distance inter-particules en fonction de la masse molaire greffée est très régulière. Plus la masse greffée est élevée, plus les distances sont grandes entre deux particules. Dans le cas du film chargé de particules CC123 (chaînes les moins longues, $M_n^{greffée}$ estimée à 5 300 g/mol), la distance inter-particule est du même ordre de grandeur que le diamètre d'une particule (soit 270 Å), ce qui signifie que les particules sont au contact.

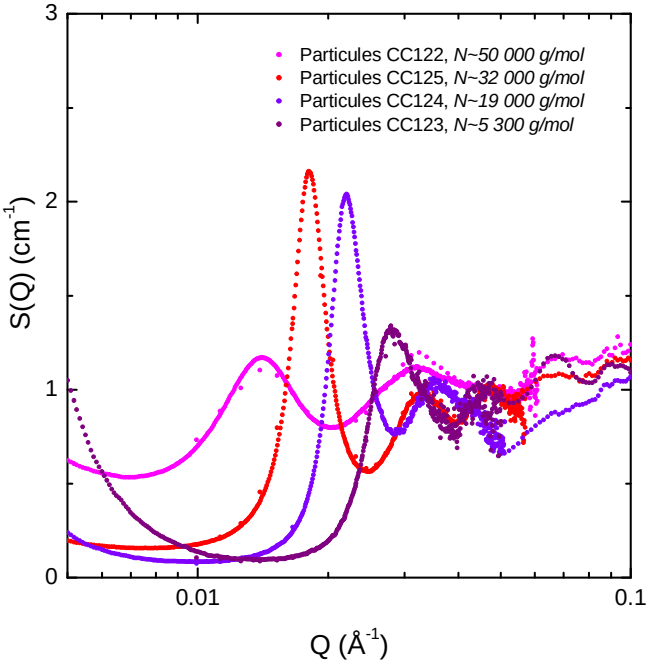


Fig. 4.20.: $S_{particules}(Q)$ calculé

4.4.2. Observations des films en MET

Afin de compléter la caractérisation de ces échantillons, ils ont été chacun observés en MET, à un seul grossissement intermédiaire qui permet d'avoir une vue d'ensemble de la dispersion. Les photographies sont reproduites sur la figure 4.22.

Pour les trois échantillons formés avec les particules greffées des plus faibles masses de chaînes (CC123, figure 4.22a, CC124, figure 4.22b et CC125, figure 4.22c), des agrégats denses de particules sont observés. Cependant, **la distance entre particules dans l'agrégat varie** : ainsi, pour la masse greffée la plus faible (CC123, figure 4.22a) les agrégats paraissent très denses (plus que pour le système précédent où des agrégats étaient aussi observés, voir partie 4.2.2). Pour les masses greffées plus élevées cependant (CC124, figure 4.22b et CC125, figure 4.22c) les agrégats ont l'air moins compacts. Nous voyons nettement la présence d'une **couronne d'épaisseur croissante** avec $M_n^{greffée}$ autour des particules dans les agrégats.

L'échantillon formé de particules greffées d'une masse de polymère plus élevée (CC122, figure 4.22d) apparaît par contre très bien dispersé. Les particules sont seules, et aucun agrégat, même constitué de quelques particules seulement, n'est visible sur le cliché. Les distances entre particules sont régulières.

Ces observations de microscopie sont donc tout à fait cohérentes avec les conclusions tirées des mesures de diffusion : les particules sont regroupées en agrégats pour les trois masses greffées les plus faibles, et très bien dispersées pour la masse greffée la plus élevée. Nous pouvons de plus observer le changement d'épaisseur de la couronne en fonction de la masse greffée.

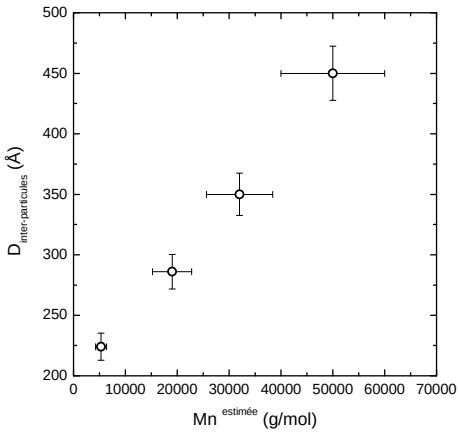


Fig. 4.21.: Évaluation des distances inter-particules à partir du pic observé en DXPA, pour des nanocomposites chargés de particules greffées de chaînes de masses différentes dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol), en fonction de la masse molaire du polymère greffé en surface des particules.

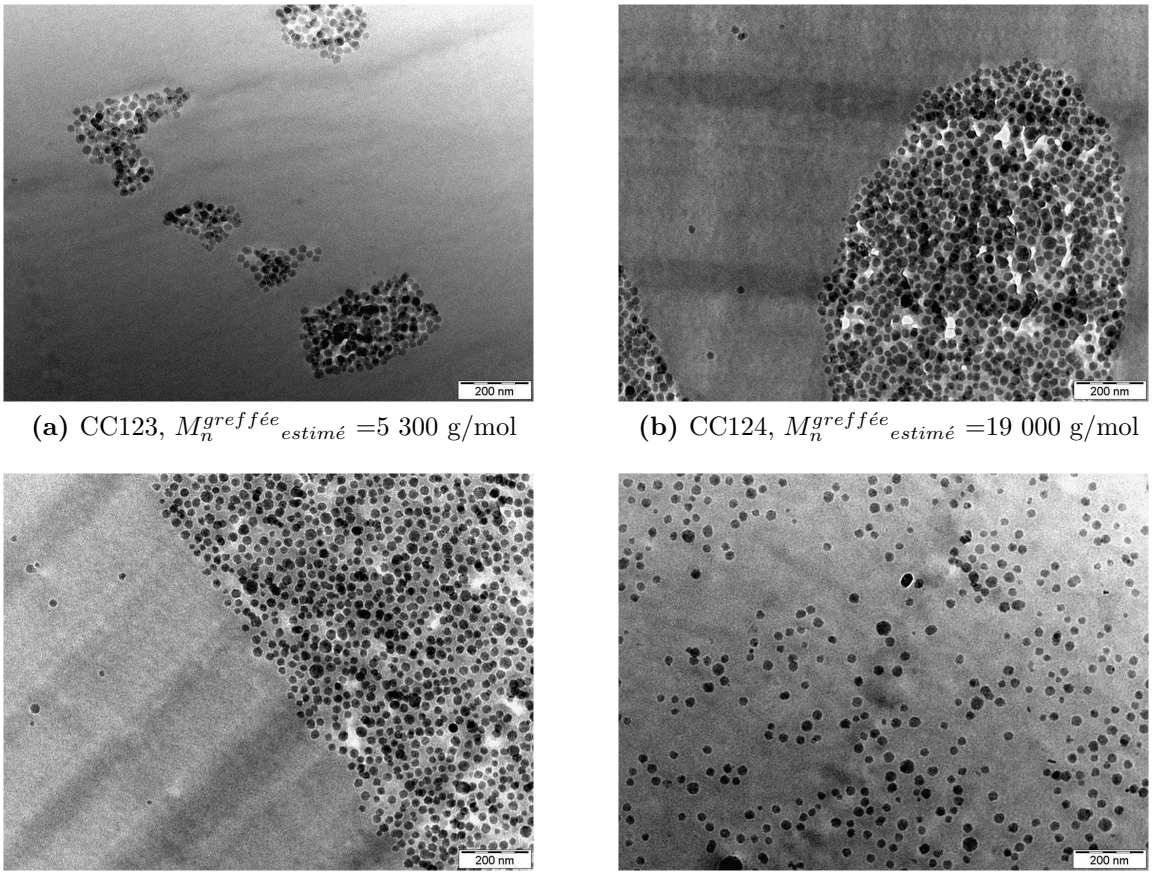
4.4.3. Modélisation du facteur de structure $S_{particules}$

De même que précédemment, nous avons modélisé le facteur de structure $S_{particules}(Q)$, pour les quatre échantillons, par un facteur de structure de sphères dures de Percus-Yevick. L'ajustement est fait sur le premier pic du facteur de structure. On a représenté sur la figure 4.23 les résultats de cette modélisation, et indiqué les paramètres d'ajustement du modèle dans le tableau de cette figure.

Le calcul reproduit bien la première oscillation, moins bien les suivantes (à plus grands Q). Des ordres de grandeurs peuvent être tirés de ces modélisations, mais il faut distinguer deux cas : le cas où les particules sont dispersées (particules CC122, masse greffée plus élevée) et le cas où les particules sont regroupées en agrégats denses (particules CC123, CC124 et CC125, masses greffées plus faibles que CC122).

Lorsque les particules sont bien dispersées dans la matrice, de même que pour le système précédent (section 4.3) où les particules étaient dispersées, cette modélisation nous donne deux valeurs : un rayon effectif qui correspond au rayon de la particule greffée (R_{silice}+$e_{couronne}$) et une concentration volumique effective en particules greffées, supérieure à la concentration volumique en silice seule puisqu'on y ajoute le volume occupé par la couronne de polymère dans le film. Un rayon de particule greffée de 207 Å est calculé, du même ordre de grandeur (un peu supérieur) que les rayons trouvés pour le précédent système de particules dispersées (entre 187 et 198 A). Cela permet d'estimer l'épaisseur de la couronne dans le film à 73 A. La concentration volumique effective en particules greffées calculée est de 18 % v/v.

Pour les systèmes agrégés, la comparaison doit être faite avec le premier système (section 4.2), où les particules sont agrégées : nous obtenons une concentration effective en particules greffées *dans un agrégat* et pas sur l'ensemble du système, cette concentration sera donc bien plus élevée que la concentration réelle en silice sur l'ensemble de l'échantillon. Cette concentration est du



(a) CC123, $M_n^{greffée}{}_{estimé}$ =5 300 g/mol **(b)** CC124, $M_n^{greffée}{}_{estimé}$ =19 000 g/mol

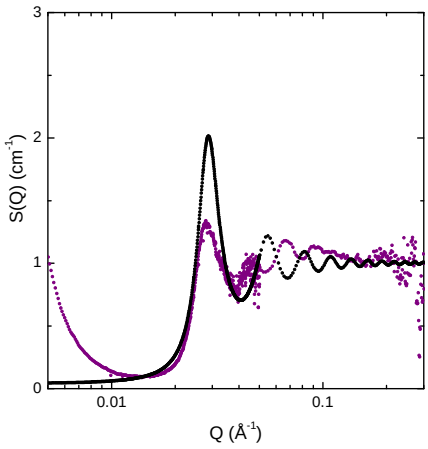
(c) CC125, $M_n^{greffée}{}_{estimé}$ =32 000 g/mol **(d)** CC122, $M_n^{greffée}{}_{estimé}$ =50 000 g/mol

Fig. 4.22.: Clichés par Microscopie Électronique en Transmission des quatre films nanocomposites chargés à 5 % v/v de particules greffées de chaînes de masses différentes (CC122, 123, 124 et 125, PS H, $M_n^{greffée}{}_{estimé}$ de 5 300 g/mol à 50 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol)

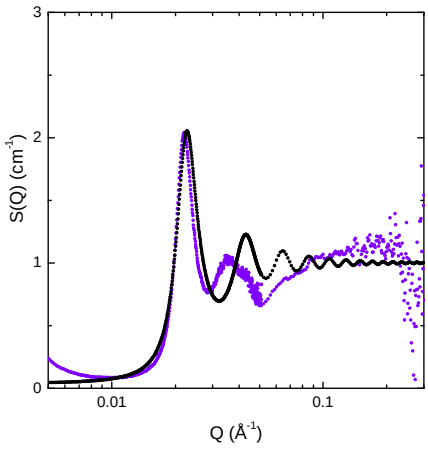
même ordre de grandeur sur les trois films formés d'agrégats : entre 40 et 41 % v/v. Le même ordre de grandeur de concentration effective était calculé pour le premier système (rapport de masses constant mais concentration variable, où les particules étaient également agrégées), entre 40 et 44 % v/v. Cette valeur d'environ 40 % v/v semble donc être la valeur pratique de la compacité des agrégats (valeur assez nettement inférieure à celle de l'empilement compact). La différence avec le précédent système vient du rayon calculé des particules greffées. Ici, les rayons augmentent régulièrement avec la masse de polymère greffé : de 115 à 180 Å, ce qui signifie que la taille des couronnes greffées dans le film augmente de même. Ceci est cohérent avec les observations de microscopie sur ce système.

4.4.4. Conclusion

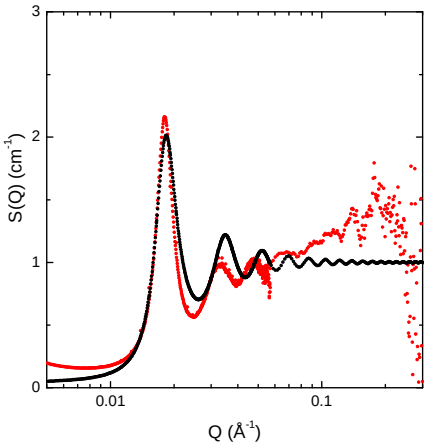
Pour ce troisième système nous avons choisi de changer la masse de chaînes greffées (à masse de matrice constante). Les rapports de masses de chaînes greffées/libres ont varié **de 0.04 à 0.36**. Pour les trois rapports les plus faibles (0.04, 0.14 et 0.23), nous avons observé que **les particules greffées se regroupaient en agrégats denses** dans la matrice (comme pour le



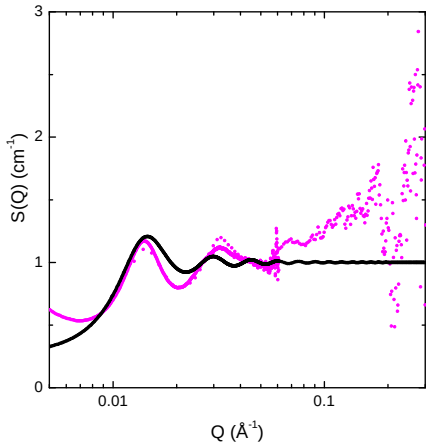
(a) CC123, $M_n^{greffée}{}_{estimé}$ =5 300 g/mol



(b) CC124, $M_n^{greffée}{}_{estimé}$ =19 000 g/mol



(c) CC125, $M_n^{greffée}{}_{estimé}$ =32 000 g/mol



(d) CC122, $M_n^{greffée}{}_{estimé}$ =50 000 g/mol

Type de particules	Concentration réelle en silice (% v/v)	Concentration effective calculée en particules greffées (% v/v)	Rayon des sphères dures (Å)
(a) CC123	4	40	115
(b) CC124	4.5	41	146
(c) CC125	5	40	180
(d) CC122	4.5	18	207

(e) Paramètres d'ajustement du modèle de facteur de structure de sphères dures

Fig. 4.23.: Modélisation des S(Q) par un facteur de structure de Percus-Yevick, pour les films nanocomposites chargés à 5 % v/v de particules greffées de chaînes de masses différentes (CC122, 123, 124 et 125, PS H, $M_n^{greffée}{}_{estimé}$ de 5 300 g/mol à 50 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol)

premier système, où ce rapport était compris entre 0.17 et 0.21). En revanche, pour le rapport le plus élevé (0.36, les masses des chaînes greffées sont plus proches des masses des chaînes de la matrice), **les particules se dispersent très bien** sur l'ensemble de la matrice, comme cela avait été vu pour le deuxième système, où le rapport de masses était de 0.25. La portée de la répulsion croît avec la masse greffée car la couronne y participe.

Varier la masse des chaînes greffées, et donc la valeur du rapport de masses, nous a ainsi permis d'obtenir des dispersions très différentes. Nous allons à présent mettre en relation tous ces résultats et les expliquer dans la discussion qui suit.

4.5. Discussion

4.5.1. Rapport de masses des chaînes greffées et non greffées

La dispersion peut être contrôlée en jouant simplement sur la masse des chaînes de polymère, greffés ou non greffés. La densité de greffage σ n'a pas été changée significativement au cours de l'étude. Le rapport des masses ($R = M_n^{greffée}/M_n^{matrice} = N/P$) est le paramètre que l'on a fait varier, soit en changeant la masse des chaînes de la matrice, soit en changeant la masse des chaînes greffées. Dans le tableau 4.6 sont récapitulées les valeurs de ce paramètre R pour chaque cas, en précisant l'état de dispersion observé : particules dispersées ou particules agrégées (aucun état intermédiaire n'est observé).

Dans notre étude, la masse des chaînes de la matrice est toujours supérieure d'au moins un facteur 3 à la masse des chaînes greffées. Ceci s'explique à la fois par des contraintes sur la masse minimale utilisable pour la matrice (environ 100 000 g/mol, en-dessous de laquelle toute mesure mécanique des films est impossible) et sur la masse maximale atteignable lors de la polymérisation en surface des particules (environ 50 000 g/mol jusqu'ici, pour des questions de concentration, conversion, et purification).

	R=$M_n^{greffée}/M_n^{matrice}$	État de dispersion
Taille de matrice variable		
$M_n^{matrice}$=140 000 g/mol (section 4.2)	0.17	agrégation
$M_n^{matrice}$=98 000 g/mol (section 4.3)	0.25	particules dispersées
Taille de couronne variable (section 4.4)		
$M_n^{greffée}$=5 300 g/mol	0.04	agrégation
$M_n^{greffée}$=19 000 g/mol	0.14	agrégation
$M_n^{greffée}$=32 000 g/mol	0.23	agrégation
$M_n^{greffée}$=50 000 g/mol	0.36	particules dispersées

Tab. 4.6.: Rapport de masse des chaînes greffées sur les chaînes libres, et état de dispersion observé

Comme nous l'avions remarqué au cours de ce chapitre, l'état dispersé s'obtient pour les plus grandes valeurs du rapport de masses, c'est-à-dire quand les masses des chaînes greffées et en fondu sont les plus proches. Lorsque la masse des chaînes du fondu devient trop élevée, les forces de déplétion font que les particules greffées s'organisent en agrégats. **Le paramètre N/P est bien le paramètre déterminant la dispersion.**

En théorie, la dispersion est étroitement reliée à la conformation de la couronne, et aux interactions entre chaînes libres et greffées. La conformation adopté par la couronne est le résultat d'une compétition entre l'énergie de déformation des chaînes et l'entropie de mélange des chaînes libres et greffées. Lorsque N est supérieur à P (R>1), la minimisation de l'énergie libre passe par l'étirement (« stretching ») des chaînes greffées. Dans ce cas, il y a interpénétration des chaînes

libres et greffées, et les brosses étirées induisant un potentiel répulsif à longue portée entre les particules,[90] celles-ci sont dispersées de manière homogène dans le fondu. Au contraire, lorsque N devient égal puis inférieur à P (R≤1), l'entropie de mélange devient défavorable et la couronne passe d'une conformation étirée à une conformation effondrée (« collapsed ») en expulsant les chaînes libres. Dans ce cas les interactions entre particules sont à plus courte portée (type sphères dures), et avec l'augmentation de la taille des chaînes libres, la déplétion fait qu'il devient énergétiquement favorable pour les particules de se regrouper (agrégation) pour augmenter le volume libre des chaînes mobiles.[87] Dans nos systèmes, tous les facteurs de structure inter-particules sont de type sphères dures, indiquant que les couronnes ne sont pas gonflées.

Expérimentalement, il est pourtant important de remarquer que Corbierre *et Coll.*[94] ainsi que Xu *et Coll.*[95] et Bates *et Coll.*,[97] qui ont étudié la dispersion pour des mélanges polymère/nanoparticules greffées, ont tous observé un décalage de la limite théorique de bonne dispersion, qui devrait s'arrêter à N/P<1. La dispersion des nanoparticules subsiste au-delà de cette limite : Bates *et Coll.* trouvent une bonne dispersion à N/P=0.60, Xu *et Coll.* à 0.49. C'est-à-dire que les nanoparticules continuent à bien se disperser même lorsque la taille de la matrice est plus élevée que celle des chaînes greffées. Ce décalage est attribué à la cinétique du système[94,97] ou aux effets du rayon de courbure des particules.[92,95] Un tel décalage est également observé dans le cas de surfaces[77] : le mouillage total est observé dans le cas de chaînes libres bien plus longues que les chaînes greffées, et ce résultat est attribué à la cinétique du système (état métastable).

Afin de mieux comprendre l'état de dispersion final des particules dans les films, nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de la dispersion de la silice au cours de la filmification, dans le cas où les particules s'agrègent.

4.5.2. Cinétique de l'agrégation au cours de la filmification : étude par DNPA

Principe de la mesure

Nous avons étudié la formation des agrégats dans deux films, l'un faiblement concentré en silice (environ 5 % v/v) et l'autre plus fortement chargé (environ 15 % v/v). La dispersion est suivie par DNPA. Plusieurs mesures ont été faites, de la solution de départ (mélange de la solution de particules greffées et de la solution de polymère, où la concentration en silice est de moins de 1 % v/v) jusqu'à la solidification totale (où la concentration en silice atteint sa valeur finale dans le film, soit 5 ou 15 % v/v ici). Aucune variation de contraste n'a été nécessaire : en effet, le contraste entre le DMAc H et le polystyrène H est de $0.82.10^{20}$ Å^{-4}, alors qu'il est de $8.3.10^{20}$ Å^{-4} entre la silice et le solvant. Le signal diffusé par la silice sera donc largement prédominant. Les concentrations respectives en solvant, polymère libre et objets ont été déterminés par TGA sur les échantillons mesurés, prélevés à différents temps au cours de la filmification du même échantillon. Le tableau 4.7 indique les compositions de chaque échantillon prélevé, ainsi que le temps du prélèvement.

Concentration en silice dans le film obtenu à la fin du processus de filmification (8 jours)	temps de prélèvement	% v/v solvant (DMAc)	% polymère (polystyrène)	% silice
5% v/v	t_1 1h15	92	8	0.43
	t_2 3h00	90	10	0.55
	t_3 5h30	83	16	0.97
	t_4 7h30	56	40	4.1
	8 jours	-	95	5
15% v/v	t_1 1h15	94	5	0.94
	t_2 3h00	92	7	1.1
	t_3 5h30	88	10	1.7
	t_4 9h00	55	39	6.2
	8 jours	-	85	15

Tab. 4.7.: Contenu des échantillons cinétiques

Intensité diffusée à t=0

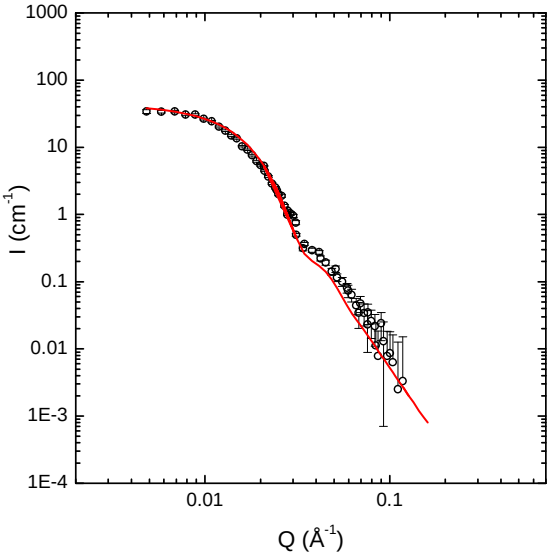
Sur la figure 4.24 sont représentés les mesures effectuées avant que débute l'évaporation, à t_0. Le mélange est à ce moment constitué de polymère et de particules greffées en solution avant filmification. On observe bien le signal d'une sphère avec la décroissance en Q^{-4} aux grands Q et un plateau aux plus petits angles. Le plateau permet de conclure qu'il n'y a pas d'agrégation des particules greffées à ce stade. Sur chaque figure, en rouge, est représenté le facteur de forme d'une particule tel qu'il a été calculé au chapitre précédent. La superposition est très bonne. La stabilité colloïdale des particules greffées est donc conservée avec l'ajout de chaînes de polymère libre en solution : *il n'y a pas de déplétion à ce stade.*

Évolution de l'intensité diffusée au cours du séchage

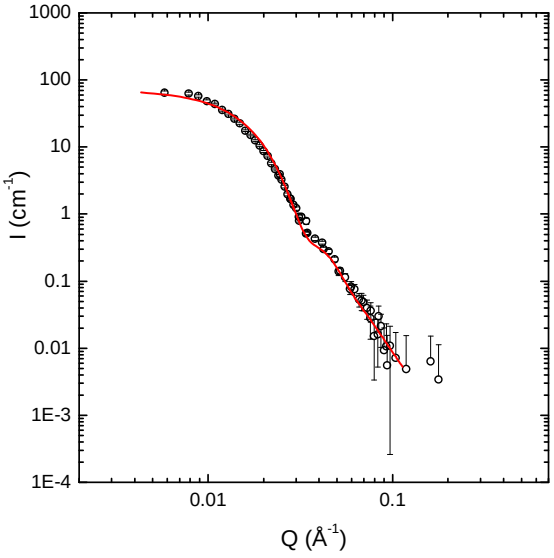
Les spectres des intensités diffusées obtenus au cours de l'évaporation et jusqu'au film final, pour les deux films, sont reproduits sur la figure 4.25.

Au cours du séchage, l'intensité diffusée augmente, ce qui est attendu puisque la concentration en silice augmente (à cause de l'évaporation du solvant). Pour le film à 15 %, on voit nettement l'apparition du pic de corrélation inter-particules, alors que le film n'est pas formé (à t_4) ainsi que la remontée d'intensité aux plus petits angles indiquant la formation des agrégats (également à t_4). Les facteurs de structure $S_{particules}$ correspondants sont obtenus en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des particules de silice $P_{particules}$. Ils sont représentés sur la figure 4.26, pour chaque prélèvement.

En ce qui concerne l'évolution du $S_{particules}$ pour le mélange donnant le film à 5 % v/v en silice, le pic caractéristique de la distance inter-particules n'est visible que pour le film (en noir). Pour le mélange donnant le film à 15 % v/v en silice, cette représentation permet de voir et de

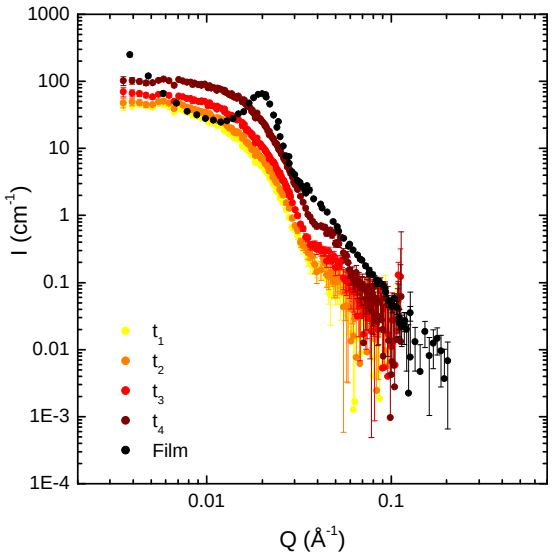


(a) Pour un film à 5 %

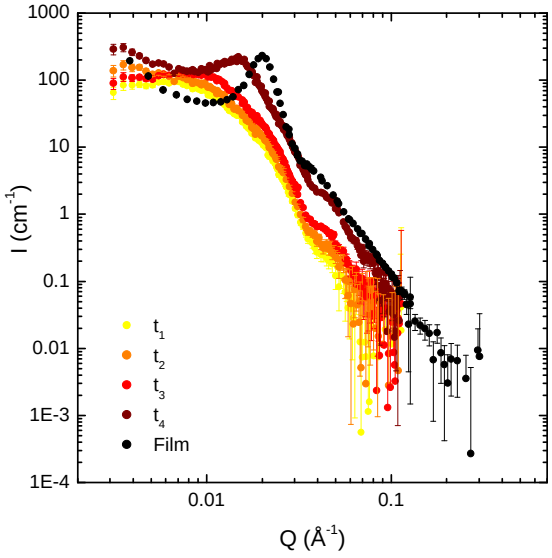


(b) Pour un film à 15 %

Fig. 4.24.: Intensités diffusées par le mélange polymère/particules greffées, à t_0



(a) Concentration dans le film : 5 % v/v



(b) Concentration dans le film : 15 % v/v

Fig. 4.25.: Intensités diffusées par un film en cours de séchage, pour deux concentrations en silice dans le film final.

localiser le pic de structure inter-particules pour chaque temps de prélèvement. A mesure que l'on évapore le solvant, le pic se déplace vers les plus grands angles, indiquant une diminution de la distance caractéristique et donc un rapprochement des particules, ce qui est cohérent à la fois avec l'augmentation de la concentration et la formation d'agrégats. Sur la figure 4.27 est tracée l'évolution de ce Q* en fonction de la concentration en silice (sauf pour le temps t_2, où nous n'avons pas réussi à distinguer de pic).

L'évolution des trois premiers points (le quatrième et dernier étant le film) est bien modélisée par une loi de puissance, telle que $Q* \sim \phi^{\alpha}$, où ici α est trouvé égal à 0.37. On est en présence d'une loi de dilution classique,[116] où α est égal à $1/3$. Le déplacement du pic est lié à la seule compaction volumique.

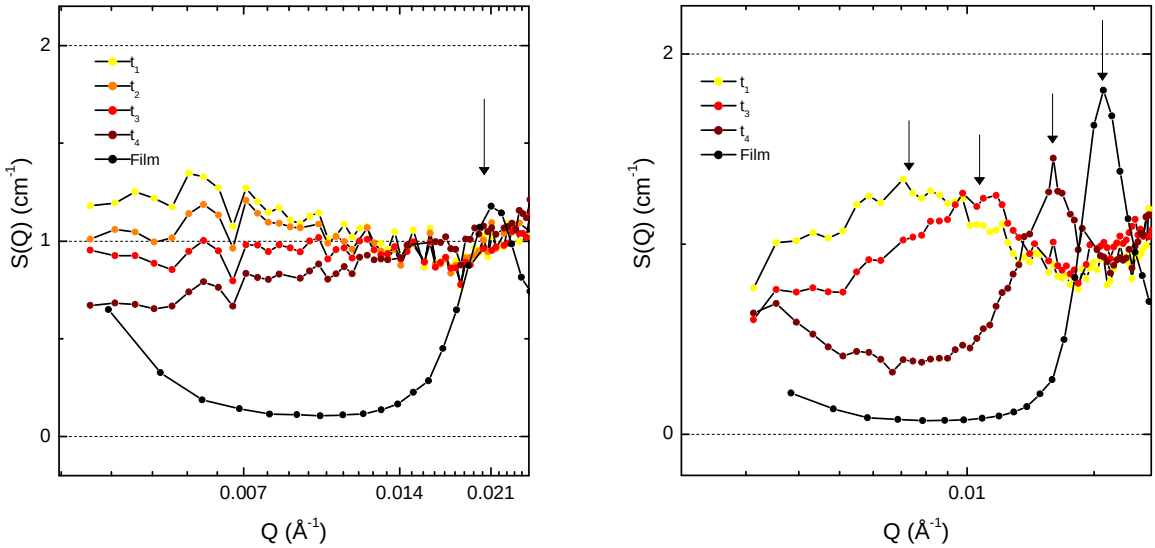
En conclusion sur cette partie, le plus important est que l'on a démontré que l'agrégation de la silice dans les films se faisait au cours du séchage, au moment où la concentration en polymère devient comparable à la concentration en solvant, et non lors du mélange de la solution de polymère de matrice avec la solution de silice greffée. Lorsqu'il n'y a plus suffisamment de solvant pour permettre la mobilité des billes dans le film, la structure en cours d'agrégation est figée. La taille des agrégats, et les distances inter-particules dans l'agrégat, paraissent donc uniquement déterminées par la cinétique d'évaporation du film.

4.5.3. Conclusion

En jouant sur les masses des chaînes de polymère, greffés et non greffés, nous avons obtenu des dispersions très différentes, allant des particules seules à de très grands agrégats d'une taille de plusieurs microns. Les systèmes ont été caractérisés à la fois par Diffusion de rayons X aux Petits Angles, sur presque 4 décades, et par Microscopie Électronique en Transmission. Les deux techniques sont très complémentaires, la DXPA permettant de très bien caractériser la dispersion et les interactions entre objets sur l'ensemble du nanocomposite, et la microscopie permettant, à de plus grandes échelles et directement dans l'espace réel, d'observer de petites portions d'échantillons.

Nous venons de voir que les caractéristiques des agrégats semblent définies de manière cinétique. Cependant, le fait que pour deux systèmes à couronne « sèche » ($S_{particules}(Q)$ de type sphère dure) on puisse avoir dans un cas de l'agrégation et dans l'autre une dispersion homogène ne peut être expliqué simplement par la cinétique. Les résultats pour tous les systèmes montrent de façon très cohérente que le rapport de masses des chaînes greffée sur les chaînes libres est déterminant sur la dispersion. Malgré l'expulsion entropique des chaînes mobiles de la brosse, il subsiste probablement une zone d'interpénétration (figure 4.28b) des chaînes libres, permettant de maintenir une bonne dispersion au-delà de la limite P=N.

Théoriquement, plusieurs travaux supportent cette idée d'une zone d'interpénétration.[76,81,85] Expérimentalement, elle est supportée par des résultats de réflectivité sur des films minces de



(a) Concentration du film : 5 % v/v

(b) Concentration du film : 15 % v/v

Fig. 4.26.: Évolution des facteurs de structure au cours du séchage des films, pour deux concentrations en silice. Détermination de la position Q* du pic inter-particules.

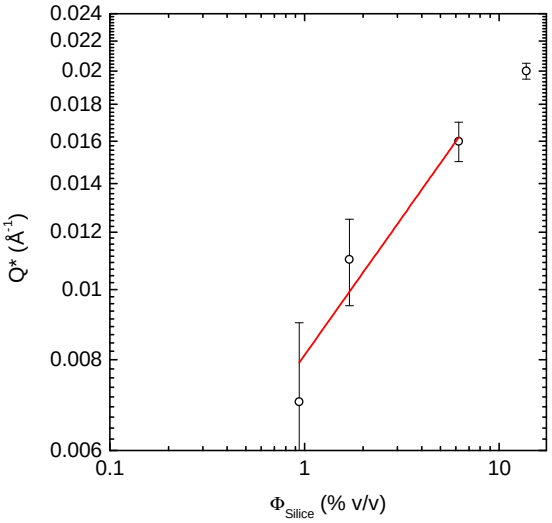
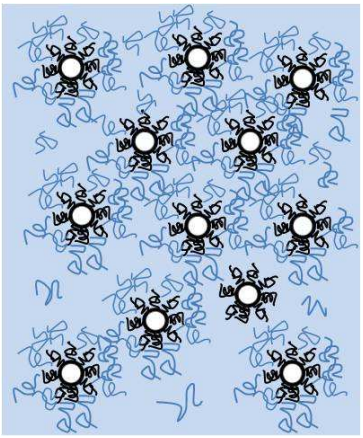
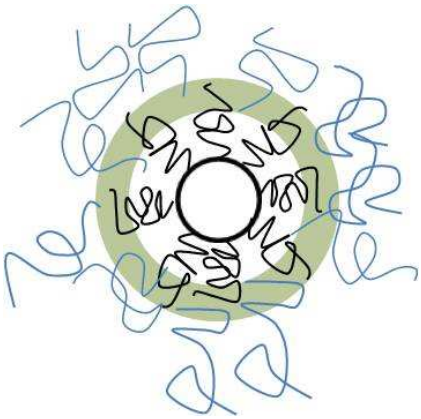


Fig. 4.27.: Position des pics en fonction de la concentration en silice. Modélisation par une loi de puissance.



(a) Schéma d'une dispersion homogène de particules obtenue dans le cas d'une couronne « sèche » (non gonflée par les chaînes du fondu) grâce à l'existence d'une zone d'interdiffusion.



(b) Représentation schématique de la zone d'interpénétration (en vert) des chaînes de la matrice dans la couronne, lorsque celle-ci n'est pas gonflée (N<P)

Fig. 4.28.: Représentation schématique de la zone d'interdiffusion. Les chaînes greffées sont noires, les chaînes libres bleues.

polymères adsorbés sur un substrat plan : malgré une non-miscibilité entropique des deux couches de polymères (démouillage), on peut mesurer une zone d'interpénétration des chaînes appelée inter-diffusion.[117] On peut donc supposer pour P≥N, l'existence d'un profil spécifique avec à proximité de la surface les chaînes greffées effondrées et une zone d'inter-diffusion partielle des chaînes, dont la profondeur dépendrait de ce rapport de masses, qui permettrait la dispersion des particules dans la matrice. L'existence de cette zone permettrait d'expliquer les bonnes dispersions observées pour N<P. Lorsque P devient trop élevée, la profondeur cette zone pourrait diminuer, entraînant l'incompatibilité particules/matrice et donc l'agrégation des particules, ou les forces de déplétion devenir plus importantes et entraîner de même l'agrégation des particules. Le mécanisme réel est probablement une combinaison de ces deux effets. Il serait alors particulièrement intéressant de connaître la conformation exacte de la couronne dans le fondu, notamment pour vérifier la présence de cette zone en surface. C'est l'objet du chapitre suivant.

La dernière section de ce chapitre est consacrée à l'évolution de la dispersion de la silice dans les films nanocomposites étirés.

4.6. Structure de la silice sous étirement

Nous décrivons à présent la structure des nanocomposites étirés. La traction de l'échantillon se fait à 20 °C au-dessus de la température de transition vitreuse (entre 118 et 124 °C pour nos films). Une force constante est appliquée au film, à un gradient de vitesse constant (de 0.005 s^{-1}). Lors de l'étirement, on mesure la réponse de l'échantillon et ainsi des renseignements sont obtenus sur ses propriétés mécaniques. Les résultats de ces mesures sont détaillés au chapitre 6. L'objet de cette partie est de décrire qualitativement les évolutions de la dispersion de la silice, que nous venons d'observer au repos, lorsque les films sont déformés.

Comme dans tout le chapitre 4, la méthode utilisée pour caractériser la dispersion est un couplage entre Diffusion de rayons X aux Petits Angles et microscopie. Nous commençons par décrire les déformations observées pour les films où la silice est bien dispersée, qui sont des systèmes plus simples, avant de détailler les déformations des films où les particules sont agrégées.

La traction uniaxiale est schématisée sur la figure 4.29. Les films sont découpés en rectangles avant d'être étirés. L'élongation de l'échantillon est caractérisée par un taux d'élongation λ, qui est le rapport de la longueur du film étiré sur la longueur du film initial : $\lambda = L/L_0$.

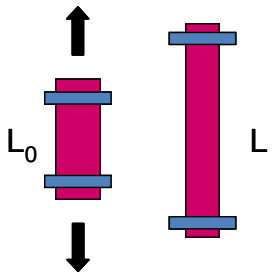


Fig. 4.29.: Schéma du principe de la traction uniaxiale

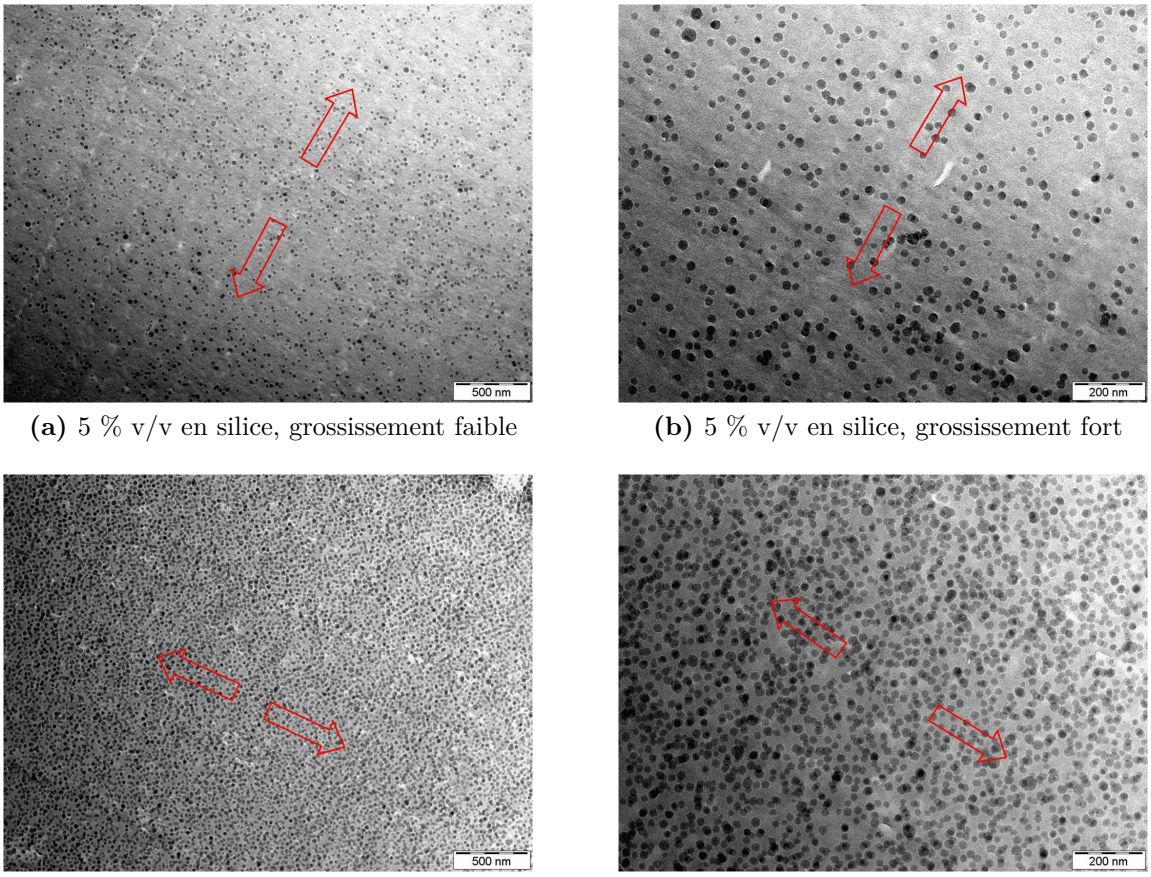
4.6.1. Cas dispersé

Nous nous intéressons ici à l'évolution du deuxième système (voir 4.3), où les particules de silice sont très bien dispersées dans la matrice. Nous commençons par la présentation des clichés de MET, avant de nous attacher à l'analyse des résultats de diffusion.

4.6.1.1. Observations MET

Le découpage de lamelles d'échantillon par microtomie est assez complexe dans le cas de films étirés. Déjà, ces films sont plus minces et cassants que leurs équivalents non déformés. De plus, une attention particulière doit être portée au sens de la coupe car les échantillons sont anisotropes : il faut qu'ils soient coupés dans un sens où il y a anisotropie. Le sens d'étirement sur les clichés est déduit à partir des lignes de coupe, connaissant l'orientation de la coupe par rapport à l'étirement.

Sur la figure 4.30 sont représentés les observations de microscopie pour les deux concentrations limite. On a ajouté sur chaque photographie une double flèche indiquant le sens d'étirement du film.



(a) 5 % v/v en silice, grossissement faible

(b) 5 % v/v en silice, grossissement fort

(c) 15 % v/v en silice, grossissement faible

(d) 15 % v/v en silice, grossissement fort

Fig. 4.30.: Clichés par Microscopie Électronique en Transmission des deux concentrations limites (5 et 15 % v/v en silice) pour les films formés de particules CC108 (PS D, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol) dans une matrice de PS H/D ($M_n^{matrice}$=98 000 g/mol), étirés à λ=4. Les flèches indiquent le sens de l'étirement.

Quelle que soit la concentration et le grossissement, dans ces systèmes de dispersion très homogène, deux choses sont frappantes :

- l'absence d'anisotropie visuelle dans tous les cas
- l'absence d'une quelconque différence avec les clichés des films isotropes (non étirés) présentés plus haut en figure 4.16

La conclusion essentielle à ce niveau est que la dispersion reste homogène. Seule l'observation dans l'espace réciproque pourra nous donner des informations plus précises.

4.6.1.2. Diffusion aux Petits Angles : Contours de Diffusion Anisotropes

Pour ce système, les films à toutes les concentrations (5, 9, 12 et 14 % v/v en silice) ont été étirés à quatre taux d'élongation différents : λ=1.5 (50 % de déformation), 2, 3 et 4 (400 % de déformation). Tous ont été mesurés en DXPA, sur ID02 à l'ESRF. La figure 4.31 représente

toutes les figures de diffusion obtenues sur l'une des configurations (à 10 m), celle aux plus petits angles.

Tout à fait contrairement à l'espace direct, l'anisotropie observée dans l'espace réciproque est très forte et ce dès $\lambda = 1.5$. Un deuxième élément général est que l'évolution des figures avec l'étirement est *globalement la même* de 5 à 14 % v/v en silice :

- A λ=1.5, le cercle du pic de structure observé sur les figures de diffusion isotropes s'est transformé en ellipse (de netteté croissante avec la concentration).
- Cet effet s'accuse à λ=2 : la corrélation est quasi-invisible dans le sens horizontal (perpendiculaire à l'étirement). Dans le sens vertical (parallèle à l'étirement), le maximum est net et encore plus intense dans les directions intermédiaires.
- A λ=3 et λ=4, les deux effets (en perpendiculaire et en parallèle) se renforcent, si bien qu'il apparaît quatre zones d'intensité maximum le long de directions obliques, de plus en plus proches de la direction perpendiculaire. Nous reviendrons sur cet effet, mais pour progresser nous allons commencer par étudier le signal le long de directions données, ici parallèle et perpendiculaire à l'étirement.

4.6.1.3. Regroupement des données

Contrairement aux spectres de diffusion pour les cas isotropes, les données ne sont pas regroupées dans toutes les directions pour ne pas perdre les informations sur l'anisotropie. On choisit de traiter certaines directions séparément, plus précisément dans un secteur angulaire aligné sur cette direction. Les directions a priori intéressantes sont les directions parallèle et perpendiculaire à l'étirement (figure 4.32). L'angle d'ouverture pour le secteur choisi est de 10 °. Deux courbes de diffusion en fonction de Q sont obtenues, l'une caractérisant la dispersion de la silice dans le sens de l'étirement, et l'autre dans le sens perpendiculaire. L'étude en fonction de la direction peut fournir des informations intéressantes, mais n'a pas été faite ici.

La comparaison des deux directions est donnée en figure 4.33, pour une fraction en silice de 5 % v/v.

A λ=1.5, (figure 4.33a) le pic inter-particules est clairement décalé vers les plus petits angles en direction parallèle, alors qu'il est légèrement décalé vers les plus grands angles en direction perpendiculaire. Cela indique un rapprochement des particules dans le sens perpendiculaire, et un éloignement dans le sens parallèle. Cet effet se précise quand λ croît, comme on le voit en figures 5.22a (pour la direction parallèle) et 4.33d (pour la direction perpendiculaire), puis les pics disparaissent dans les deux directions, comme c'est visible sur la figure 4.33c où sont représentés les regroupements en directions parallèle et perpendiculaire pour λ=4.

En parallèle (figure 5.22a), tout se passe comme si le pic disparaît en même temps qu'il se décale à des Q plus petits.

En perpendiculaire le pic disparaît dans la région décroissante de la courbe due au facteur de forme.

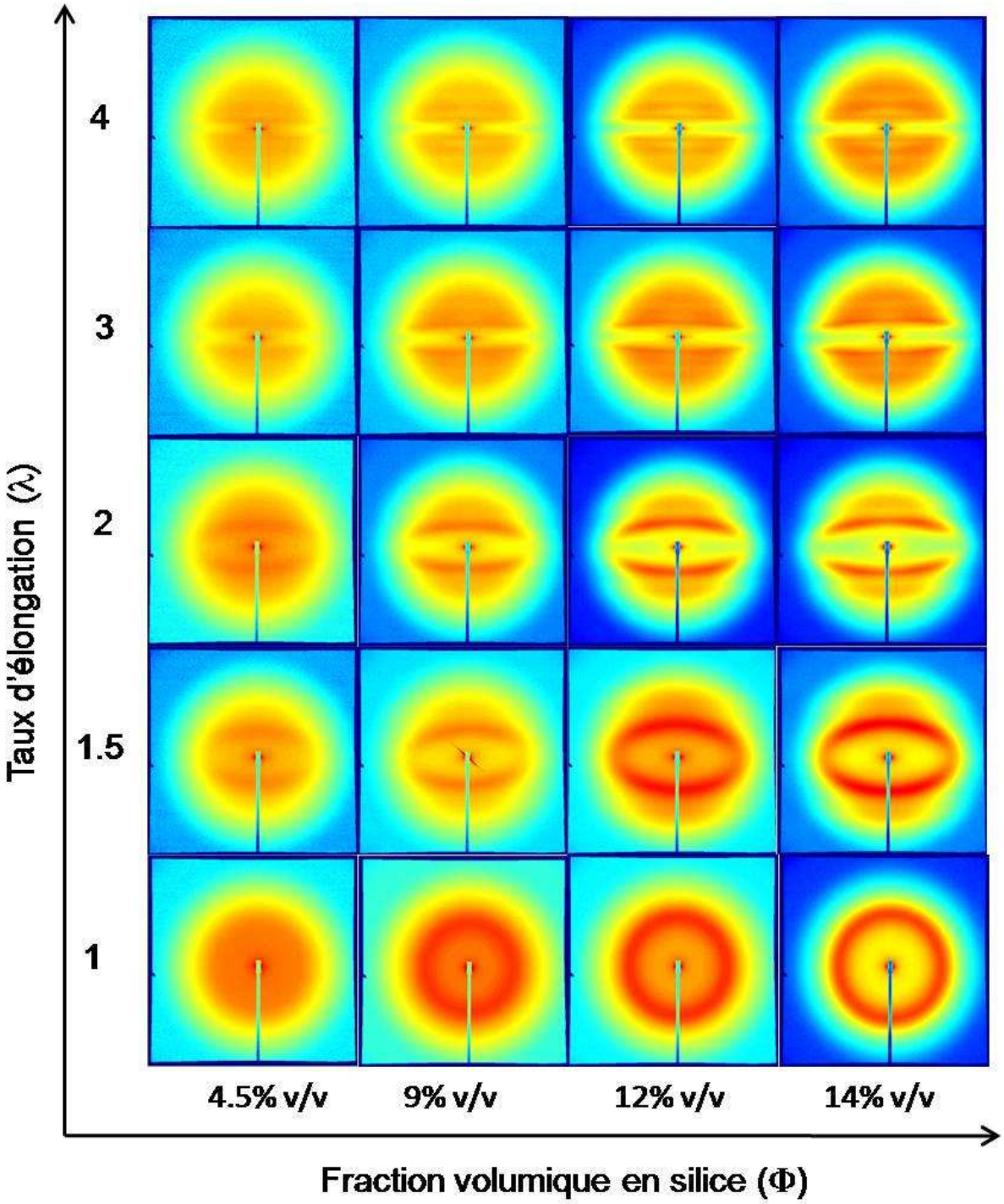


Fig. 4.31.: Carte des figures de diffusion 2D obtenues, en fonction de la concentration en silice et en fonction du taux d'élongation

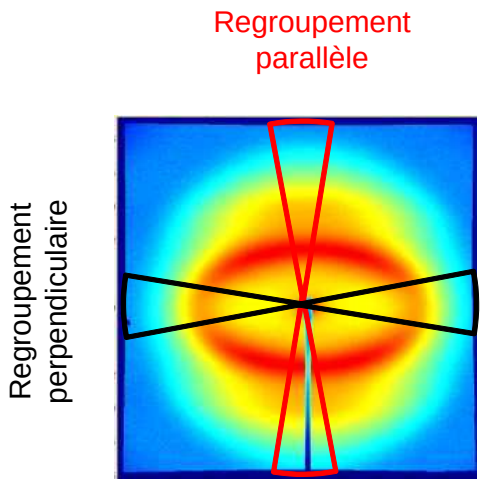


Fig. 4.32.: Regroupement des données selon les axes perpendiculaire et parallèle au sens de l'étirement.

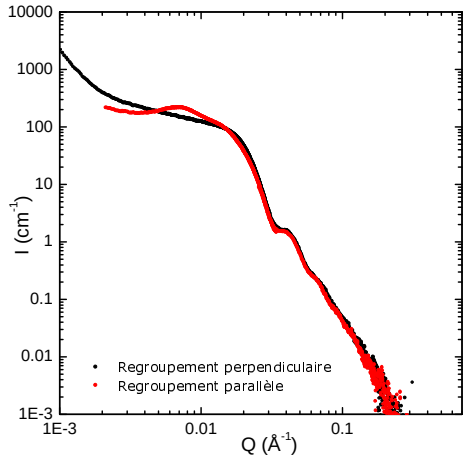
A 14 % v/v en silice (figure 4.34) ce sont quasiment les mêmes effets observés, à partir d'un pic de corrélation bien plus intense. Le processus de disparition du pic perpendiculaire est similaire. En parallèle, si le pic principal (issu du facteur de structure inter-particules isotrope) se déplace vers les petits angles tout en diminuant d'intensité (figure 4.34b), comme observé à 5 %, d'autres phénomènes apparaissent. De nouveaux pics commencent à apparaître à λ=2. Situés à plus grands Q que le pic principal (mais toujours sur le plateau du facteur de forme) et d'intensité moindre, ils proviennent de nouvelles corrélations entre particules. Alors que les deux particules initialement (à l'état isotrope) voisines s'éloignent l'une de l'autre, de nouvelles viennent s'insérer entre les deux. Ceci est schématisé sur la figure 4.35. L'ensemble des couples se répartissant sur un plus grand nombre de distances privilégiées, l'intensité des maxima diminue.

4.6.1.4. Pic de corrélation principal : affinité de la déformation

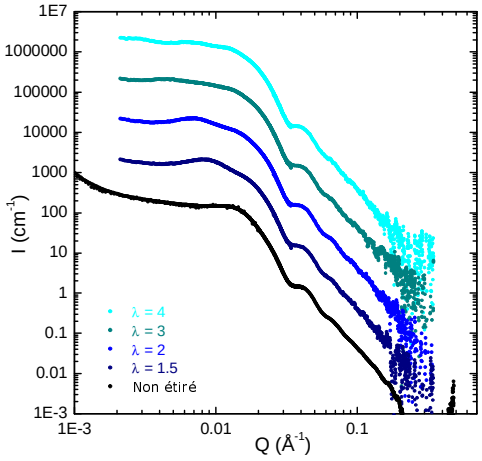
Pour terminer cette analyse, nous nous concentrons sur le pic principal inter-particules, et son évolution en Q, sans chercher à décrire son intensité. Nous allons simplement déterminer si la déformation est affine, c'est-à-dire si la déformation imposée macroscopiquement au film se retrouve à l'échelle locale des distances entre particules. Dans le cas d'une déformation affine, la position de ce pic évolue linéairement en fonction de $1/\lambda$ dans la direction parallèle à l'étirement et en fonction de $\sqrt{\lambda}$ dans la direction perpendiculaire.

A mesure que l'élongation augmente, pour la direction parallèle à l'étirement, la figure 4.36a montre clairement que pour toute concentration et tout λ, la position Q* du pic de structure principal varie linéairement en $1/\lambda$. Pour la direction perpendiculaire, Q* n'est observable qu'aux deux plus fortes concentrations (12 et 14 % v/v) et jusqu'à λ=2. Au-delà, la corrélation n'est plus visible. La figure 4.36b montre que dans ces conditions, cette valeur Q* varie linéairement en $\sqrt{\lambda}$.

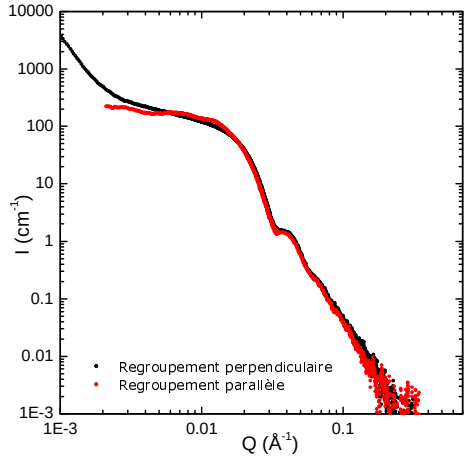
La distance privilégiée initiale entre particules reste donc une distance privilégiée et **varie de**



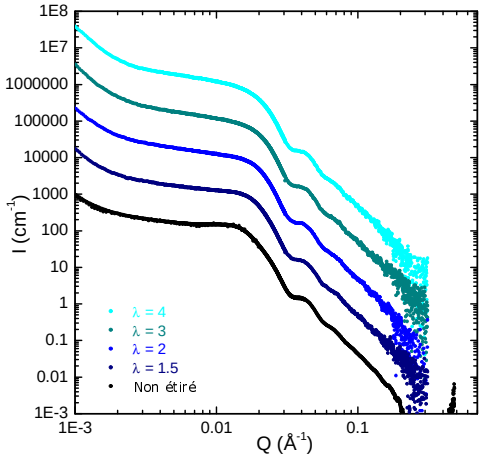
(a) 5 % v/v, λ=1.5



(b) 5 % v/v, regroupement parallèle

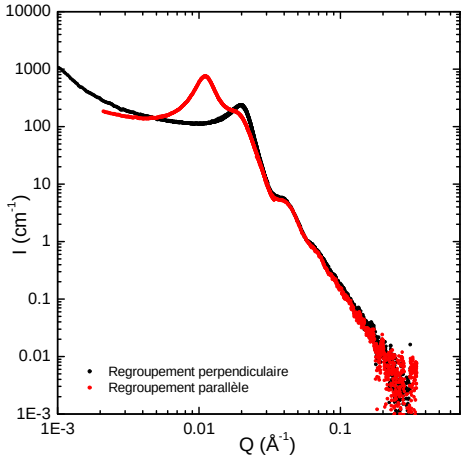


(c) 5 % v/v, λ=4

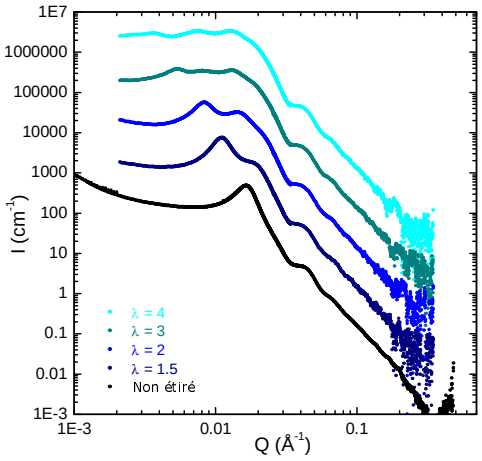


(d) 5 % v/v, regroupement perpendiculaire

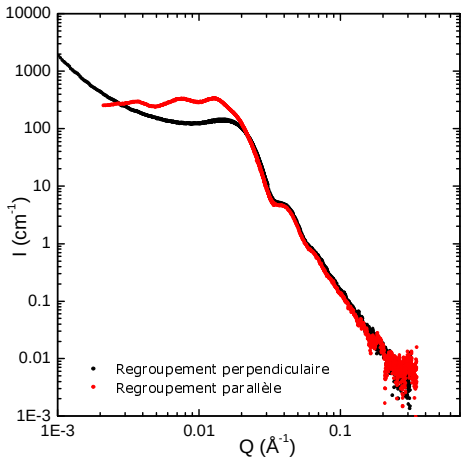
Fig. 4.33.: Intensités diffusées dans les sens perpendiculaire et parallèle à l'étirement par les nanocomposites formés de particules (CC108, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol) bien dispersées dans la matrice ($M_n^{matrice}$=98 000 g/mol), à 5 % v/v.



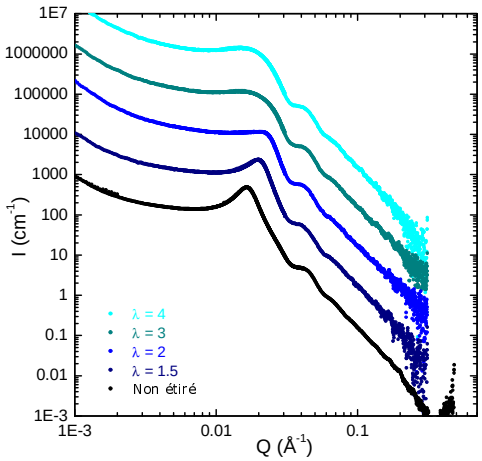
(a) 14 % v/v, λ=1.5



(b) 14 % v/v, regroupement parallèle



(c) 14 % v/v, λ=4



(d) 14 % v/v, regroupement perpendiculaire

Fig. 4.34.: Intensités diffusées dans les sens perpendiculaire et parallèle à l'étirement par les nanocomposites formés de particules (CC108, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol) bien dispersées dans la matrice ($M_n^{matrice}$=98 000 g/mol), à 14 % v/v.

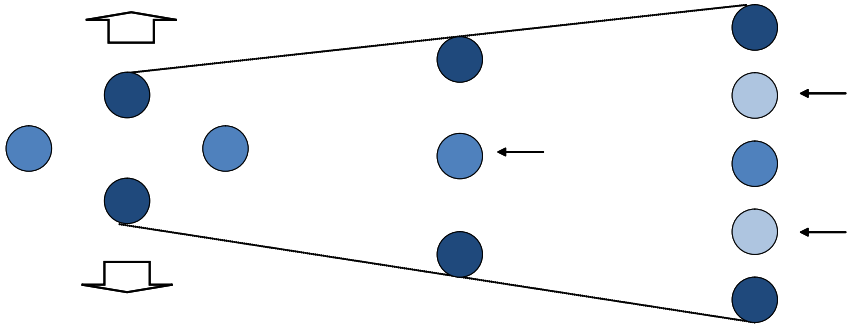
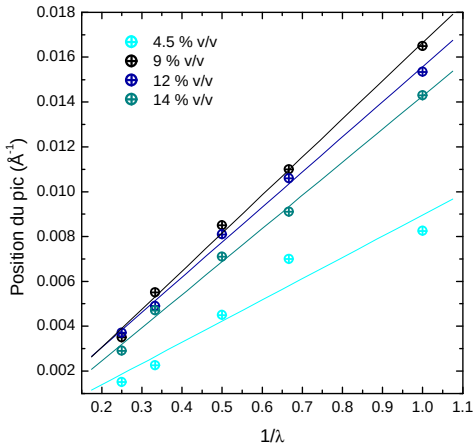
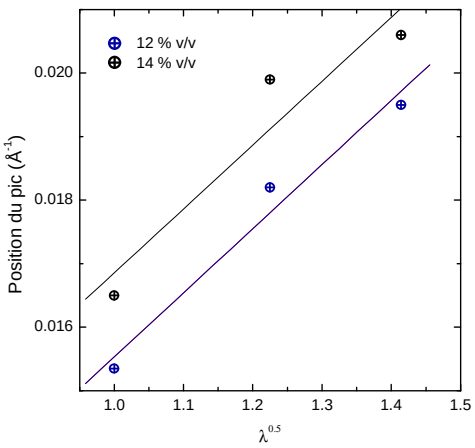


Fig. 4.35.: Schéma de l'étirement d'un échantillon avec une bonne dispersion. Apparition de nouvelles corrélations dues à la réorganisation de la dispersion.



(a) Q*=$f(1/\lambda)$, regroupement parallèle



(b) Q*=$f(\sqrt{\lambda})$, regroupement perpendiculaire

Fig. 4.36.: Évolution de la position du pic de structure avec la déformation. Détermination de l'affinité.

façon affine.

Connaissant cette caractéristique affine de la déformation dans des directions données, nous pouvons brièvement revenir sur l'aspect des contours. La répartition de l'intensité en parallèle sur plusieurs maxima (quatre « spots ») maintient une diffusion importante sur les contours autour de la direction parallèle, étalée jusqu'à grands Q. Mais la décroissance de l'intensité principale en parallèle fait que l'intensité est plus forte en directions obliques (d'angle ψ). Ces dernières correspondent, dans l'hypothèse affine, à une absence de déformation[118] : $\lambda_{effectif}$ ($\psi*$)=1, pour une valeur de $\psi*$ ($\lambda^2 \cos^2 \psi * + 1/\lambda \sin^2 \psi*=1$) qui décroît avec λ. C'est pour cette valeur $\psi*$ que le maximum est le plus élevé. Cela explique la présence des quatre « spots », qui se rapprochent de la direction perpendiculaire.

Dans le cas d'une dispersion initiale homogène à des concentrations qui restent moyennes (de 4 à 14 % v/v en silice), la dispersion garde visuellement son homogénéité spatiale. L'examen des spectres de diffusion, bien plus sensibles à la déformation, montre une évolution en deux étapes : à faible λ, tous les déplacements sont affines, et dès λ=2, si la distance privilégiée initiale est

toujours déformée affinement (en parallèle), de nouvelles distances privilégiées intermédiaires se mettent en place en parallèle.

4.6.2. Cas agrégé

On s'intéresse cette fois à l'évolution de la dispersion dans le premier système (voir 4.2) lorsque les films sont déformés. Dans ces films, les particules se regroupent sous forme d'agrégats de taille finie. On va principalement s'intéresser à l'évolution du pic de structure inter-particules (dans un agrégat), et on va notamment vérifier l'affinité de la déformation. Comme précédemment, nous commençons par observer les films étirés dans l'espace direct (en microscopie), puis nous nous attachons aux données de diffusion. Une série complète de films (de 4 à 11 % v/v en silice) a été étirée, à quatre taux différents d'élongation : de λ=1.5 à λ=4.

4.6.2.1. Observations TEM

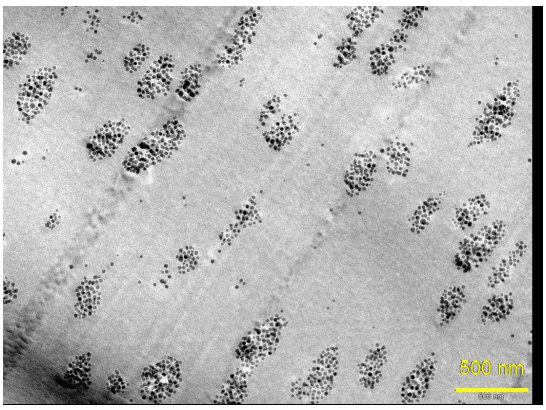
La figure 4.37 représente les clichés de microscopie des films aux deux concentrations limites (4 et 11 % v/v en silice), au plus fort taux d'étirement (λ=4). Cette fois aucune flèche indiquant le sens de l'étirement n'a été ajoutée, car ce sens est évident. Les agrégats sont très déformés. C'est particulièrement flagrant pour le film le plus concentré, à très faible grossissement : la forme des agrégats a totalement changé, ils sont très allongés, presque linéaires.

Les agrégats que l'on forme apparaissent donc très « mous » et très déformables. L'anisotropie est frappante. Cependant, en ce qui concerne leur structure interne (l'évolution des distances à l'intérieur d'un agrégat) la microscopie ne permet pas de conclure. Comme précédemment, l'observation dans l'espace réciproque pourrait nous donner des renseignements supplémentaires.

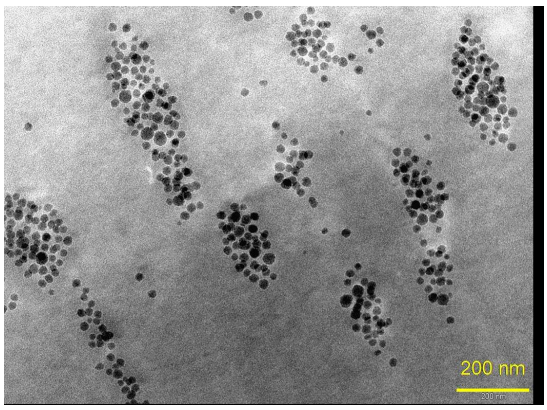
4.6.2.2. Diffusion aux Petits Angles

Nous allons décrire les résultats dans l'espace réciproque, en nous appuyant sur les interprétations faites pour une dispersion homogène ci-dessus. Les mesures ont été réalisées sur ID02. La diffusion de quelques films a pu être mesurée à très petits angles (Bonse-Hart). La figure 4.38 présente toutes les figures de diffusion obtenues pour tous les films (4 concentrations en silice et 4 étirements différents).

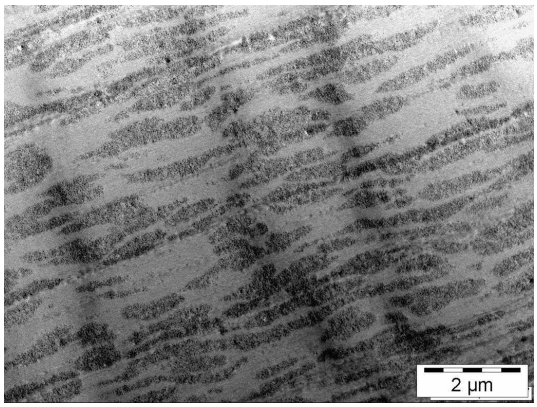
L'évolution est exactement la même quelle que soit la concentration. Ceci est en accord avec un signal au repos également indépendant de Φ_{SiO_2}. Le cercle du pic de structure inter-particules se déforme en ellipse à λ=1.5, puis disparaît dans la direction perpendiculaire à l'étirement à λ=2. On voit peu de différence entre les deux plus forts taux d'élongation, λ=3 et 4. L'intensité du pic (dans la direction parallèle) diminue, et l'ellipse « s'écrase » encore. Les figures de diffusion sont beaucoup moins nettes que pour le système précédent. En effet, au centre des figures, on observe des ellipses d'intensité extrêmement élevée, qui correspondent à la diffusion des agrégats. Cette forte intensité sature rapidement le détecteur, ce qui rend les mesures à plus grand Q trop courtes. La statistique sera moins bonne, particulièrement aux plus grands Q et dans le « creux » de diffusion entre le pic de structure et la diffusion des agrégats.



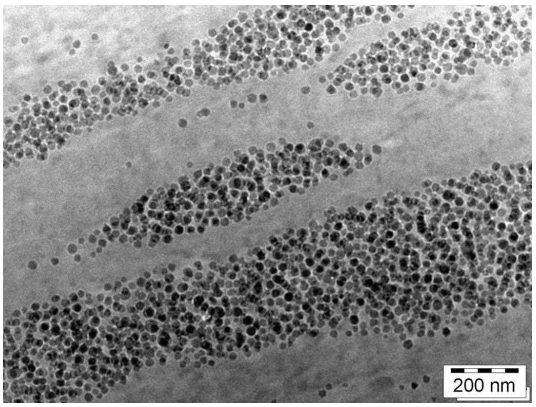
(a) 4 % v/v en silice, grossissement faible



(b) 4 % v/v en silice, grossissement fort



(c) 11 % v/v en silice, grossissement très faible



(d) 11 % v/v en silice, grossissement fort

Fig. 4.37.: Clichés par Microscopie Électronique en Transmission des deux concentrations limites (4 et 11 % v/v en silice) pour les films formés de particules CC100 (PS H, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol) dans une matrice de PS H ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol), étirés à λ=6.

4.6.2.3. Regroupement des données

Comme précédemment, les données des figures 2D sont regroupées avec un angle d'ouverture de 10 °, dans les directions parallèle et perpendiculaire. A ces données sont ajoutées, pour certains échantillons, des mesures à très petits angles (Bonse-Hart), pour avoir accès à la déformation des agrégats. Nous pouvons ainsi accéder à la même gamme de vecteurs de diffusion que sur les films isotropes, pour deux étirements extrêmes (λ=1.5 et 4) aux deux concentrations extrêmes (4 et 11 % v/v). Les résultats sont présentés en figure 4.39 pour le film à 4 % v/v et en figure 4.40 pour le film plus concentré à 11 % v/v. Sur chaque sous-figure sont reproduits les regroupements d'intensité selon les directions parallèle et perpendiculaire, ainsi que l'évolution des courbes avec l'étirement.

Le premier intérêt des figures 4.39a et 4.39c, pour le film à 4 %, et 4.40a et 4.40c pour le film à 11 %, qui présentent les spectres complets des échantillons ayant pu être mesurés à très petits angles, réside dans l'observation du pic caractéristique des agrégats sous déformation. Comme suggéré par les ellipses aux centres des contours 2D, ainsi que par les observations MET, la diffusion est très anisotrope à cette échelle. Les agrégats sont déformés. Le pic caractéristique

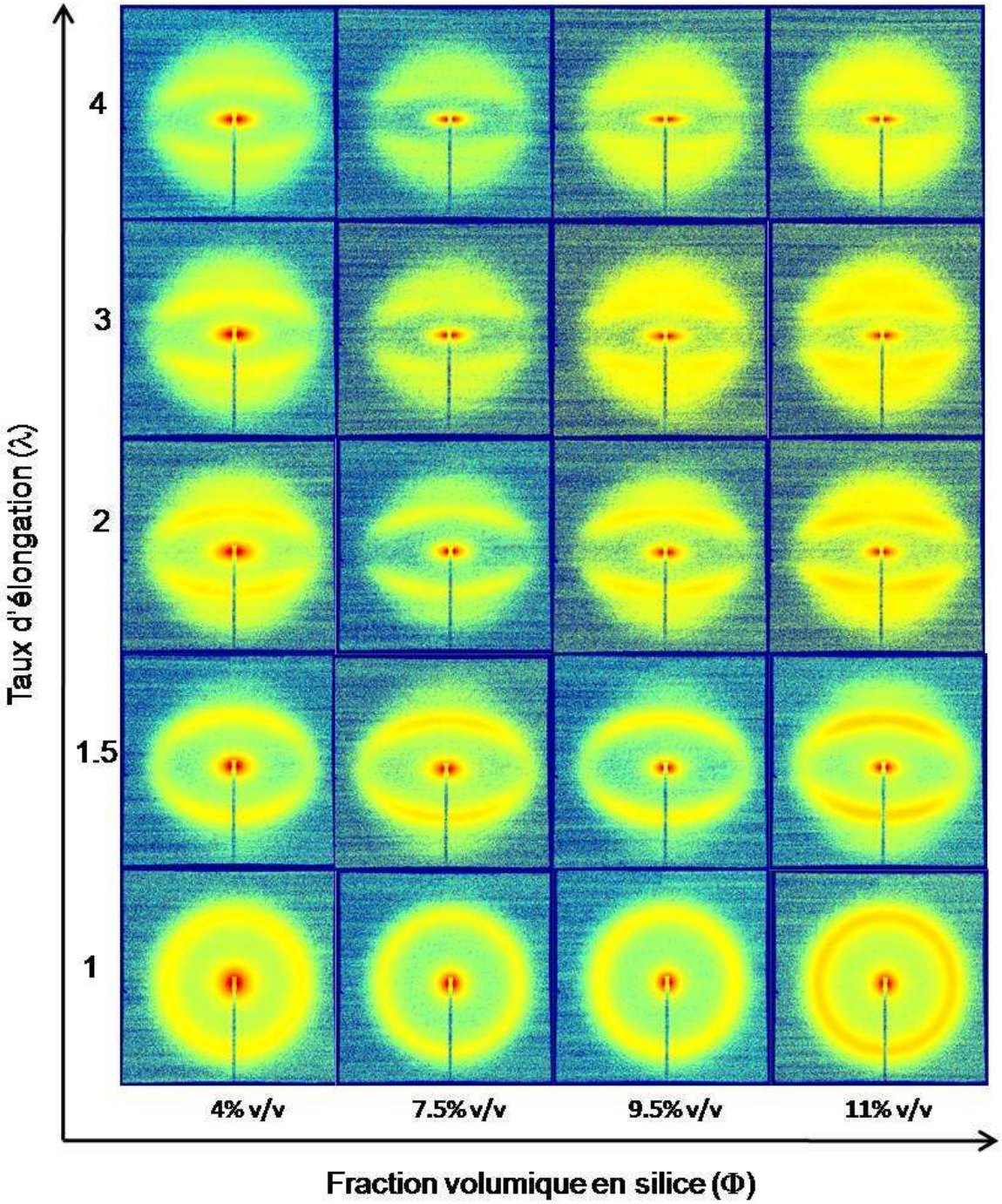
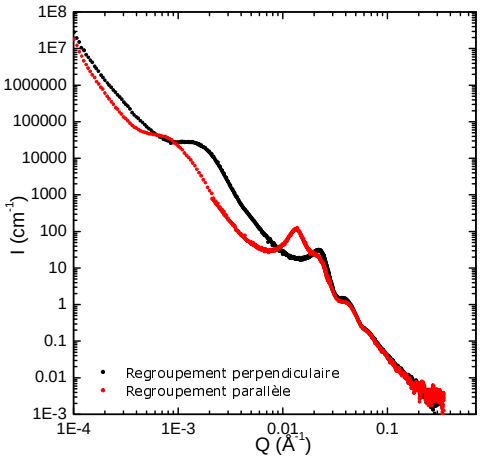
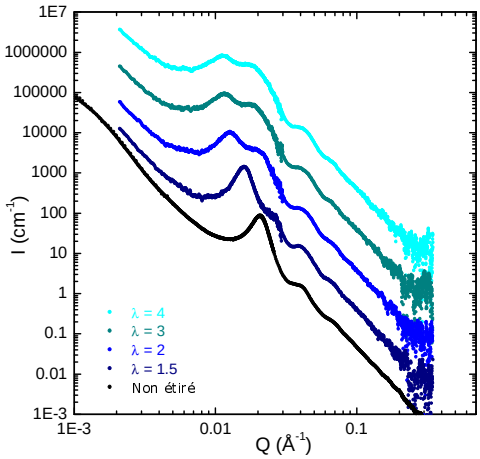


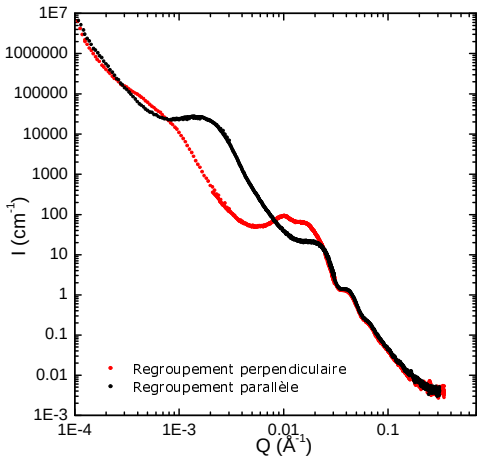
Fig. 4.38.: Carte des figures de diffusion 2D obtenues, en fonction de la concentration en silice et en fonction du taux d'élongation, pour des échantillons à structure agrégée



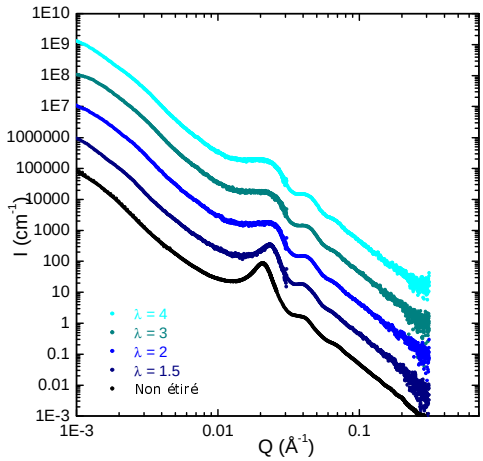
(a) 4 % v/v, λ=1.5



(b) 4 % v/v, regroupement parallèle



(c) 4 % v/v, λ=4



(d) 4 % v/v, regroupement perpendiculaire

Fig. 4.39.: Intensités diffusées dans les sens perpendiculaire et parallèle à l'étirement par les nanocomposites formés de particules (CC100, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol) agrégées dans la matrice ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol), à 4 % v/v.

des distances inter-agrégats (situé vers Q=10^{-3} Å^{-1}) se déplace en fonction de l'élongation et du sens de regroupement. Dans le sens parallèle à l'étirement, ce pic se déplace vers les petits angles, indiquant une distance plus grande, dans le sens perpendiculaire, l'opposé se produit. Pour les deux concentrations, à λ=4, le pic dans la direction parallèle n'est plus observé : il est très probable que son décalage aux petits Q l'expulse du domaine de Q accessible, ou qu'il soit masqué par le fort signal des crazes.

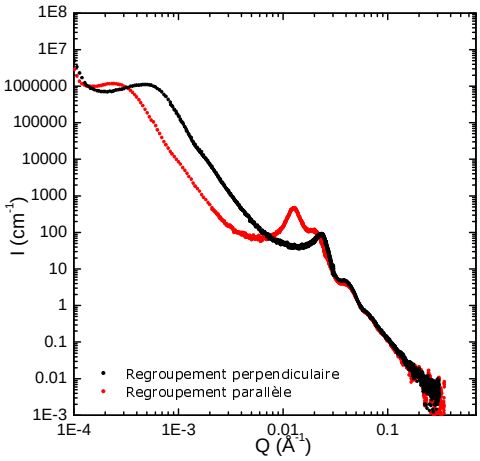
Une distance moyenne entre agrégats $D_{inter-agg}$ peut être calculée à partir de la position de ce pic. Pour λ=1.5, à 4 % v/v en silice, $D_{inter-agg}$ est de 0.45 µm dans la direction perpendiculaire et 0.85 µm dans la direction parallèle, alors qu'elle était de 0.65 µm pour le film isotrope. De même, pour le film à 11 % v/v en silice, $D_{inter-agg}$ est de 1.24 µm en perpendiculaire et 2.55 µm en parallèle, contre 1.6 µm pour le film isotrope. A λ=4, les agrégats continuent de se rapprocher dans le sens perpendiculaire à l'étirement, avec une distance de 0.4 µm pour le film à 4 % v/v et 1.05 µm pour le film à 11 % v/v.

Les figures 4.39b et 4.39d, pour le film à 4 % v/v, ainsi que les figures 4.40b et 4.40d pour le film à 11 % v/v, permettent d'observer plus spécifiquement les déplacements du premier pic (pic inter-particules, vers Q=2.10^{-2} Å^{-1}). Comme déjà vu sur les contours 2D, il se comporte identiquement pour toutes les concentrations nominales. C'est donc la déformation de la même structure interne d'agrégats qui est observée, quelle que soit la taille externe de l'agrégat. La forme et l'évolution des courbes (figures 4.39b et 4.40b en parallèle, figures 4.39d et 4.40d en perpendiculaire) est remarquablement identique à 4 et 11 % v/v. Nous observons également l'apparition d'un deuxième pic, indiquant de nouvelles corrélations dues à la réorganisation interne des agrégats, qui se situe sur le plateau, à des valeurs de Q plus grandes que le pic principal.

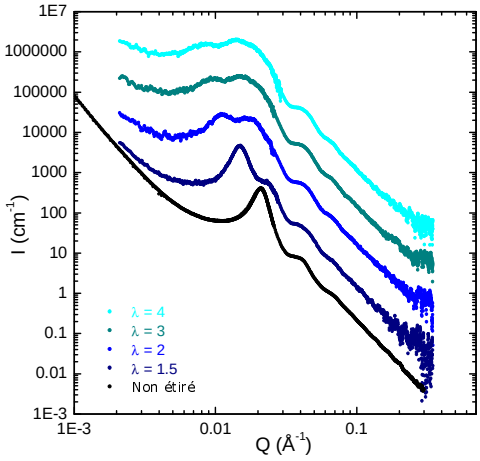
Enfin, une analogie peut être faite entre l'évolution de ce pic inter-particules (dans un agrégat) avec l'évolution du pic inter-particules pour les systèmes à dispersion homogène. Les comportements observés sont extrêmement voisins. Ce que nous observons au sein des agrégats est l'extension des mêmes comportements à une concentration d'environ 40-45 %. Il y a une grande unité de comportement dans toutes ces mesures. Citons par exemple le comportement du pic interparticules en direction parallèle, il est quasi identique dans tous les cas :

- à λ=1.5 un épaulement est conservé à l'endroit du pic isotrope, qui est décalé à plus petits Q
- à λ>1.5, et jusqu'à λ=4 : ce « couple » évolue en une double oscillation.

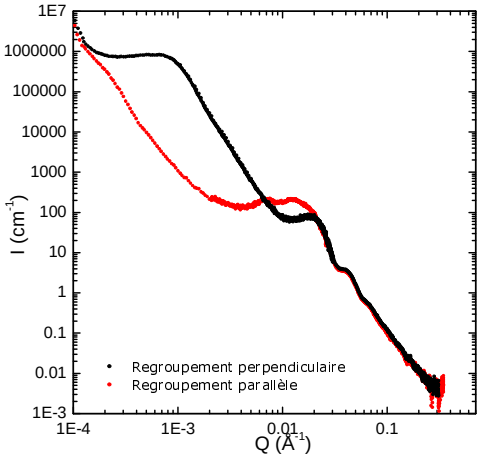
Ces caractéristiques sont seulement plus marquées au sein des agrégats, les corrélations étant plus fortes à haute concentration. On retrouve donc également, après suivi du pic principal inter-particules, qu'il varie de façon affine, comme dans le cas dispersé, en traçant la position Q* du pic trouvé sur les spectres des regroupements parallèles en fonction de $1/\lambda$. Ceci est représenté sur la figure 4.41.



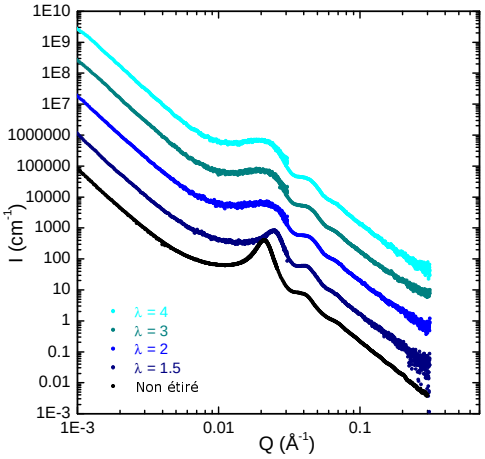
(a) 11 % v/v, λ=1.5



(b) 11 % v/v, regroupement parallèle



(c) 11 % v/v, λ=4



(d) 11 % v/v, regroupement perpendiculaire

Fig. 4.40.: Intensités diffusées dans les sens perpendiculaire et parallèle à l'étirement par les nanocomposites formés de particules (CC100, $M_n^{greffée}$=24 000 g/mol) agrégées dans la matrice ($M_n^{matrice}$=140 000 g/mol), à 11 % v/v.

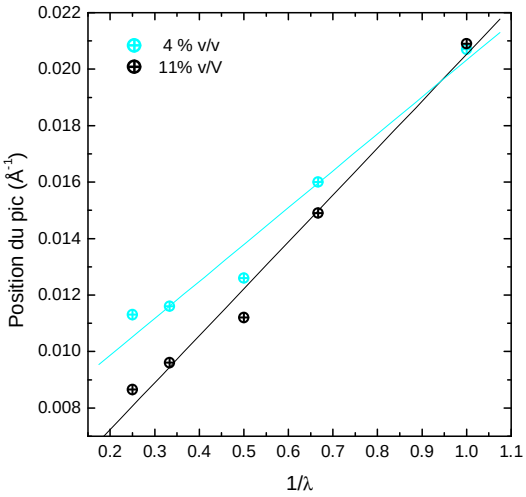


Fig. 4.41.: Évolution de la position du pic inter-particules, dans la direction parallèle à l'étirement, en fonction de $1/\lambda$

4.6.3. Conclusion

Nous avons, dans cette section, décrit, de façon qualitative mais cohérente, l'évolution sous déformation de la dispersion des particules de silice dans les nanocomposites étirés. Quel que soit l'état de dispersion dans le film, homogène ou agrégées, le comportement (en ce qui concerne le pic inter-particules) est pratiquement le même. Il est juste plus ou moins accusé selon la concentration effective, de 5 à 14 % v/v pour le cas homogène et d'environ 45 % v/v (concentration effective en particules dans un agrégat) pour le cas agrégé.

Dans tous les cas, **la distance privilégiée inter-particules est déformée affinement**. L'étirement induit une réorganisation des nanoparticules avec l'apparition très claire d'une **nouvelle corrélation inter-particules dans la direction de l'étirement**, quel que soit l'état d'agrégation. Il ne semble donc ne pas y avoir de contribution des agrégats dans la réorganisation des particules sous la contrainte. Les agrégats apparaissent donc très mous et déformables.

Chapitre 5.

Conformation de la couronne dans le film : une étude par Diffusion de Neutrons.

Sommaire

5.1. Choix du système . . . 143

5.1.1. Principe . . . 143

5.1.2. Variation de contraste . . . 143

5.2. Mesures et modélisation . . . 146

5.2.1. Première mesure sur un film à 5 % v/v . . . 146

5.2.1.1. Intensité diffusée . . . 146

5.2.1.2. Extraction du facteur de forme des couronnes $P_{couronnes}$ . . . 147

5.2.2. Comparaison avec la mesure en solution . . . 149

5.2.3. Modélisation . . . 150

5.3. Changements de conformation . . . 152

5.3.1. Influence de la température . . . 152

5.3.1.1. Principe et intérêt . . . 152

5.3.1.2. Observations . . . 153

5.3.2. Influence de la concentration . . . 153

5.3.2.1. Observations . . . 154

5.3.2.2. Facteur de forme . . . 155

5.3.3. Influence de la masse . . . 157

5.3.3.1. Masse de la matrice . . . 157

5.3.3.2. Masse de la couronne greffée . . . 158

5.4. Discussion . . . 161

5.5. Conformation sous étirement . . . 164

5.5.1. Observations sur les spectres en deux dimensions . . . 164

5.5.2. Regroupements parallèle et perpendiculaire . . . 166

5.5.3. Extraction du facteur de forme de couronne étirée . . . 167

5.5.4. Modélisation du facteur de forme étiré . . . 170

5.5.5. Conclusion 176

5.6. Conclusion générale 177

5.1. Choix du système

Nous avons cherché à faire une mesure directe de la conformation de la couronne dans le film nanocomposite. En effet, si on a pu estimer la taille de la couronne par des mesures de facteurs de structure sur des spectres de diffusion de la silice (voir le paragraphe 4.3.3), cela reste une mesure indirecte. Nous voulons, en mettant à profit les possibilités qu'offre la variation de contraste, réaliser cette mesure en utilisant la DNPA. Seule la Diffusion de Neutrons permet cette mesure directe, c'est un véritable enjeu expérimental. Nous voulons nous affranchir du signal diffusé par la silice afin de ne plus mesurer que le signal de la couronne. En solution, ceci est réalisé simplement par variation du contraste du solvant : on mélange du solvant H et du solvant D en concentrations telles que la densité de longueur de diffusion du mélange de solvants soit égale à celle de la silice. En fondu, un simple mélange est impossible : la matrice utilisée doit être homogène.

5.1.1. Principe

Il est indispensable « d'éteindre » la contribution de la silice à la diffusion des particules greffées pour observer la couronne seule. Pour cela nous avons essayé de synthétiser spécialement une matrice de polystyrène qui ait une densité de longueur de diffusion égale à celle de la silice. Nous avons donc synthétisé un copolymère styrène H/styrène D statistique, en proportions H/D telles que le copolymère final « éteigne » le contribution de la silice dans un nanocomposite.

Un tel copolymère n'est pas simple à synthétiser. En effet, les ratios de réactivités entre le styrène H et le styrène D ne sont pas connus. Mélanger les monomères H et D en des proportions supposées « éteindre » le signal de la silice pourrait donner un résultat inattendu si l'un des monomères réagit plus vite que l'autre. Aucune donnée sur la copolymérisation de styrène H et D n'est disponible dans la littérature. Nous avons donc mené différents tests à différents ratios H/D, autour du point de « matching » supposé, et obtenu différents copolymères polystyrène H/D. La synthèse a été réalisée en solution par polymérisation radicalaire « classique » (non contrôlée), en utilisant le 1,1'-azobis-(cyclohexane-carbonitrile) comme amorceur de polymérisation, à 85 % massiques de monomère dans le diméthylacétamide. Les réactions durent 6 heures, à 80 °C. Nous n'avons pas cherché à optimiser ce protocole, qui donne des résultats satisfaisants. Les différentes proportions de monomères utilisées pour chaque synthèse sont reprises dans le tableau 5.1, avec la densité de longueur de diffusion théorique calculée du copolymère obtenu (dans le cas où les taux de réactivité des monomères H et D sont égaux).

5.1.2. Variation de contraste

Chacun de ces copolymères a une densité de longueur de diffusion différente. Pour connaître celui capable « d'éteindre » le signal de la silice, les copolymères obtenus ont été mélangés à des

Fraction volumique en monomère H dans le mélange initial (% v/v)	ρ ($\times 10^{-10}$ cm^{-2}) calculée dans le cas où il n'y a pas de différence de réactivité entre monomères H et D. ρ_{SiO_2}=3.44.10^{10} cm^{-2}
0.35	4.75
0.45	4.24
0.50	3.98
0.55	3.73
0.65	3.22
1	1.43

Tab. 5.1.: Synthèse de différents copolymères polystyrène H/D à différents ratios en styrène H et D dans le mélange réactionnel, afin de faire varier la densité de longueur de diffusion du copolymère final.

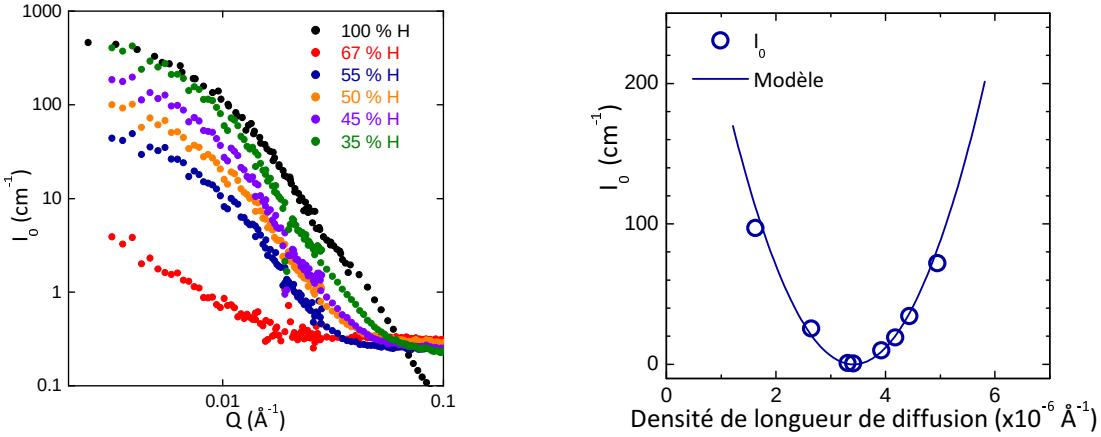
particules de silice (non greffées) pour former des nanocomposites à 5 % v/v en silice, selon la technique habituelle de formation des films. Les particules de silice utilisées sont des particules Nissan (voir 3.1.2), dont la densité de longueur de diffusion est la même que celle des particules Ludox habituelles. Comme nous voulons seulement observer un contraste, le type de particules n'est pas important tant que la densité de longueur de diffusion est la même. L'intensité diffusée par chaque échantillon a été mesurée en DNPA, permettant de choisir la matrice la plus à même d'éliminer le signal de la silice. En effet, on rappelle la formule générale de l'intensité diffusée en DNPA :

$$I(Q) = V_{objet} \times \Phi_{objet} \times \Delta\rho^2 \times P(Q) \times S(Q) \tag{5.1}$$

Le volume d'une particule V_{objet}, la fraction volumique en silice Φ_{objet}, le facteur de forme et le facteur de structure sont tous égaux pour tous les nanocomposites (formés des mêmes objets, à la même concentration, ils ont donc les mêmes P(Q) et S(Q)). La seule différence dans l'intensité diffusée provient donc du terme de contraste entre la silice et la matrice, $\Delta\rho^2$. La valeur de l'intensité I_0 à un vecteur de diffusion donné, pour tous les composites testés, est donc une mesure directe de la variation de ce terme de contraste.

Sur la figure 5.1 sont représentés, à gauche, les différentes intensités diffusées par les différents nanocomposites silice-matrice copolymère H/D. L'évolution du spectre de diffusion avec les différents ratios H/D est spectaculaire : entre la matrice de polystyrène H habituelle et la matrice copolymère H/D où le contraste est le plus faible (en bleu clair), il y a une différence de près de deux décades dans les valeurs de l'intensité. Nous remarquons de plus qu'entre la matrice contenant la plus faible portion de H (35 %, en rouge) et celle contenant la plus forte portion de H (100 %, en noir) il y a peu de différence dans l'intensité diffusée aux plus petits vecteurs d'onde, ce qui indique des valeurs de contraste proches. L'optimum se situe entre ces deux valeurs. Pour le déterminer avec précision, il faut se reporter à la figure de droite (sur la figure 5.1) où est représentée I_0 l'intensité diffusée à Q=0.005 A^{-1} en fonction de la densité de longueur

de diffusion calculée de la matrice. La courbe est une parabole, dont le minimum nous donne la composition de la matrice permettant de supprimer au maximum la contribution de la silice à l'intensité diffusée.



(a) Intensités diffusées par les différentes matrices copolymère renforcées par de la silice

(b) Détermination du point d'extinction

Fig. 5.1.: Variation de contraste pour obtenir les paramètres optimaux de synthèse de la matrice

On voit qu'il est donc possible d'éteindre la contribution de la silice à l'intensité diffusée aux petits angles. Nous allons maintenant décrire les différentes mesures réalisées à l'aide de cette matrice spéciale.

5.2. Mesures et modélisation

Le copolymère éteignant la contribution de la silice a été synthétisée en grandes quantités (environ 100 g, de quoi faire une quinzaine de films), et caractérisé par SEC. Sa masse molaire est Mn = 98 000 g/mol, pour une polydispersité de 1,75. La masse de la couronne greffée sur les particules de silice est Mn = 24 400 g/mol, pour une polydispersité de 1,27 (particules de la synthèse CC108). La couronne est formée de polystyrène deutérié, pour maximiser le contraste. Tous les échantillons réalisés dans cette matrice polymère ont été préalablement été caractérisés du point de vue de la dispersion de la silice au chapitre précédent (deuxième système, voir section 4.3) : les particules de silice sont bien dispersées dans la matrice. On espère ainsi pouvoir avoir accès ici au signal diffusé par les couronnes seules. L'unique contraste ici est celui qui existe entre la couronne et la matrice, comme c'est représenté en figure 5.2 : la silice, dont la densité de longueur de diffusion égale celle de la matrice, n'a donc aucun contraste avec celle-ci.

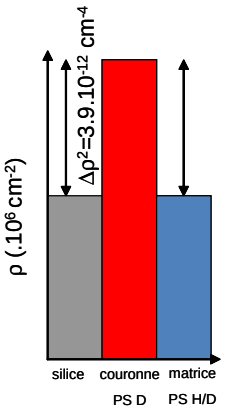


Fig. 5.2.: Schéma des contrastes

5.2.1. Première mesure sur un film à 5 % v/v

Configuration

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre D11, à l'Institut Laue Langevin, à Grenoble. Trois configurations ont été utilisées : λ=10 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=2 m ; λ=10 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=8 m ; λ=10 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=34 m. On a ainsi accès à une gamme de vecteurs d'onde (Q) qui va de 1.10^{-3} Å^{-1} à 0.2 Å^{-1}.

5.2.1.1. Intensité diffusée

Sur la figure 5.3 est représenté le spectre de l'intensité diffusée par un film nanocomposite chargé à 5 % v/v en silice (particules CC108, PS D, N=24 400 g/mol) dans la matrice de PS H/D (P=98 000 g/mol) « éteignant » la contribution de la silice au signal, ainsi que l'intensité diffusée

par cette matrice seule, et le spectre traité obtenu après soustraction de la matrice (voir section 3.3.1).

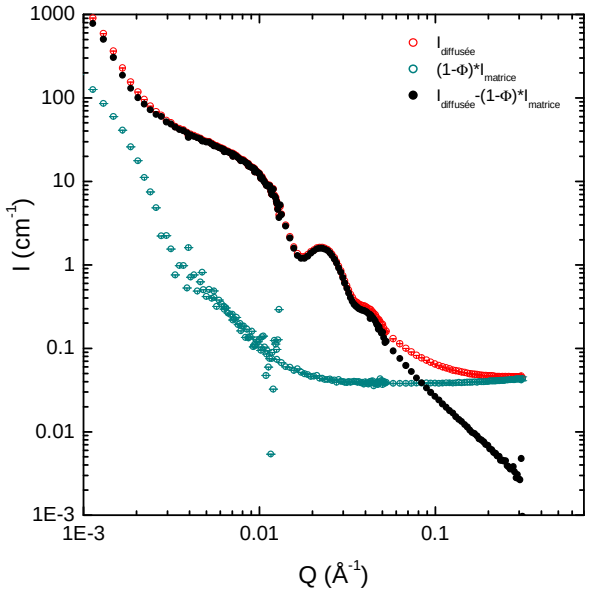


Fig. 5.3.: Spectre de DNPA de l'intensité diffusée par un film nanocomposite chargé à 5 % v/v en silice (particules CC108, PS D, N=24 400 g/mol) dans une matrice de PS H/D (P=98 000 g/mol) « éteignant » la contribution de la silice au signal et de l'intensité diffusée par la matrice seule.

Trois parties sont observées sur le spectre soustrait. Aux plus grands angles, de Q=0.3 à Q=0.05 A^{-1}, l'intensité croît selon une pente en Q^{-2}, caractéristique d'une chaîne gaussienne de polymère.

Entre Q=0.05 et 0.02 A^{-1}, deux oscillations apparaissent. La première, à 0.05 A^{-1}, est légère et en forme d'épaulement. La seconde est beaucoup plus forte (largeur et amplitude), et le maximum du pic se situe vers Q=0.022 A^{-1}. Ensuite l'intensité croît avant d'atteindre un plateau (situé vers Q=0.01 A^{-1}), signe d'objets de taille finie.

Aux plus petites valeurs du vecteur de diffusion (entre Q=0.004 et 0.001 A^{-1}), l'intensité remonte fortement : ceci est dû aux « crazes », ces imperfections diffusantes qui se forment dans les films nanocomposites. Elles étaient déjà observées sur chaque spectre mesuré en DXPA au chapitre précédent. Elles sont également présentes sur le spectre de la matrice non chargée. Mais, même si on a retiré la contribution de la matrice à l'intensité diffusée par le nanocomposite, on observe toujours un signal de « crazes » car ils sont différents pour chaque nanocomposite. Comme pour les spectres de DXPA, on a choisi de ne pas traiter cette partie de la courbe, car toutes les informations qui nous intéressent sont disponibles à plus grands angles.

5.2.1.2. Extraction du facteur de forme des couronnes $P_{couronnes}$

Pour pouvoir interpréter les mesures en termes de taille et de conformation de couronne, nous devons connaître le facteur de forme $P_{couronne}$ des couronnes en fondu. Pour cela nous devons diviser l'intensité diffusée par le facteur de structure entre couronnes, $S_{couronnes}$.

Grâce aux mesures de DXPA réalisées précédemment sur le même échantillon (voir la section 4.3 au chapitre précédent), le facteur de structure entre les particules $S_{particules}$ est connu. Or ce facteur de structure entre particules est égal au facteur de structure entre couronnes, comme c'est résumé sur la figure 5.4 : c'est le facteur de structure entre particules de silice greffées, qui est le même que l'on observe la silice ou la couronne de polymère. Nous pouvons donc extraire un facteur de forme de couronnes en fondu grâce aux mesures de DXPA.

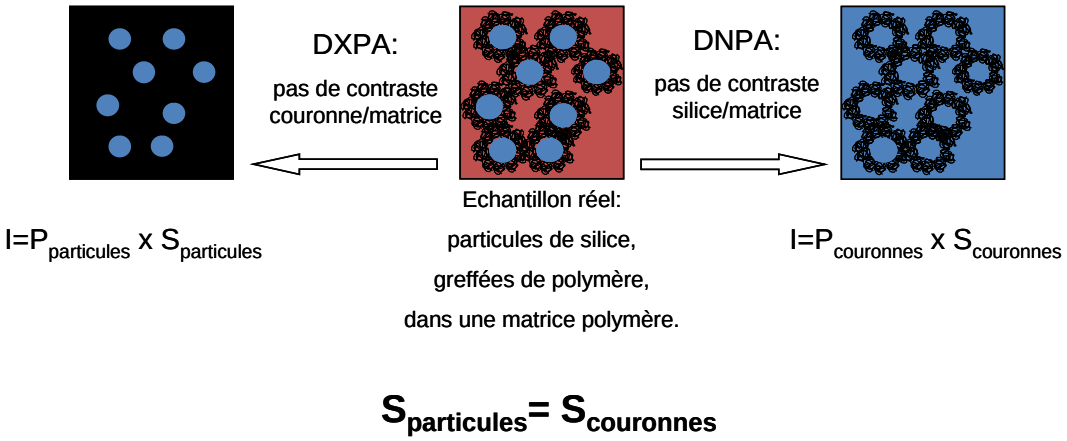


Fig. 5.4.: Facteur de structure des particules. Schéma des mesures DXPA et DNPA, sur le même échantillon.

Sur la figure 5.5 nous avons représenté l'intensité diffusée par l'échantillon, le $S_{couronnes}(Q)$ déduit des mesures de DXPA et le facteur de forme (I_0*$P_{couronnes}(Q)$) résultant de la division de l'intensité par le facteur de structure.

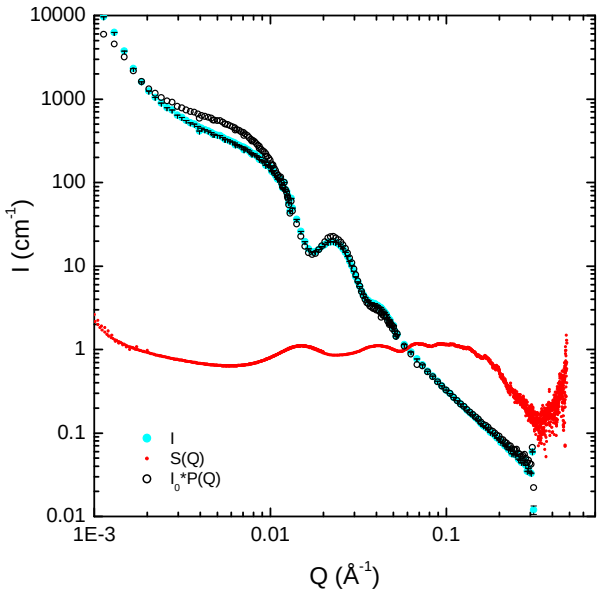


Fig. 5.5.: Spectre de DNPA de l'intensité diffusée par un film nanocomposite chargé à 5 % v/v en silice (particules CC108, PS D, N=24 400 g/mol) dans une matrice de PS H/D (P=98 000 g/mol) « éteignant » la contribution de la silice au signal, avec le facteur de forme et le facteur de structure.

Le facteur de forme obtenu est peu modifié aux plus grandes valeurs de Q par rapport à l'intensité diffusée totale, car le facteur de structure était proche de 1 à ces vecteurs de diffusion. Aux

plus petits angles cependant, là où le S(Q) est le plus marqué (différent de l'unité), le plateau d'intensité est réhaussé sur la courbe du facteur de forme. L'extraction du facteur de forme de la couronne en fondu est un point crucial pour la suite de l'analyse : en effet, toutes les modélisations se font sur des facteurs de forme seuls. Lors de la modélisation de la couronne en solution (section 3.3.1), les objets étaient suffisamment dilués pour négliger les interactions et donc supposer le S(Q) égal à 1. Dans le cas de films nanocomposites, les concentrations bien plus élevées en particules nous empêchent de faire cette approximation, et les mesures de DXPA sur ces mêmes films confirment l'existence d'un important facteur de structure entre objets. Sans l'isolation du P(Q), dans le cas précis que nous traitons, l'intensité aux petites valeurs de Q aurait été sous-estimée d'au moins un facteur 2 (différence entre l'intensité et le P(Q)).

A présent que le facteur de forme d'une couronne de polymère greffé dans un fondu de polymère est connu, nous allons le décrire à l'aide de modèles simples.

5.2.2. Comparaison avec la mesure en solution

La couronne greffée que l'on mesure ici dans un film a été précédemment caractérisée en solution à l'aide de la méthode de variation de contraste classique. Les résultats ont été reportés au chapitre 4, dans la section 3.3.4.1. La meilleure modélisation avait été obtenue en combinant un facteur de forme de type coeur-couronne avec un facteur de forme de chaîne gaussienne (qui représentait l'interface polymère-solvant et permettait de modéliser la pente de Q^{-2} observée aux plus grands angles). Dans la figure 5.15 sont regroupées les deux mesures du facteur de forme de la couronne, en solution et en fondu. Les intensités ont été divisées par la fraction volumique, afin que les spectres soient au même niveau. Les ordonnées à l'origine doivent en effet être les mêmes puisque le contraste couronne/silice est le même.

Les deux facteurs de forme ont une évolution très semblable : pente en Q^{-2} aux plus grands angles, qui est caractéristique de la diffusion de chaînes de polymère gaussiennes, puis oscillation marquée aux valeurs intermédiaires de Q, et enfin un plateau d'intensité aux plus petits angles. Ceci confirme que l'on observe bien la couronne en fondu. La pente en Q^{-2}, pour la mesure en fondu, représente la diffusion des chaînes greffées interpénétrées avec la matrice.

Il faut cependant souligner certaines différences : déjà, tout le spectre de la couronne en fondu est décalé vers les plus grandes valeurs de Q. Ceci indique un changement de taille : *la couronne est plus petite* dans le fondu de polymère que dans le solvant. Comme ce sont exactement les mêmes objets (la couronne des particules CC108), le fait que la taille change permet de dire qu'il y a *changement de conformation*. Les chaînes de polymère de la couronne ont changé de conformation lors de la filmification. Par ailleurs, en solution une seule oscillation (caractéristique de l'épaisseur de la couronne) est observée. En fondu, une deuxième oscillation (très légère, un épaulement) fait son apparition : ceci indique une plus faible polydispersité dans l'épaisseur de la couronne.

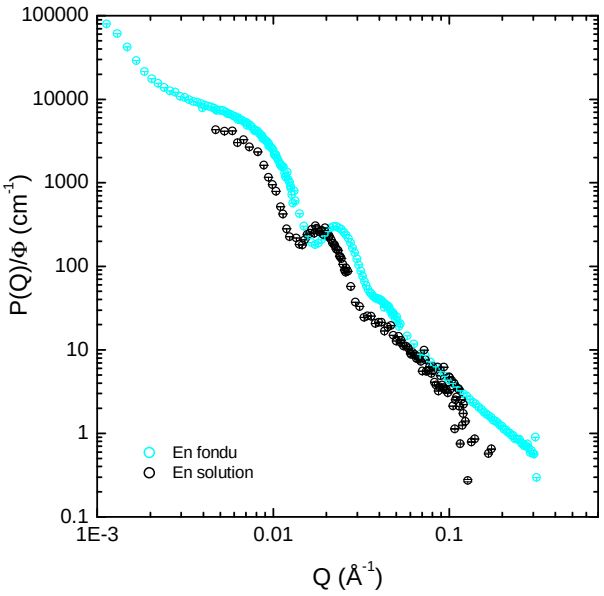


Fig. 5.6.: Comparaison du facteur de forme d'une couronne de polymère (CC108) en solution (Φ_{SiO_2} = 0.5 % v/v) et en fondu (Φ_{SiO_2} = 5 % v/v)

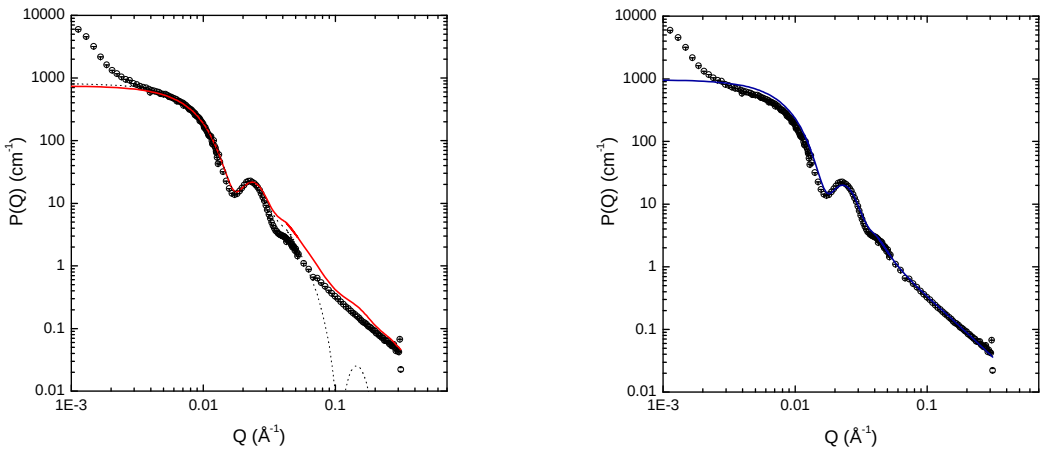
Afin de quantifier ces observations, on va à présent modéliser le facteur de forme de la couronne de polymère en fondu à l'aide des modèles déjà utilisés lors de la modélisation des couronnes en solution.

5.2.3. Modélisation

Les mêmes procédures d'ajustement que précédemment pour la modélisation des facteurs de forme des couronnes en solution (voir partie 3.3.4) sont utilisées. Les paramètres connus (le rayon du coeur de silice R_{coeur}, égal à 134 Å et le terme de contraste $\Delta\rho^2$ entre la couronne et la matrice) sont fixés. Le meilleur ajustement est trouvé en minimisant l'écart entre le modèle et la mesure, en faisant varier les valeurs des paramètres inconnus, dans la limite de la réalité physique du système. Comme pour les mesures de couronnes en solution, deux modèles sont testés : un modèle mixte « coeur-couronne + facteur de forme de Debye » et un modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes. Les détails de ces modèles ont été présentés en 3.3.3. Les paramètres variables sont la polydispersité du coeur σ, la concentration volumique en couronnes (c), l'épaisseur e de la couronne pour le modèle core-shell, le rayon de giration des chaînes R_g et le nombre de chaînes par particules ($N_{chaînes}$) pour le modèle de Pedersen.

La meilleure modélisation obtenue est représentée sur la figure 5.7. Les paramètres d'ajustement des modèles sont indiqués dans le tableau 5.2.

En omettant la partie de la courbe aux plus petits angles où diffusent les « crazes », on trouve un bon agrément entre le modèle et la mesure pour chacun des modèles. La partie de la courbe à plus grandes valeurs de Q, où l'on observe la pente en Q^{-2} caractéristique de l'interpénétration entre la couronne et le fondu, est un peu moins bien décrite par le modèle mixte « core-shell+Debye »



(a) Ajustement par un modèle mixte « core-shell » + facteur de forme de Debye. Le « core-shell » seul est en pointillés, le modèle mixte est représenté par la ligne rouge.

(b) Ajustement par un modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes

Fig. 5.7.: Modélisation du facteur de forme de la couronne de polymère dans le film par un modèle « core-shell » et un modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes

	Polydispersité σ	Concentration en couronnes (% v/v)	Épaisseur de la couronne e (Å)	Rayon de giration des chaînes R_g (Å)	Nombre de chaînes par particule $N_{chaînes}$
Modèle coeur couronne	0.21	8.5	59	-	-
Modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes	0.19	8.6	-	35	320

Tab. 5.2.: Récapitulatif des modélisations effectuées pour la couronne de polymère deutérié CC108, dispersée dans une matrice de polystyrène de masse Mn = 98 000 g/mol

que par le modèle de Pedersen. Les deux modèles restent de bonnes approximations du facteur de forme mesuré. Cette première observation confirme le changement de conformation de la couronne : en solution, le modèle de Pedersen était bien moins adapté pour représenter le facteur de forme de la couronne, et ici, les deux modèles fonctionnent.

Concernant les valeurs numériques trouvées, la valeur la plus intéressante concerne la taille de la couronne. Cette taille est l'épaisseur pour le modèle « core-shell », et est équivalente au double du rayon de giration d'une chaîne de la couronne pour le modèle de Pedersen. Les valeurs trouvées pour les deux modèles sont très cohérentes : une épaisseur de 59 Å (modèle coeur-couronne) et un rayon de giration des chaînes de 35 Å (pour le modèle de Pedersen), équivalent à une épaisseur de 70 Å. Par ailleurs, à partir de la mesure du facteur de structure entre particules (chapitre précédent, voir 4.3.3), réalisée sur ce film, nous avions déduit de façon indirecte une épaisseur de couronne de 55 Å. Toutes ces valeurs pour l'épaisseur de la couronne sont donc remarquablement cohérentes entre elles. Cette épaisseur est environ deux fois inférieure à l'épaisseur mesurée en

solution (voir 3.3.4.1) : une épaisseur de 112 Å (modèle coeur-couronne) ou un rayon de giration des chaînes de 48 Å, soit une épaisseur de couronne de 96 Å pour le modèle de Pedersen.

Les concentrations calculées sont proches des concentrations estimées grâce à l'analyse thermogravimétrique (9 % v/v en couronnes) : on trouve 8.5 et 8.6 % v/v en objets diffusants. Les polydispersités sont du même ordre de grandeur qu'en solution (un peu inférieures, comme attendu grâce à l'observation d'une oscillation supplémentaire), à 0.19 et 0.21.

Le modèle de Pedersen permet de calculer un nombre de chaînes par particule. Pour ces particules greffées (CC108), ce nombre avait été estimé à 320 chaînes par particule lors de mesures en solution. C'est le nombre qu'on retrouve ici.

Le facteur de forme de la couronne en fondu peut être modélisé à la fois par un modèle mixte « Coeur-couronne+facteur de forme de Debye » et par un modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes. Les deux modèles donnent des valeurs qui sont tout à fait cohérentes entre elles. Cependant, *le modèle de Pedersen donne une modélisation plus proche des valeurs expérimentales*, particulièrement aux plus grands angles, là où est visible la diffusion caractéristique des chaînes de polymère. Ceci indique que le changement de conformation observé est certainement dû à l'interaction avec les chaînes de la matrice.

5.3. Changements de conformation

Il paraît intéressant de regarder comment évolue la conformation de la couronne de polymère en fondu quand on change certains paramètres, comme la température, la concentration en particules greffées ou la masse des chaînes greffées. C'est l'objet de cette partie.

5.3.1. Influence de la température

Configuration

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre PAXY au LLB, avec trois configurations : λ=12 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=6.70 m ; λ=6 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=6.70 m ; λ=6 Å, $D_{échantillon-détecteur}$=1.50 m. On a ainsi accès à une gamme de vecteurs d'onde (Q) qui va de 3.10^{-3} Å^{-1} à 0.25 Å^{-1}.

5.3.1.1. Principe et intérêt

Les échantillons ont été étirés à l'aide d'un appareil de traction uni-axiale, à une température d'environ 120 °C (T_g+20 °C). Ceci nous a permis ensuite d'observer la conformation de la couronne étirée : les résultats sont détaillés dans la dernière partie de ce chapitre (5.5). Il faut cependant s'assurer que le fait de chauffer l'échantillon à de telles températures n'induit pas déjà un changement de conformation des chaînes greffées. De plus, le paramètre de mélange des chaînes χ varie en $1/kT$. Modifier la température peut modifier ce paramètre et induire

des changements de conformation de la couronne. On a donc mesuré l'échantillon précédent (particules greffées CC108, dispersées à 5 % v/v en silice dans une matrice de polystyrène H/D éteignant la contribution de la silice au signal) à différentes températures comprises entre la température ambiante et 130 °C (T_g+30 °C). L'échantillon est placé à l'intérieur d'une cellule ronde aux parois de quartz, et chauffé à la température voulue. Un temps de thermalisation de 15 minutes est respecté entre chaque température.

5.3.1.2. Observations

La figure 5.8 représente l'intensité diffusée par l'échantillon à trois températures : 27 °C, 98 °C (~T_g) et 130 °C. La superposition est parfaite entre les trois spectres.

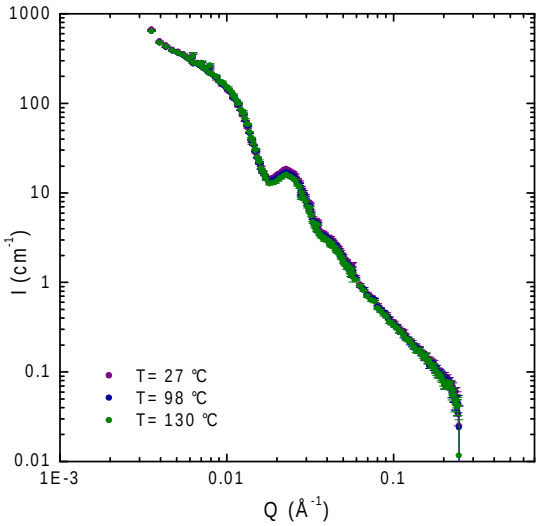


Fig. 5.8.: Intensités diffusées en DNPA par un film nanocomposite chargé à 5 % v/v en silice (particules CC108, PS D, N=24 400 g/mol) dans une matrice de PS H/D (P=98 000 g/mol) « éteignant » la contribution de la silice au signal, à trois températures différentes.

On n'observe pas de changements significatifs de conformation induits par la température (aux échelles de température qui nous intéressent).

5.3.2. Influence de la concentration

Nous nous sommes ensuite penchés sur l'évolution de la conformation de la couronne greffée avec la concentration en particules. En effet, augmenter la concentration en particules greffées va les rapprocher les unes des autres, créant des interactions fortes à très courte portée. Ceci pourrait modifier la conformation de la couronne. On s'attend plus particulièrement à une « compression » des chaînes (diminution de l'épaisseur de couronne).

Les films nanocomposites dont les spectres de DNPA sont présentés ici ont tous été précédemment caractérisés par DXPA (voir section 4.3, deuxième système). Les caractéristiques de ces films sont

donc connues, entre autres le facteur de structure $S_{particules}$ représentant les interactions entre objets est connu et a été mesuré pour chacune des concentrations. Ce sont exactement les mêmes particules et la même matrice utilisées que pour la première mesure de facteur de forme présentée plus haut (section 5.2). Seule la concentration en particules varie.

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre D11 de l'ILL. La configuration a été indiquée plus haut, en 5.2.1.

5.3.2.1. Observations

En plus du premier échantillon à 5 %, les trois autres échantillons plus concentrés ont été mesurés, à 9, 12 et 14 % v/v en silice. Les intensités diffusées, normalisées par la concentration, sont représentées sur la figure 5.9.

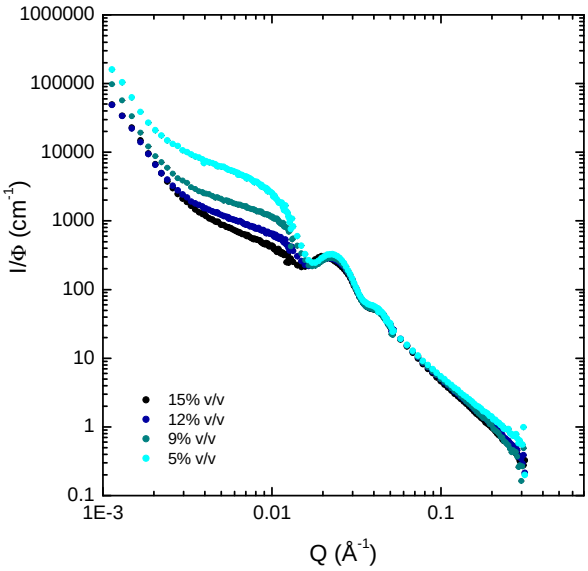


Fig. 5.9.: Spectres de DNPA de l'intensité diffusée par des films nanocomposites chargés de 5 à 15 % v/v en silice (particules CC108, PS D, N=24 400 g/mol) dans une matrice de PS H/D (P=98 000 g/mol) « éteignant » la contribution de la silice au signal.

Aux plus grands angles, de Q=0.3 à 0.02 A^{-1}, l'intensité diffusée est la même à toutes les concentrations. L'intensité croît d'abord selon une pente en Q^{-2}, puis deux oscillations sont observées, l'une sous forme d'épaulement à Q=0.05 A^{-1} et la deuxième beaucoup plus forte à Q=0.02 A^{-1}. Aux plus petites valeurs de Q, entre Q=0.02 et 0.003 A^{-1}, l'intensité diffusée atteint un plateau. Le niveau d'intensité du plateau est de plus en plus faible à mesure que la concentration augmente. A plus petits angles, seules les « crazes » diffusent.

Nous avions vu, lors de la première mesure sur la film à 5 % v/v, que l'intensité diffusée était le produit d'un facteur de forme $P_{couronnes}$ et d'un facteur de structure $S_{couronnes}$ qui n'est pas négligeable. Ce facteur $S_{couronnes}$ est égal au facteur de structure inter-particules $S_{particules}$ mesuré en DXPA. Le facteur de forme qui, seul, est caractéristique de la conformation de la couronne avait alors pu être extrait. Nous avions observé que l'intensité diffusée aux plus petits angles (le niveau

du plateau) en était changée. La différence observée ici sur les niveaux d'intensité du plateau aux petites valeurs de Q pourrait donc provenir de ce facteur de structure. L'extraction des facteurs de forme des couronnes va permettre de comparer directement les différentes conformations.

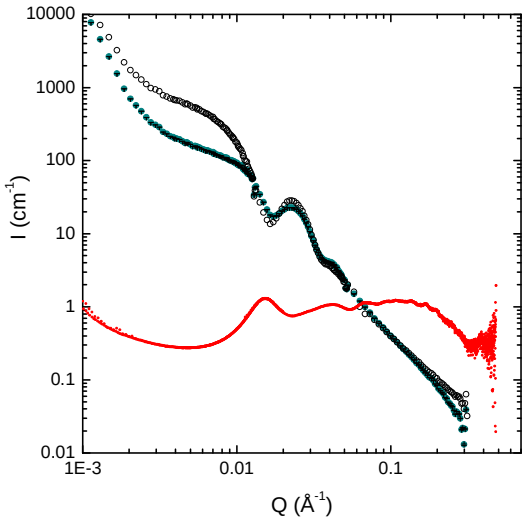
5.3.2.2. Facteur de forme

Les facteurs de forme ont été extraits pour chaque concentration. La figure 5.10 présente, pour les films à 9, 12 et 14 % v/v en silice, le facteur de forme de couronne, le facteur de structure et l'intensité diffusée mesurée en DNPA. Le niveau du plateau d'intensité aux petits vecteurs de diffusion est plus élevé pour le facteur de forme que pour l'intensité diffusée totale.

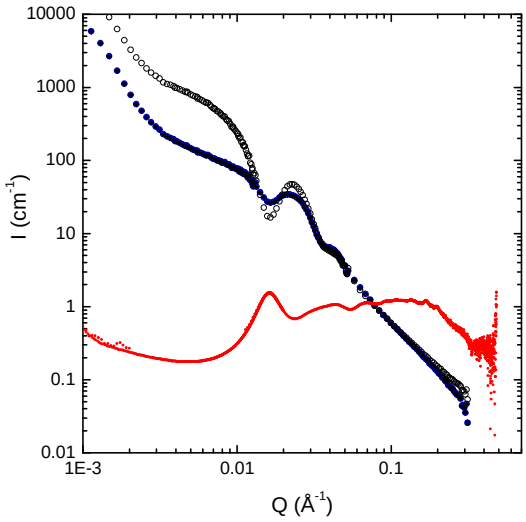
A présent tous les facteurs de forme peuvent être comparés entre eux (normalisés par la concentration en objets) sur la figure 5.11, afin de visualiser les différences de conformation de la couronne induites par l'augmentation de la concentration. **Aucune différence significative du facteur de forme de la couronne n'est observée**. Ainsi, la conformation de la couronne ne varie pas avec la concentration en particules greffées, aux concentrations étudiées.

Cette observation est cohérente avec les premières estimations de la taille de la couronne qui avaient été faites lors de la modélisation du facteur de structure obtenu en diffusion de rayons X pour ces échantillons (section 4.3.3). En supposant que la particule greffée individuelle était assimilable à une sphère dure, nous avions pu estimer une épaisseur de couronne comprise entre 53 et 64 Å, qui était indépendante de la concentration en particules. Ici, la modélisation du facteur de forme, effectuée pour la plus faible concentration, donne une épaisseur de couronne de 59 ou 62 Å selon le modèle utilisé. On retrouve donc les mêmes ordres de grandeur pour l'épaisseur, mais également la même indépendance de cette épaisseur avec la concentration. La figure 5.11 est une très bonne illustration de ce phénomène, où l'on voit le facteur de forme rester inchangé avec la concentration. La portée de l'interaction entre deux particules n'est pas suffisamment forte pour changer la conformation de la couronne.

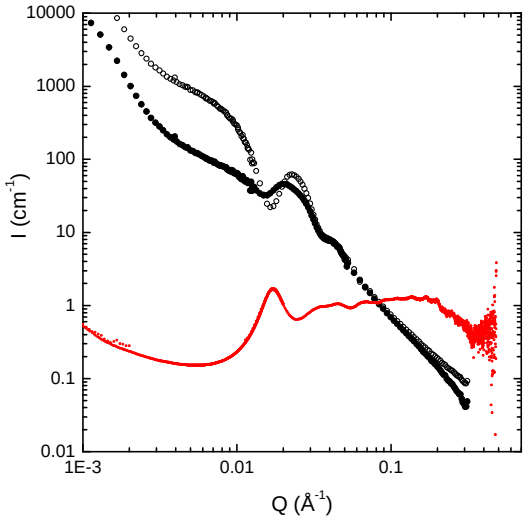
Cependant, une comparaison peut être faite avec les particules regroupées en agrégats. Dans ce cas, le facteur de structure $S_{particules}$ permettait d'estimer l'épaisseur de la couronne à environ 22 A (pour une épaisseur équivalente en solution). A l'intérieur de ces agrégats, les particules peuvent être considérées comme bien dispersées, à une concentration d'environ 40 % v/v en particules. La concentration en particules aurait donc bien une influence sur la conformation des chaînes de la couronne, mais à partir d'un certain seuil (au moment où les particules sont au contact). Cette analogie doit tout de même être considérée avec précaution car la concentration n'est pas forcément le seul facteur influençant la conformation, la masse des chaînes de la matrice, plus élevée dans le cas des agrégats, joue aussi un rôle.



(a) 9% v/v en silice



(b) 12% v/v en silice



(c) 14% v/v en silice

Fig. 5.10.: Extraction du facteur de forme pour les trois concentrations les plus élevées : l'intensité diffusée est divisée par le facteur de structure (en rouge)

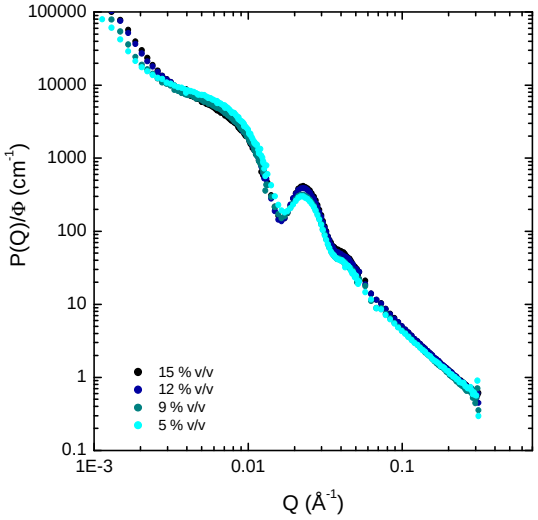


Fig. 5.11.: Facteur de forme des couronnes dans des films nanocomposites chargés de 5 à 15 % v/v en silice (particules CC108, PS D, N=24 400 g/mol) dans une matrice de PS H/D (P=98 000 g/mol).

5.3.3. Influence de la masse

On s'attache ici à déterminer l'influence de la masse sur la conformation de la couronne. Deux approches ont été utilisées : soit changer la taille de la couronne greffée, dans la même matrice, soit changer la taille de la matrice, pour les mêmes particules greffées. En effet, l'un des paramètres les plus importants pour prédire la conformation de chaînes greffées dans un fondu de polymère est le rapport des masses des chaînes greffées sur la masse des chaînes libres. Jusqu'ici, nous avons gardé le même rapport : N/P=$M_n^{greffée}/M_n^{matrice}$=0.25. Théoriquement, nous sommes dans le domaine où la couronne est « sèche ». Pour se rapprocher de la conformation « mouillée », où les chaînes greffées sont gonflées par les chaînes de la matrice, il faut augmenter ce rapport, soit en diminuant la masse de la matrice (première partie), soit en augmentant la masse de la couronne (deuxième partie).

5.3.3.1. Masse de la matrice

Deux nouvelles matrices copolymère H/D « éteignant » la silice ont été synthétisées, à des masses plus faibles. L'une (« matrice courte ») à une masse proche de la masse des chaînes greffées (Mn=34 800 g/mol, Ip=1.15) et la deuxième (« matrice moyenne ») à une masse intermédiaire (Mn=58 500 g/mol, Ip=1.22). Les rapports de masses N/P=$M_n^{greffée}/M_n^{matrice}$ sont donc respectivement de 0.70 pour la matrice « courte » et 0.42 pour la matrice « moyenne ». Augmenter ce rapport a pour effet d'améliorer la dispersion. Comme les particules sont déjà bien dispersées à R=0.25, elles vont rester bien dispersées dans ces nouvelles matrices.

Faire des films nanocomposites avec de telles tailles de chaînes est assez complexe, car les échantillons obtenus sont très fragiles et déformables. Deux films ont été réalisés pour chaque matrice, un non renforcé comme référence et un mélangé avec les particules greffées CC108 à 5 % v/v.

Les facteurs de forme des couronnes $P_{couronne}(Q)$, obtenus comme précédemment en divisant l'intensité diffusée en DNPA par le facteur de structure mesuré en DXPA, sont représentées sur la figure 5.12, avec le spectre précédemment mesuré à 5 % v/v pour la matrice précédemment utilisée (R=0.25).

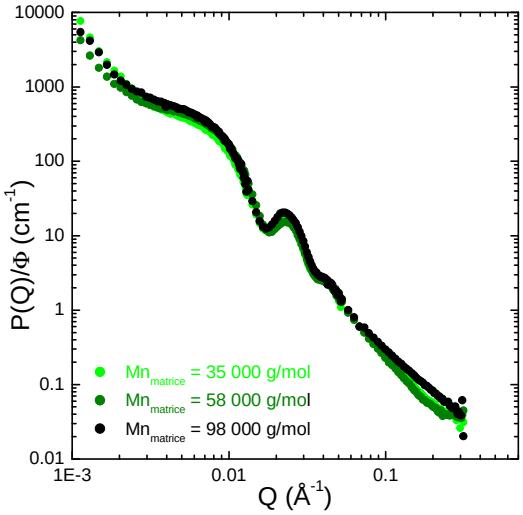


Fig. 5.12.: Facteur de forme des couronnes greffées pour des nanocomposites chargés à 5 % v/v en silice (particules CC108, PS D, Mn=24 400 g/mol) dans des matrices de PS H/D de masse variable (de 34 800 à 98 000 g/mol) « éteignant » la contribution de la silice au signal.

Les « crazes » sont toujours observées aux plus petits angles. Nous n'en tenons pas compte.

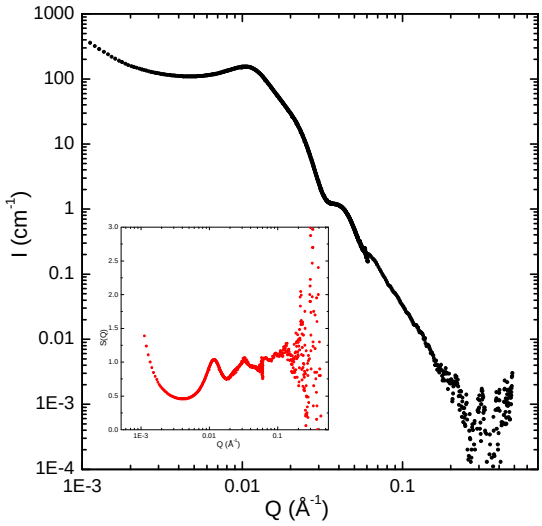
Il n'y a pas de différence significative entre les spectres des intensités diffusées. La couronne greffée garde la même conformation pour toutes les masses de matrice testées. En diminuant la masse de la matrice (et donc en augmentant le rapport de masses), on pouvait s'attendre à voir des effets de gonflement de la couronne. Rien de tel n'est observé ici, mais nous sommes toujours dans le domaine théorique où la couronne est « sèche ».

5.3.3.2. Masse de la couronne greffée

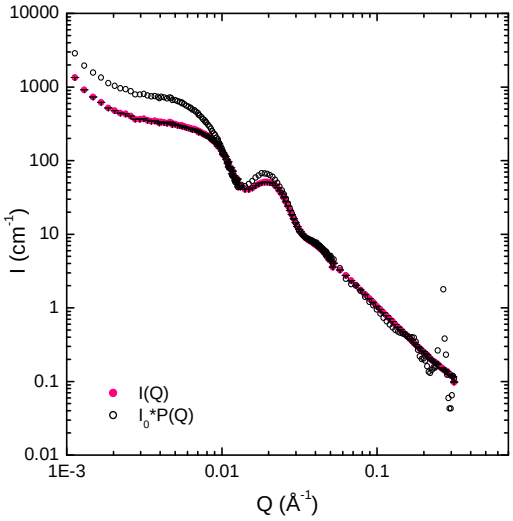
L'autre manière de faire varier ce rapport de masses est d'augmenter la masse des chaînes greffées. On considère maintenant des particules greffées CC138 (PS D, Mn estimée à 50 000 g/mol) dispersées dans la matrice copolymère H/D précédemment utilisée (Mn=98 000 g/mol). Le rapport N/P=$M_n^{greffée}/M_n^{matrice}$ est donc de 0.51.

Ces particules sont greffées de polystyrène deutérié **de masse plus élevée** que les particules CC108 utilisées jusqu'ici (Mn=24 400 g/mol). Le rayon de giration de ces chaînes greffées en solution avait été évalué à 105 Å (voir 3.3.4.2), et la masse molaire moyenne en nombre estimée à 50 000 g/mol. Un film nanocomposite chargé de ces particules à 5 % v/v en silice, dans la matrice de polystyrène H/D « éteignant » le signal de la silice, a été mesuré en DXPA (pour obtenir le facteur de structure) puis en DNPA. Les spectres sont représentés sur la figure 5.13.

Sur le spectre de diffusion de rayons X, on a également représenté le $S_{particules}(Q)$ des objets, qui a pu être extrait en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme connu des particules de silice. Ce facteur de structure inter-particules est égal au facteur de structure entre couronnes. En divisant l'intensité diffusée en DNPA par ce $S_{particules}(Q)$, on obtient donc le facteur de forme de la couronne dans le film.



(a) DXPA : Intensité diffusée par les particules de silice, et $S_{particules}(Q)$ extrait en insert.



(b) DNPA : intensité diffusée par la couronne, et facteur de forme $P_{couronne}$ obtenu en divisant cette intensité par le facteur de structure inter-particules

Fig. 5.13.: Spectres de DXPA et DNPA de l'intensité diffusée par un film nanocomposite chargé à 5 % v/v en silice (particules CC138, PS D, Mn~50 000 g/mol) dans une matrice de PS H/D (Mn=98 000 g/mol).

On vérifie grâce à la mesure de diffusion de rayons X que les particules sont toujours bien dispersées dans la matrice (pas de remontée en Q^{-4} aux petits angles), comme attendu car le rapport de masses R a augmenté, ce qui a pour effet d'améliorer la dispersion.

Sur la figure 5.14 sont représentés les facteurs de forme de la couronne CC138 en solution en en fondu. L'évolution du facteur de forme lors de la filmification peut ainsi être observée.

Comme on l'avait observé pour la couronne CC108, il y a un décalage du spectre de la couronne dans le film vers les plus grands angles. Ceci laisse penser que la taille de la couronne en fondu est plus faible, de la même manière que ce qui a été observé pour la couronne plus petite CC108. Ici, la différence entre les deux spectres est encore plus marquée : si aux plus grandes valeurs de Q, on a une pente en Q^{-2} dans les deux cas, l'oscillation n'a pas du tout la même forme. C'était un simple épaulement en solution, elle est très marqué pour la couronne en fondu, et décalée vers les grands angles. Aux plus petits angles, on observe toujours un plateau. La hauteur entre ce plateau et l'oscillation change également : l'amplitude en est bien plus élevée pour la couronne en solution. La couronne dans le fondu de polymère semble avoir une conformation différente de celle en solution, comme cela a été observé pour la couronne de masse inférieure.

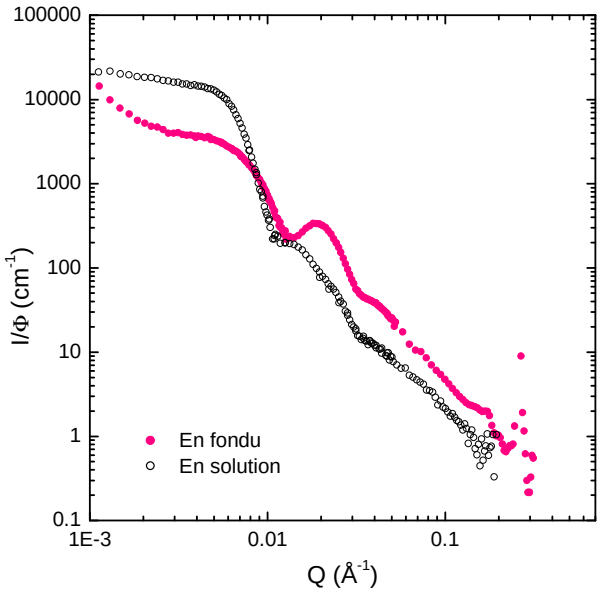


Fig. 5.14.: Comparaison du facteur de forme d'une couronne de polymère de masse plus élevée (CC138) en solution et en fondu

Pour comparer les facteurs de forme des deux couronnes de masses différentes (CC108 et CC138) dispersées dans la même matrice, ces derniers sont représentés sur la figure 5.15. La masse molaire moyenne en nombre de la couronne CC108 est de 24 400 g/mol (mesures GPC), et que celle de la couronne CC138 est estimée à environ deux fois plus, soit environ 50 000 g/mol.

Le spectre de la couronne de plus grande masse (CC138) est décalé vers les petits angles, ce qui indique une taille plus élevée. Mais le niveau du plateau, caractéristique de la taille des objets, est plus faible pour cette couronne de plus grande masse, indiquant un volume moins grand. Ces deux observations sont contradictoires. La mesure de cette couronne en solution donnait déjà des résultats très différents des autres couronnes, et la modélisation était difficile. La synthèse de cette couronne a été faite sans amorceur libre, selon un protocole encore en développement. Il est possible que ces particules greffées soient très différentes des autres (masses très grandes, chaînes en solution).

Le facteur de forme de cette couronne CC138 en fondu n'est pas modélisable avec les deux modèles déjà utilisés : les observations qualitatives, par rapport à la même couronne en solution et par rapport à une couronne de masse plus faible en fondu, permettent pourtant de déduire à la fois que l'on a changement de conformation lors de la filmification, et qu'augmenter la masse des chaînes de polymère greffées augmente la taille de la couronne dans le film. Peut-être que les chaînes greffées étant plus longues, elles s'adsorbent partiellement sur la surface des particules, ce qui expliquerait que l'on n'arrive pas à modéliser le facteur de forme de la couronne.

Nous allons, dans le paragraphe suivant, essayer d'expliquer l'ensemble de nos résultats.

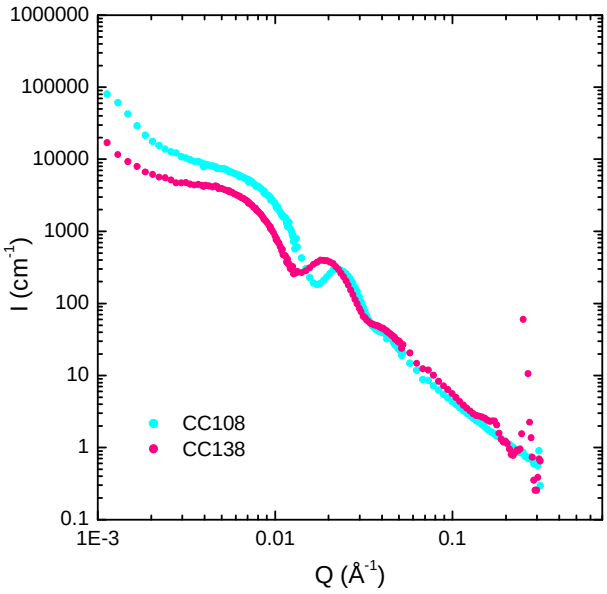


Fig. 5.15.: Comparaison du facteur de forme de couronnes de polymère de masses différentes (CC138 et CC108) dans un film nanocomposite chargé à 5 % v/v en silice dispersée dans une matrice de PS H/D (P=98 000 g/mol)

5.4. Discussion

La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles nous a permis de réaliser une première mesure directe du facteur de forme d'une couronne de polymère greffé dans un fondu du même polymère. Cette mesure représentait un important enjeu expérimental, consistant à observer le signal de la couronne sans le signal du coeur de silice auquel elle est greffée. Cela a pu être fait grâce à la mise au point d'une matrice copolymère styrène H/styrène D dont la densité de longueur de diffusion a soigneusement été ajustée pour égaler celle de la silice. Nous avons observé un changement dans le degré d'extension des chaînes de la couronne lorsque l'on passe de la solution au fondu : l'épaisseur de la couronne diminue significativement (d'un facteur deux environ) lorsque le solvant est remplacé par des chaînes de polymère libre. Par contre, en faisant varier les paramètres que sont la concentration en particules greffées dans le fondu et la masse des chaînes constituant ce fondu, nous n'avons observé aucune différence significative dans la conformation de la couronne. La mesure du facteur de forme d'une couronne constituée de chaînes de masse plus élevée a confirmé le changement de conformation entre la solution et le fondu. Cette couronne immergée dans le fondu a une taille supérieure à la couronne constituée de chaînes de masse plus faible, ce qui est naturel.

Le rétrécissement de la brosse, ou son « dégonflement » observé ici peut être rapproché du phénomène de démouillage de chaînes d'une brosse greffée sur substrat plan (voir section 1.2). La pénétration d'une espèce libre, chaîne libre de P monomères ou solvant (P=1, une seule unité) résulte d'une compétition entre l'énergie de déformation (« stretching ») des chaînes de la brosse, qui est défavorable,[76,86] et l'énergie de mélange avec ces mêmes chaînes, qui est entropiquement favorable. Cette dernière varie comme kT/P. Elle est suffisante pour « gonfler » la brosse quand

P=1.[76] Quand P augmente, elle décroît et pour P~N, les chaînes libres ne gonflent plus la brosse : on passe à une brosse sèche, et d'un point de vue macroscopique pour un support plan, on peut dire qu'il y a « démouillage ».[77] Nous observons une transition ressemblante lors de la diminution de presque un facteur 2 de la taille caractéristique de la couronne en passant d'un solvant à un fondu. **Nous avons donc pu mesurer directement la conformation des chaînes greffées lorsqu'elles sont « mouillées » (ici par le solvant) puis lorsqu'elles sont « sèches », et confirmé le changement de conformation.**

Ce changement de conformation a été simulé par Pakula,[91] et plusieurs mesures de la transition du mouillage au démouillage de la couronne ont été réalisées par Schmidt[88,90] et Schärtl[87] dans le cas de micelles copolymères. La transition dans leur cas était observée indirectement, par des mesures de potentiel d'interaction et de volume effectif de la couronne. Le couronne gonflée se caractérise par un volume effectif bien plus grand et des interactions faibles à longue portée, alors que la couronne sèche est caractérisée par une diminution du volume effectif et des interactions de type sphères dures à courte portée. Nous avons ici aussi mesuré ce changement d'interactions, par la mesure du facteur de structure entre particules greffées : plutôt « mou » en solution (voir paragraphe 3.3.1.1) il devient très proche d'un facteur de structure de sphères dures dans le fondu (voir 4.3.3). Il ne faut cependant pas oublier que la concentration en particules, qui joue un rôle important dans les interactions, est dix fois supérieure en fondu par rapport au solvant : la différence observée vient aussi de là.

Pour changer la conformation de la couronne, il faudrait changer l'état de mouillage des chaînes greffées. Ceci peut être fait en changeant les masses des chaînes, soit greffées soit libres. C'est ce que l'on a fait dans la partie 5.3.3. La masse de la matrice utilisée a été réduite jusqu'à une masse molaire moyenne en nombre de 34 800 g/mol, très proche de la masse des chaînes greffées pour le particules utilisées (Mn = 24 400 g/mol). Cependant aucun changement de conformation n'a été observé d'après les spectres de diffusion. Le rapport N/P, qui est le paramètre déterminant la conformation de la couronne (à densité de greffage constante), reste en effet inférieur à 1 (0.70), qui est la limite au-dessus de laquelle on observe le mouillage de la couronne.

La mesure de la conformation des chaînes greffées est donc bien en accord avec les prédictions théoriques : la couronne observée est « sèche ».

Cependant, dans ce cas les particules devraient s'agréger, si l'on relie directement la conformation de la couronne à l'agrégation. Or l'agrégation n'est observée que pour des masses de matrice encore plus élevées. Nous avions, lors de l'étude de la dispersion, avancé l'importance de la zone d'interpénétration des chaînes greffées par les chaînes libres pour expliquer la dispersion. Même si les chaînes greffées sont en majeure partie non mouillées par les chaînes libres, il existe une zone au bord de la couronne où les chaînes s'interpénètrent.[81,85] Le fait que l'on observe un signal de chaînes gaussiennes, caractéristique de l'existence d'une interface entre polymères, prouve bien l'existence de cette interpénétration dans notre cas. Pour pouvoir la caractériser plus finement, il faudrait avoir accès au profil de concentration dans la couronne. Nos modèles ne sont pas assez élaborés, mais d'autres profils peuvent y être introduits, nécessitant d'importantes simulations

numériques. Cette zone d'interdiffusion a été mesurée par réflectivité de neutrons dans le cas d'adsorption de polymères sur un substrat plan[117,119] (pour des brosses interpénétrées par un réseau de polymère, deux cas différents mais voisins), dans des conditions de démouillage total. Elle pourrait être réappliquée à des systèmes les plus proches possibles des nôtres (type de surface, densité de greffage, masse molaire...). Pour mesurer un profil dans notre cas, il faudrait réaliser la mesure dans d'autres conditions de contraste, ce qui est techniquement difficile pour notre système.

Lorsque l'on diminue le rapport N/P, **le processus de déplétion des longues chaînes pourrait devenir plus important et expliquer l'agrégation des particules.**

Cette mesure directe de la conformation d'une couronne de polymère greffé dispersée dans un fondu du même polymère est une première expérimentale. Nous observons un effondrement des chaînes lors de la filmification, ce qui est cohérent avec les prédictions théoriques pour le cas P>N. La bonne dispersion observée est par contre différente des prévisions. L'existence d'une zone d'interdiffusion des chaînes libres dans les chaînes greffées pourrait l'expliquer.

5.5. Conformation sous étirement

Cette partie présente l'évolution du signal diffusé par la couronne, lorsque les films sont étirés. La technique d'étirement des films a été présentée au chapitre précédent (section 4.6) : la déformation est réalisée à T_g + 20 °C, de manière uniaxiale dans le sens de la longueur de l'échantillon (rectangulaire). L'étirement est caractérisé par le taux d'élongation λ, défini par le rapport L/L_0, où L est la longueur de l'échantillon étiré et L_0 la longueur de l'échantillon non étiré. Étant donné la complexité du signal, comme au chapitre précédent nous présentons en premier lieu les spectres bruts de diffusion en deux dimensions. Puis nous procédons au regroupement des données selon certaines directions préférentielles, et expliquons qualitativement les phénomènes observés.

5.5.1. Observations sur les spectres en deux dimensions

Toutes les mesures de cette partie ont été réalisées sur D11 à l'ILL, aux configurations précédemment détaillées dans ce chapitre (voir 5.2.1).

Sur la figure 5.16 sont reproduites les intensités diffusées par les films chargés de particules CC108, pour les quatre concentrations en silice (4.5, 9, 12 et 14 % v/v) et pour tous les taux d'élongation λ (de 1.5 à 4). Ce sont exactement les mêmes échantillons dont la structure de la silice a été mesurée en DXPA, dont les figures de diffusions sont présentées en 4.6.1. Cette fois, grâce à la matrice copolymère H/D, le signal de la silice est « éteint » et seul le signal de la couronne greffée étirée est observé. Une seule configuration est présentée, celle où l'on peut très bien observer l'oscillation et le plateau du signal (moyens angles, $D_{échantillon-détecteur}$=8 m). A plus grands Q, le signal est isotrope, et aux plus petits Q, la diffusion est dominée par le signal des « crazes ».

Les figures de diffusion isotropes aux quatre concentrations se présentent de la même manière : il y a un cercle d'intensité autour du centre, puis un anneau. Lorsque la concentration augmente, l'intensité relative de l'anneau par rapport au cercle central augmente.

A λ=1.5, l'anneau extérieur devient elliptique, d'intensité plus forte en direction parallèle. Latéralement l'intensité est beaucoup plus faible. Au centre de la figure, le cercle se déforme aussi en ellipse.

Pour les deux étirements intermédiaires (λ=2 et 3) on ne dispose que des résultats pour les concentrations extrêmes (4.5 et 14 % v/v en silice). Pour le film le moins chargé, à partir de λ=2 et jusqu'à λ=4, la corrélation latérale (perpendiculaire) de l'anneau est perdue, et on observe deux croissants d'intensité plus forte dans la direction parallèle. Pour le film le plus chargé, la corrélation latérale de l'anneau n'est perdue qu'à partir de λ=3, et l'intensité des croissants est beaucoup plus forte.

L'ellipse, au centre de la figure de diffusion, change de forme avec l'augmentation de la déformation : deux lobes sont observés (figure de diffusion en forme de « huit »), très nettement de

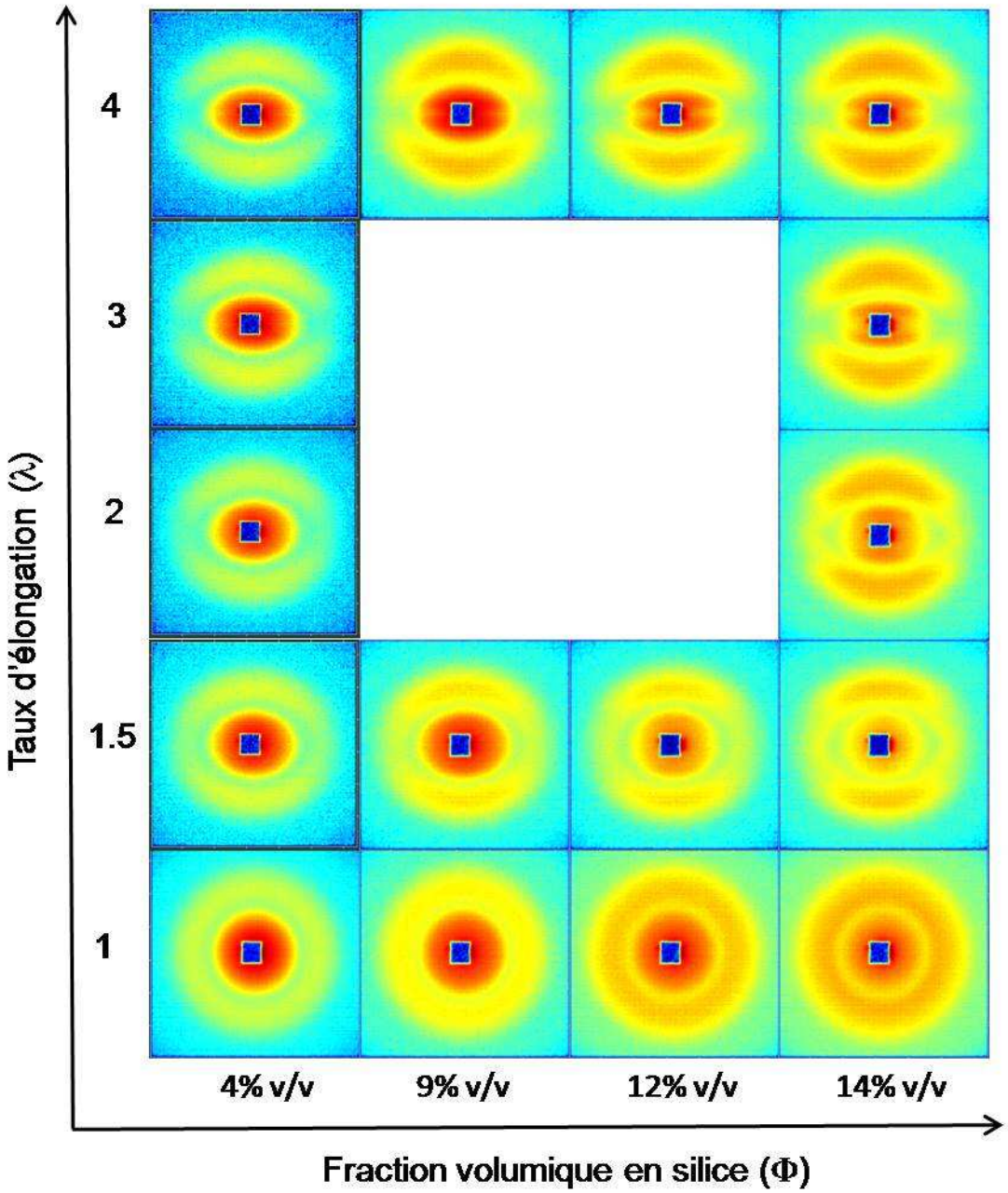
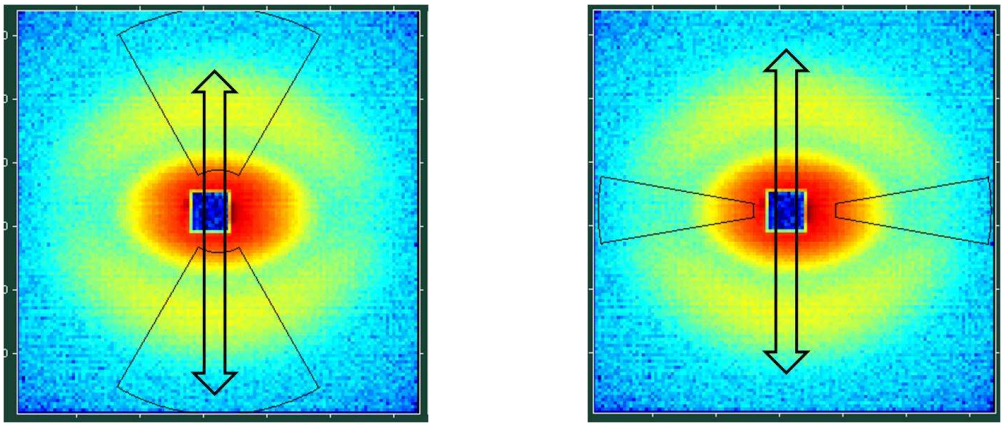


Fig. 5.16.: Carte des figures de diffusion obtenues, en fonction de la fraction volumique en silice et du taux d'élongation λ, à configuration « moyens angles » : $D_{échantillon-détecteur}$=8 m, λ (longueur d'onde) = 10 A.

λ=2 à λ=4 pour le film à 14 %, indiquant aussi un affaiblissement des corrélations en direction perpendiculaire. Pour le film moins chargé à 5 % v/v, l'effet est moins net et il est difficile de dire si la figure centrale est constituée de deux lobes ou d'une ellipse.

5.5.2. Regroupements parallèle et perpendiculaire

Pour mieux évaluer l'impact de l'étirement du film nanocomposite sur la conformation de la couronne, nous regroupons comme précédemment en DXPA les données selon deux directions privilégiées : parallèle et perpendiculaire à l'étirement. Le spectre de l'intensité diffusée dans le sens parallèle à l'étirement est regroupé avec un angle d'ouverture de 60 °, et l'intensité diffusée dans le sens perpendiculaire est regroupée avec une ouverture de 20 °, comme indiqué sur la figure 5.17.

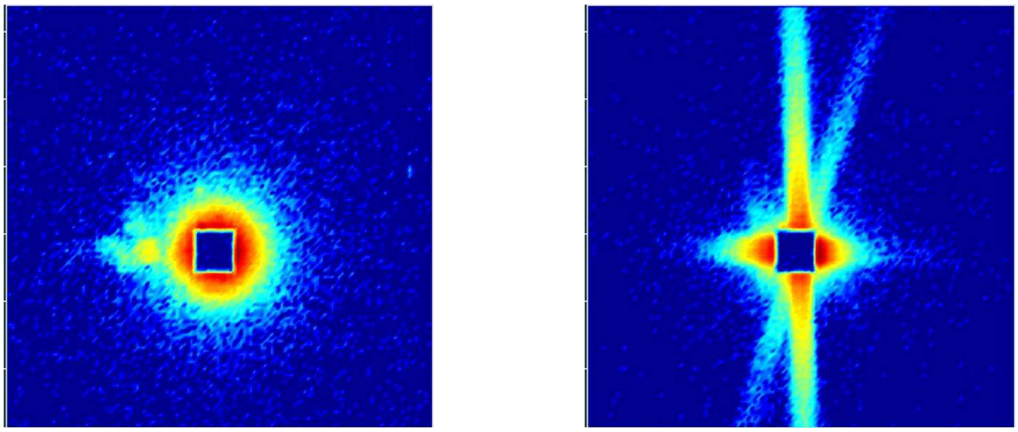


(a) Parallèle **(b)** Perpendiculaire

Fig. 5.17.: Regroupements parallèle et perpendiculaire à l'axe d'étirement. Les secteurs indiquent les données regroupées et les flèches le sens d'étirement.

De même que pour les mesures sur films isotropes, le bruit de fond est retiré grâce à la mesure du signal de la matrice. Cette soustraction est faite sur les spectres déjà regroupés, en utilisant la mesure de la matrice isotrope. Ce traitement est suffisant pour se débarrasser du bruit de fond aux grands angles et observer la pente en Q^{-2} (à ces valeurs du vecteurs de diffusion il n'y a pas d'anisotropie). Par contre, aux plus petits angles, le signal de « crazes » est anisotrope (elles sont aussi déformées par l'étirement). La figure 5.18, où est représentée l'intensité diffusée par la matrice seule, aux plus petits angles ($D_{échantillon-détecteur}$=34 m, λ=10 Å), non étirée et étirée à λ=4, permet de vérifier que le signal des « crazes », au centre de la figure de diffusion, est très anisotrope. En soustrayant le niveau d'intensité isotrope, le niveau réel de diffusion des crazes sera donc sous-estimé ou sur-estimé. Comme les informations qui nous intéressent sont situées à plus grands vecteurs de diffusion, nous n'y prêtons pas attention et commentons uniquement les parties de spectres situées à plus grands vecteurs de diffusion.

La figure 5.19 présente les regroupements dans les directions parallèle et perpendiculaire obtenus pour les films chargés à 5 et 14 % v/v, aux deux taux d'élongation limites, λ=1.5 et 4.



(a) Matrice isotrope **(b)** Matrice étirée à λ=4

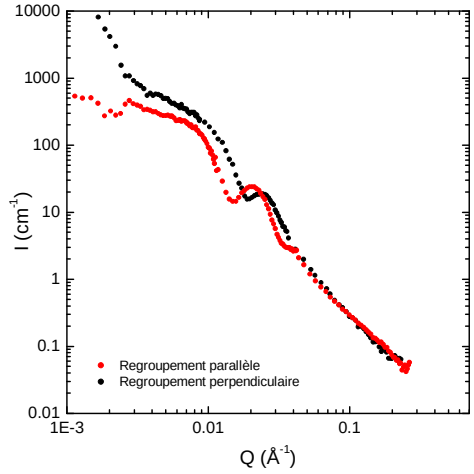
Fig. 5.18.: Intensité diffusée par la matrice (PS H/D), au repos et déformée, à de petites valeurs de Q ($D_{échantillon-détecteur}$=34 m, λ=10 Å)

Dans tous les cas, une nette anisotropie est visible, comme attendu après avoir vu les figures de diffusion en deux dimensions. Entre les deux concentrations, 5 et 14 % v/v, nous observons la même différence que pour les courbes de diffusion isotropes : le plateau aux petits vecteurs de diffusion a une intensité bien moindre dans le cas des films les plus chargés. Sur les films isotropes, ceci s'expliquait simplement par le facteur de structure beaucoup plus marqué à 14 % v/v, qui « écrase » l'intensité diffusée. Pour pouvoir comparer les formes et tailles des couronnes, nous avions alors divisé les intensités diffusées par le facteur de structure correspondant, et isolé le facteur de forme d'une couronne pour chaque concentration. Ici il faut procéder de même, pour comparer les évolutions de ce facteur de forme avec l'élongation et la concentration.

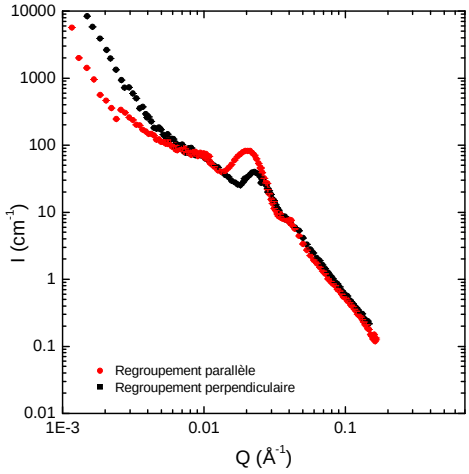
5.5.3. Extraction du facteur de forme de couronne étirée

Au chapitre précédent, dans la partie 4.6.1, nous avions présenté les mesures de DXPA réalisées sur les films étirés. La DXPA avait permis de visualiser l'évolution de la dispersion des particules de silice dans les films. De la même manière que pour les films non étirés, en divisant l'intensité diffusée (en DXPA) par le facteur de forme d'une particule $P_{particule}$, on obtient le facteur de structure inter-particules $S_{particules}$. *Cette opération est possible* car les particules de silice, **rigides, sont indéformables**. Le facteur de forme $P_{particules}$ est donc le même quelle que soit la déformation du nanocomposite. Cette fois, il y a deux facteurs de structure par mesure ($S^{parallèle}_{particules}$ et $S^{perpendiculaire}_{particules}$), et pour un seul film (une concentration en silice) étiré à quatre λ différents, huit facteurs de structures doivent être calculés. Sur la figure 5.20 sont représentés ces facteurs de structure, pour deux taux d'élongation (λ=1.5 et 4) et deux concentrations en silice (Φ=5 et 14 % v/v).

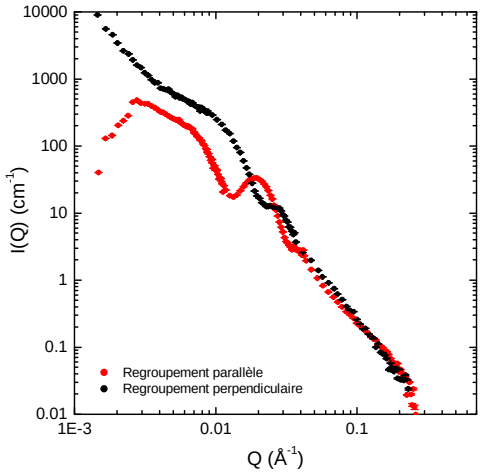
Ces facteurs de structure inter-particules $S^{parallèle}_{particules}$ et $S^{perpendiculaire}_{particules}$ sont les mêmes quel que soit le contraste (rayons X ou neutrons). Ils peuvent donc être utilisés pour obtenir les facteurs de forme de couronnes déformées. L'intensité diffusée, dans le sens parallèle et perpendiculaire à



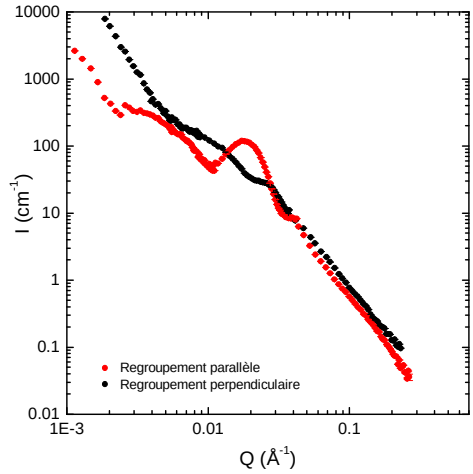
(a) 5 % v/v, λ=1.5



(b) 14 % v/v, λ=1.5

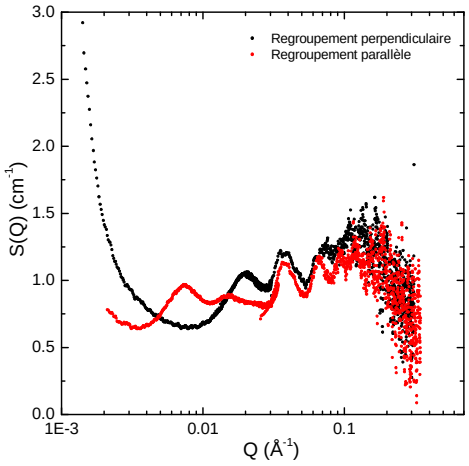


(c) 5 % v/v, λ=4

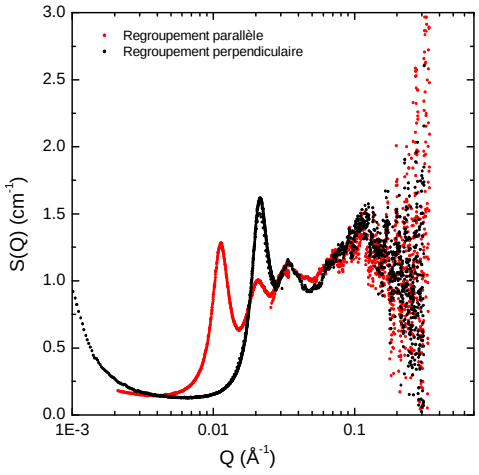


(d) 14 % v/v, λ=4

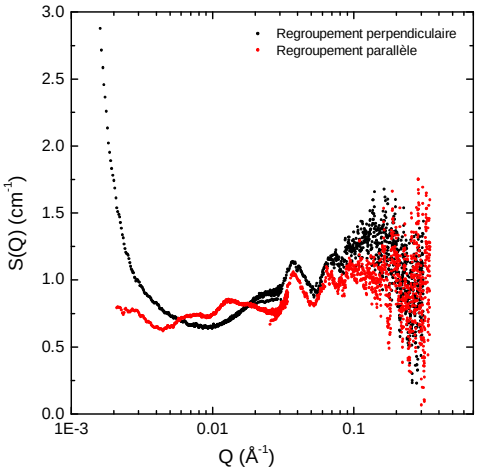
Fig. 5.19.: Intensités diffusées en DNPA dans les sens perpendiculaire et parallèle à l'étirement par les nanocomposites formés de particules (CC108, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol) bien dispersées dans la matrice ($M_n^{matrice}$=98 000 g/mol) éteignant le signal de la silice, à 5 et 14 % v/v et à λ=1.5 et 4.



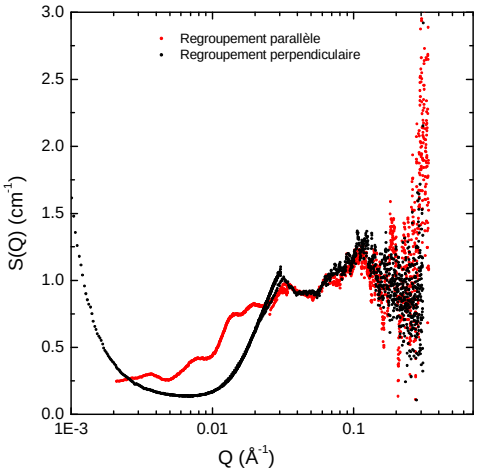
(a) 5 % v/v, λ=1.5, $S_{particules}^{parallèle}$ et $S_{particules}^{perpendiculaire}$



(b) 14 % v/v, λ=1.5, $S_{particules}^{parallèle}$ et $S_{particules}^{perpendiculaire}$



(c) 5 % v/v, λ=4, $S_{particules}^{parallèle}$ et $S_{particules}^{perpendiculaire}$



(d) 14 % v/v, λ=4, $S_{particules}^{parallèle}$ et $S_{particules}^{perpendiculaire}$

Fig. 5.20.: Facteurs de structure $S_{particules}$ calculés d'après les mesures de DXPA anisotropes, pour les nanocomposites formés de particules (CC108, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol, PS D) bien dispersées dans la matrice ($M_n^{matrice}$=98 000 g/mol, PS H/D), à 5 et 14 % v/v en silice et à λ=1.5 et 4.

l'étirement, a été divisée par le facteur de structure correspondant, $S^{parallèle}_{particules}$ et $S^{perpendiculaire}_{particules}$. Nous obtenons alors les facteurs de forme de couronne déformée : $P^{parallèle}_{couronne}$ et $P^{perpendiculaire}_{couronne}$. La figure 5.21 présente ces facteurs de forme pour deux taux d'élongation (λ=1.5 et 4) et deux concentrations en silice dans le film (Φ=5 et 14 % v/v).

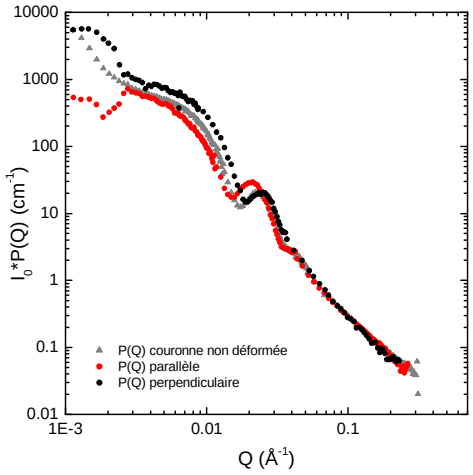
De même que pour le cas isotrope, calculer les facteurs de forme a pour effet de « remonter » l'intensité diffusée aux petits angles : c'est particulièrement visible pour les films les plus concentrés. L'anisotropie est toujours présente sur tous les graphes, quel que soit le taux d'élongation et la concentration en particules. **L'anisotropie observée sur les figures d'intensités n'était donc pas uniquement due aux variations du facteur de structure avec l'étirement, mais également au changement du facteur de forme de la couronne avec l'étirement**. Nous pouvons donc dire que la couronne de polymère greffé est déformée lorsque les films sont étirés. Pour quantifier cette déformation subie par la couronne, nous avons représenté en figure 5.22 l'évolution du facteur de forme pour tous les taux d'étirement (λ=1, 1.5, 2, 3 et 4), aux deux concentrations limites (Φ=5 et 14 % v/v en silice).

Quelle que soit la concentration, les facteurs de forme perpendiculaires ont une oscillation très peu marquée, qui se transforme en épaulement à mesure que le taux d'élongation augmente. Dans le cas du film le plus concentré (14 % v/v) (figure 5.22d), cet épaulement disparaît à partir de λ=2 et les courbes n'évoluent plus. Dans le cas du film le moins concentré (figure 5.22b), la position de cet épaulement/oscillation est régulièrement décalée vers les plus grands angles à mesure que l'élongation augmente, ce qui signifie que la taille de la couronne diminue dans cette direction.

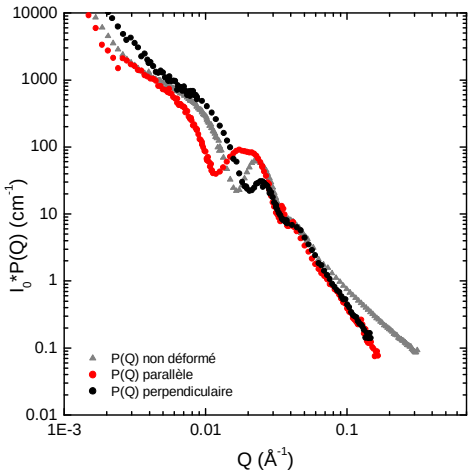
Les facteurs de forme parallèle ont tous, au contraire, une oscillation beaucoup plus marquée (plus large) que le facteur de forme isotrope. Dans le cas du film le plus chargé (figure 5.22c), le facteur de forme parallèle ne semble pas changer avec le taux d'élongation, passé λ=1.5. Pour le film le moins chargé par contre (figure 5.22a), l'oscillation paraît s'élargir un peu plus à mesure que l'élongation augmente. La valeur du vecteur de diffusion où cette oscillation apparaît est décalée vers les petits angles à mesure que l'élongation augmente, signe que la taille de la couronne augmente dans cette direction.

5.5.4. Modélisation du facteur de forme étiré

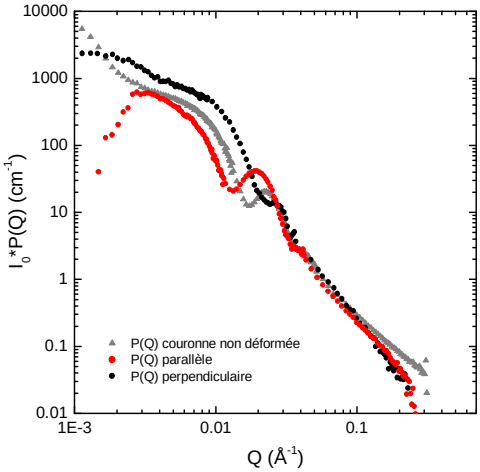
Afin de quantifier mieux la déformation subie par la couronne, nous pouvons essayer de modéliser le facteur de forme de couronne étirée par un facteur de forme de Pedersen *étiré*. En supposant que la déformation subie par la couronne est affine à toutes les échelles, nous pouvons définir un nouveau rayon de giration *déformé* $R_{g\,déformé}$ en fonction du rayon de giration isotrope $R_{g\,iso}$, de la déformation macroscopique λ et de l'angle de regroupement ψ[7,118] (ψ=0 en parallèle, ψ=90 ° en perpendiculaire) :



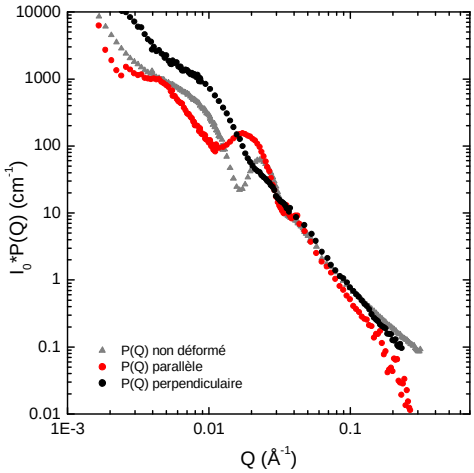
(a) 5 % v/v, λ=1.5, $P_{couronne}^{parallèle}$ et $P_{couronne}^{perpendiculaire}$



(b) 14 % v/v, λ=1.5, $P_{couronne}^{parallèle}$ et $P_{couronne}^{perpendiculaire}$

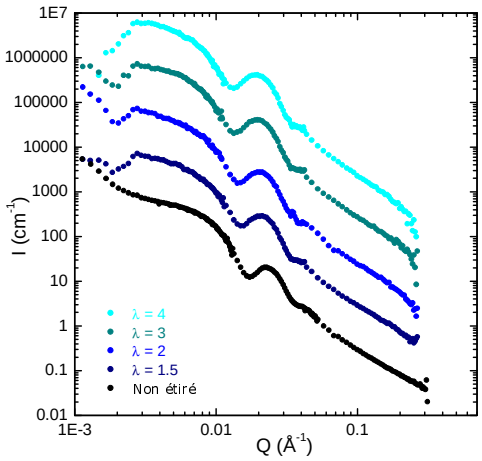


(c) 5 % v/v, λ=4, $P_{couronne}^{parallèle}$ et $P_{couronne}^{perpendiculaire}$

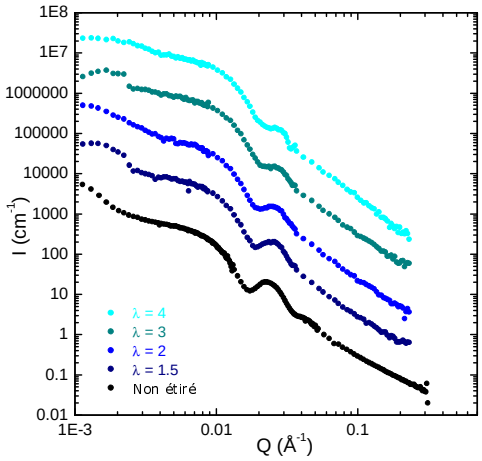


(d) 14 % v/v, λ=4, $P_{couronne}^{parallèle}$ et $P_{couronne}^{perpendiculaire}$

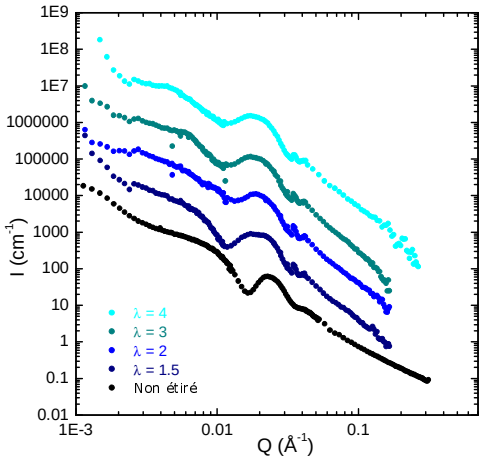
Fig. 5.21.: Facteurs de forme $P_{couronne}$ des couronnes déformées obtenus en divisant l'intensité diffusée par le facteur de structure inter-particules, pour les nanocomposites formés de particules (CC108, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol, PS D) bien dispersées dans la matrice ($M_n^{matrice}$=98 000 g/mol, PS H/D) « éteignant » le signal de la silice, à 5 et 14 % v/v en silice et à λ=1.5 et 4.



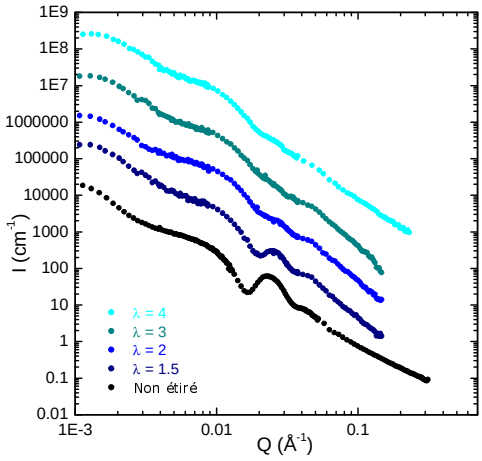
(a) 5 % v/v, regroupement parallèle



(b) 5 % v/v, regroupement perpendiculaire



(c) 14 % v/v, regroupement parallèle

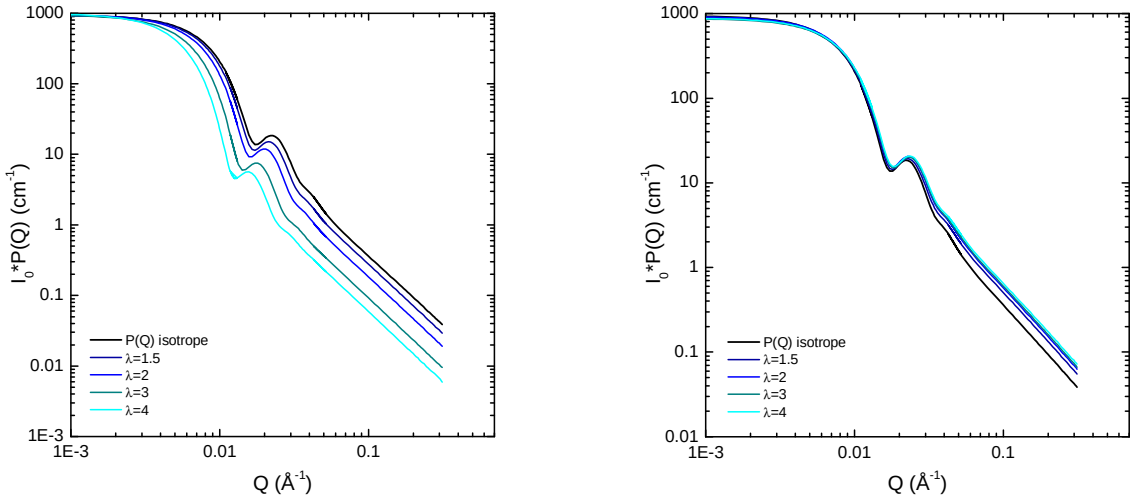


(d) 14 % v/v, regroupement perpendiculaire

Fig. 5.22.: Évolution du facteur de forme de couronne déformée dans les sens parallèle et perpendiculaire à l'étirement, $P^{parallèle}_{couronne}$ et $P^{perpendiculaire}_{couroenne}$, pour Φ=4 et 14 % v/v en silice et pour tous les taux d'élongation λ=1, 1.5, 2, 3 et 4.

$$R^2_{g\,déformé} = \left(\frac{\lambda^2 \cos^2 \psi + 1/\lambda \sin^2 \psi + 1}{2} \right) R^2_{g\,iso} \tag{5.2}$$

En effet le $P_{couronne}(Q)$ isotrope est très bien représenté par un facteur de forme de Pedersen à chaînes gaussiennes (voir 5.2). En injectant ce nouveau $R_{g\,déformé}$ pour remplacer le $R_{g\,iso}$ (calculé à 35 Å), nous calculons le facteur de forme théorique de la couronne étirée, en supposant que la déformation est totalement affine et que la conformation est toujours bien décrite par ce modèle. Les rayons de giration parallèles varient de 45 à 102 Å, et de 32 à 28 Å en perpendiculaire. Ces facteurs de forme calculés sont représentés sur la figure 5.23.



(a) En direction parallèle, ψ=0

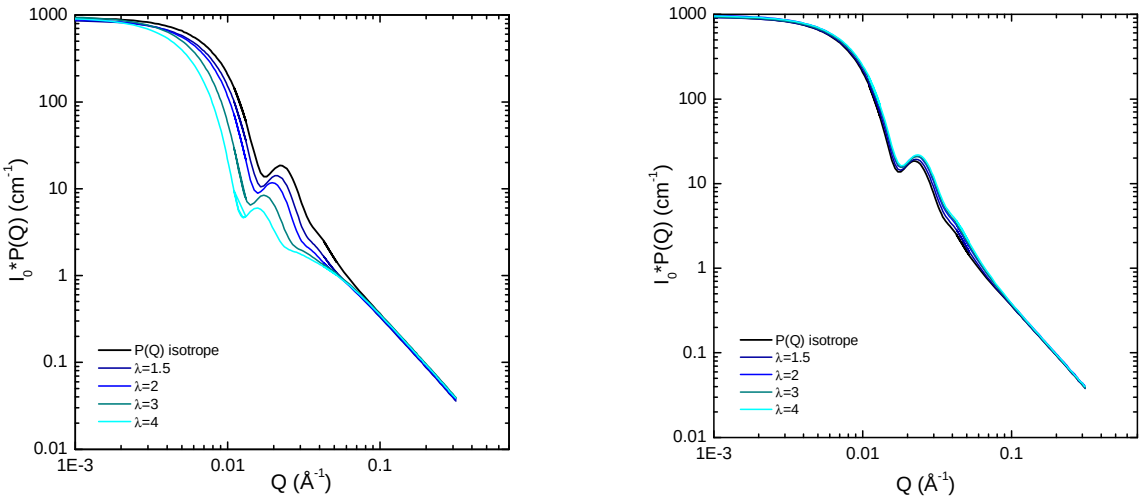
(b) En direction perpendiculaire, ψ=90

Fig. 5.23.: Calcul des facteurs de forme de Pedersen à chaînes gaussiennes, pour une couronne étirée de façon affine à λ=1.5, 2, 3 et 4, en parallèle et en perpendiculaire.

Avec cette hypothèse de déformation totalement affine, on obtient naturellement une anisotropie à toutes les valeurs de Q, y compris aux plus grands angles, à la différence des résultats expérimentaux (figure 5.21). Aux plus grands Q la diffusion des chaînes de polymère est dominante, et leur facteur de forme apparaît de de moins en moins anisotrope (de plus en plus relaxé), car les petites distances ont largement le temps de relaxer tout au long de l'étirement imposé. Pour une meilleure modélisation des données expérimentales, nous pouvons définir un autre modèle, lui aussi à forte approximation mais restant aisé à calculer : définissons deux rayons de giration des chaînes : un $R_{g\,local}$, non déformé, qui représente la diffusion locale des chaînes, et un $R_{g\,couronne}$, déformé, qui représente la déformation de la couronne. Le facteur de forme de Pedersen à chaînes gaussiennes comporte deux termes : un terme de diffusion des chaînes (facteur de forme de Debye d'une chaînes seule, $P_{chaîne}$) et un terme de couronne ($S_{chaîne-chaîne}$). Le terme de Debye est dominant à grands Q, et le terme de couronne dominant à plus petits Q. En injectant le $R_{g\,local}$ dans le terme de Debye, et le $R_{g\,couronne}$ dans le terme de couronne, nous devrions obtenir une modélisation plus proche de l'expérience :

$$P_{Pedersen}(Q, R_{SiO_2}, R_g) = N\Delta\rho^2 V^2_{chaîne} P_{chaîne}(Q, R_{g\,local}) + N(N-1)\Delta\rho^2 V^2_{chaîne} S_{chaîne-chaîne}(Q, R_{SiO_2}, R_{g\,couronne}) \quad (5.3)$$

On peut se reporter à la partie 3.3.3.2 du chapitre 3 pour le détail des termes du facteur de forme de Pedersen. En posant $R_{g\,local}$ égal au rayon de giration des chaînes au repos (31 Å) et en calculant $R_{g\,couronne}$ par la formule **??**, nous obtenons de nouveaux facteurs de forme déformés représentés en figure 5.24. Cette fois les figures sont isotropes à grands Q et anisotropes ensuite. Il subsiste pourtant un certain nombre de différences avec les mesures expérimentales.

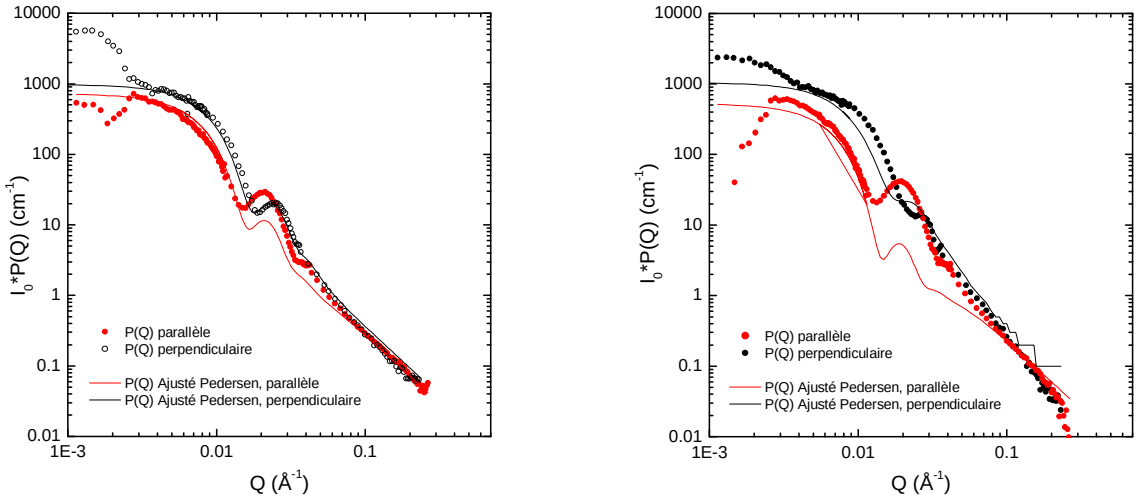


(a) En direction parallèle, ψ=0 **(b)** En direction perpendiculaire, ψ=90

Fig. 5.24.: Calcul des facteurs de forme de Pedersen à chaînes gaussiennes, pour une couronne étirée de façon affine à λ=1.5, 2, 3 et 4, en parallèle et en perpendiculaire, avec un $R_{g\,local}$ des chaînes non déformé.

Pour ce facteur de forme calculé, l'évolution de $P^{perpendiculaire}_{couronne}$ est très réduite avec la déformation. Au contraire, en direction parallèle le facteur de forme change fortement avec la déformation : à la fois la position de l'oscillation (qui se déplace vers des Q plus petits) et son intensité (qui diminue). Expérimentalement, nous observions une évolution régulière du facteur de forme dans les deux directions. Nous pouvons essayer de modéliser les facteurs de forme expérimentaux avec ce modèle, comme c'est représenté sur la figure 5.25, dans le cas du film à 5 %, où les évolutions sont plus nettes que pour le film plus chargé.

En parallèle, nous voyons qu'il est difficile d'obtenir un bon ajustement au niveau l'oscillation. La représentation est correcte cependant aux extrémités des spectres. L'adéquation est meilleure à petite déformation (λ=1.5), car la forme de la couronne n'est pas encore très différente de l'isotrope. Nous trouvons des rayons de giration dans la couronne ($R_{g\,couronne}$) de 45 Å à λ=1.5 et de 70 Å à λ=4. En perpendiculaire, nous pouvons obtenir une modélisation plus proche de la



(a) λ=1.5 **(b)** λ=4

Fig. 5.25.: Ajustement d'un facteur de forme de Pedersen déformé, à chaînes gaussiennes, sur le facteur de forme mesuré de la couronne dans le film (5% v/v en silice)

courbe, particulièrement à plus faible déformation. Les rayons de giration calculés sont de 33 Å à λ=1.5 et de 28 Å à λ=4. Ces valeurs sont proches des valeurs de la déformation affine ($R_g^{//}$=45 Å à λ=1.5 et 102 Å à λ=4, et $R_g^{\perp}$ =32 Å à λ=1.5 et 28 Å à λ=4), bien que le modèle utilisé ne paraisse pas vraiment adapté au facteur de forme observé. Un premier ordre de grandeur de l'évolution de la taille de la couronne dans le film sous déformation est ainsi obtenu. Il faut remarquer qu'à la plus forte déformation (λ=4), en direction parallèle l'épaisseur de la couronne est bien inférieure à la valeur affine. Cette différence pourrait provenir du fait que les particules greffées sont parvenues au contact (en direction parallèle à l'étirement), empêchant les chaînes greffées de s'étendre.

Pour savoir si les particules sont au contact, nous pouvons estimer la taille d'une particule greffée : c'est le rayon du coeur (134 Å) additionné de l'épaisseur de la couronne (environ 65 Å). En-dessous d'une distance inter-particules de 398 Å, les particules peuvent être au contact. Nous connaissons les distances inter-particules grâce à la position du pic de structure inter-particules, elle est de 420 Å pour le film à 5 % v/v et de 365 Å pour le film à 14 % v/v. Ainsi, à 5% v/v il reste un espace d'environ 22 Å entre les particules, permettant à la couronne de s'étendre dans la direction parallèle. Par contre, à 14 % v/v les particules sont au contact dès l'état isotrope, ce qui expliquerait que l'on voit très peu d'évolution du facteur de forme (en parallèle) passé λ=1.5.

Il reste que ces modèles sont très simplifiés, leur avantage étant qu'ils peuvent être directement déduits du modèle de Pedersen isotrope. Il existe des expressions mathématiques pour le facteur de forme d'une chaîne tenant compte de la relaxation de l'anisotropie (perte d'affinité) d'une chaîne polymère entre les longues distances et les courtes à l'échelle du maillon (modèle à « jonc-

tion affine » de Kuhn,[120] modèle d'Edwards[121]). Ces modèles plus raffinés et plus complexes restent à tester.

5.5.5. Conclusion

Dans cette partie nous nous sommes attachés à décrire les déformations subies par la couronne de polymère greffé, lorsque le film nanocomposite est étiré uniaxialement. La mesure est complexe et se déroule en plusieurs étapes :

- La synthèse d'une matrice copolymère H/D particulière, qui a la même densité de longueur de diffusion que la silice et permet « d'éteindre » le signal de celle-ci en Diffusion de Neutrons pour n'observer que le signal diffusé par la couronne.
- La caractérisation de la dispersion dans les films étirés par DXPA, et l'extraction des facteurs de structure $S^{parallèle}_{particules}$ et $S^{perpendiculaire}_{particules}$ à chaque taux d'élongation et chaque concentration.
- La mesure des films étirés en DNPA et le regroupements des intensités diffusées $I^{parallèle}_{couronne}$ et $I^{perpendiculaire}_{couronne}$.
- L'extraction du facteur de forme de la couronne étirée : $P_{couronne} = I_{couronne}/S_{particules}$.

Ces facteurs de forme sont déterminés pour deux concentrations en silice (5 et 14 % v/v), à tous les taux d'élongation (λ=1.5, 2, 3 et 4) et dans les sens perpendiculaire et parallèle à l'étirement. Pour le nanocomposite le moins concentré en particules (5 % v/v en silice), nous observons une déformation de la couronne plus grande à chaque taux d'étirement. Dans le sens parallèle à l'étirement, les chaînes greffées sont étirées (la taille de la couronne augmente) alors que dans le sens perpendiculaire, elles sont compressées. Grâce à des premiers essais de modélisation des facteurs de forme par un facteur de forme de Pedersen à chaînes gaussiennes déformé, nous pouvons estimer l'épaisseur des chaînes. La déformation subie par la couronne est proche d'une déformation affine dans le cas perpendiculaire, alors que dans le cas parallèle la modélisation indique qu'aux plus grandes déformations, la couronne est moins déformée qu'affinement, ce qui peut s'expliquer par le fait que les particules arrivent au contact à λ=4. La déformation de la couronne est illustrée sur la figure 5.26.

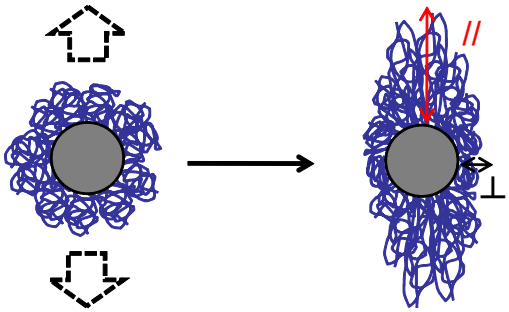


Fig. 5.26.: Représentation schématique de la déformation d'une couronne de polymère greffé et de l'évolution des tailles dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'étirement

Pour le nanocomposite le plus concentré (14 % v/v en silice), la déformation est faible et reste constante à partir de λ=1.5. Notons que dans ce cas, les particules sont au contact via les brosses greffées, ce qui pourrait « bloquer » l'étirement des chaînes, particulièrement en direction parallèle à l'étirement.

5.6. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons mis à profit les possibilités offertes par la technique de variation de contraste en Diffusion de Neutrons aux Petits Angles pour réaliser une **mesure directe de la conformation d'une couronne de polymère greffé en fondu**. Après avoir synthétisé une matrice copolymère styrène H/D, permettant « d'éteindre » le signal diffusé par la silice, la conformation de la couronne de polymère greffé a été étudiée. A l'état isotrope d'abord, le facteur de forme de la couronne en fondu a été calculé puis modélisé par les mêmes facteurs de forme simples utilisés pour caractériser la couronne en solution, le modèle coeur-couronne et le modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes. Nous avons déduit des modélisations une taille de couronne en fondu environ deux fois moindre qu'en solution, mettant en évidence un **« effondrement » des chaînes lors de la filmification**. C'est la première mesure directe du changement de conformation qu'est le passage d'une brosse de polymère « mouillée » (solvant) à une brosse « sèche » (fondu). Lorsque l'on diminue la masse des chaînes libres (en restant dans la limite N<P), nous n'observons aucun changement de forme de la couronne (ni taille ni conformation). Dans les films étirés ensuite, nous avons mis en évidence la déformation subie par la couronne. **La couronne se déforme** dans le sens de l'étirement : les chaînes s'allongent en direction parallèle et sont compressées dans la direction perpendiculaire. La déformation est limitée lorsque les interactions entre proches voisins deviennent importantes. Notons cependant qu'à l'état isotrope, le fait que les particules soient au contact ne change pas la conformation de la couronne.

Chapitre 6.

Propriétés mécaniques

Sommaire

6.1. Introduction 181

6.2. Propriétés renforçantes : tests de traction 181

6.2.1. Principe 181

6.2.2. Observations 182

6.2.2.1. Cas dispersé 182

6.2.2.2. Cas agrégé 183

6.2.3. Discussion 184

6.2.3.1. Modélisation 186

6.2.3.2. Remarques : interactions renforçantes sous élongation 188

6.2.3.3. Conclusion 189

6.3. Petites déformations : rhéomètre ARES 190

6.3.1. Principe 190

6.3.2. Observations 191

6.3.2.1. Films non chargés 191

6.3.2.2. Nanocomposites 193

6.3.3. Discussion 195

6.4. Conclusion générale 198

6.1. Introduction

Après avoir caractérisé de manière extensive la structure et la conformation des particules greffées dispersées dans une matrice, au repos et sous étirement, nous nous sommes intéressés à l'application pratique de ce type de nanocomposites : la modification des propriétés mécaniques. Deux types de mesures sont effectués sur les échantillons : des tests **d'élongation uniaxiale**, permettant de quantifier le renforcement apporté jusqu'à de grandes déformations, et des mesures de **rhéologie oscillatoire**, permettant une caractérisation des propriétés à faibles déformations. Cette dernière technique donne accès à des temps de relaxation très longs. L'objet de ce chapitre n'est pas d'entrer dans le détail des théories de renforcement, mais de mesurer une propriété macroscopique que l'on va essayer de corréler à la structure microscopique.

6.2. Propriétés renforçantes : tests de traction

Les tests de traction uni-axiale permettent non seulement de quantifier le renforcement (l'augmentation du module d'Young et l'augmentation de la contrainte) apporté par les charges aux propriétés mécaniques de la matrice aux faibles déformations, mais aussi de suivre ce renforcement aux plus fortes déformations (jusqu'à 400 %). De plus, les échantillons étirés sont ensuite caractérisés du point de vue de la structure par DXPA, DNPA et MET. Les résultats des mesures sur ces films étirés sont présentés en partie 4.6 pour la dispersion de la silice et en partie 5.5 pour la déformation de la couronne.

Après avoir décrit le principe des mesures, nous allons présenter les résultats observés pour les deux types de dispersions différents de particules dans les nanocomposites : une « bonne » dispersion (particules à l'état individuel dans le film) et une « mauvaise » dispersion (particules regroupées en agrégats). Les nanocomposites où les charges sont très bien dispersées dans la matrice sont constitués de particules CC108, greffées de PS D, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol dispersées dans une matrice de polystyrène H/D de $M_n^{matrice}$=98 000 g/mol, à des fractions volumiques en silice de 5 à 14 % v/v. Ceux où les charges se présentent sous forme d'agrégats dans la matrice sont constitués de particules CC101, greffées de PS D, $M_n^{greffée}$=29 000 g/mol dispersées dans une matrice de polystyrène H de $M_n^{matrice}$=140 000 g/mol, à des fractions volumiques en silice de 4.5 à 15 % v/v. Nous allons ensuite modéliser le facteur de renforcement, avant de conclure sur les modifications des propriétés mécaniques du polystyrène induites par l'inclusion de nanoparticules greffées, et l'influence de l'agrégation.

6.2.1. Principe

Le principe de l'expérience a été brièvement présenté lors de l'exposition des résultats de diffusion sur les films étirés, en 4.6 pour la dispersion de la silice et en 5.5 pour la conformation de la couronne. Le film initial (5cm×5cm) est découpé en rectangles de dimensions variables (en

respectant le plus possible un rapport 1/3 entre la largeur et la longueur), d'épaisseur constante (les échantillons sont poncés pour éliminer tous les petits défauts de surface). Le film à étirer est plongé dans un bain de silicone à une température supérieure de 20 °C à sa température de transition vitreuse (soit environ 120 °C ici), et thermalisé pendant 10 min. On procède ensuite à l'étirement, à un gradient de déformation constant de $\frac{d\lambda}{dt}$=0.005 s^{-1}. λ est le taux d'élongation du film, égal à L/L_0 où L est la longueur de l'échantillon. A la fin de l'étirement l'échantillon étiré est immédiatement sorti du bain à l'air ambiant et sa structure est « gelée » en le refroidissant à l'aide d'air comprimé (voir annexe B.3). Le temps qui lui est laissé pour relaxer à 120 °C est inférieur à 2 s, donc très court devant le temps caractéristique de la déformation, $1/(d\lambda/dt)$=200 s. Au cours de l'étirement, un capteur mesure la force nécessaire pour étirer l'échantillon à la vitesse voulue. La contrainte réelle est obtenue en divisant cette force par la section du film. Pour chaque film, quatre mesures (correspondant à quatre taux d'étirement λ différents) de la contrainte sont réalisées.

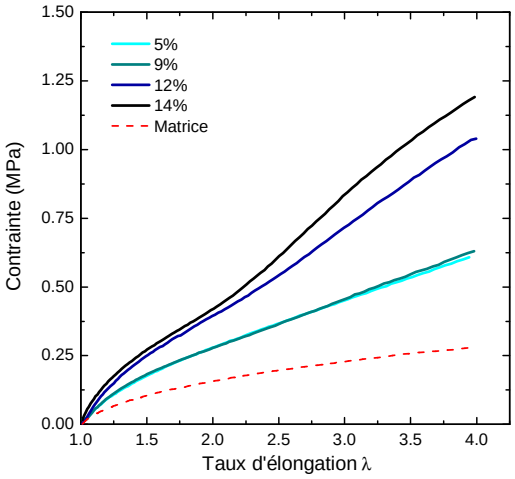
6.2.2. Observations

6.2.2.1. Cas dispersé

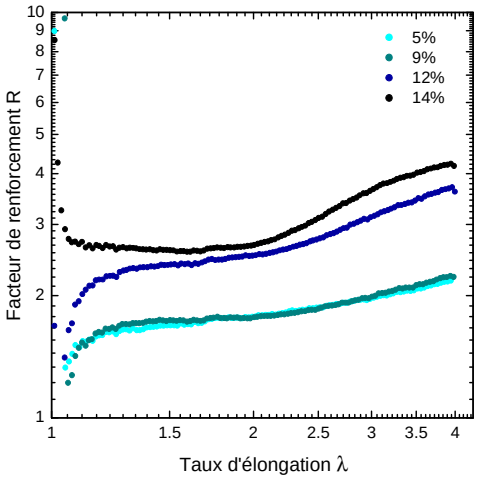
La figure 6.1a représente la contrainte mesurée en fonction de l'élongation du film, pour un film renforcé de particules greffées dispersées dans la matrice. La mesure de la contrainte de la matrice seule est également représentée, et permet de visualiser la différence entre un matériau chargé et non chargé. Tous les échantillons s'étirent de manière parfaitement uniforme. Aucune rupture des échantillons n'a été observée jusqu'à des élongations de λ=4. La contrainte augmente avec la fraction volumique en particules, et augmente avec le taux d'élongation. La première partie des courbes de contrainte est arrondie de la même façon que la courbe de la matrice seule. Nous voyons ensuite apparaître, pour les deux concentrations les plus fortes (12 et 14 % v/v), une inflexion vers λ=2.5, avant une deuxième partie de la courbe plus fortement croissante. Les courbes à 5 et 9 % v/v sont quasi-identiques.

La pente à l'origine de cette courbe (contrainte en fonction de l'élongation) donne un module d'Young effectif E de l'échantillon. Notons qu'une partie de la contrainte peut correspondre non pas à une déformation élastique, mais à une composante visqueuse $\sigma_v = \eta\frac{d\lambda}{dt}$. Cette composante est également présente dans la matrice. Usuellement elle provoque un saut rapide au départ de la traction : on voit qu'ici, pour la matrice, elle est assez faible.

Pour visualiser au mieux le renforcement mécanique apporté par l'inclusion de charges à la matrice, un traitement simple est de diviser chacune de courbes de contrainte par la courbe de contrainte de la matrice (référence). On obtient alors ce que l'on appelle une courbe de renforcement, qui est présentée en figure 6.1b pour les quatre concentrations en particules. Cette courbe permet d'observer directement l'apport des charges à la contrainte, indépendamment de la matrice utilisée. Le renforcement augmente avec la concentration en charges dans le nanocomposite.



(a) Contrainte σ en fonction de l'élongation λ du film, pour 4 fractions volumiques en silice et pour la matrice non chargée



(b) Courbe de renforcement ($\sigma_{Composite}/\sigma_{Matrice}$) en fonction du taux d'élongation λ

Fig. 6.1.: Mesures de traction pour les films chargés de particules greffées bien dispersées

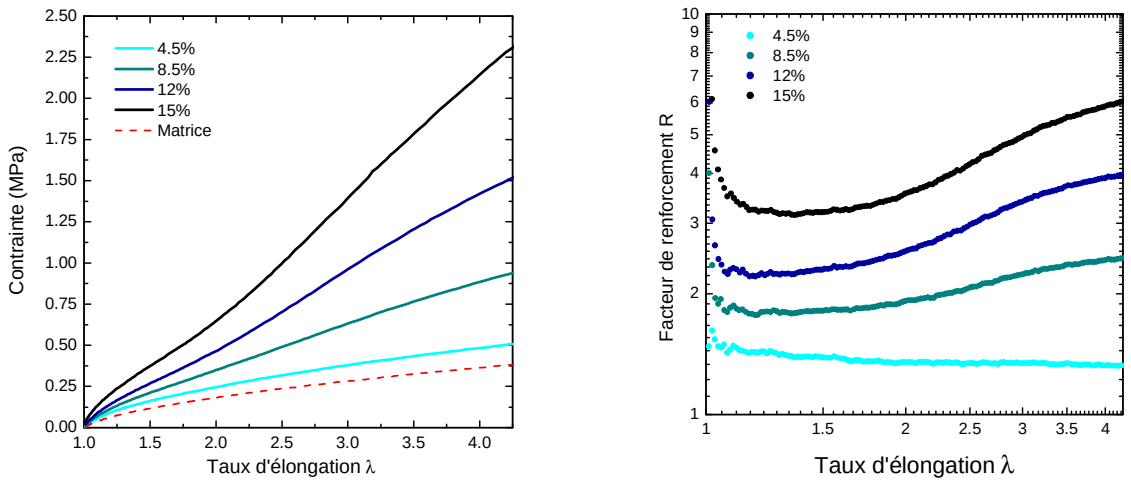
On observe d'abord, à λ<1.2, une zone où le renforcement est mal défini, très sensible au moindre changement : nous ne savons pas quelle est, dans ce régime, la proportion de contribution vitreuse σ_v décrite plus haut. De plus à ces faibles déformations la contrainte mesurée est fortement dépendante de la contrainte initiale σ_0 appliquée à l'échantillon avant l'étirement. Puis, jusqu'à environ λ=2, le renforcement est constant à toutes les concentrations. Nous pouvons extrapoler ces valeurs jusqu'à λ=1 et obtenir ainsi une autre valeur du facteur de renforcement effectif $E_{composite}/E_{matrice}$. Passé λ=2, le renforcement effectif n'est plus constant mais augmente avec la déformation, d'autant plus que l'échantillon est concentré. Dans le domaine constant, nous observons des valeurs comprises entre 1.7 et 2.8, à l'étirement maximal (λ=4) les renforcements varient de 2.2 (5 % v/v) à 4.1 (14 % v/v), soit un gain intéressant de +30 % pour l'échantillon chargé à 14 %.

6.2.2.2. Cas agrégé

Les mêmes expériences sont réalisées avec la série de films où les particules sont réparties sous forme d'agrégats dans la matrice. Comme précédemment, tous les échantillons s'étirent de manière parfaitement uniforme, aucune rupture des échantillons n'est observée jusqu'à des élongations de λ=6. Les courbes contrainte-élongation pour différentes concentrations en particules, ainsi que pour la matrice seule, sont représentées en 6.2a. La forme globale des courbes est la même que précédemment : la contrainte augmente avec l'élongation. Cependant cette augmentation est plus forte que pour le système dispersé : les valeurs en fin d'étirement sont environ plus élevées, et se différencient d'autant plus que le taux de charges est élevé. Là encore, on observe que la contrainte augmente quand on augmente le taux de charge dans l'échantillon. De

même que dans le cas précédent, à partir de λ=2 la forme des courbes les plus chargées (de 9 à 15 % v/v) se différencie de celle de la matrice par une inflexion puis une contrainte plus élevée.

Sur la figure 6.2b sont représentées les courbes de renforcement en fonction de l'élongation, obtenues en divisant la contrainte d'un échantillon chargé avec la contrainte de la matrice, et donc indépendante de la matrice utilisée. Après une première partie des courbes ($\lambda < 1.2$) mal définie, nous observons une partie constante (jusqu'à λ=1.8), à partir de laquelle nous pouvons extrapoler la courbe jusqu'à λ=1 et obtenir une valeur du renforcement effectif $E_{composite}/E_{matrice}$. Ces valeurs varient de 1.5 à 3.2 (film le plus chargé). Ensuite, pour les trois films les plus chargés, le renforcement effectif augmente avec la déformation, comme pour le système précédent. A λ=4, ce renforcement atteint des valeurs comprises entre 2.5 (9 % v/v) et 6.5 (15 % v/v).



(a) Contrainte σ en fonction de l'élongation λ du film, pour 4 fractions volumiques en silice et pour la matrice non chargée

(b) Courbe de renforcement ($\sigma_{Composite}/\sigma_{Matrice}$) en fonction du taux d'élongation λ

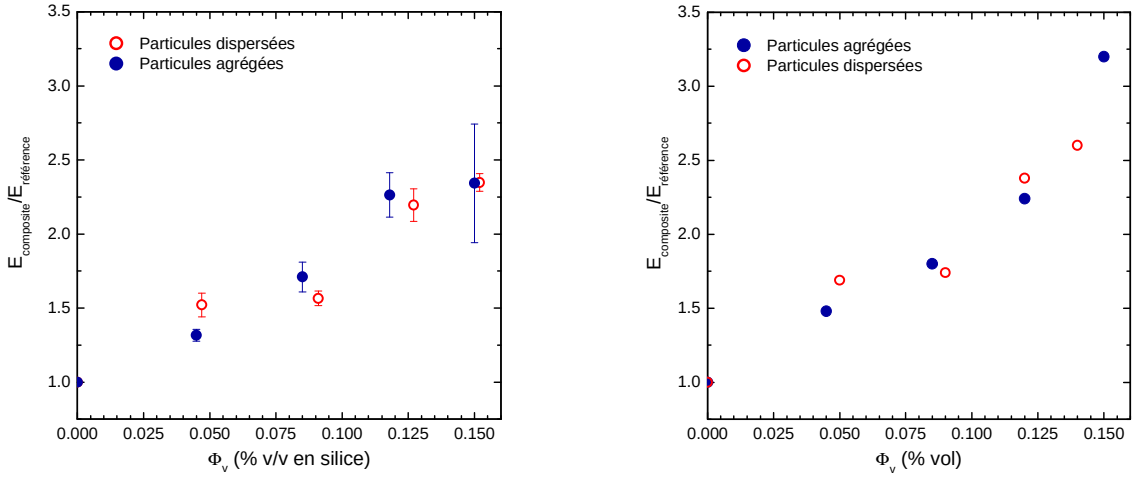
Fig. 6.2.: Mesures de traction pour les films chargés de particules greffées agrégées

6.2.3. Discussion

Nous nous intéressons maintenant au renforcement effectif des différents composites. Ce renforcement est usuellement calculé en faisant le rapport des modules d'Young effectifs du composite et de la matrice $E_{composite}/E_{matrice}$. Ces modules d'Young sont déterminés en mesurant la pente à l'origine sur les courbes de contrainte. Pour chaque concentration, 4 échantillons différents ont été étirés, pour les besoins des mesures de Diffusion à λ=1.5, 2, 3 et 4 : nous avons donc 4 courbes d'étirement jusqu'à λ=1.5, donnant 4 valeurs de $E_{composite}$. Ces valeurs sont ensuite moyennées pour obtenir un module effectif plus fiable. Ici seuls les étirements à λ=4 sont présentés, mais les valeurs de $E_{composite}$ sont issues de plusieurs expériences. Ici, ce module peut aussi être déterminé par extrapolation à λ=1 des courbes de renforcement, car le renforcement est constant dans la

première partie des courbes. L'évolution de ce module effectif avec la fraction en silice est représentée sur la figure 6.3, pour les deux types de dispersion et les deux types de détermination du module.

Quelle que soit la technique de détermination du module, les valeurs sont quasiment les mêmes. Les deux techniques de détermination sont donc bien équivalentes. L'unique différence observée réside dans la détermination du renforcement effectif du film agrégé le plus chargé (15 % v/v) : déterminé par la moyenne des pentes à l'origine, il est d'environ 2.5 (presque au même niveau que pour le film agrégé chargé à 12 %), avec une forte erreur, mais déterminé par extrapolation, il est de 3.2. Cette dernière valeur étant plus en accord avec le reste des données, par la suite nous utiliserons les valeurs déterminées par extrapolation. Les valeurs du renforcement sont très proches pour les particules dispersées et les particules agrégées.



(a) $E_{composite}$ est déterminé par la pente à l'origine des courbes de contrainte

(b) $E_{Composite}/E_{Matrice}$ est déterminé en extrapolant les courbes de renforcement à λ=1

Fig. 6.3.: Évolution de $E_{Composite}/E_{Matrice}$ en fonction de la fraction volumique Φ en silice dans le film pour des films de particules dispersées et pour des films de particules agrégées. Comparaison entre deux techniques de détermination de $E_{Composite}/E_{Matrice}$.

De nombreux travaux[122] présentent des relations entre le module $E_{Composite}$ du composite (chargé) et le module $E_{matrice}$ de la matrice (non chargée), en fonction, d'abord de la fraction volumique en charges puis d'autres paramètres plus complexes. Le modèle le plus classique, qui caractérise un renforcement purement hydrodynamique d'une matrice par des particules sphériques dures, a été décrit par Smallwood[123] et est dérivé de la théorie d'Einstein sur la viscosité des solutions colloïdales diluées :

$$E_{composite} = E_{matrice}\,(1 + 2.5\Phi) \tag{6.1}$$

$E_{composite}$ et $E_{matrice}$ sont les modules d'Young du film chargé et de la matrice non chargée (référence), et Φ la fraction volumique en charges. Cette loi suppose que le renforcement dépend

uniquement du volume occupé par les charges et pas de leur taille. Elle implique une évolution linéaire du renforcement avec la concentration. Une version plus raffinée de ce modèle, prenant en compte les interactions entre particules, a été donnée par Batchelor.[124] Un terme quadratique en Φ^2 est alors ajouté :

$$E_{composite} = E_{matrice}\left(1 + 2.5\Phi + 14.1\Phi^2\right) \tag{6.2}$$

6.2.3.1. Modélisation

Ces deux modèles peuvent être appliqués à la modélisation de l'évolution du module dans le cas dispersé. Dans le cas agrégé, les modèles qui sont écrits pour des particules dispersées ne sont pas applicables.

Nous avons calculé le renforcement théorique par ces modèles, pour le cas dispersé en fonction de la fraction volumique en silice. Le résultat est indiqué en figure 6.4 : le renforcement réel est sous-estimé.

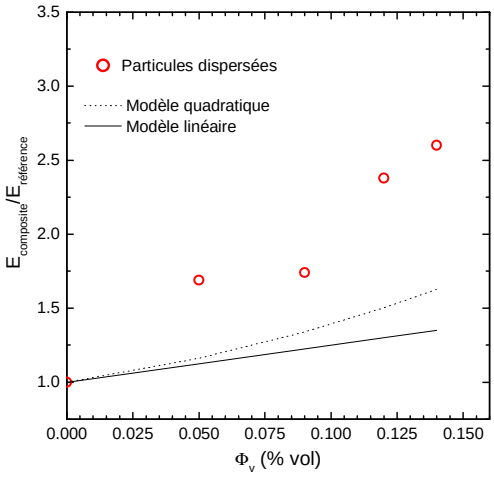


Fig. 6.4.: Modélisation de l'évolution de $E_{Composite}/E_{Matrice}$ par des modèles de renforcement hydrodynamiques, pour les films où les particules sont dispersées.

Ces deux modèles supposent des sphères dures réparties dans une matrice. Ils décrivent l'apport des charges au module, au sein de cette matrice seule. Or la couronne de polymère greffée possède des interactions plus fortes avec les particules que la matrice.

La couronne pourrait donc mener à une concentration volumique effective en charges qui serait plus élevée que celle de la silice seule. A ce niveau, nous pouvons faire une analogie avec le concept de « couche vitreuse ».[125,126] Lors d'études semblables réalisées sur des nanocomposites chargés de particules nues[126] (non greffées de polymère) ou greffées et coréticulées à la matrice,[125] il a été observé qu'il fallait prendre en compte une fraction volumique effective en charges plus élevée que la fraction réelle pour modéliser les données. Ceci est expliqué par la présence d'une « zone

vitreuse » de polymère autour des charges, qui serait rigide et augmenterait le volume effectif de la charge autour de la particule. Estimer l'épaisseur de cette zone pour le cas de particules non greffées de manière précise est assez complexe. Par contre, nous avons ici, suite aux mesures de facteur de structure du chapitre 4 et aux mesures de taille de la couronne au chapitre 5, une très bonne estimation de l'épaisseur supplémentaire (e~65 Å). Nous possédons donc un système modèle où l'épaisseur du polymère non matriciel est connue. Reste à savoir à quel point cette couche est vitreuse.

Si l'on ajoute une couche rigide d'épaisseur e, le rayon passe à R_{silice}+e=R_{total}, et la concentration effective en charges devient : $\Phi_{eff} = \Phi_{réel} \times R^3_{total}/R^3_{silice}$. Nous avons représenté les modélisations de renforcement, en utilisant cette concentration effective, sur la figure 6.5. Le modèle linéaire est très proche des données expérimentales, et le modèle quadratique sur-estime beaucoup trop le renforcement.

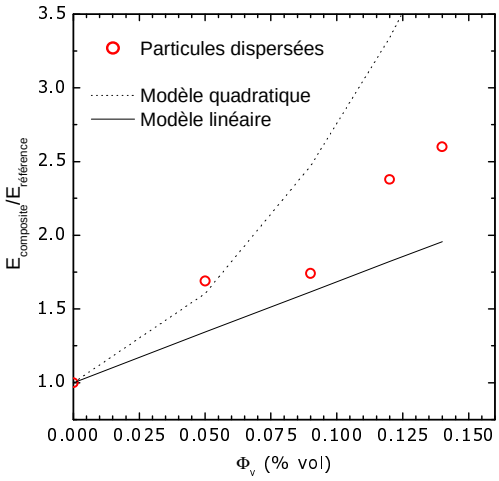


Fig. 6.5.: Modélisation de l'évolution de $E_{Composite}/E_{Matrice}$ par les relations linéaire (6.1) et quadratique (6.2), en utilisant une fraction volumique effective en charges dures prenant en compte l'existence de la couronne greffée.

Cependant, le modèle quadratique est le modèle physiquement le plus juste : il prend simplement en compte en plus les interactions entre particules. S'il surestime ici le renforcement, cela vient du fait que nous avons supposé que la couronne greffée était rigide sur toutes son épaisseur, surestimant ainsi la fraction volumique effective en charges dures. Dans la mesure où rien ne nous dit à quel degré la couche greffée est rigide, nous pouvons, pour ajuster la modélisation dans le cas de ce modèle quadratique, laisser libre la fraction volumique effective (figure 6.6). Nous obtenons alors un rayon effectif correspondant à la particule de silice entourée de sa couronne de polymère rigide. Nous pouvons en déduire une épaisseur de couche vitreuse. Cette valeur est de 33 Å. Ainsi, la couronne greffée comporterait une partie rigide autour de la silice, que nous pouvons quantifier. Cette partie représente environ la moitié de l'épaisseur de couronne. Au-delà, la couronne est mobile.

Il demeure cependant une autre possibilité : la couronne n'est jamais vitreuse, mais sa rigidité

augmente en s'approchant de la surface de la silice. Cette rigidité peut aussi augmenter lorsque les distances entre deux brosses de réduisent, voire les couronnes s'interpénètrent (en augmentant le taux de charge).

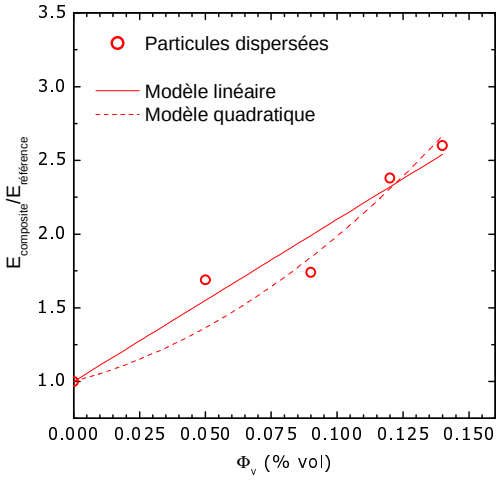


Fig. 6.6.: Modélisation de l'évolution de $E_{Composite}/E_{Matrice}$ par un renforcement hydrodynamique, en utilisant la relation quadratique (6.2) et en optimisant l'épaisseur de la couche rigide.

En attendant des modèles plus complexes, le modèle hydrodynamique peut décrire le cas dispersé. Dans le cas agrégé, nous ne pouvons pas modéliser les données de renforcement par ces modèles hydrodynamiques simples. Cependant, les valeurs de modules très proches du cas dispersé permettent de conclure que le renforcement est également hydrodynamique : il n'y a pas de contribution supplémentaire venant des interactions entre agrégats, et pas de transition de connectivité comme pour les systèmes à agrégats fractals.

6.2.3.2. Remarques : interactions renforçantes sous élongation

Il peut être observé, dans les nanocomposites, des écarts au renforcement purement hydrodynamique,[110,127] liés à l'apparition de connections entre particules (percolation). L'apparition d'un tel réseau percolant se traduit par une divergence significative du renforcement par rapport au cas hydrodynamique. Ici, nous aurions pu nous attendre à ce que les agrégats se connectent à partir d'une certaine concentration. Or nous observons toujours un renforcement de type hydrodynamique, ce qui indique qu'il n'y a pas de percolation dans notre système, du moins pas aux concentrations étudiées. La percolation peut pourtant apparaître à des concentrations faibles (7 % v/v[110]), et dépend plutôt de la capacité des particules à se connecter, selon l'interface charge/polymère. Ici, la morphologie du système fait que la formation d'un réseau n'est pas favorisée.

Par ailleurs, les deux systèmes étudiés ont une caractéristique commune : il est observé, dans les deux cas, une augmentation du renforcement à fortes déformations. Or souvent, dans les

composites, on observe une diminution régulière du renforcement avec la déformation,[110,128] car le comportement des composites renforcés se rapproche de celui de la matrice à fortes déformations. Ici, l'augmentation observée apparaît, pour les deux cas (agrégé ou dispersé), à partir de λ=2. Nous pouvons relier l'augmentation de la contrainte à l'apparition de nouvelles corrélations inter-particules, observées sur les films étirés à partir de λ=2 (sur les mêmes films, voir la partie d'étude de la structure sous étirement, section 4.6). Ces corrélations inter-particules liées à la réorganisation de la structure sont effectivement observées aussi bien dans le cas dispersé qu'agrégé.

6.2.3.3. Conclusion

Nous avons, dans cette partie, mesuré les caractéristiques de nanocomposites à grandes déformations (jusqu'à 400 %), ce qui permet de caractériser le renforcement. Dans les deux cas (particules dispersées ou agrégées), ce renforcement reste hydrodynamique. Aucune divergence représentative de l'apparition d'un réseau percolant n'est observée. Le renforcement augmente à grande déformations, ce que l'on relie à l'apparition de nouvelles corrélations inter-particules dues à la réorganisation de la structure de la silice avec la déformation. Ces nouvelles corrélations ont été mesurées par DXPA sur les films étirés.

6.3. Petites déformations : rhéomètre ARES

6.3.1. Principe

Comme en traction, deux séries de films nanocomposites (4 concentrations en silice par série), l'une se caractérisant par la bonne dispersion des particules dans la matrice et l'autre par la présence d'agrégats, ont été caractérisées par des mesures de cisaillement dynamique (déformation sinusoïdale) à de plus petites déformations (1 %). Pour cela nous avons utilisé un rhéomètre plan-plan. Les échantillons où les particules sont dispersées sont les mêmes que pour les mesures de traction : particules CC108, greffées de PS D, $M_n^{greffée}$=24 400 g/mol dispersées dans une matrice de polystyrène H/D de $M_n^{matrice}$=98 000 g/mol, à des fractions volumiques en silice de 5 à 14 % v/v. Les échantillons où les billes sont agrégées sont formés de particules greffées CC121, greffées de PS H, $M_n^{greffée}$=27 000 g/mol dispersées dans une matrice de polystyrène H de $M_n^{matrice}$=140 000 g/mol, à des fractions volumiques en silice de 3.6 à 13.5 % v/v. Ils devraient être voisins des échantillons agrégés étudiés en traction.

La figure 6.7 schématise le principe de ces expériences. Les échantillons se présentent sous la forme de disques de 1 cm de diamètre, qui est celui du plateau du rhéomètre. Une déformation constante (1 %) est appliquée à l'échantillon, à une gamme de fréquences de 0.5 à 90 rad/s, à température contrôlée. Nous avons auparavant vérifié, par des mesures de balayage en déformation, que dans ces conditions nous restions toujours dans le domaine linéaire (le module mesuré est indépendant de la déformation appliquée). Un capteur mesure la contrainte résultante, qui est caractérisée par deux grandeurs : le module de conservation G' et le module de perte G".

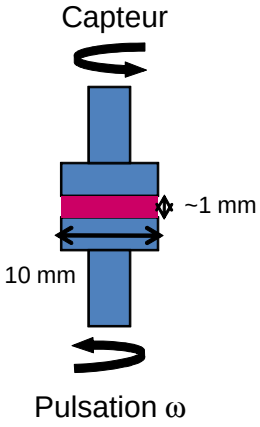


Fig. 6.7.: Principe d'une mesure des modules G' et G", à déformation constante et fréquence variable.

Un même échantillon est mesuré à plusieurs températures. La première mesure se fait toujours à la température la plus haute, puis on baisse cette température de 10 °C en 10 °C. Pour les matrices de polystyrène non chargé, qui coulent à température supérieure à 163 °C, les mesures sont faites à 163, 153, 143, 133 et 123 °C. Pour les nanocomposites, qui ne coulent pas, deux mesures supplémentaires sont réalisées à 183 et 173 °C. Grâce à la superposition

temps-température, ces mesures réalisées à différentes températures sur une gamme de fréquence restreinte (0.5 rad.s^{-1}≤ ω ≤90 rad.s^{-1}) permettent de construire une courbe maîtresse, à une seule température de référence qui couvre 6 à 7 décades en fréquence (de 10^{-3} à 10^{4} rad/s). Les coefficients a_T par lesquels on multiple la fréquence ω sont décrits par l'équation WLF[129] (Williams Landel Ferry), où T est la température à laquelle est réalisée la mesure, T_{ref} la température de référence de la courbe maîtresse, et C_1 et C_2 les paramètres WLF :

$$\ln a_T = \frac{-C_1 (T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \tag{6.3}$$

Notre température de référence est 143 °C. Le tableau 6.1 indique les valeurs calculées de ces coefficients pour les films de particules agrégées et le tableau 6.2 pour les films de particules dispersées. Les valeurs trouvées sont typiques du polystyrène et correspondent aux valeurs indiquées dans la littérature.[130] Notons cependant que dans le cas de la matrice de 140K, la valeur de C_1 est un peu inférieure à la valeur de référence (6.2 au lieu de 6.8), alors que les valeurs à 98K sont plus proches des valeurs tabulées (C_1=6.8). Nous reviendrons sur ce problème ci-dessous.

	Référence	3.6 % v/v	6 % v/v	11 % v/v	13.5 % v/v
C_1	6.19	6.44	6.78	6.25	6.14
C_2	97.23	98.41	99.23	89.78	85.53

Tab. 6.1.: Coefficients WLF calculés pour la première série d'échantillons : particules CC121 dispersées dans une matrice 140K

	Référence	5 % v/v	9 % v/v	12 % v/v	14 % v/v
C_1	6.81	6.60	6.56	8.84	7.16
C_2	98.55	94.09	91.55	119.11	100.23

Tab. 6.2.: Coefficients WLF calculés pour la deuxième série d'échantillons : particules CC108 dispersées dans une matrice 98K

6.3.2. Observations

6.3.2.1. Films non chargés

Deux matrices différentes ont été utilisées pour former les nanocomposites étudiés ici : l'une a une masse M_w de 280 000 g/mol (M_n=140 000 g/mol), et l'autre une masse M_w de 170 000 g/mol (M_n=98 000 g/mol). La longueur de chaîne du polymère a une influence bien connue sur les modules de conservation G' et de perte G". Théoriquement, plus les chaînes sont longues plus le plateau caoutchoutique est étendu, et la zone d'écoulement terminale décalée vers les basses fréquences. Pour vérifier si cette différence est observée dans notre cas, les modules G' et G" de chacune des matrices ont été représentés, en fonction de la pulsation réduite $\omega \times a_T$ sur la figure 6.8.

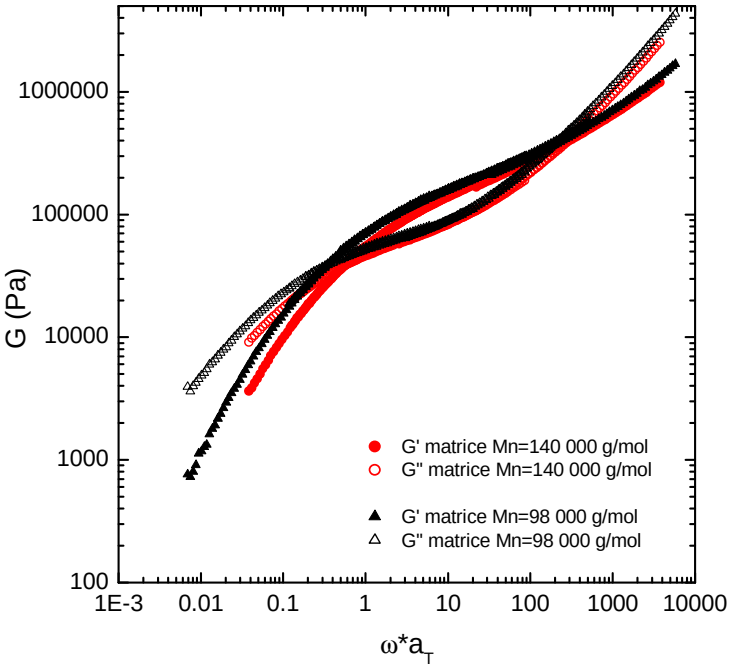


Fig. 6.8.: Module de conservation G' et module de perte G" en fonction de la pulsation ωa_T, pour des matrices de polystyrène de M_n=140 000 g/mol et M_n=98 000 g/mol

Les mesures se superposent très bien pour les deux masses de polymère différentes. L'évolution de G' et de G" est caractéristique d'un polymère enchevêtré. Les deux courbes ont une asymptote de pente $\omega^{1/2}$ dans la zone de transition (temps courts), ce qui est associé au modèle de Rouse valable aux temps courts quelle que soit la masse des chaînes. Cette zone décrit les mouvements dans les chaînes à l'échelle de quelques unités monomères. Dans la zone d'écoulement (temps longs), G' a une asymptote en ω^2 ce qui est caractéristique d'un comportement liquide. Entre ces deux zones, le plateau caoutchoutique, représentatif des enchevêtrements entre chaînes est observé. La hauteur G'^0_N de ce plateau, à $1.8.10^5$ Pa, permet de calculer la masse entre enchevêtrements M_e par la formule :

$$G^0_N = \frac{4\rho RT}{5M_e} \tag{6.4}$$

Nous trouvons une masse entre enchevêtrements de 16 000 g/mol, ce qui est cohérent avec la valeur admise pour le polystyrène qui est de 18 000 g/mol.

Une différence est observée au niveau de la zone d'écoulement entre les deux masses de polymère. La matrice ayant la plus grande masse (M_n=140 000 g/mol) semble atteindre cette zone plus tôt que la matrice formées de chaînes de masses plus faible. C'est l'effet inverse qui est attendu quand on diminue la masse des chaînes : l'étendue du plateau caoutchoutique doit diminuer et l'écoulement apparaître à des temps plus courts. Nous avions remarqué plus haut que la valeur du coefficient C_1 caractérisant la superposition temps-température réalisée était un peu basse pour la matrice de 140K. Ceci explique le décalage observé ici, qui est donc lié aux coefficients de superposition utilisés et pas à une différence physique. Dans ce cas, nous pouvons considérer

que les deux matrices utilisées ont un comportement et des propriétés identiques et que nous pourrons donc comparer directement les mesures pour les nanocomposites.

6.3.2.2. Nanocomposites

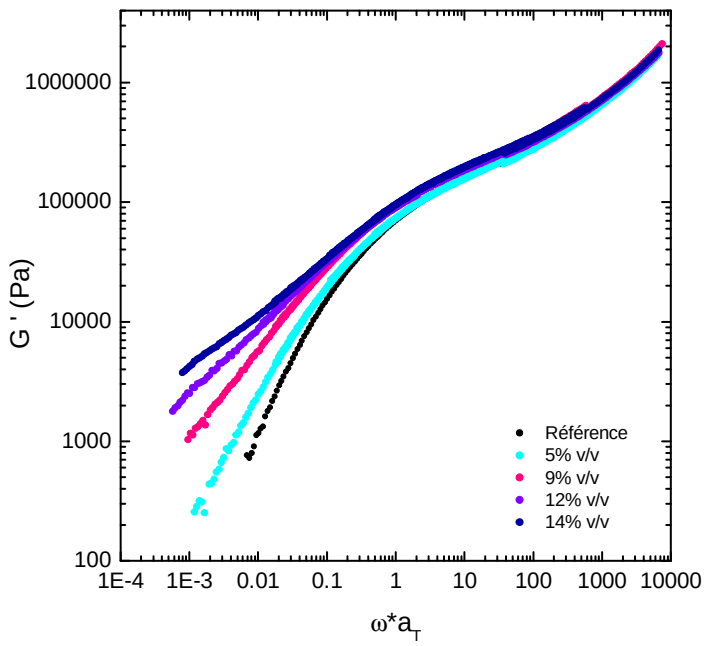
La variation du module de conservation G' en fonction de la pulsation, pour différentes concentrations en particules dans le film, est représentée sur la figure 6.9. La figure 6.9a présente les mesures effectuées sur les films où les particules sont bien dispersées (particules CC108, matrice 98K, Φ=5, 9, 12 et 14 % v/v en silice) et la figure 6.9b présente les résultats des mesures pour le cas où les particules sont regroupées en agrégats (particules CC121, matrice 140K, Φ=3.6, 6, 11 et 13.5 % v/v en silice).

La courbe reste celle d'un polymère viscoélastique enchevêtré pour la zone de transition et le plateau caoutchoutique. A ces fréquences, aucune différence n'est observée entre le module du polymère seul et celui du polymère chargé, à quelque fraction volumique en silice que ce soit. Cette observation est valable pour les films où la dispersion est « bonne » (particules dispersées de manière homogène, en figure 6.9a) comme pour les films où les particules sont regroupées en agrégats (figure 6.9b).

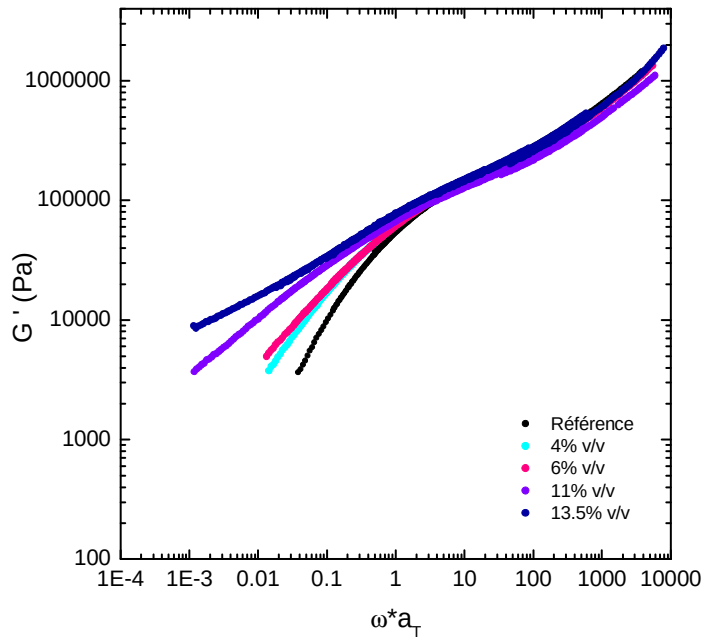
Au temps plus longs cependant (basses fréquences), là où pour le polymère seul nous observons la zone terminale d'écoulement, *une contribution élastique supplémentaire apparaît* pour les films chargés, quel que soit l'état de la dispersion. Cette contribution est de plus en plus forte à mesure que la concentration en silice augmente. Aux plus faibles concentrations en silice (5 % v/v pour le cas dispersé, 3.6 et 6 % v/v pour le cas agrégé), la zone d'écoulement apparaît simplement déplacée vers des temps plus longs : l'asymptote en ω^2 pour G' se retrouve sur ces courbes. Pour les plus fortes concentrations en silice cependant (9, 12 et 14 % v/v pour le cas dispersé et 11 et 13.5 % v/v pour le cas agrégé), on n'observe plus d'écoulement dans la zone terminale.

Cette contribution élastique est le signe d'un comportement qui se rapproche du solide. Pour avoir une meilleure idée de la concentration à laquelle cette transition liquide-solide apparaît, nous relevons la valeur de G' en une valeur de ω donnée (ici 10^{-2}) où ce comportement élastique est visible. Nous pouvons alors observer l'évolution de cette valeur G'(ωa_T=10^{-2}) en fonction de la concentration en silice dans le film, en figure 6.10. Cette représentation permet en outre de comparer cette transition pour les deux types de dispersion.

La valeur de G' à ωa_T=10^{-2} pour les deux matrices non chargées (98K et 140K) est la même. Les valeurs sont donc directement comparables entre les deux séries de films. Le niveau du plateau augmente avec la concentration, comme cela a été observé sur les courbes maîtresses. Nous pouvons voir avec cette représentation que le niveau du plateau élastique est plus élevé dans le cas des particules agrégées, à concentration en silice égale, et sa valeur augmente de plus en plus vite par rapport à celle des films de particules dispersées. La contribution élastique (solide) est plus importante dans le cas des films renforcés de particules agrégées.



(a) G'=f(ωa_T), pour les nanocomposites où les particules sont bien dispersées (particules CC108, matrice 98K), à Φ=0, 5, 9, 12 et 14 % v/v en silice



(b) G'=f(ωa_T), pour les nanocomposites où les particules sont agrégées (particules CC121, matrice 140K), à Φ=0, 3.6, 6, 11 et 13.5 % v/v en silice

Fig. 6.9.: Variation du module G' en fonction de la pulsation réduite ωa_T, pour les deux types de dispersion et pour différentes concentrations en particules.

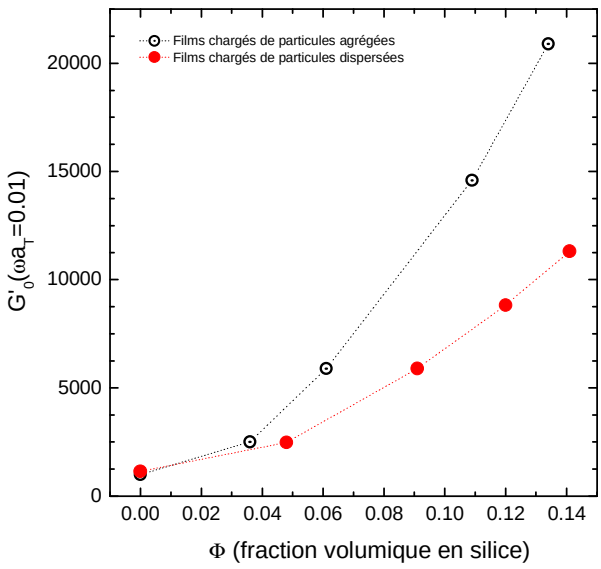


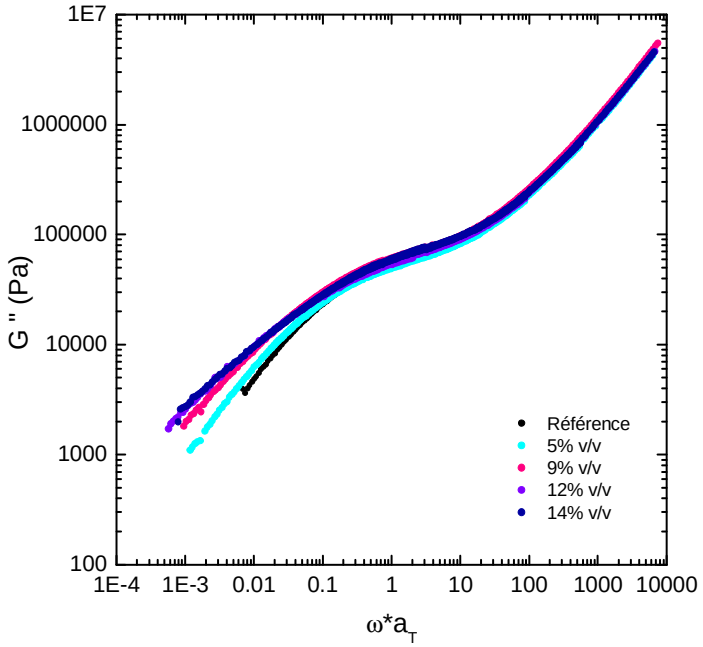
Fig. 6.10.: Transition liquide-solide

La figure 6.11 présente les courbes maîtresses des modules de perte G" pour chacune des deux séries. La figure 6.11a présente les mesures effectuées sur les films où les particules sont bien dispersées (particules CC108, matrice 98K, Φ=5, 9, 12 et 14 % v/v en silice) et la figure 6.11b présente les résultats des mesures pour le cas où les particules sont regroupées en agrégats (particules CC121, matrice 140K, Φ=3.6, 6, 11 et 13.5 % v/v en silice). Le module de perte G" varie très peu et ne semble pas dépendre de la concentration.

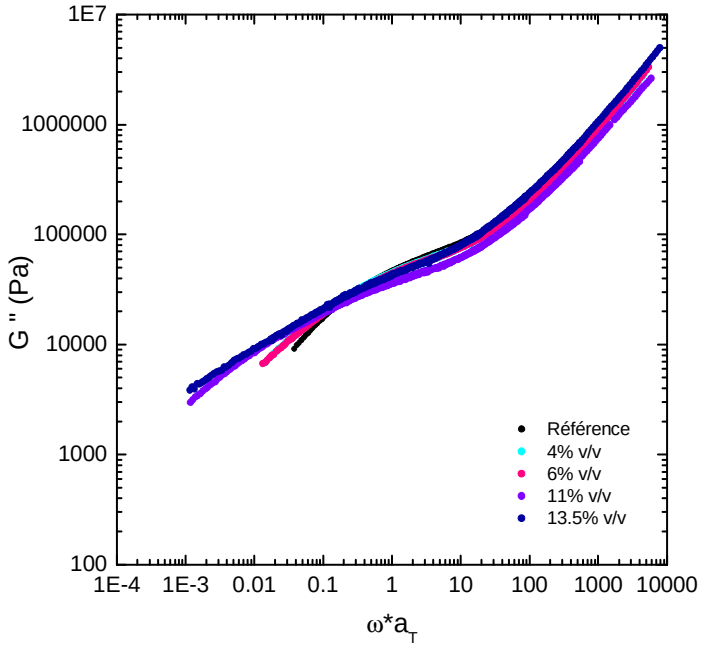
6.3.3. Discussion

Nous avons caractérisé le comportement rhéologique à faible déformation de différents films nanocomposites chargés de particules de silice greffées. Deux séries d'échantillons sont à distinguer : dans un cas, les particules sont très bien réparties dans la matrice polymère, dans l'autre cas, les particules sont regroupées en agrégats. Pour chaque série, plusieurs concentrations en particules ont été testées. Nous observons une différence liée à la présence de ces particules au niveau de la zone terminale d'écoulement. Le plateau caoutchoutique et la zone de transition, où l'on observe respectivement les enchevêtrements des chaînes de polymère et les mouvements locaux dans les chaînes de polymère, ne sont pas influencés par l'ajout de particules greffées dans le polymère. La contribution élastique additionnelle observée dans la zone terminale est souvent classé sous l'appellation transition liquide-solide (solide signifiant élastique). Le comportement solide est de plus en plus marqué avec la concentration, et ce quel que soit l'état de dispersion des particules dans le film. En observant le niveau de ce comportement terminal selon l'état de dispersion dans les films, il apparaît que la contribution élastique est plus importante pour les composites agrégés.

L'apparition d'une contribution élastique additionnelle dans la zone terminale est une caracté-



(a) G"=f(ωa_T), pour les nanocomposites où les particules sont bien dispersées (particules CC108, matrice 98K), à Φ=0, 5, 9, 12 et 14 % v/v en silice



(b) G"=f(ωa_T), pour les nanocomposites où les particules sont agrégées (particules CC121, matrice 140K), à Φ=0, 3.6, 6, 11 et 13.5 % v/v en silice

Fig. 6.11.: Variation du module G" en fonction de la pulsation réduite ωa_T, pour les deux types de dispersion et pour différentes concentrations en particules.

ristique très souvent observée lorsque l'on disperse des charges dures dans une matrice polymère. Cela a été observé sur des systèmes très semblables de films de polymères renforcés par des particules greffées,[58,59,83] que les particules soient dispersées[59] ou au contraire réparties en agrégats.[58] C'est un phénomène caractéristique du renforcement. Cette contribution supplémentaire est attribuée à différents mécanismes :

1. La formation d'un réseau connecté de particules[58,131]
2. L'augmentation des interactions entre particules.[59,83,132]
3. Dans le cas de particules greffées il peut être observé d'autres phénomènes, liés à la présence d'une couronne greffée, comme la relaxation des chaînes greffées dans le cas où les « cheveux » sont de masse plus élevée que la matrice[90,133] (ce qui n'est pas notre cas).
4. A des temps de relaxation très longs, la diffusion des particules peut aussi être observée[59,88,90,133] sous la forme d'une relaxation secondaire.

Ici nous observons uniquement une transition liquide-solide aux longs temps de relaxation, pour les deux types de dispersion. L'explication de cette transition peut cependant être différente pour les deux cas.

Discutons d'abord le cas dispersé, ce qui exclut le point 1 , en tout cas en considérant une connectivité directe. Une connectivité indirecte (point 2) pourrait s'appliquer s'il apparaît un lien entre les brosses. Les particules greffées étant de plus en plus proches voire en contact à mesure que la concentration augmente, nous pouvons imaginer la création d'un « gel » dont les points de réticulation sont les particules, via la zone d'enchevêtrement entre couronne greffée et matrice (ou entre brosses greffées). Il reste que nous ne savons pas ce qui éviterait aux chaînes de se désenchevêtrer avec des temps plus courts que ceux observés (égaux ou inférieurs à ceux trouvés pour le plateau caoutchoutique de la matrice pure). Une solution serait que ces chaînes soient ralenties par le confinement, comme dans les modèles de couche vitreuse.[125,126] Pour vérifier de telles hypothèses, des mesures complémentaires de dynamique sont nécessaires. Il est également possible, lorsque les particules sont très proches, que les chaînes d'une brosse s'adsorbent sur l'autre particule. Enfin il est certain qu'il peut exister de fortes contraintes pour les chaînes entre deux particules. Il est difficile de différencier toutes ces contributions à ce stade.

Le cas des agrégats est plus complexe à expliquer. Nous ne pouvons employer l'hypothèse de « réticulation » liée à la zone d'interdiffusion, car les particules étant agrégées la surface de contact charges/matrice est bien moindre que dans le cas dispersé, or le comportement solide est plus marqué dans le cas des agrégats. De plus nous ne savons pas quelle est l'importance de cette zone ici, ni si elle subsiste lorsque les particules sont agrégées. Une première explication vient du renforcement hydrodynamique, avec des interactions entre particules plus fortes (les facteurs de structure inter-particules sont bien plus forts que dans le cas dispersé, voir chapitre 4). Aoki[83,132] a réalisé une étude rhéologique de l'influence de la densité de greffage sur les propriétés mécaniques de mélanges polymère/particules greffées, en combinant avec une étude structurale par MET. Varier la densité de greffage change l'état d'agrégation des particules, et il

a été observé que plus les particules s'agrègent, plus la contribution élastique additionnelle aux temps longs est élevée. Les auteurs relient ceci à l'importance des interactions entre particules[83] : plus elles sont importantes, plus cette contribution est élevée. La possibilité de ralentissement dynamique existe aussi dans ce cas, et peut même être renforcée par le confinement. Rappelons cependant que les agrégats sont déformables au-dessus de T_g, le ralentissement ne serait donc pas complet.

Notons qu'un autre phénomène pourrait expliquer les différences observées : la diffusion des particules (point 4). Dans notre fenêtre expérimentale, ces temps caractéristiques très longs ne sont pas observables. Mais le début de la relaxation secondaire, sous la forme d'une contribution au plateau caoutchoutique pourrait être présent. Étant donné que les temps caractéristiques seraient plus longs pour des particules plus grosses, ceci pourrait expliquer la contribution élastique plus importante dans le cas des agrégats : beaucoup plus gros, leur temps de relaxation est bien plus lent que pour des particules uniques.

6.4. Conclusion générale

L'intérêt principal de ce chapitre réside dans le fait de pouvoir relier des **propriétés physiques macroscopiques** (ici les propriétés mécaniques des films) à la **structure microscopique** des échantillons, caractérisés de manière extensive au repos et déformés. Pour la traction, les mesures de DXPA sur les échantillons étirés, qui permettent de suivre l'état de dispersion du film avec la déformation, ont mis en évidence l'apparition de nouvelles corrélations inter-particules liées à la réorganisation du système, à partir de λ=2. Ces nouvelles corrélations sont directement reliées à l'augmentation du renforcement observé en traction (à partir de λ=2). En ce qui concerne les mesures de rhéologie (plus petites déformations et temps accessibles plus longs), l'importance de la contribution élastique additionnelle observée aux temps longs peut être reliée à des effets de structure, comme la création d'une connectivité spécifique entre particules à l'état dispersé ou l'importance des interactions entre particules pour le cas agrégé. La dynamique ralentie des chaînes greffées (et des chaînes libres à l'intérieur des agrégats pour le cas agrégé) est l'autre explication possible des effets observés. Des mesures de dynamique seraient utiles pour connaître la contribution de ces phénomènes à l'augmentation du module aux temps longs.

Chapitre 7.

Main results

Sommaire

7.1. Synthesis of grafted silica particles with controlled size 201

7.2. Conformation of the grafted objects in solution 202

7.3. Particle dispersion in nanocomposites 203

7.4. Grafted corona conformation in polymer melt : a first direct measurement by SANS 205

7.5. Mechanical properties of the nanocomposites 207

7.6. Higher deformations : stress-strain isotherms and deformed structure 209

Properties of polymers can be improved by inclusion of small inorganic particles inside the melt matrix. More recently, special attention was driven on the reduction of the characteristic size of the filler to the nanometer range, to enhance the macroscopic properties of the nanocomposites for the design of novel materials for application in mechanical, optical, fuel cells or gas barrier engineering. The compatibility between the nano-filler and the polymer matrix can be chemically tuned by grafting synthesis to dress the particle with a corona of the same nature as for the polymer matrix.

There were several aims at this thesis project. First, the need to develop a new *reproducible* synthesis protocol for polymer-grafted silica nanoparticles in *stable colloidal solution.* By controlling the synthesis we aim at *controlling the dispersion of the particles* in nanocomposites. The second objective was to achieve a *better understanding of the dispersion mechanisms*, focusing on the masses of the grafted and melt polymer. A specific attention was applied to the study of the conformation of the grafted corona. Thirdly, the nanocomposites are intended, ultimately, to *change the mechanical properties* of the matrice polymer.

The goal of this short chapter is to resume the main results obtained during the thesis. The six sections are organized as follows :

- Grafting of polymer (polystyrene) on silica nanoparticles
- Refined characterization of this grafted objects in solution by means of Small-Angle Neutron Scattering
- Grafted silica dispersion in nanocomposites
- Study of the corona form factor in a polymer melt
- Macroscopic (mechanical) properties of the composites
- Silica dispersion and corona conformation under stretching.

7.1. Synthesis of grafted silica particles with controlled size

The first challenge of this work was to set a reproducible and stable way to synthezise the polymer-grafted silica nanoparticles. The synthesis is described in a recently published article.[134] The « grafting from » technique, which consists in grafting first the polymerization initiator on the particle surface, and then to polymerize from this surface (the polymer chains grow directly from the surface), was used. Concerning the polymerization type, we chose to use a radical-controlled polymerization, which ensures a good control of the polymer masses and low polydispersity (PI$\leq$1.3). Nitroxide-Mediated Polymerization has proven to be the best suited controlled polymerization for our system (styrene), giving good conversion rates (50 %) and good control of the reaction. We were able to synthezise both « normal » (C_8H_8) and deuterated (C_8D_8) polystyrene coronas on silica particles. The colloidal stability of the solution was kept during the whole process, by adjusting the temperatures, particles volume fraction and reagents concentration so as to avoid agregation or gelification of the particle sol.

There are two ways of polymerizing from a surface :

- with free initiator in solution, which ensures good conversion and also good control of the formed polymer, but induces free polymer in solution. This solution polymer is an indesirable by-product that requires an additional purification step (by ultrafiltration). Besides, due to constraints in colloidal stability (especially the monomer concentration), the grafted molar masses cannot be larger than 35 000 g/mol.
- without free initiator in solution, there is less contrainst in the grafted mass, and larger masses can be reached (typically until 50 000 g/mol). But the conversion is worse compared to the method with free initiator (max. 25 %), and the control cannot be guaranteed during the whole reaction. This last drawback was resolved by adding free controller (SG1) in the solution, which controls the chains growth without creating free polymer chains in solution.

A reproducible and controlled synthesis protocol was developed, to obtain well-defined grafted objects to be used as fillers in composites. Special attention was given to ensure the colloidal stability of the particles along the process, because we aim at controlling the particles dispersion in nanocomposites and that can only be achieved with well-dispersed particles in solution. Grafted particles with normal and deuterated polystyrene coronas, and with different masses, were synthesized. Characterization of these different objects in solution was made using SANS.

7.2. Conformation of the grafted objects in solution

A solution of silica particles grafted with polymer is a ternary system, which can be complex to characterize. By using the contrast variation method in SANS, we can dissociate the signals of the silica and of the polymer shell. We measured separately the silica diffusion and then the polymer diffusion.

The mesure of the silica core in the grafted particles proved that the colloidal stability is kept all along the synthesis process. Indeed, the structure factor between grafted particles is repulsive, showing a liquidlike order. The SANS measurements proved also that there is no aggregation of the silica sol through the polymerization.

Concerning the polymer corona, for a better understanding of the SANS measurements the scattering curves were modelized by two different form factors : a core-shell form factor, which supposes the polymer corona is a dense sphere, and a gaussian chains form factor (written by Pedersen[104]), where the corona is modelized by a finite number of Gaussian chains. Both models agreed correctly with the measurements, and gave coherent values for the thickness of the shell (between 100 and 120 Å), or the gyration radius of the grafted chains (between 50 and 60 Å). It is observed that the best-fitting model is different whether the corona is formed of deuterated (core-shell model fits best) or normal polystyrene (Pedersen model fits best). The diffence can be attributed either to a difference in reactivity leading to a denser corona in the deuterated case, or simply to optical (contrast) difference between the corona and the solvent.[134]

By use of SANS, we have extensively characterized the grafted objets in solution, both in conformation and structure. These well-kown objects are then used as fillers in polymer matrices to

form nanocomposites. Details of synthesis, measurements, calculations and figures can be found in ref.[134]

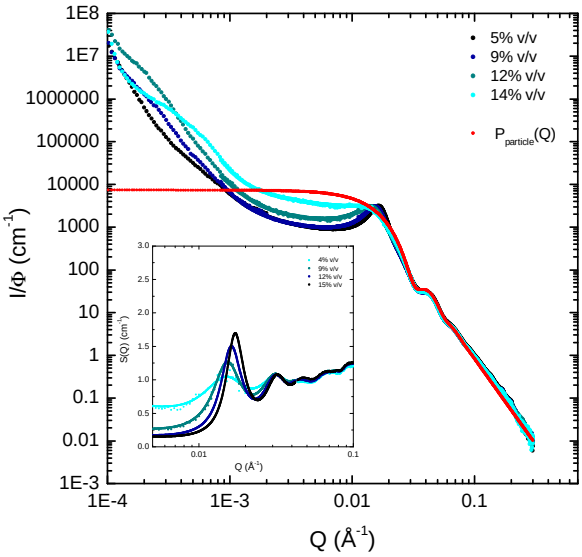
7.3. Particle dispersion in nanocomposites

Dispersing polymer-grafted particles in a polymer matrix is a complex problem, which depends mainly on the interactions between grafted and free chains. These interactions are influenced by grafting density (σ) and relative molar masses of the chains. In our study, σ was kept constant so the most important parameter is the molar mass, particularly the mass ratio between the length of the grafted chains N and the length of the free chains P.

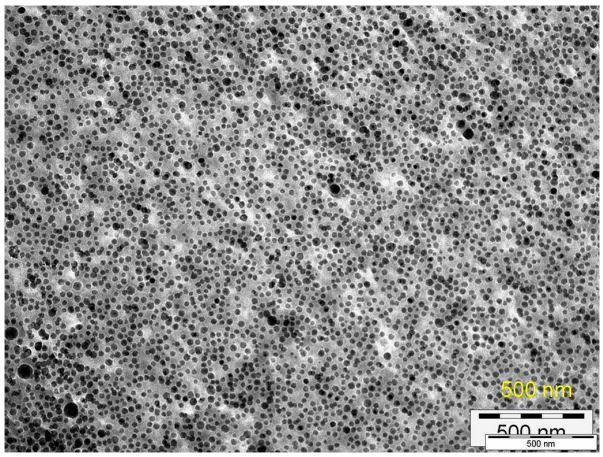
Previous work on the subject showed that when P$\ll$N (long grafted hairs in short melts), matrix chains swell the corona because of favorised mixing entropy.[76,86] This case is comparable to the case where grafted particles are dispersed in a solvent. Chains are streched (wet), and induce long-range repulsive interactions[90] which disperse the particles in the melt. When the length of the polymer melt increase, energy linked to mixing entropy becomes unfavorable and free chains are expulsed from the grafted brush. The brush is then dry, and interactions between particles are short-ranged, like hard spheres. Transition between the two states are described theoretically,[76,78] by simulations[91] and experimentally.[83,88,90] As the free chains attain the grafted chains length (N=P), all free chains are expulsed from the brush. For P>N, particle dispersion is related to depletion mechanism : particles aggregate to increase free volume of the mobile chains.[87] The case P>N is not very well-documented, theoretically or experimentally. We can imagine that even if the free chains are expulsed from the brush, an interdiffusion layer can still subsist in the surface of the corona, in which free chains penetrate shortly into the grafted brush. Such a layer was measured by reflectivity in the case of planar substrates, with two immiscible polymers.[117] In this case, there would be a specific profile in the brush, with collapsed chains near the particle surface and an interdiffusion area, allowing dispersion of the particles, near the surface.

We investigated the dispersion in the nanocomposites by complementary measures of Transmission Electronic Microscopy (TEM) and SAXS. Several molar mass ratio (between grafted and free chains) were studied, by varying either the matrix mass or the grafted chains mass. In all cases, the free chains were far longer (98 000 $<M_n^{free}<$ 140 000 g/mol) than the grafted ones (5 300 $<M_n^{grafted}<$ 50 000 g/mol). Two main types of dispersions are observed : either very homogeneous, well-dispersed particles (figure 7.1), either agregated particles (figure 7.2). It was found that homogeneous dispersion is achieved when the molar mass of the grafted chains is sufficiently close from the mass of the free chains (R=N/P=0.25 and 0.36). When the masses are too different, aggregation occurs (R=N/P varies from 0.04 to 0.21).

SAXS gives us access to the structure factor between particles. In all the systems, well-dispersed or aggregated, it was found to be near from a hard-sphere factor. This measure gives us indication on the grafted corona conformation : hard-sphere potential is associated with a dry brush.

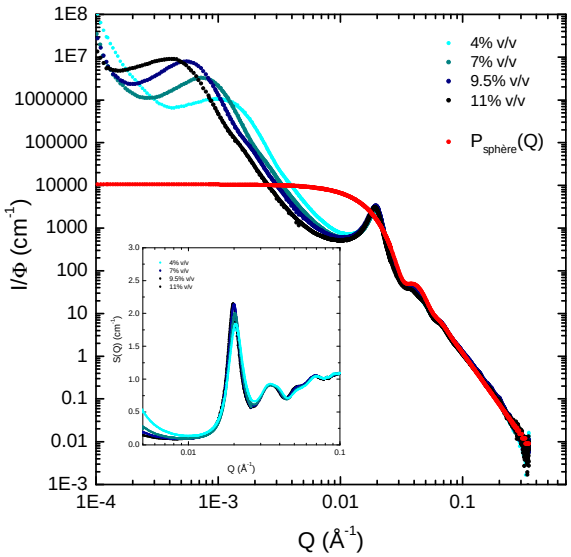


(a) SAXS of the nanocomposites samples for Φ_{silica}=5, 9, 12 and 14 % v/v. Form factor of a single particle $P_{particle}$ is represented in red. Structure factors $S_{particles}$ are shown in the insert.

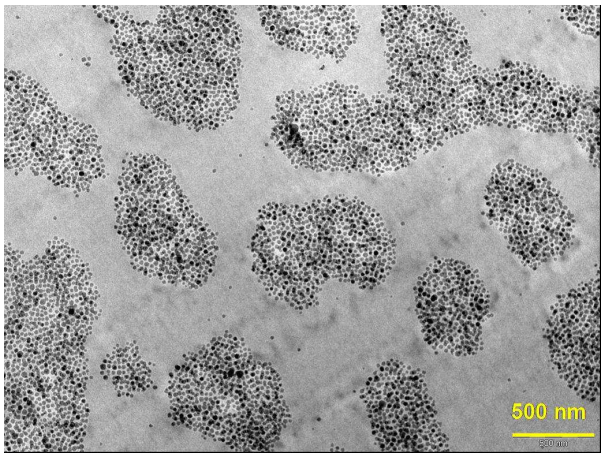


(b) TEM for the sample at 14 % v/v in silica.

Fig. 7.1.: Nanocomposites formed by inclusion of polystyrene-grafted silica particles ($M_n^{grafted}$=24 400 g/mol) in a polystyrene melt (M_n^{melt}=98 000 g/mol). Silica dispersion is investigated by SAXS for silica fractions of Φ=5, 9, 12 and 14 % v/v, and by microscopy (TEM).



(a) SAXS of the nanocomposites samples for Φ_{silica}=4, 7, 9.5 and 11 % v/v. Form factor of a single particle $P_{particle}$ is represented in red. Structure factors $S_{particles}$ are shown in the insert.



(b) TEM for the sample at 11 % v/v in silica.

Fig. 7.2.: Nanocomposites formed by inclusion of polystyrene-grafted silica particles ($M_n^{grafted}$=24 000 g/mol) in a polystyrene melt (M_n^{melt}=140 000 g/mol). Silica dispersion is investigated by SAXS for silica fractions of Φ=4, 7, 9.5 and 11 % v/v, and by microscopy (TEM).

All the investigated systems are characterized by a mass ratio N/P well below the wet brush limit (N/P=1). The hard-sphere-like structure factor between particles confirms, in an indirect way, that the brush is dry in all the systems. The homogeneous dispersion of the grafted particles observed in some cases (for P>N) can be explained by the presence of an interdiffusion layer. Even if most of the free chains are expulsed from the brush, in the surface of the corona ther is still enough interpenetration between free and grafted chains to ensure good dispersion. These dispersions are obtained when the grafted chains are sufficiently close from the free chains. When the difference increases (by increasing matrix molecular weight), particles aggregate. The thickness of the interdiffusion layer may have decreased, or the depletion forces may have become more important. Processing kinetics could also play a role.[94,97]

7.4. Grafted corona conformation in polymer melt : a first direct measurement by SANS

In order to better understand the mechanisms involved in mixing polymer-grafted particles with a matrix of the same polymer, it would be very interesting to be able to describe the corona conformation. Until now, only indirect measurements were made, using mainly the structure factor determined by SAXS.[87–90] The experimental challenge of a direct measurement of the corona conformation was resolved by the use of SANS, and the synthesis of a special polymer matrix which annihilate the neutronic constrast between silica and matrix, allowing to « see » only the corona signal.

The principle of this special matching matrix is the same as contrast variation in solution : in order to match the silica core diffusion, we need a matrix with the same Scattering Length Density (SLD) than the silica. This can be achieved by creating a statistic copolymer with deuterated and « normal » styrene. The proportions of deuterated and normal styrene are adjusted by creating different copolymers at different ratios H/D, and by measuring the scattered intensity of silica composites formed with the different copolymers. The copolymer that matches best the silica scattering can be used as a matrix.

A first measurement is made with a nanocomposite formed by this special H/D matrix and silica particles grafted with deuterated polystyrene, to enhance the contrast. The film was previously characterized by SAXS, to study the silica dispersion (in X-rays the contrast is between silica and polymer) and the particles form no aggregates in it. In order to analyze the SANS signal (where the contrast is between corona and matrix) we have to extract the form factor P(Q) of the corona from the scattered intensity. The inter-particles structure factor S(Q) is known thanks to the SAXS measurements, and is the same whatever the contrast (X-rays or neutrons). We obtain the P(Q) by dividing the scattered intensity with this S(Q) (figure 7.3).

Comparing the form factors of the same polymer shell in solution and in a polymer melt indicates that the size has changed : thickness has decreased during the filmification. The form factor of

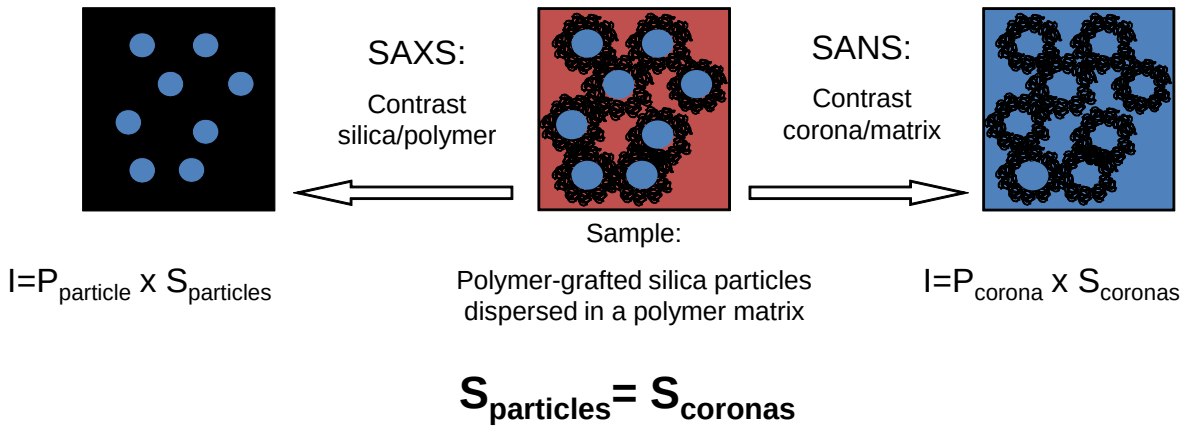


Fig. 7.3.: Different contrasts are seen by SAXS and SANS for the same sample.

the corona in polymer melt is modelized with the two same models we used for characterizing the polymer shells in solution : a core-shell and a Pedersen with gaussian chains models. Both form factors modelize pretty well the measurements, with coherent values of the corona thickness (59 Å) or gyration radius of the grafted chains (35 Å). But the Pedersen model (figure 7.4) gives a slightly better fit of the measurement whereas in solution the core-shell model was the best for the form factor of this corona. During filmification, the corona changes conformation and its thickness decrease of almost a factor 2 : we observe the collapse of the grafted chains. In solution the grafted chains are wet by the solvent, and stretched into solvent. When filmification occurs, solvent is replaced by a polymer melt, and the new corona conformation is collapsed, to counterbalance the loose of mixing entropy in the free energy. This is to our best knowledge, the first direct experimental determination of this effect which was predicted theoretically.[76]

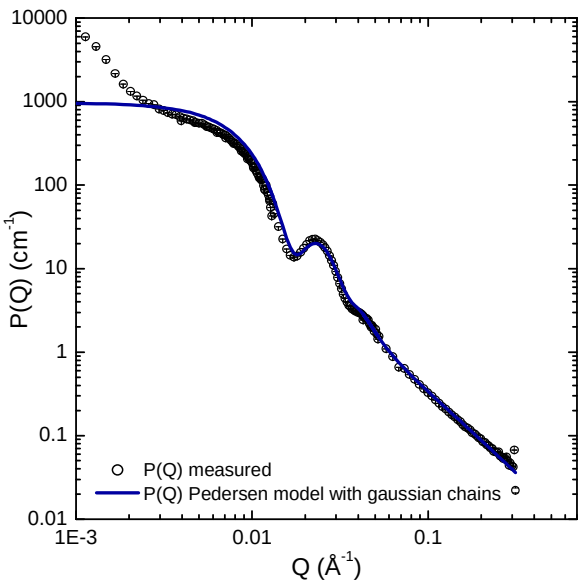


Fig. 7.4.: Corona form factor in the polymer melt, as measured by SANS. P(Q) is well represented by a Pedersen form factor (blue line).

We also investigated the influence of particles concentration on the corona conformation. If particles become in contact, we can expect a change in conformation. We extracted coronas form

factors exactly the same way described earlier for the 5 % v/v charged film, using the structure factors determined by SAXS experiments. All the form factors, for all the investiguated particle concentrations (from 5 to 14 % v/v in silica), are exactly the same. Interactions between polymer coronas is not strong enough to influence the grafted chains conformation.

Another interesting experiment is to decrease the molecular mass of the matrice, in order to obtain different ratios of the grafted and free chains, and observe a change in the corona conformation (towards a wetter brush). We measured the corona scattering in two new matrices (still matching the silica scattering), with ratio N/P of 0.42 and 0.70. No change was observed, but this is not so surprising as the ratios, even if closer to the theoretical limit of N/P=1 (wet brush), are still in the dry brush regime.

To go further in the analysis of the grafted chains conformation, it would be very interesting to know the concentration profile inside the brush. The knowledge of this profile could confirm the presence of the interdiffusion layer, and quantify it. SANS cannot perform a direct measurement of such profile, but the results we obtained here confirm that the interface between grafted chains and polymer melt, which is the driving zone of the dispersion process, is soft (gaussian-like). To observe an interface characteristic of gaussian chains, there must be some mixing of the polymer at the interface between corona and melt. This is a first indication that polymer shell and matrix are not abruptely separated, but rather softly.

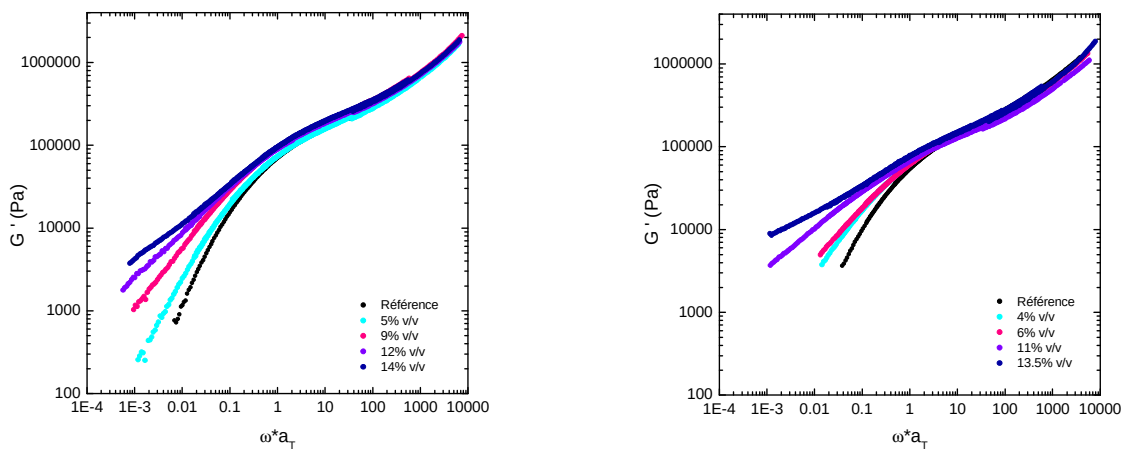
7.5. Mechanical properties of the nanocomposites

Rheological experiments (in oscillatory mode) were performed using an ARES rheometer with parallel plates, on two types of samples : nanocomposites with « good » dispersion (individual particles homogeneously dispersed in melt) and nanocomposites with « bad » dispersion (particles aggregate). Master curves for G' and G" were obtained by using the time-temperature superposition principle,[129] which applied quite well for all the samples.

The typical curve for G' at the melt molecular masses we are working is typically divided in three parts : at high frequency (Rouse domain), we observe the short relaxation times of the polymer segments or of very short chains. It is usually not affected by inclusion of fillers. At intermediary frequencies, a rubbery plateau, due to chains entanglements, is observed. At low frequencies, the long relaxation times observed are usually associated with long chains (grafted or free) relaxations and particles interactions. This last part of the curve is the most affected by the inclusion of fillers.[58,59,83,88,90,132] As fillers are included in the matrix, an additional viscoelastic contribution, associated with a liquid-solid transition is usually observed. Its importance is related to the intensity of interactions between particles,[58,59,83] the stronger the attraction the stronger the additional contribution. It can also be related to the creation of a 3D network.[58] Other phenomenas can happen : under certain conditions (hair length greater than matrix length), the relaxation of the grafted chains can be observed,[88,90] and the diffusion of the particles can also be visible

at very low frequencies[59,88,90] (not accessible in our experimental window).

Concerning our samples, we observe in each case (well-dispersed or agregated particles) the apparition of the additional viscoelastic contribution at low frequencies (figure 7.5). Its importance increases with particles concentration. However, by comparing the relative importance of this contribution for the dispersed and aggregated cases, as function of the particle concentration, the contribution is stronger in the aggregated case. The liquid-solid transition occurs at a lower concentration for the aggregated system.



(a) Well-dispersed particles, Φ_{silica}=0, 5, 9, 12 and 14 % v/v

(b) Aggregated particles, Φ_{silica}=0, 4, 6, 11 and 13.5 % v/v

Fig. 7.5.: Conservation modulus G'(ωa_T) for two dispersion types (well-dispersed particles or aggregated particles) and different silica fractions

This solidlike contribution can be explained by different mechanisms. For the dispersed particles, there are two main contributions. First, the existence of an interdiffusion layer can explain the solid behavior : the interpenetration of the matrix chains into the grafted chains, even if only at surface, creates a specific connectivity between fillers and matrix. When concentration increases, the number of « reticulation nods » increases, and the behavior is more gellike. Secondly, the dynamics of the grafted chains may be strongly slowed and the relaxation of these chains could appear at lower frequencies (instead of the Rouse domain), increasing the modulus. Concerning the aggregates, the interpretation cannot be made in terms of reticulation nods because the interdiffusion layer is weaker in this case, and the contact surface is smaller than for dispersed particles. The additional elastic contribution can be attributed to hydrodynamic reinforcement, with stronger filler-filler interactions. It can also be due to dynamics of the grafted chains : in this case, dynamic contribution can be more important because of « trapped » free polymer inside the aggregates. The grafted particles are closer from each other in this case, which could also slow the relaxation of the grafted chains.

7.6. Higher deformations : stress-strain isotherms and deformed structure

Mechanical measurements were also performed at higher deformations (until 400 %) by stretching the samples (in one direction) at T_g+20 °C (about 120 °C). From the stress-strain measurements we can deduce an effective reinforcement modulus. The stretched and quenched samples can then be characterized with SAXS (for the silica structure) and SANS (for corona deformation). Stretched sample is characterized by elongation ratio λ=L/L_0, where L is the length of the stretched sample and L_0 the length before stretching. We investiguate 4 elongation ratios, λ=1.5, 2, 3 and 4. The two types of dispersions (dispersed or aggregated particles) are characterized, at different concentrations.

From the analysis of the effective reinforcement modulus, we observe that there is no significant differences between the two types of dispersions : reinforcement is well described by classical hydrodynamic models.[123,124] In the aggregated case the interactions between particles have to be taken into account. There is no percolation or filler network formation for the investigated concentrations.

At high strain (for $\lambda \geq 2$) we observe a significant increase in the stress, which is correlated to the apparition of new correlations between fillers (observed by SAXS measurements on stretched samples), along the stretching direction, for the two types of dispersion. In all cases, the strain is affine in all directions, and in direction parallel to the stretching, fillers rearrange, leading to new correlations between particles.

The corona deformation is investigated by SANS for stretched samples made with the special copolymer matrix (H/D, matching silica scattering). Corona form factor is extracted by using the inter-particles structure factors for stretched samples, determined by SAXS. We observe that grafted chains are deformed in both directions, parallel and perpendicular to the elongation. For the least concentrated samples (5 % v/v), we are able to illustrate the deformation of the corona using an empirical modification of the Pedersen model. The corona is less deformed than predicted by an affine deformation calculation. For the most concentrated samples (14 % v/v), the effect is stronger, due to contact between particles.

Conclusion générale

Contrôler et comprendre la dispersion de nanoparticules dans une matrice de polymère constitue un enjeu expérimental à différents niveaux. En choisissant comme stratégie le greffage de chaînes de polymère (polystyrène) sur la surface de nanoparticules (silice), la première partie de cet enjeu réside dans la mise au point d'un protocole de synthèse avec toutes les difficultés inhérentes au fait de travailler en solution. L'étude des nanocomposites, qui constitue le but final de ce travail, nécessitant de grandes quantités de particules, ce protocole doit être reproductible. Dans la première partie de ce travail, nous avons donc mis au point un tel protocole, basé sur une technique de « grafting from » en deux étapes et utilisant la polymérisation aux Nitroxydes (NMP) en solvant organique (le diméthylacétamide, DMAc). Dans un souci d'obtenir les objets les mieux définis possible, nous avons utilisés des particules de silice bien définies en forme et en taille (type Ludox, faible polydispersité) initialement en milieu aqueux et transférées dans le solvant organique sans modifier les interactions entre particules. Les résultats obtenus montrent que la méthode est reproductible et permet d'obtenir de bons rendements de polymérisation tout en maintenant les conditions de stabilité colloïdale du système pendant la synthèse. Le travail sur les conditions de polymérisation (utilisation ou non d'amorceur libre en solution) nous permet aujourd'hui de disposer d'une synthèse souple, où l'on peut selon les besoins ajuster les variables relatives à la morphologie des objets greffés : longueurs de chaînes allant de 5 000 à 50 000 g/mol, faibles dispersions en taille, possibilité de marquage (hydrogénés ou deutérés). Une étape supplémentaire serait maintenant de travailler aux possibilités de varier la densité de greffage.

L'utilisation de la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA) et des possibilités de variations de contraste nous a permis une caractérisation quantitative fine des objets formés : nombre de particules greffées, nombre et taille des chaînes greffées sur les particules, comparaison entre un profil abrupt (modèle « core-shell ») et un profil plus mou (modèle de Pedersen) tenant compte du caractère gaussien des chaînes. La connaissance précise du facteur de forme des objets greffés, ainsi que la possibilité de marquage des chaînes sont des éléments déterminants pour aborder la seconde partie de ce travail : la réalisation et l'étude de films nanocomposites renforcés par les nanoparticules greffées.

Notre objectif est d'une part d'étudier spécifiquement les processus de dispersion, via l'observation directe de la couronne greffée dans le film et d'autre part d'obtenir, via un paramètre d'ajustement simple, des dispersions différentes pour en étudier les conséquences sur la réponse mécanique des matériaux. Les conditions de synthèse définies précédemment nous permettent de

disposer d'une variable d'ajustement de la dispersion, le rapport N/P, où N est le degré de polymérisation des chaînes greffées et P celui de la matrice, également variable. Grâce à une bonne optimisation des conditions de contraste, la Diffusion de rayons X aux Petits Angles (DXPA) et la Microscopie Electronique à Transmission (TEM) nous permettent d'observer les particules de silice dans le film et le facteur de structure inter-particules $S_{particules}(Q)$, alors que la DNPA nous permet d'observer sur le même échantillon uniquement le facteur de forme de la couronne greffée. Cette dernière observation a été rendue possible grâce à la synthèse d'une matrice de polystyrène copolymère H/D ayant le même contraste neutronique que les particules de silice et permettant ainsi d'annuler leur contribution au signal de diffusion. Les résultats montrent que l'on peut regrouper l'ensemble des mesures effectuées en deux types de dispersion :

1. Lorsque la masse de la chaîne greffée est très éloignée de celle de la matrice ($0.04<N/P<0.21$), les particules s'organisent dans la matrice en agrégats de grandes tailles mais non connectés les uns aux autres.
2. Lorsque la masse de la chaîne greffée se rapproche de celle de la matrice, les particules sont dispersées de manière individuelle et homogène sur l'ensemble de l'échantillon.

L'observation de la couronne dans la matrice et l'analyse du signal de diffusion a permis de mettre en évidence un changement de conformation par rapport à celle mesurée en solvant : la couronne s'effondre (« collapse »), son épaisseur diminue de presque un facteur deux et les chaînes greffées présentent un profil gaussien à l'interface avec les chaînes de la matrice alors que celles-ci présentaient un profil abrupt en solvant (de type « core-shell »). Ces observations sont en bon accord avec les prédictions théoriques : lorsque P>N, on observe un processus d'agrégation résultant d'un mécanisme de déplétion, il devient énergétiquement favorable que deux particules se rapprochent pour laisser un volume libre plus grand à une chaîne de la matrice. Lorsque P est proche de N, on observe effectivement le collapse des chaînes greffées prévu théoriquement résultant de l'expulsion des chaînes de la matrice. Cependant, les particules restent parfaitement dispersées dans la matrice alors que la limite théorique de mouillage (N=P) est dépassée. Ceci nous indique qu'il faut prendre en compte dans la description l'existence d'une zone d'interpénétration entre les chaînes de la matrice et les chaînes greffées qui permet la dispersion des particules malgré des conditions entropiques défavorables. L'existence de cette zone est soutenue par le profil gaussien mis en évidence par les modélisations.

Nous avons également suivi la déformation de la couronne sous étirement uniaxial. Lorsque les objets sont éloignés les uns des autres, la couronne se déforme dans le sens de l'étirement : allongement des chaînes dans la direction parallèle à l'étirement et compression dans le sens perpendiculaire. A partir d'une modification empirique du facteur de forme isotrope de la couronne, on peut montrer que la déformation reste inférieure à la déformation affine des chaînes. Lorsque les objets sont proches les uns des autres, la déformation est « bloquée » à cause des interactions entre proches voisins.

Etant à présent en mesure de contrôler l'état de dispersion des particules dans la matrice, nous avons abordé l'étude de la réponse mécanique du matériau en fonction de l'état dispersé ou agrégé

des charges pour des grandes et des faibles déformations. Aux grandes déformations, on montre dans le cas dispersé qu'une partie de la couronne contribue au renforcement hydrodynamique alors que dans le cas agrégé, on ne note pas de contribution significative de la présence des agrégats dans le renforcement (percolation, réseau de charges). Néanmoins, on mesure une valeur de module importante à forte élongation qui peut provenir de corrélations entre particules dans la direction de l'étirement suite au déplacement affine des charges. Aux faibles déformations, on mesure dans les deux cas une contribution élastique supplémentaire du module aux temps longs qui peut être d'origine conformationnelle (interpénétration des chaînes libres et greffées) ou dynamique (dynamique lente des chaînes greffées). Cette contribution étant plus marquée dans le cas agrégé, on peut supposer qu'elle peut être également reliée à la taille des charges.

Perspectives

Étant donné les résultats obtenus, plusieurs expériences seraient intéressantes à réaliser sur ces systèmes.

Premièrement, obtenir un composite dans lequel la couronne greffée serait « mouillée », et mesurer sa conformation en DNPA à l'aide d'une matrice éteignant la silice. Deux cas seraient intéressants à étudier : le cas où la masse de la matrice est plus faible que la masse greffée (P<N), ainsi que le cas où les masses libre et greffée sont égales (N=P). Pour cela, nous aurions besoin d'une masse de chaînes greffées au moins égale à la masse de la matrice (limite théorique de mouillage). Un tel système n'est pas aisé à réaliser, car si la masse de la matrice est inférieure à 100 000 g/mol, les films deviennent difficiles à manipuler. La solution serait alors de synthétiser des particules greffées de grandes masses (environ 100 000 g/mol), ce qui semble pour l'instant difficile, bien qu'une synthèse sans amorceur libre donne accès à de plus grandes masses. Développer cette synthèse pourrait permettre d'accéder à de telles masses. Un compromis pourrait aussi être trouvé avec une masse de matrice un peu inférieure à 100 000 g/mol.

Une autre mesure très intéressante sur la conformation de la couronne, qui découle directement des conclusions de ce travail, concernerait la détermination du profil de concentration dans la couronne en fondu, afin de déterminer l'importance de l'interpénétration des chaînes libres dans les chaînes greffées. Pour cela, une deutériation partielle des chaînes greffées pourrait donner un début de réponse.

Varier la densité de greffage en surface des particules permettrait également d'avoir une vision plus complète du problème.

Ensuite, réussir à obtenir un système encore plus agrégé tout en restant à des fractions de silice relativement basses (15 % v/v) (en augmentant encore la masse de la matrice) pourrait permettre d'observer des connections entre agrégats et la formation d'un réseau de charges. Le renforcement dans ce cas devrait être sans mesure avec ce que l'on a obtenu jusqu'ici.

L'autre axe de travail réside dans la mesure de la dynamique des chaînes greffées. Nous disposons maintenant d'un système modèle idéal pour aborder l'étude de la contribution dynamique des chaînes sur les propriétés macroscopiques. Le fait de pouvoir deutérier les chaînes greffées ou les chaînes de matrice va permettre de sonder sélectivement la dynamique soit des chaînes greffées, soit des chaînes de la matrice via des mesures de diffusion inélastiques (écho de spin de neutrons) et de corréler ces contributions dynamiques aux propriétés mécaniques mesurées. De plus, le fait de pouvoir aisément changer le rapport de masses via la synthèse va permettre de dissocier les cas où les dynamiques (des chaînes greffées et libres) seront proches de ceux où les dynamiques des chaînes greffées seront très différentes de celles des chaînes libres.

Bibliographie

[1] H. Zou, S. S. Wu, and J. Shen. Polymer/silica nanocomposites : Preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 108(9) :3893–3957, 2008.

[2] S. C. Tjong. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering R-Reports*, 53(3-4) :73–197, 2006.

[3] G. Schmidt and M. M. Malwitz. Properties of polymer-nanoparticle composites. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8(1) :103–108, 2003.

[4] A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, C. Eychenne-Baron, and F. Boue. Surface-atom transfer radical polymerization from silica nanoparticles with controlled colloidal stability. *Macromolecules*, 37(17) :6376–6384, 2004.

[5] A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, J. Jestin, and F. Boue. Atom transfer radical polymerization from silica nanoparticles using the 'grafting from' method and structural study via small-angle neutron scattering. *Polymer*, 46(4) :1095–1104, 2005.

[6] G. Carrot, A. El Harrak, J. Oberdisse, J. Jestin, and F. Boue. Polymer grafting from 10-nm individual particles : proving control by neutron scattering. *Soft Matter*, 2(12) :1043–1047, 2006.

[7] A. El Harrak. *Nanoparticules hybrides Silice/Polymère : Synthèse, Analyse DNPA*. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 2005.

[8] O. Prucker and J. Ruhe. Polymer layers through self-assembled monolayers of initiators. *Langmuir*, 14(24) :6893–6898, 1998.

[9] R. V. Ostaci, C. Celle, G. Seytre, E. Beyou, J. P. Chapel, and E. Drockenmuller. Influence of nitroxide structure on polystyrene brushes "grafted-from" silicon wafers. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46(10) :3367–3374, 2008.

[10] J. Parvole, J. P. Montfort, G. Reiter, O. Borisov, and L. Billon. Elastomer polymer brushes on flat surface by bimolecular surface-initiated nitroxide mediated polymerization. *Polymer*, 47(4) :972–981, 2006.

[11] C. Devaux, J. P. Chapel, E. Beyou, and P. Chaumont. Controlled structure and density of "living" polystyrene brushes on flat silica surfaces. *European Physical Journal E*, 7(4) :345–352, 2002.

[12] O. Prucker and J. Ruhe. Synthesis of poly(styrene) monolayers attached to high surface area silica gels through self-assembled monolayers of azo initiators. *Macromolecules*, 31(3) :592–601, 1998.

[13] O. Prucker and J. Ruhe. Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles. *Macromolecules*, 31(3) :602–613, 1998.

[14] F. Chauvin, P. E. Dufils, D. Gigmes, Y. Guillaneuf, S. R. A. Marque, P. Tordo, and D. Bertin. Nitroxide-mediated polymerization : The pivotal role of the k(d) value of the initiating alkoxyamine and the importance of the experimental conditions. *Macromolecules*, 39(16) :5238–5250, 2006.

[15] H. Fischer. The persistent radical effect : A principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, 101(12) :3581–3610, 2001.

[16] J. S. Wang and K. Matyjaszewski. Controlled living radical polymerization - atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 117(20) :5614–5615, 1995.

[17] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura. Polymerization of methylmethacrylate with the carbon-tetrachloride dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(ii) methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system - possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28(5) :1721–1723, 1995.

[18] J. Vinas. *Matériaux hybrides Polymères-Particules de Silice : Synthèse et caractérisation.* Thèse de doctorat, Université de Provence, 2008.

[19] T. E. Patten and K. Matyjaszewski. Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials. *Advanced Materials*, 10(12) :901–+, 1998.

[20] K. Matyjaszewski and J. H. Xia. Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews*, 101(9) :2921–2990, 2001.

[21] C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, 101(12) :3661–3688, 2001.

[22] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer : The raft process. *Macromolecules*, 31(16) :5559–5562, 1998.

[23] D. Charmot, P. Corpart, H. Adam, S. Z. Zard, T. Biadatti, and G. Bouhadir. Controlled radical polymerization in dispersed media. *Macromolecular Symposia*, 150 :23–32, 2000.

[24] B. Radhakrishnan, R. Ranjan, and W. J. Brittain. Surface initiated polymerizations from silica nanoparticles. *Soft Matter*, 2(5) :386–396, 2006.

[25] P. Auroy, L. Auvray, and L. Leger. Silica particles stabilized by long grafted polymer-chains - from electrostatic to steric repulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 150(1) :187–194, 1992.

[26] P. Auroy, L. Auvray, and L. Leger. Structures of end-grafted polymer layers - a small-angle neutron-scattering study. *Macromolecules*, 24(9) :2523–2528, 1991.

[27] P. Auroy, L. Auvray, and L. Leger. Characterization of the brush regime for grafted polymer layers at the solid-liquid interface. *Physical Review Letters*, 66(6) :719–722, 1991.

[28] Z. K. Zhang, A. E. Berns, S. Willbold, and J. Buitenhuis. Synthesis of poly(ethylene glycol) (peg)-grafted colloidal silica particles with improved stability in aqueous solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(2) :446–455, 2007.

[29] J. F. Joanny, L. Leibler, and P. G. Degennes. Effects of polymer-solutions on colloid stability. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 17(6) :1073–1084, 1979.

[30] T. von Werne and T. E. Patten. Preparation of structurally well-defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerizations. *Journal of the American Chemical Society*, 121(32) :7409–7410, 1999.

[31] T. von Werne and T. E. Patten. Atom transfer radical polymerization from nanoparticles : A tool for the preparation of well-defined hybrid nanostructures and for understanding the chemistry of controlled/"living" radical polymerizations from surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 123(31) :7497–7505, 2001.

[32] G. L. Cheng, A. Boker, M. F. Zhang, G. Krausch, and A. H. E. Muller. Amphiphilic cylindrical core-shell brushes via a "grafting from" process using atrp. *Macromolecules*, 34(20) :6883–6888, 2001.

[33] G. D. Zheng and H. D. H. Stover. Grafting of polystyrene from narrow disperse polymer particles by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 35(18) :6828–6834, 2002.

[34] T. K. Mandal, M. S. Fleming, and D. R. Walt. Preparation of polymer coated gold nanoparticles by surface-confined living radical polymerization at ambient temperature. *Nano Letters*, 2(1) :3–7, 2002.

[35] K. Ohno, K. Koh, Y. Tsujii, and T. Fukuda. Synthesis of gold nanoparticles coated with well-defined, high-density polymer brushes by surface-initiated living radical polymerization. *Macromolecules*, 35(24) :8989–8993, 2002.

[36] H. Datta, A. K. Bhowmick, and N. K. Singha. Tailor-made hybrid nanostructure of poly(ethyl acrylate)/clay by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46(15) :5014–5027, 2008.

[37] G. Carrot, F. Gal, C. Cremona, J. Vinas, and H. Perez. Polymer-grafted-platinum nanoparticles : From three-dimensional small-angle neutron scattering study to tunable two-dimensional array formation. *Langmuir*, 25(1) :471–478, 2009.

[38] J. Pyun, T. Kowalewski, and K. Matyjaszewski. Synthesis of polymer brushes using atom transfer radical polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 24(18) :1043–1059, 2003.

[39] J. Pyun, S. J. Jia, T. Kowalewski, G. D. Patterson, and K. Matyjaszewski. Synthesis and characterization of organic/inorganic hybrid nanoparticles : Kinetics of surface-initiated

atom transfer radical polymerization and morphology of hybrid nanoparticle ultrathin films. *Macromolecules*, 36(14) :5094–5104, 2003.

[40] C. Perruchot, M. A. Khan, A. Kamitsi, S. P. Armes, T. von Werne, and T. E. Patten. Synthesis of well-defined, polymer-grafted silica particles by aqueous atrp. *Langmuir*, 17(15) :4479–4481, 2001.

[41] K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, and T. Fukuda. Synthesis of monodisperse silica particles coated with well-defined, high-density polymer brushes by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 38(6) :2137–2142, 2005.

[42] T. Morinaga, M. Ohkura, K. Ohno, Y. Tsujii, and T. Fukuda. Monodisperse silica particles grafted with concentrated oxetane-carrying polymer brushes : Their synthesis by surface-initiated atom transfer radical polymerization and use for fabrication of hollow spheres. *Macromolecules*, 40(4) :1159–1164, 2007.

[43] M. Husseman, E. E. Malmstrom, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, and C. J. Hawker. Controlled synthesis of polymer brushes by "living" free radical polymerization techniques. *Macromolecules*, 32(5) :1424–1431, 1999.

[44] C. Bartholome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, P. Chaumont, and N. Zydowicz. Nitroxide-mediated polymerizations from silica nanoparticle surfaces : "graft from" polymerization of styrene using a triethoxysilyl-terminated alkoxyamine initiator. *Macromolecules*, 36(21) :7946–7952, 2003.

[45] C. Bartholome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, P. Chaumont, and N. Zydowicz. Nitroxide-mediated polymerization of styrene initiated from the surface of fumed silica. comparison of two synthetic routes. *Polymer*, 46(19) :8502–8510, 2005.

[46] C. Bartholome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, P. Chaumont, F. Lefebvre, and N. Zydowicz. Nitroxide-mediated polymerization of styrene initiated from the surface of silica nanoparticles. in situ generation and grafting of alkoxyamine initiators. *Macromolecules*, 38(4) :1099–1106, 2005.

[47] B. Bailly, A. C. Donnenwirth, C. Bartholome, E. Beyou, and E. Bourgeat-Lami. Silica-polystyrene nanocomposite particles synthesized by nitroxide-mediated polymerization and their encapsulation through miniemulsion polymerization. *Journal of Nanomaterials*, 2006.

[48] A. Kasseh, A. Ait-Kadi, B. Riedl, and J. F. Pierson. Organic/inorganic hybrid composites prepared by polymerization compounding and controlled free radical polymerization. *Polymer*, 44(5) :1367–1375, 2003.

[49] G. Laruelle, J. Parvole, J. Francois, and L. Billon. Block copolymer grafted-silica particles : a core/double shell hybrid inorganic/organic material. *Polymer*, 45(15) :5013–5020, 2004.

[50] R. Inoubli, S. Dagreou, A. Khoukh, F. Roby, J. Peyrelasse, and L. Billon. 'graft from' polymerization on colloidal silica particles : elaboration of alkoxyamine grafted surface by in situ trapping of carbon radicals. *Polymer*, 46(8) :2486–2496, 2005.

[51] R. Inoubli, S. Dagreou, M. H. Delville, A. Lapp, J. Peyrelasse, and L. Billon. In situ thermo-dependant trapping of carbon radicals : a versatile route to well-defined polymer-grafted silica nanoparticles. *Soft Matter*, 3(8) :1014–1024, 2007.

[52] Y. Tsujii, M. Ejaz, K. Sato, A. Goto, and T. Fukuda. Mechanism and kinetics of raft-mediated graft polymerization of styrene on a solid surface. 1. experimental evidence of surface radical migration. *Macromolecules*, 34(26) :8872–8878, 2001.

[53] C. Z. Li and B. C. Benicewicz. Synthesis of well-defined polymer brushes grafted onto silica nanoparticles via surface reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Macromolecules*, 38(14) :5929–5936, 2005.

[54] C. Li, J. Han, C. Y. Ryu, and B. C. Benicewicz. A versatile method to prepare raft agent anchored substrates and the preparation of pmma grafted nanoparticles. *Macromolecules*, 39(9) :3175–3183, 2006.

[55] Y. L. Zhao and S. Perrier. Synthesis of well-defined homopolymer and diblock copolymer grafted onto silica particles by z-supported raft polymerization. *Macromolecules*, 39(25) :8603–8608, 2006.

[56] R. Ranjan and W. J. Brittain. Synthesis of high density polymer brushes on nanoparticles by combined raft polymerization and click chemistry. *Macromolecular Rapid Communications*, 29(12-13) :1104–1110, 2008.

[57] K. Matyjaszewski and A. Kajiwara. Epr study of atom transfer radical polymerization (atrp) of styrene. *Macromolecules*, 31(2) :548–550, 1998.

[58] C. Bartholome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, P. Cassagnau, P. Chaumont, L. David, and N. Zydowicz. Viscoelastic properties and morphological characterization of silica/polystyrene nanocomposites synthesized by nitroxide-mediated polymerization. *Polymer*, 46(23) :9965–9973, 2005.

[59] R. Inoubi, S. Dagreou, A. Lapp, L. Billon, and J. Peyrelasse. Nanostructure and mechanical properties of polybutylacrylate filled with grafted silica particles. *Langmuir*, 22(15) :6683–6689, 2006.

[60] A. L. R. Bug, M. E. Cates, S. A. Safran, and T. A. Witten. Theory of size distribution of associating polymer aggregates .1. spherical aggregates. *Journal of Chemical Physics*, 87(3) :1824–1833, 1987.

[61] B. Zhao and W. J. Brittain. Polymer brushes : surface-immobilized macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 25(5) :677–710, 2000.

[62] P. Espiard and A. Guyot. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica .2. grafting process onto silica. *Polymer*, 36(23) :4391–4395, 1995.

[63] P. J. Yoon, T. D. Fornes, and D. R. Paul. Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 43(25) :6727–6741, 2002.

[64] O. Wilson, G. J. Wilson, and P. Mulvaney. Laser writing in polarized silver nanorod films. *Advanced Materials*, 14(13-14) :1000–+, 2002.

[65] R. Chapman and P. Mulvaney. Electro-optical shifts in silver nanoparticle films. *Chemical Physics Letters*, 349(5-6) :358–362, 2001.

[66] T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, K. Aizawa, N. Amino, M. Nakamura, D. Yamaguchi, and S. Koizumi. New insight into hierarchical structures of carbon black dispersed in polymer matrices : A combined small-angle scattering study. *Macromolecules*, 41(2) :453–464, 2008.

[67] G. Lagaly. Introduction : from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15(1-2) :1–9, 1999.

[68] M. K. Corbierre, N. S. Cameron, M. Sutton, S. G. J. Mochrie, L. B. Lurio, A. Ruhm, and R. B. Lennox. Polymer-stabilized gold nanoparticles and their incorporation into polymer matrices. *Journal of the American Chemical Society*, 123(42) :10411–10412, 2001.

[69] R. Tannenbaum, M. Zubris, K. David, D. Ciprari, K. Jacob, W. Jasiuk, and N. Dan. Ftir characterization of the reactive interface of cobalt oxide nanoparticles embedded in polymeric matrices. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(5) :2227–2232, 2006.

[70] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, and J. Varlet. Nanofillers in polymeric matrix : a study on silica reinforced pa6. *Polymer*, 42(21) :8759–8768, 2001.

[71] M. J. Percy, C. Barthet, J. C. Lobb, M. A. Khan, S. F. Lascelles, M. Vamvakaki, and S. P. Armes. Synthesis and characterization of vinyl polymer-silica colloidal nanocomposites. *Langmuir*, 16(17) :6913–+, 2000.

[72] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, and K. Friedrich. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites. *Polymer*, 42(1) :167–183, 2001.

[73] J. Berriot, H. Montes, F. Martin, M. Mauger, W. Pyckhout-Hintzen, G. Meier, and H. Frielinghaus. Reinforcement of model filled elastomers : synthesis and characterization of the dispersion state by sans measurements. *Polymer*, 44(17) :4909–4919, 2003.

[74] W. C. J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huetink, and R. J. Gaymans. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. *Polymer*, 44(1) :261–275, 2003.

[75] P. J. Flory. Thermodynamics of high polymer solutions. *Journal of Chemical Physics*, 10 :51–61, 1942.

[76] P. G. De Gennes. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*, 13(5) :1069–1075, 1980.

[77] J. H. Maas, G. J. Fleer, F. A. M. Leermakers, and M. A. C. Stuart. Wetting of a polymer brush by a chemically identical polymer melt : Phase diagram and film stability. *Langmuir*, 18(23) :8871–8880, 2002.

[78] J. I. Martin and Z.-G. Wang. Polymer brushes : Scaling, compression forces, interbrush penetration, and solvent size effects. *Journal of Physical Chemistry*, 99(9) :2833–2844, 1995.

[79] K. R. Shull. End-adsorbed polymer brushes in high- and low-molecular-weight matrices. *Macromolecules*, 29(7) :2659–2666, 1996.

[80] M. Aubouy, G. H. Fredrickson, P. Pincus, and E. Raphael. End-tethered chains in polymeric matrices. *Macromolecules*, 28(8) :2979–2981, 1995.

[81] C. Gay. Wetting of a polymer brush by a chemically identical polymer melt. *Macromolecules*, 30(19) :5939–5943, 1997.

[82] K. R. Shull. Theory of end-adsorbed polymer brushes in polymeric matrices. *Journal of Chemical Physics*, 94(8) :5723–5738, 1991.

[83] R. Hasegawa, Y. Aoki, and M. Doi. Optimum graft density for dispersing particles in polymer melts. *Macromolecules*, 29(20) :6656–6662, 1996.

[84] C. M. Wijmans, E. B. Zhulina, and G. J. Fleer. Effect of free polymer on the structure of a polymer brush and interaction between 2 polymer brushes. *Macromolecules*, 27(12) :3238–3248, 1994.

[85] I. Borukhov and L. Leibler. Enthalpic stabilization of brush-coated particles in a polymer melt. *Macromolecules*, 35(13) :5171–5182, 2002.

[86] L. Leibler and P. A. Pincus. Ordering transition of copolymer micelles. *Macromolecules*, 17(12) :2922–2924, 1984.

[87] K. Gohr and W. Schärtl. Dynamics of copolymer micelles in a homopolymer melt : Influence of the matrix molecular weigth. *Macromolecules*, 33(6) :2129–2135, 2000.

[88] L. Yezek, W. Schartl, Y. M. Chen, K. Gohr, and M. Schmidt. Influence of hair density and hair length on interparticle interactions of spherical polymer brushes in a homopolymer matrix. *Macromolecules*, 36(11) :4226–4235, 2003.

[89] K. Gohr, T. Pakula, K. Tsutsumi, and W. Schärtl. Dynamics of copolymer micelles in an entangled homopolymer matrix. *Macromolecules*, 32(21) :7156–7165, 1999.

[90] G. Lindenblatt, W. Schartl, T. Pakula, and M. Schmidt. Structure and dynamics of hairy spherical colloids in a matrix of nonentangled linear chains. *Macromolecules*, 34(6) :1730–1736, 2001.

[91] J. Klos and T. Pakula. Computer simulations of chains end-grafted onto a spherical surface. effect of matrix polymer. *Macromolecules*, 37(21) :8145–8151, 2004.

[92] J. J. Xu, F. Qiu, H. D. Zhang, and Y. L. Yang. Morphology and interactions of polymer brush-coated spheres in a polymer matrix. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 44(19) :2811–2820, 2006.

[93] D. L. Green and J. Mewis. Connecting the wetting and rheological behaviors of poly (dimethylsiloxane)-grafted silica spheres in poly(dimethylsiloxane) melts. *Langmuir*, 22(23) :9546–9553, 2006.

[94] M. K. Corbierre, N. S. Cameron, M. Sutton, K. Laaziri, and R. B. Lennox. Gold nanoparticle/polymer nanocomposites : Dispersion of nanoparticles as a function of capping agent molecular weight and grafting density. *Langmuir*, 21(13) :6063–6072, 2005.

[95] C. Xu, K. Ohno, V. Ladmiral, and R. J. Composto. Dispersion of polymer-grafted magnetic nanoparticles in homopolymers and block copolymers. *Polymer*, 49(16) :3568–3577, 2008.

[96] P. Akcora, H. Liu, S. K. Kumar, J. Moll, Y. Li, B. C. Benicewicz, L. S. Schadler, D. Acehan, A. Z. Panagiotopoulos, V. Pryamitsyn, V. Ganesan, J. Ilavsky, P. Thiyagarajan, R. H. Colby, and J. F. Douglas. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles. *Nature Materials*, 8(4) :354–U121, 2009.

[97] Q. Lan, L. F. Francis, and F. S. Bates. Silica nanoparticle dispersions in homopolymer versus block copolymer. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 45(16) :2284–2299, 2007.

[98] J. Vinas, N. Chagneux, D. Gigmes, T. Trimaille, A. Favier, and D. Bertin. Sg1-based alkoxyamine bearing a n-succinimidyl ester : A versatile tool for advanced polymer synthesis. *Polymer*, 49(17) :3639–3647, 2008.

[99] J. A. Howarter and J. P. Youngblood. Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Langmuir*, 22(26) :11142–11147, 2006.

[100] J. P. Cotton. Small-angle neutron scattering : Introduction and variations on contrast. *Journal De Physique IV*, 9(P1) :21–49, 1999.

[101] J. Oberdisse and B. Deme. Structure of latex-silica nanocomposite films : A small-angle neutron scattering study. *Macromolecules*, 35(11) :4397–4405, 2002.

[102] D. Espinat. Application of light, x-ray and neutron diffusion techniques to the study of colloidal systems .2. research on different systems - polymers in solution in the solid-state, micellar solutions, fractal systems. *Revue De L Institut Francais Du Petrole*, 46(5) :595–635, 1991.

[103] P. Debye. Molecular-weight determination by light scattering. *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 51(1) :18–32, 1947.

[104] J. S. Pedersen and M. C. Gerstenberg. Scattering form factor of block copolymer micelles. *Macromolecules*, 29(4) :1363–1365, 1996.

[105] J. S. Pedersen. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions : modeling and least-squares fitting. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70 :171–210, 1997.

[106] J. S. Pedersen. Form factors of block copolymer micelles with spherical, ellipsoidal and cylindrical cores. *Journal of Applied Crystallography*, 33(1) :637–640, 2000.

[107] J. S. Pedersen, C. Svaneborg, K. Almdal, I. W. Hamley, and R. N. Young. A small-angle neutron and x-ray contrast variation scattering study of the structure of block copolymer micelles : Corona shape and excluded volume interactions. *Macromolecules*, 36(2) :416–433, 2003.

[108] C. Svaneborg and J. S. Pedersen. Form factors of block copolymer micelles with excluded-volume interactions of the corona chains determined by monte carlo simulations. *Macromolecules*, 35(3) :1028–1037, 2002.

[109] A. Halperin. Polymeric micelles : A star model. *Macromolecules*, 20(11) :2943–2946, 1987.

[110] N. Jouault, P. Vallat, F. Dalmas, S. Said, J. Jestin, and F. Boue. Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer-silica nanocomposites : Long-range effects in rheology. *Macromolecules*, 42(6) :2031–2040, 2009.

[111] J. Rottler and M. O. Robbins. Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers. *Physical Review E*, 68(1), 2003.

[112] H. H. Kausch and G. H. Michler. Effect of nanoparticle size and size-distribution on mechanical behavior of filled amorphous thermoplastic polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(5) :2577–2587, 2007.

[113] J. K. Percus and G. J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review Second Series*, 110(1) :1–13, 1958.

[114] M. S. Wertheim. Exact solution of the percus-yevick equation for hard spheres. *Physical Review Letters*, 10(8) :321–323, 1963.

[115] F. S. Bates and G. D. Wignall. Nonideal mixing in binary blends of perdeuterated and protonated polystyrenes. *Macromolecules*, 19(3) :932–934, 1986.

[116] H. Benoit, D. Decker, R. Duplessix, C. Picot, and P. Rempp. Characterization of polystyrene networks by small-angle neutron-scattering. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 14(12) :2119–2128, 1976.

[117] M. Geoghegan, F. Boué, G. Bacri, A. Menelle, and D. G. Bucknall. A neutron reflectometry study of polystyrene network interfaces. *European Physical Journal B*, 3(1) :83–96, 1998.

[118] A. Ramzi. *Fluctuations de déformation et de concentration sous étirement dans un réseau polymère contenant des chaînes libres. L'effet Papillon.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1994.

[119] M. Geoghegan, C. J. Clarke, F. Boue, A. Menelle, T. Russ, and D. G. Bucknall. The kinetics of penetration of grafted polymers into a network. *Macromolecules*, 32(15) :5106–5114, 1999.

[120] J. Bastide, J. Herz, and F. Boue. Loss of affineness in gels and melts. *Journal De Physique*, 46(11) :1967–1979, 1985.

[121] M. Warner and S. F. Edwards. Neutron-scattering from strained polymer networks. *Journal of Physics a-Mathematical and General*, 11(8) :1649–1655, 1978.

[122] S. Ahmed and F. R. Jones. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *Journal of Materials Science*, 25(12) :4933–4942, 1990.

[123] H. M. Smallwood. Limiting law of the reinforcement of rubber. *Journal of Applied Physics*, 15(1) :758–766, 1944.

[124] G. K. Batchelor and J. T. Green. Determination of bulk stress in a suspension of spherical-particles to order c-2. *Journal of Fluid Mechanics*, 56(DEC12) :401–427, 1972.

[125] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, and P. Sotta. Gradient of glass transition temperature in filled elastomers. *Europhysics Letters*, 64(1) :50–56, 2003.

[126] N. K. Dutta, N. R. Choudhury, B. Haidar, A. Vidal, J. B. Donnet, L. Delmotte, and J. M. Chezeau. High-resolution solid-state nmr investigation of the filler-rubber interaction .1. high-speed h-1 magic-angle-spinning nmr-spectroscopy in carbon-black filled styrene-butadiene rubber. *Polymer*, 35(20) :4293–4299, 1994.

[127] E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J. Y. Cavaille, R. Dendievel, C. Gauthier, U. Putaux, and A. Zaoui. Filler-filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 381(1-2) :320–330, 2004.

[128] J. Oberdisse. Structure and rheological properties of latex-silica nanocomposite films : Stress-strain isotherms. *Macromolecules*, 35(25) :9441–9450, 2002.

[129] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. Mechanical properties of substances of high molecular weight .19. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14) :3701–3707, 1955.

[130] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*, page 641. Wiley : New York, 1980.

[131] P. Cassagnau. Payne effect and shear elasticity of silica-filled polymers in concentrated solutions and in molten state. *Polymer*, 44(8) :2455–2462, 2003.

[132] Y. Aoki. Dynamic viscoelastic properties of abs polymers in the molten state .5. Effect of grafting degree. *Macromolecules*, 20(9) :2208–2213, 1987.

[133] H. Watanabe, T. Sato, and K. Osaki. Diffusion and viscoelasticity of copolymer micelles in a homopolymer matrix. *Macromolecules*, 31(14) :3740–3742, 1998.

[134] C. Chevigny, D. Gigmes, D. Bertin, J. Jestin, and F. Boué. Polystyrene grafting from silica nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization (NMP) : synthesis and SANS analysis with the contrast variation method. *Soft Matter*, 5(19) :3741–3753, 2009.

[135] J. Higgins and H. Benoit. *Polymers and Neutron Scattering*. Oxford Science Publications, 1994.

[136] O. Glatter and O. Kratky. *Small-Angle X-ray Scattering*. Academic Press, 1982.

Appendices

Annexe A.

Protocoles de synthèse

A.1. Synthèse des précurseurs

A.1.1. Transfert des Ludox de l'eau dans le DMAc

Le transfert repose sur le fait que la température d'ébullition de l'eau (100 °C) est bien inférieure à celle du solvant DMAc (167 °C). Si on chauffe les particules dispersées dans un mélange eau/DMAc, l'eau va s'évaporer en premier.

Dans un bécher de 1 L, verser la solution de Ludox TM-40 (Silice colloïdale à 40 % wt dans l'eau) de manière à avoir 10 g de silice.

Peser.

Diluer cette solution à 1 % wt dans l'eau.

Peser.

Ajouter le même volume de DMAc que le volume d'eau total.

Peser.

Plonger le bécher dans un bain à 100 °C, avec une très forte agitation (il doit y avoir un vortex).

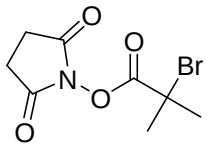
Lorsque le volume a diminué de moitié, peser régulièrement le bécher pour vérifier à quel moment toute l'eau est évaporée.

Continuer l'évaporation (du DMAc) pour concentrer la solution jusqu'à environ 10-15 % wt.

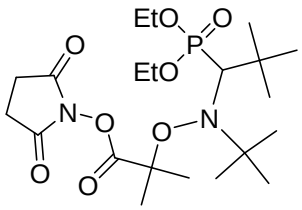
La concentration finale en silice est déterminée par gravimétrie. Pour vérifier que la quantité d'eau résiduelle est négligeable, on verse du polystyrène dilué (dans le DMAc) dans la solution de Ludox dans le DMAc. S'il reste trop d'eau, le polymère précipite.

A.1.2. Synthèse de l'ester activé

On synthétise les molécules suivantes (voir figure A.1). Le protocole général de synthèse reste le même, seules les températures de travail sont différentes : ambiante pour Br-NHS, 0 °C pour MAMA-NHS.



(a) Br-NHS



(b) MAMA-NHS

Fig. A.1.: Esters activés

Synthèse de Br-NHS et MAMA-NHS

Dissoudre 5.72 g (15.0 mmol) de MAMA-SG1 ou 2.51 g (15.0 mmol) d'acide 2-bromo-2-méthyl propanoïque et 2.07 g (18.0 mmol) de N-hydroxysuccinimide (NHS) dans 120 mL de THF.

Dégazer par bullage d'azote pendant 15 minutes.

Ajouter une solution dégazée de 3.41 g (16.5 mmol) de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) dans 30 mL de THF.

Agiter pendant 90 minutes, à 0 °C pour MAMA-NHS.

Filtrer le précipité de N,N'-dicyclohexulurée (DCU).

Refroidir le filtrat à -20 °C pendant 2 heures pour précipiter la DCU restante.

Filtrer la DCU.

Évaporer le solvant sous vide.

Laver à l'eau pour éliminer la NHS.

Sécher sous vide. On obtient une poudre blanche.

Les molécules indiquées dans le protocole sont représentées figure A.2.

A.1.3. Synthèse du macro-amorceur « greffage une étape »

On synthétise les molécules suivantes (voir figure A.3). Les protocoles sont identiques pour les deux types de polymérisations. On va juste différencier les étapes de purification.

Synthèse

Dissoudre 2.73 g (5.7 mmol) de MAMA-NHS ou 1.50 g (5.7 mmol) de Br-NHS dans 30 mL de THF.

Ajouter 1.26 g (5.7 mmol) d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

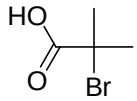
Agiter pendant 2 heures, à 0 °C pour MAMA-NHS.

Purification pour l'amorceur d'ATRP

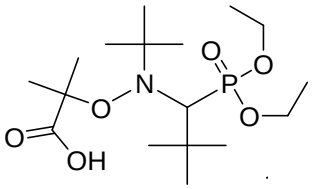
Filtrer le précipité de NHS.

Évaporer le solvant sous vide.

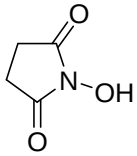
Sécher sous vide.



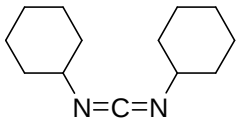
(a) Acide 2-bromo-2-méthyl propanoïque



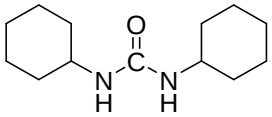
(b) MAMA-SG1



(c) N-hydroxysuccinimide

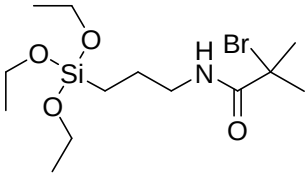


(d) N,N'-dicyclohexylcarbodiimide

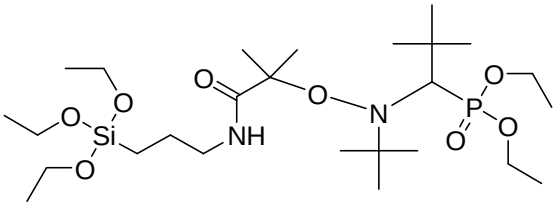


(e) N,N'-dicyclohexylurée

Fig. A.2.: Réactifs et produits pour la formation de l'ester activé



(a) Macro-amorceur greffable pour ATRP



(b) Macro-amorceur greffable pour NMP

Fig. A.3.: Macro-amorceurs pour le greffage en une étape

Purification pour l'amorceur de NMP

Évaporer le solvant sous vide.

Ajouter 20 mL de THF froid, laisser 1 heure à -20 °C.

Filtrer le précipité formé.

Ajouter 30 mL d'éther froid, laisser 1 heure à -20 °C.

Filtrer.

Évaporer le solvant sous vide.

Sécher sous vide.

A.2. Protocole de polymérisation sur particules

Peser la MAMA-SG1 dans un ballon tricol de 500 mL.

Ajouter le sol de particules amorcées

Ajouter du DMAc si besoin pour que la fraction volumique finale en silice soit égale à 1.1 % v/v

Introduire le styrène goutte à goutte grâce à une ampoule de coulée (voir figure A.4).

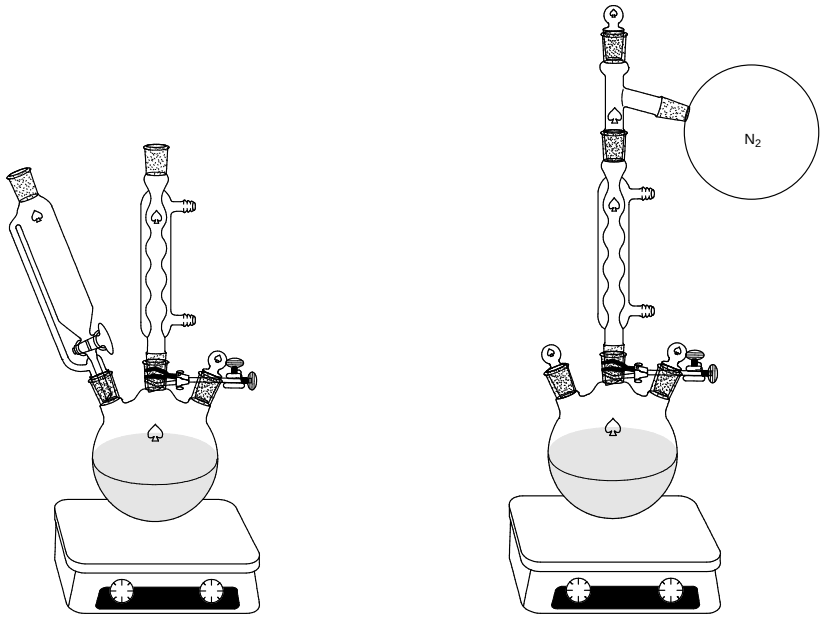


Fig. A.4.: Introduction du styrène au goutte à goutte, et polymérisation des particules sous atmosphère d'azote.

Dégazer 20 à 30 min par bullage d'azote.

Pendant ce temps, faire chauffer le bain d'huile à 120 °C.

Arrêt du bullage, le système est laissé sous pression d'azote à l'aide d'un ballon en caoutchouc rempli d'azote (voir figure A.4).

Plonger le ballon dans le bain à 120 °C : début de la réaction.

Arrêt de la réaction 6 heures plus tard, en mettant le milieu à l'air ambiant.

Fig. A.5.: Solution de particules avant et après la polymérisation. L'apparition d'une turbidité dans le sol de particules greffées de polymère est liée à la taille des objets (et pas à l'agrégation comme cela a été vérifié en DNPA).

Annexe B.

Techniques d'analyse

B.1. Analyse Thermo-Gravimétrique (TGA)

L'Analyse Thermo-Gravimétrique (TGA) permet de caractériser la composition des matériaux, en mesurant leur masse en fonction de la température et du temps. L'échantillon est d'abord amené à 120 °C, où il est soumis à un isotherme de 15 minutes, afin d'enlever toutes trace résiduelle de solvant. Puis il est chauffé, à une vitesse de 10 °C/min, jusqu'à 800 °C. On observe, sur la courbe de perte de masse en fonction de la température, des paliers qui correspondent à la destruction d'un composant particulier.

L'appareil utilisé est une TGA Q-50 de la marque TA instruments. Les échantillons sont placés dans une coupelle en platine.

B.2. Microscopie Électronique à Transmission (MET ou TEM)

Dans un Microscope Électronique en Transmission (MET), une gerbe d'électrons est condensée sur l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles magnétiques. Les lentilles magnétiques permettent de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon traversé est très mince : de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet.

Les échantillons sont coupés à température ambiante par microtomie, en utilisant un microtome Leica MZ6 Ultracup UCT avec une lame de diamant. Les sections sont d'environ 40 nm sont réunies sur une grille de filaments de cuivre afin d'être observées. Le MET utilisé est un Philips Tecnai F20 ST (ICM, Vitry-Thiais). Les échantillons sont d'abord observés à faible grossissement, avant de l'augmenter progressivement.

B.3. Traction uni-axiale

La force nécessaire pour étirer l'échantillon à la vitesse voulue est mesurée par un capteur HBM Q11. La figure B.1 présente un échantillon avant et après étirement.

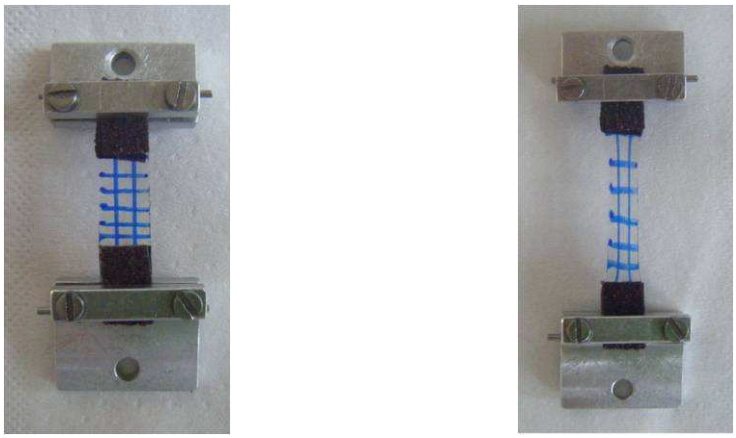


Fig. B.1.: Échantillon avant et après étirement

B.4. Rhéomètre

Avant de mettre l'échantillon dans l'appareil, il faut faire le zéro. Celui-ci est réalisé deux fois, à la température la plus élevée (180 °C pour les composites et 160 °C pour les matrices). L'échantillon est ensuite posé sur le plateau inférieur, et le contact est fait en abaissant le plateau supérieur. La figure B.2 présente un échantillon en fin de mesure. Les dimensions de l'échantillon ont été adaptées au plateau. La partie basse de l'appareil impose une déformation oscillatoire, la partie haute est un capteur qui mesure le module résultant dans l'échantillon. Tout ceci est placé dans un four à température contrôlée au cours de la mesure.

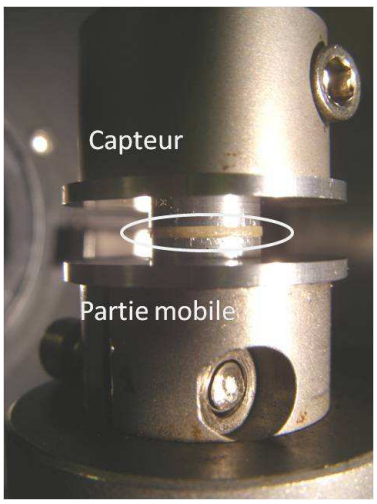


Fig. B.2.: Échantillon placé entre les deux plateaux du rhéomètre

Annexe C.

Diffusion de Neutrons aux Petits Angles

La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) est la principale technique d'étude qui a été utilisée pendant cette thèse. Elle est utilisée pour déterminer la forme et l'organisation d'objets dispersés en milieu homogène. Les objets étudiés ont typiquement des tailles de 0,5 à 50 nm. La Diffusion de rayons X a également été utilisée, et est abordée à la fin de cette partie.

C.1. Introduction

La diffusion de neutrons est une une sonde de la matière très adaptée pour l'étude de la matière condensée. Une expérience de DNPA consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau collimaté de neutrons monochromatiques, de longueur d'onde λ, et à analyser la variation du nombre de neutrons diffusés (l'intensité) en fonction de leur angle de diffusion, grâce à un détecteur. L'interaction neutron-matière peut être expliquée si l'on sait que le neutron peut être considéré à la fois comme une onde et comme une particule.

Le faisceau de neutrons incident, de longueur d'onde λ, est considéré comme une onde plane, et sa propagation peut s'écrire (ν est la fréquence de l'onde) :

$$\psi = e^{i(kz-2\pi\nu t)} \tag{C.1}$$

Une fois que l'onde plane a interagi avec l'échantillon, l'onde est diffusée dans toutes les directions et devient sphérique :

$$\psi_{diff} = -f\left(\overrightarrow{k}, \vec{k'}\right)\frac{e^{i(kz-2\pi\nu t)}}{r} \tag{C.2}$$

$-f\left(\overrightarrow{k}, \overrightarrow{k'}\right)$ est l'amplitude de la diffusion, $\overrightarrow{k}$ et $\overrightarrow{k'}$ sont les vecteurs d'onde incidents et diffusés. On définit alors un vecteur de diffusion $\vec{Q}$ tel que :

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k'} \tag{C.3}$$

On peut se reporter au schéma de la figure C.1.

(a) Vecteurs d'onde incident et diffusé $\vec{k}$ et $\vec{k'}$

(b) Vecteur de diffusion $\vec{Q}$

Fig. C.1.: Définition du vecteur de diffusion $\vec{Q}$. Les notations k et $\vec{k}$ sont équivalentes.

Le vecteur de diffusion a une amplitude, notée Q, telle que :

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{C.4}$$

Ce paramètre, Q, est le plus important. Sa dimension est l'inverse d'une longueur. Le domaine des valeurs de Q doit être du même ordre de grandeur que l'inverse des tailles caractéristiques de l'échantillon mesuré. Les longueurs d'onde des faisceaux de neutrons étant comprises entre 0,1 et 2 nm, pour mesurer quelque chose d'intéressant on devra se placer à des angles θ de 5 ° au plus, ce qui explique le nom de diffusion aux Petits Angles.

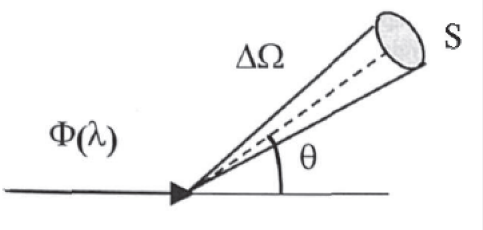


Fig. C.2.: Section efficace de diffusion[100]

On considère maintenant un flux de neutrons, $\phi(\lambda)$ [cm^{-2}.s^{-1}], qui arrive sur l'échantillon, lequel diffuse alors un nombre de neutrons $I(\theta)$ [s^{-1}], sur une surface S située à une distance r (soit dans un angle solide $\Delta\Omega = S/r^2$). On peut se reporter à la figure C.2. L'intensité peut s'écrire (formule C.5) :

$$I(\theta) = \phi(\lambda) \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \Delta\Omega \tag{C.5}$$

$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$, la section efficace différentielle de diffusion, représente le nombre total de neutrons diffusés par seconde dans l'angle $\Delta\Omega$. σ a la dimension d'une surface. On peut réécrire l'expression de la section efficace différentielle de diffusion (formule C.7) en considérant l'amplitude de diffusion $A(Q)$ (équation C.6), qui est la transformée de Fourier de la densité $\rho(r)$ du système de n

atomes $\rho(r) = \frac{1}{V}\sum_i^n b_i \delta(r - r_i)$, le volume V de l'échantillon contenant n noyaux de longueur de diffusion b_i:

$$A(Q) = \int \rho(r) e^{iQr} dr \tag{C.6}$$

$$\frac{1}{V}\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle A(Q) A(-Q) \rangle = \sum_{i,j}^{n,n} \langle \rho_i \rho_j \rangle \left\langle e^{iQ(r_i - r_j)} \right\rangle \tag{C.7}$$

Les crochets $\langle\rangle$ indiquent une moyenne sur l'ensemble de l'échantillon. Finalement, on peut écrire[100,135] la formule suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = n b_{inc}^2 + b^2 \sum_{i,j}^{n,n} \left\langle e^{iQ(r_i - r_j)} \right\rangle \tag{C.8}$$

où $b_{inc}^2 = \langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2$ et $b = b_i$.

L'intensité diffusée sera la somme d'un terme de diffusion incohérente et d'un terme de diffusion cohérente. Ce dernier est lié aux corrélations spatiales entre noyaux et permet d'avoir accès aux informations sur la structure des objets. C'est ce terme qui nous intéresse ici. Le terme de diffusion incohérente provient de l'absence de corrélation entre la position considérée et l'état de spin ou l'isotope du noyau qui l'occupe. La diffusion incohérente est utilisée pour obtenir des informations sur la dynamique de l'échantillon. Dans notre cas, la diffusion incohérente sera considérée comme un bruit de fond plat dont on doit se débarrasser.

C.2. Contraste et variation de contraste

C.2.1. Contraste

Pour que l'intensité diffusée ne soit pas négligeable, il est nécessaire d'avoir un contraste suffisant des objets diffusants dans le milieu. Ce contraste provient de la différence entre les densités de longueur de diffusion ρ de l'objet et du milieu. On peut calculer ρ en fonction des longueurs de diffusion b_i des atomes composant les molécules du milieu :

$$\rho = \sum_i \frac{b_i d Na}{M} \tag{C.9}$$

où d est la densité du composé, M sa masse molaire et Na le nombre d'Avogadro. Le contraste intervient au carré dans l'intensité diffusée et se définit comme suit : $\Delta\rho^2 = (\rho_{composé\,A} - \rho_{composé\,B})^2$.

Les valeurs de b_i peuvent être positives ou négatives (l'interaction neutron-matière peut être attractive ou répulsive), et varier d'un isotope à l'autre. Ces différences se répercutent sur les valeurs des densités de longueurs de diffusion. Le tableau C.1 indique les valeurs de ρ pour les composés utilisés lors de la thèse.

Composé	ρ (*10^{-10} cm^{-2})
Diméthylacétamide deutérié (DMAc D)	6,60
Polystyrène deutérié (PS D)	6.53
Silice amorphe (SiO_2)	3,41
Polystyrène (PS H)	1,43
Diméthylacétamide (DMAc H)	0,52

Tab. C.1.: Valeurs de ρ

La très grande différence observée entre les deux valeurs de ρ pour le solvant et son équivalent deutérié, ainsi que pour le polymère et son équivalent deutérié, provient de la forte différence de la longueur de diffusion b entre l'hydrogène (b_H= -0,374 cm^{-12}) et le deutérium (b_D= +0,667 cm^{-12}). Le grand intérêt de la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles réside dans ce phénomène : la substitution isotopique permet de changer le contraste, sans modifier les propriétés chimiques des matériaux marqués.

C.2.2. Variation de contraste

Lorsque l'on a un système qui ne comprend que deux composants, comme un polymère en solution, le marquage soit du polymère soit du solvant permet d'augmenter le contraste et donc l'intensité diffusée. C'est le cas le plus simple. Si par contre on a un système tri-constituants, comme des particules de silice (composé A) greffée de polymère (composé B) dispersées dans un solvant (composé C), on aura trois contrastes différents, et l'intensité diffusée comprendra la contribution des deux composés par rapport au solvant et entre eux. On aura un signal complexe à interpréter, qu'il faudra découpler.

Si on mélange un solvant avec son équivalent deutérié, la densité de longueur de diffusion du mélange va changer (x est la fraction volumique en solvant deutérié) :

$$\rho_{mélange} = x\rho_{solvant\,D} + (1-x)\rho_{solvant\,H} \tag{C.10}$$

Alors, en ajustant la fraction de solvant deutérié, on peut obtenir que la densité du solvant ait n'importe quelle valeur comprise entre ρ_H et ρ_D. Dans notre système tri-composants, pour supprimer la contribution soit de la silice soit du polymère à l'intensité diffusée, pourvu que leur ρ soit compris entre ces deux valeurs limites, il suffit d'égaliser la densité de longueur de diffusion du solvant avec celle du composé dont on veut « éteindre » la contribution. Alors, le contraste sera nul entre le solvant et ce composé, et l'intensité diffusée par le système ne contiendra que la contribution de l'autre composé. Cette technique puissante est nommée variation de

contraste. Dans le cas de silice greffée de polystyrène H, on éteint la contribution du polymère par un mélange 85 % DMAc H/15 % DMAc D et la contribution de la silice par un mélange 53 % DMAc H/47 % DMAc D. La figure C.3 schématise l'extinction du polymère et de la particule.

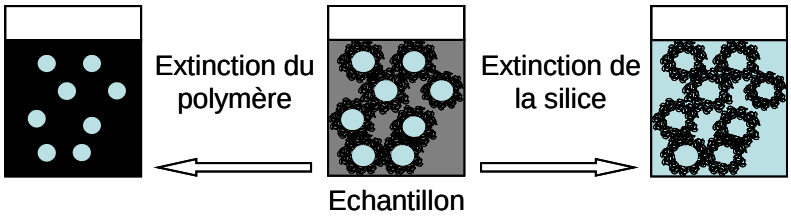


Fig. C.3.: Schéma de principe de la variation de contraste. A gauche, seule la silice contribue au signal, à droite, seul le polymère contribue au signal.

C.3. Mesures et traitements

C.3.1. Mesure

Une mesure de DNPA est réalisée en envoyant un faisceau de neutrons monochromatiques, de longueur d'onde λ, sur l'échantillon. Les neutrons sont alors diffusés, et arrivent sur un détecteur où ils sont comptés en fonction de leur position par rapport au centre du détecteur (qui correspond au faisceau incident). La position dépend du vecteur de diffusion Q (qui dépend de l'angle de diffusion et de la longueur d'onde). Les détecteurs des appareils que nous avons utilisés sont un croisement de fils horizontaux et verticaux (détecteurs XY). La figure C.4 représente un appareil de diffusion de neutrons aux petits angles. Pour obtenir l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion, on regroupe les intensités diffusées à même distance du centre. Ceci est valable pour des échantillons isotropes. Si la diffusion est anisotrope, on ne fait

de regroupements que sur certaines parties du spectre de diffusion en 2D. Le traitement des données anisotropes est expliqué dans la section 4.6.

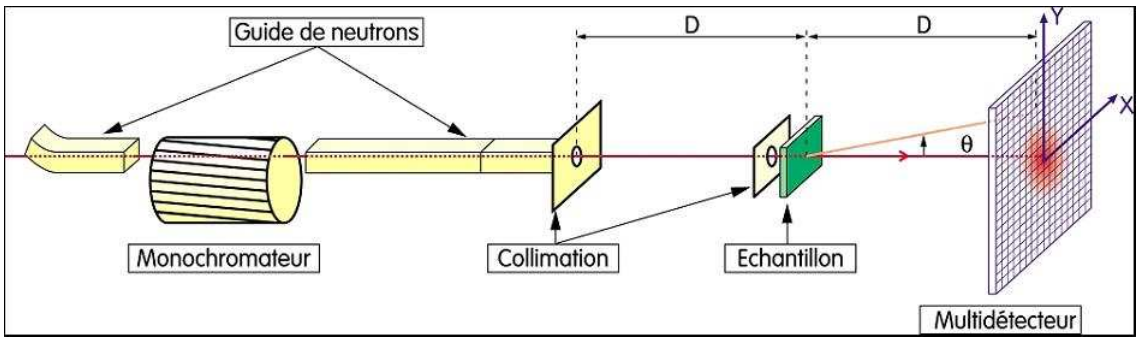


Fig. C.4.: Schéma d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles

C'est la courbe de l'intensité en fonction de Q qui va nous donner tous les renseignements. On a donc intérêt à faire varier le vecteur de diffusion. Pour cela, on peut soit changer la distance

échantillon-détecteur (D), soit changer la longueur d'onde (λ). Ces deux paramètres restent fixes pendant une mesure. La combinaison d'une longueur d'onde et d'une distance est appelée configuration. En fonction des dimensions de ce que l'on cherche à observer, on aura besoin d'une plus ou moins grande gamme de Q, et on utilisera de deux à quatre configurations. Une grande distance diminue la valeur de Q : les distances accessibles vont de 1 à 7 m sur la plupart des appareils, et jusqu'à 37 m sur D11 à l'ILL. De même, une grande longueur d'onde diminue la valeur de Q : les longueurs d'ondes auxquelles on a accès vont de 4 à 20 A. Les appareils, les configurations utilisées et la gamme de Q mesurée ont été indiquées avant chaque spectre de diffusion dans la suite du manuscrit.

C.3.2. Traitement

Il est nécessaire de traiter l'intensité brute diffusée pour obtenir une intensité absolue. Il faut déjà retirer la contribution de la cellule de mesure, pour les solutions, ou du faisceau vide, pour les échantillons solides type films nanocomposites. Ensuite il faut tenir compte de l'efficacité du détecteur (spécifique à l'appareil). Pour mesurer cette efficacité, on va mesurer un signal totalement incohérent, l'eau (légère) dans notre cas (on peut aussi utiliser du vanadium). Un signal incohérent est théoriquement plat car l'échantillon diffuse dans toutes les directions de manière aléatoire. En divisant le signal par cette mesure d'incohérent, on s'affranchit des imperfections du détecteur. On a alors une intensité relative en unités eau ; on obtient l'intensité absolue en multipliant par le $d\sigma/d\Omega$ de l'eau, que l'on mesure également. L'intensité absolue est exprimée ainsi :

$$I_{abs} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O} \times \frac{\frac{I_{ech}}{T_{ech}\times d_{ech}} - \frac{I_{ref}}{T_{ref}\times d_{ref}}}{\frac{I_{H_2O}}{T_{H_2O}\times d_{H_2O}} - \frac{I_{cv}}{T_{cv}\times d_{cv}}} \tag{C.11}$$

où T_i sont les différentes transmissions, d_i les épaisseurs et ref fait référence à la cellule vide pour les échantillons liquides, et au faisceau vide pour les échantillons solides. En pratique, on calcule le $d\sigma/d\Omega$ de l'eau par la formule suivante :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O} = \frac{T_a \times I_{H_2O}}{I_N^a\,(0) \times \Delta\Omega \times e} \tag{C.12}$$

T_a est le facteur d'atténuation, $I_N^a\,(0)$ l'intensité du faisceau vide atténué et normé, I_{H_2O} l'intensité du spectre de l'eau, $\Delta\Omega$ l'angle solide, et e un facteur correctif (1 ou 0,1). Le calcul de $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O}$ implique de mesurer le facteur d'atténuation (à l'aide d'un échantillon diffusant fortement, comme le graphite ou le plexiglas) et le faisceau vide en plus des mesures habituelles.

C.4. Intensité diffusée

Une fois les traitements terminés, on a la courbe de l'intensité absolue diffusée en fonction de Q. Cette intensité provient uniquement de la diffusion cohérente des objets. Elle va nous permettre d'obtenir des informations sur la structure et la forme des objets diffusants. Elle est fonction d'un facteur de forme, P(Q), qui caractérise la forme des objets, et d'un facteur de structure, S(Q), qui décrit les corrélations entre objets. Dans le cas de particules centrosymétriques, l'intensité diffusée peut être écrite sous la forme suivante :

$$I\left(Q\right) = \Phi \Delta\rho^2 V_{objet} P\left(Q\right) S\left(Q\right) \tag{C.13}$$

où Φ est la fraction volumique en objets diffusants, $\Delta\rho^2$ le contraste objet/solvant et V_{objet} le volume d'un objet.

C.4.1. Facteur de forme

Le facteur de forme est directement fonction de la forme d'un objet individuel. Pour des objets géométriques simples, il peut souvent être calculé analytiquement. On en déduit la forme et les dimensions caractéristiques des objets. Les facteurs de forme utilisés au cours de la thèse pour modéliser les spectres obtenus sont détaillés au fur et à mesure de leur utilisation.

C.4.2. Facteur de structure

Le facteur de structure représente les corrélations entre objets. Il est égal à 1 aux grandes valeurs du vecteur de diffusion. On en déduit si le système est attractif ou répulsif, et l'intensité des interactions. Il est difficile de le modéliser sans approximations. Si l'on veut s'en affranchir, il faut diluer suffisamment les objets pour éliminer toute interaction entre eux.

La figure C.5 représente schématiquement les contributions respectives du facteur de forme et du facteur de structure à l'intensité diffusée. Le facteur de forme, en bleu, représente les formes des objets (en bleu), alors que le facteur de structure, en vert, ne prend en compte que les interactions entre centres de masses (en vert). Les pics de corrélation du facteur de structure permettent de calculer une distance préférentielle ($d = 2\pi/Q$), le plateau du facteur de forme aux petits angles donne un rayon de giration des objets (si on connaît leur volume).

C.5. Diffusion de Rayons X

Dans le principe, la Diffusion de rayons X aux Petits Angles (DXPA) est très similaire, et obéit à des lois analogues.[136] Les différences résident dans les flux, les durées d'expériences et les valeurs

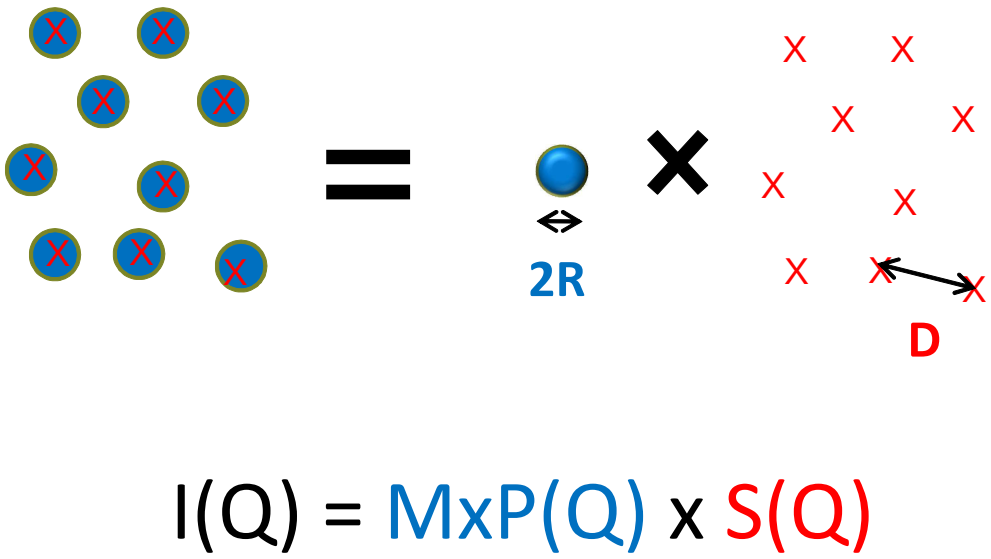


Fig. C.5.: Schéma des contributions des différents facteurs à l'intensité totale diffusée

de contraste. En DXPA, la gamme de Q accessible va de 10^{-3} à 1 A^{-1}, et on peut descendre jusqu'à 10^{-4} dans une expériences de très petits angles (caméra Bonse-Hart). Les photons utilisés ont une énergie élevée (plusieurs dizaines de KeV) et peuvent endommager les échantillons. Les temps de mesures sont plus courts qu'en DNPA (grâce au flux beaucoup plus élevé), pourvu qu'il y ait un bon contraste entre l'objet et le solvant. Les longueurs de diffusion, en DXPA, sont directement proportionnelles au numéro atomique Z de l'élément :

$$b_{iX} = 0,282 \times Z_i \, 10^{-12} \, cm^{-2}$$

Tous les isotopes d'un élément auront la même longueur de diffusion. Ainsi, la deutériation n'a aucun effet pour les rayons X ce qui montre la grande complémentarité des deux techniques : si on prend le cas d'une particule de silice greffée de PS D immergée dans un fondu de PS H, les rayons X ne verront que la silice dans le polymère. Les neutrons verront la couronne et la silice. On aura deux informations différentes.