



HAL
open science

Nanocomposites à matrice polymère : Influence de Silices Nanostructurées sur la Cristallisation, la Transition Vitreuse et les Propriétés Thermomécaniques

Nicolas Bosq

► To cite this version:

Nicolas Bosq. Nanocomposites à matrice polymère : Influence de Silices Nanostructurées sur la Cristallisation, la Transition Vitreuse et les Propriétés Thermomécaniques. Matériaux. Université Nice Sophia Antipolis, 2013. Français. NNT: . tel-00932853v1

HAL Id: tel-00932853

<https://theses.hal.science/tel-00932853v1>

Submitted on 23 Jan 2014 (v1), last revised 7 Apr 2014 (v2)

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.

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS – UFR Sciences
Ecole Doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées

T H E S E

pour obtenir le titre de
Docteur en Sciences
de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue par :

Nicolas BOSQ

**Nanocomposites à Matrice Polymère : Influence de Silices
Nanostructurées sur la Cristallisation, la Transition Vitreuse et
les Propriétés Thermomécaniques**

Thèse dirigée par Monsieur le Professeur ***Nicolas SBIRRAZZUOLI***
soutenue le 19.12.2013

Jury :

M. Gilles FEVOTTE	Professeur (Université de Lyon)	Rapporteur
M. Jean-François CHAILAN	Professeur (Université du Sud Toulon-Var)	Rapporteur
M. Jean-Marc HAUDIN	Professeur (Ecole des Mines de Paris)	Examineur
Mme. Séverine BOYER	Chargée de Recherche (ENSMA-Poitiers)	Examineur
M. Jacques PERSELLO	Professeur (Université de Nice-Sophia Antipolis)	Examineur
M. Nicolas SBIRRAZZUOLI	Professeur (Université de Nice-Sophia Antipolis)	Examineur
M. Nathanaël GUIGO	Maitre de Conférences (Université de Nice-Sophia Antipolis)	Invité

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en tout premier lieu et avec la plus grande sincérité mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Nicolas Sbirrazzuoli, responsable de l'équipe Matériaux Eco-compatibles du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (L.P.M.C.) à la faculté des Sciences de l'Université de Nice-Sophia Antipolis. Il m'a transmis le goût de la recherche scientifique durant les nombreux échanges d'idées et discussions que nous avons pu avoir pendant trois ans. Les conditions de travail idéales qu'il a su mettre en place constituent bien évidemment un des éléments clé qui permettent de faire avancer les activités de recherche de chacun. J'ai eu la chance de pouvoir bénéficier de son expertise scientifique de renommée internationale afin de mener à bien mon travail de thèse. Grâce à lui j'ai eu l'opportunité de présenter mes résultats lors d'un congrès national, mais aussi lors d'un congrès international au cours duquel j'ai pu échanger avec des chercheurs du monde entier. Ses grandes qualités humaines sont à la hauteur de ses remarquables compétences de chercheur. Sans la présence du Professeur Sbirrazzuoli dans l'équipe et sans son investissement permanent dans l'ensemble des activités du groupe, tout cela n'aurait été possible.

Mes plus profonds remerciements vont également vers Monsieur le Docteur Nathanaël Guigo, qui m'a formé sur les aspects théoriques et techniques des activités de recherches menées dans l'équipe. De par un suivi soutenu mais qui laisse place à l'initiative, et de par un soutien sans faille, il est la personne à qui je dois les compétences auxquelles j'ai accédé depuis le début de la thèse. Il a fait à la fois preuve de dynamisme mais aussi de beaucoup de patience et m'a toujours fait progresser en indiquant comment définir la bonne marche à suivre dans la conduite d'un projet de recherche. Le Docteur Guigo a toujours été présent et les nombreuses discussions que nous avons pu avoir sur le déroulement de ma thèse ont illustré ses grandes qualités de chercheur.

Pour toutes les raisons énoncées ci-dessus, je tiens à affirmer ma plus grande reconnaissance envers le Professeur Sbirrazzuoli et envers le Docteur Nathanaël Guigo.

Je voudrais adresser mes remerciements distingués à Madame le Docteur Alice Mija et Monsieur le Docteur Luc Vincent. Les conseils et les compétences qu'ils ont mis à ma disposition ainsi que leur expérience en recherche m'ont permis de progresser au cours de ma thèse. Cette expérience scientifique se double de qualités humaines indéniables et quotidiennes.

Je souhaite remercier Monsieur le Professeur Jacques Persello de l'équipe Magnétorhéologie - Nanomatériaux du L.P.M.C. pour m'avoir transmis sa connaissance sur les nanoparticules de silice et sur les systèmes élastomériques. La collaboration menée avec le Professeur Persello s'est avérée indispensable dans la mise en place d'une cohérence des travaux de thèse. Les longues et intéressantes discussions que j'ai pu développer avec lui ont mis en avant la qualité de son expertise dans le domaine de la recherche et ont éclairé le cheminement du projet de thèse.

Je remercie respectueusement Madame le Docteur Françoise Giulieri pour ses conseils et pour le matériel qu'elle m'a mis à disposition afin de mener à bien les expériences que j'ai réalisées dans ses locaux.

La première partie de ce travail de thèse a été réalisée au laboratoire de Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques (L.C.M.O.M.) dirigé par Madame le Professeur Anne-Marie Chaze, à qui mes remerciements sont adressés pour m'avoir accepté au sein du laboratoire. Depuis 2012, la seconde partie du travail de thèse s'est déroulée au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (L.P.M.C.) dirigé par Monsieur le Professeur Fabrice Mortessagne, à qui j'adresse mes sincères remerciements pour nous avoir accueilli dans sa structure. Je remercie d'autant plus le Professeur Mortessagne pour son soutien solide lors du projet de rénovation des locaux de l'équipe, ce qui nous a permis de continuer à mener notre travail de recherche dans de bonnes conditions.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur le Professeur Gilles Févotte ainsi qu'à Monsieur le Professeur Jean-François Chailan pour avoir accepté de devenir les rapporteurs de mon travail de thèse. Je remercie avec ce même respect Monsieur le Professeur Jean-Marc Haudin ainsi que Madame le Docteur Séverine Boyer pour avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements s'adressent également au Docteur Franck Collas de la société Mettler-Toledo pour ses conseils de qualité en analyse thermique, à Sophie Pagnotta et Jean-Pierre Laugier du Centre Commun de Microscopie Appliquée pour avoir réalisé les clichés MET et MEB, au Docteur Lionel Massi et au Docteur Marc Gaysinski pour les discussions que j'ai pu avoir sur la spectrométrie de masse et la RMN, ainsi qu'au Docteur Fabio Ziarelli de la spectropole de l'Université Aix-Marseille pour avoir réalisé les analyses en RMN du solide. Je voudrais aussi remercier le Professeur Pascal Baldi pour m'avoir dirigé vers le Professeur Nicolas Sbirrazzuoli lors de mes entretiens de recherche de thèse. Je remercie enfin Catherine Briet pour son aide et ses explications sur la gestion de la logistique du matériel de l'équipe.

J'adresse mes remerciements ainsi qu'une pensée toute particulière au Docteur Raffaele Zavaglia dont les conseils m'ont fortement guidé dès le début de la thèse. Je lui transmets également tous mes encouragements pour son travail qu'il effectue maintenant en entreprise. Je voudrais exprimer toute ma sympathie et mes remerciements aux doctorants de l'équipe : Jean-Mathieu Pin, Matthieu Moncel, Amandine Codou, Sébastien Barale et Guillaume Falco pour leur bonne humeur et leur solidarité. Je voudrais remercier Romain Morini avec qui se sont déroulées mes premières années d'étude à la fac et Audrey Sinigaglia, pour leur gentillesse et pour l'aide qu'ils m'ont procuré lors du déroulement de mes expériences dans leurs locaux. J'ai eu également le plaisir de travailler avec les stagiaires Justine Giauffret et Nizar Al Fata, je les remercie de leur sympathie et les félicite pour leur rigueur scientifique. Je voudrais remercier d'autre part ma cousine Corinne Joffre, pour l'aide qu'elle m'a apportée lors de l'écriture de mes dossiers de candidature pour le master et la thèse.

Je tiens enfin à exprimer toute ma reconnaissance à mes parents et ma famille pour leur immense soutien lors de mes années d'études et lors de mes années passées en thèse.

TABLE DES MATIERES

INDEX DES ABBREVIATIONS	11
CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE	15
I.1 – Contexte de l'étude.....	17
I.2 – Implication du laboratoire dans l'étude des polymères.....	19
I.3 – Objectifs de l'étude	20
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	23
II.1 – Les transitions physiques et microstructures des polymères.....	25
II.1.1 - Transition vitreuse	25
II.1.2 - Cristallisation	26
II.1.3 – Fusion.....	29
II.2 - La silice : origine et méthodes de synthèse	30
II.2.1 – Généralités	30
II.2.2 – Les différents types de silice	33
II.2.2.1 – Silice précipitée.....	33
II.2.2.2 – Gel de silice	33
II.2.2.3 – Sol de silice.....	34
II.2.2.4 – Silice issue de la pyrohydrolyse	34
II.2.2.5 – Silice à l'arc.....	34
II.2.2.6 – Fumée de silice.....	34
II.2.2.7 – Précipitation à partir d'alkoxysilanes	35
II.2.2.8 – Microémulsion inverse	35
II.2.3 – Formation de la silice par le procédé sol-gel.....	36
II.2.3.1 – Hydrolyse du précurseur de silicium.....	36
II.2.3.2 – Transition sol-gel.....	37
II.2.3.3 – Vieillissement et séchage de la silice	37
II.2.4 – Formation de silice par la méthode Stöber.....	38
II.2.5 – Propriétés de la silice en tant que charge	40
II.3 – Techniques analytiques	41
II.3.1 – Analyse thermogravimétrique	41
II.3.2 – Calorimétrie différentielle à balayage	42
II.3.3 – Calorimétrie différentielle à température modulée et TOPEM	44
II.3.4 – Calorimétrie différentielle à balayage rapide	46

II.3.5 – Calorimétrie différentielle à balayage ultra-rapide.....	47
II.3.6 – Analyse mécanique dynamique en torsion.....	47
II.3.7 – Analyse mécanique dynamique en traction.....	49
II.3.8 – Microscopie électronique.....	50
II.3.9 – RMN du solide.....	50
II.3.10 – FTIR.....	50
II.4 – Etude thermocinétique des transitions.....	51
II.4.1 – Calcul général du taux de conversion α	51
II.4.2 – Calcul du taux de conversion α pour la transition vitreuse.....	52
II.4.3 – Méthodes isoconversionnelles.....	52
II.4.4 – Méthodes isoconversionnelles avancées.....	53
II.4.5 – Théorie de Hoffman-Weeks.....	54
II.4.6 – Théorie de la croissance cristalline.....	55
CHAPITRE III : NANOCOMPOSITE ALCOOL POLYFURFURYLIQUE / SILICE.....	59
III.1 – L'alcool polyfurfurylique, un thermodur biosourcé.....	61
III.1.1 – L'alcool furfurylique : un monomère issu de l'hémicellulose.....	61
III.1.1.1 – L'hémicellulose.....	61
III.1.1.2 – Extraction du furfural à partir de l'hémicellulose.....	62
III.1.1.3 – Transformation du furfural en alcool furfurylique.....	62
III.1.1.4 – Propriétés physico-chimiques et réactivité de l'alcool furfurylique.....	63
III.1.2 – Polymérisation de l'alcool furfurylique en alcool polyfurfurylique.....	64
III.1.3 – Matériaux hybrides Alcool poly(furfurylique)/silice.....	66
III.2 – Nanocomposite Alcool poly(furfurylique) / silice sphérique.....	67
III.2.1 – Synthèse et caractérisation des nanoparticules.....	67
III.2.1.1 – Protocole de synthèse.....	67
III.2.1.2 – Diamètre théorique.....	68
III.2.1.3 – Analyse par diffusion dynamique de la lumière.....	68
III.2.1.4 – Analyse par MET.....	69
III.2.1.5 – Modification de surface de la silice.....	69
III.2.1.6 – Caractérisation par ATG.....	70
III.2.1.7 – Caractérisation par FTIR.....	73
III.2.1.8 – Caractérisation par RMN du solide.....	76
III.2.2 – Elaboration des matériaux nanocomposites.....	79
III.2.2.1 – Protocole d'élaboration.....	79
III.2.2.2 – Analyse par MET.....	80
III.2.3 – Caractérisation des matériaux nanocomposites.....	80
III.2.3.1 – Caractérisation par ATG.....	80

III.2.3.2 – Caractérisation par DMA.....	82
III.2.4 – Etude des interactions entre la silice et la matrice.....	85
III.2.4.1 – Elaboration de l'échantillon.....	85
III.2.4.2 – Etude par ATG des réactions de condensation.....	85
III.2.4.3 – Etude par FTIR des réactions de condensation.....	86
III.3 – Nanocomposite Alcool poly(furfurylique) / silice agrégée.....	88
III.3.1 – Synthèse et caractérisation des nanoparticules.....	88
III.3.1.1 – Protocole de synthèse.....	88
III.3.1.2 – Analyse par MET.....	89
III.3.1.3 – Modification de surface de la silice.....	89
III.3.1.4 – Caractérisation par FTIR.....	90
III.3.1.5 – Caractérisation par ATG.....	90
III.3.2 – Elaboration des matériaux nanocomposites.....	91
III.3.2.1 – Protocole d'élaboration.....	91
III.3.2.2 – Analyse par diffractométrie.....	92
III.3.2.3 – Analyse par MET.....	93
III.3.3 – Caractérisation du matériau nanocomposite.....	93
III.3.3.1 – Caractérisation par ATG.....	93
III.3.3.2 – Caractérisation par DMA.....	94
III.3.3.3 – Evaluation de la transition vitreuse en fonction de la fréquence.....	97
III.3.4 – Influence de la silice agrégée sur la cinétique de polymérisation.....	99
III.3.4.1 – Etude de la réaction de polymérisation.....	99
III.3.4.2 – Polymérisation à différentes vitesses de chauffe.....	101
III.3.4.3 – Evolution de l'énergie d'activation.....	102
III.4 – Conclusion.....	107

CHAPITRE IV : NANOCOMPOSITE POLYTETRAFLUOROETHYLENE / SILICE..... 109

IV.1 – Synthèse et propriétés du polytetrafluoroéthylène.....	111
IV.1.1 - Généralités.....	111
IV.1.2 - Synthèse du PTFE.....	111
IV.1.3 - Cristallisation du PTFE et des composites du PTFE.....	113
IV.1.4 - Objectifs.....	114
IV.2 – Etude thermocinétique de la cristallisation non-isotherme du PTFE.....	114
IV.2.1 - Evaluation de la température de fusion à l'équilibre.....	114
IV.2.2 – Conditions expérimentales.....	115
IV.2.3 – Cristallisation à différentes vitesses de refroidissement.....	116
IV.2.4 – Comportement à la fusion.....	118
IV.2.5 - Morphologie des cristaux.....	120

IV.2.6 – Energie d'activation apparente de la cristallisation	121
IV.2.7 – Evaluation des paramètres de l'équation d'Hoffman-Lauritzen	124
IV.3 – Etude thermocinétique de la cristallisation non-isotherme du PTFE/SiO ₂ (c)	127
IV.3.1 – Elaboration et caractérisation du matériau nanocomposite.....	127
IV.3.1.1 – Modification de surface de la silice agrégée	127
IV.3.1.2 – Caractérisation par FTIR	128
IV.3.1.3 – Caractérisation par ATG	129
IV.3.1.4 – Caractérisation par RMN du solide	130
IV.3.1.5 – Protocole d'élaboration	132
IV.3.1.6 – Analyse par MET	132
IV.3.2 – Evaluation de la température de fusion à l'équilibre	133
IV.3.3 – Evolution de la cristallisation avec la vitesse de refroidissement.....	134
IV.3.4 – Morphologie des cristaux.....	136
IV.3.5 – Energie d'activation apparente de la cristallisation	137
IV.3.6 – Evaluation des paramètres de l'équation d'Hoffman-Lauritzen	139
IV.4 – Conclusion	142
CHAPITRE V : NANOCOMPOSITE POLYDIMETHYLSILOXANE / SILICE	145
V.1 – Synthèse, propriétés et applications du PDMS	147
V.1.1 – Généralités	147
V.1.2 – Synthèse du PDMS	147
V.1.3 – Influence de la silice sur les transitions physiques du PDMS.....	148
V.1.3.1 – Transition vitreuse	149
V.1.3.2 – Cristallisation et fusion.....	149
V.1.4 – Objectifs de l'étude	150
V.2 – Elaboration et propriétés du PDMS et du PDMS/SiO ₂ (c)	151
V.2.1 – Protocole d'élaboration.....	151
V.2.2 – Analyse par MET	152
V.3 – Etude du comportement thermomécanique	153
V.3.1 – Mise en évidence des transitions par DMA.....	153
V.3.2 – Influence de la silice sur le comportement thermomécanique.....	157
V.3.3 – Etude des fractions rigides amorphes	158
V.3.3.1 – Définition	158
V.3.3.2 – Caractérisation par DMA	159
V.3.4 – Mise en évidence des transitions par DSC	160
V.4. – Etude thermocinétique de la transition vitreuse	163
V.4.1 – Energie d'activation apparente de la transition vitreuse	163
V.4.2 – Etude du volume libre.....	164

V.4.2.1 – Théorie de William-Landel-Ferry.....	164
V.4.2.2 – Evaluation des paramètres f_g et $\Delta\alpha$	165
V.4.3 – Volumes de réarrangement coopératif.....	166
V.4.3.1 – Définition	166
V.4.3.2 – Caractérisation des matériaux par TOPEM.....	168
V.5 – Etude thermocinétique de la cristallisation.....	171
V.5.1 – Evaluation de la température de fusion à l'équilibre.....	171
V.5.2 – Cristallisation à partir de l'état fondu.....	172
V.5.3 – Cristallisation à partir de l'état vitreux	176
V.5.4 – Energie d'activation apparente de la cristallisation	180
V.5.5 – Evaluation des paramètres de l'équation d'Hoffmann-Lauritzen	182
V.5.6 – Nucléation, diffusion et vitesse de croissance des cristaux.....	183
V.6 – Conclusion	185
CHAPITRE VI : CONCLUSION GENERALE	187
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	195
ANNEXES.....	227

INDEX DES ABREVIATIONS

Matrices et composés chimiques	
MA	anhydride maléique
FA	alcool furfurylique
KBr	bromure de potassium
KI	iodure de potassium
PDMS	polydimethylsiloxane
PFA	alcool polyfurfurylique
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PTFE	polytétrafluoroéthylène
SiO ₂	silice (dioxyde de silicium)
SiO ₂ (c)	silice agrégée
SiO ₂ (c)F	silice agrégée fonctionnalisée fluor
SiO ₂ (s)	silice sphérique
SiO ₂ (s) _{cond}	silice sphérique condensée avec le FA
SiO ₂ (s)-epoxy	silice sphérique fonctionnalisée époxyde
SiO ₂ (s)-furane	silice sphérique fonctionnalisée furane
SiO ₂ (s)-furane _{cond}	silice sphérique fonctionnalisée furane condensée avec le FA
TEFS	tétraéthoxyfluorosilane
TEOS	tétraéthylorthosilicate

Techniques d'analyse	
ATD	analyse thermique différentielle
ATG	analyse thermogravimétrique
DMA	analyse mécanique dynamique
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
FSC	calorimétrie différentielle à balayage rapide
DLS	diffusion dynamique de la lumière
FTIR	spectroscopie infra-rouge à transformée de fourier
MAS	rotation à l'angle magique
MEB	microscopie électronique à balayage
MET	microscopie électronique à transmission
RMN	résonance magnétique nucléaire
TMDSC	calorimétrie différentielle à modulation sinusoidale de température
TOPEM	calorimétrie différentielle à perturbation stochastique de température
UFSC	calorimétrie différentielle à balayage ultra-rapide

Abréviations latines et grecques		Unités
A	facteur pré-exponentiel	s^{-1}
b	épaisseur de la surface des nucléi	nm
c_1	constante de la théorie WLF	sans unités
c_2	constante de la théorie WLF	K
C_p^*	partie complexe de la capacité thermique	$J.g^{-1}.K^{-1}$
C_p'	capacité thermique en phase avec la vitesse de chauffe	$J.g^{-1}.K^{-1}$
C_p''	capacité thermique hors phase	$J.g^{-1}.K^{-1}$
CRR	région de réarrangement coopératif	sans unités
E_a	énergie d'activation apparente	$J.mol^{-1}$
f	facteur de correction dans la théorie de HL	sans unités
$f(a)$	fonction représentant le mécanisme réactionnel	sans unités
f_g	fraction du volume libre	sans unités
G	vitesse de croissance des cristaux	$cm.s^{-1}$
G_0	facteur pré-exponentiel de vitesse de croissance des cristaux	$cm.s^{-1}$
G' et E'	module élastique / de conservation	Pa
G'' et E''	module visqueux / de perte	Pa
H_i	enthalpie partielle de réaction	$J.g^{-1}$
H_{tot}	enthalpie totale de réaction	$J.g^{-1}$
k	constante de vitesse	S.I.
k_b	constante de boltzmann	$J.K^{-1}$
K_g	constante de nucléation	K^2
M_o	masse molaire	$g.mol^{-1}$
M_n	masse moléculaire majoritaire	u
M_w	masse moléculaire moyenne	u
N	nombre d'unités monomériques contenues dans le volume de réarrangements coopératifs	
N_a	nombre d'Avogadro	mol^{-1}
Q_i	chaleur dégagée lors de la réaction à l'instant i	$J.g^{-1}$
Q_T	chaleur de réaction totale	$J.g^{-1}$
R	constante des gaz parfaits	S.I.
RAF	fractions rigides amorphes	-
ΔS_m	variation d'entropie à la fusion	$J.K^{-1}$
$\tan \delta$	facteur de perte / d'amortissement	sans unités
T_a	température de la transition vitreuse dynamique	$^{\circ}C$
$T_{d90\%}$	température d'évaluation de la stabilité thermique	$^{\circ}C$
T_c	température de cristallisation	$^{\circ}C$
T_g	température de transition vitreuse	$^{\circ}C$
T_m	température de fusion	$^{\circ}C$

T_m^0	température de fusion à l'équilibre	°C
T_{mid}	température du point médian	°C
T_p	température de polymérisation	°C
T_w	température au maximum de C_p ''	°C
T_∞	température d'immobilité des chaînes	°C
U^*	constante de diffusion	J.mol ⁻¹
V_{crr}	volume de réarrangement coopératif	nm ³
α	taux de conversion / taux de cristallinité relatif	sans unités
β	vitesse de refroidissement ou de chauffe	°C.min ⁻¹
$\Delta\alpha$	coefficient d'expansion thermique du volume libre	K ⁻¹
ΔC_p	variation de capacité thermique à pression constante	J.g ⁻¹ .K ⁻¹
ΔC_{p0}	variation de capacité thermique à pression constante et à fréquence nulle	J.g ⁻¹ .K ⁻¹
ΔC_v	variation de capacité thermique à volume constant	J.g ⁻¹ .K ⁻¹
ΔG_m	énergie de Gibbs à la fusion	J.g ⁻¹
ΔH	enthalpie de réaction	J.g ⁻¹
$\Delta_c H^0$	enthalpie de cristallisation	J.g ⁻¹
$\Delta_m H^0$	enthalpie de fusion	J.g ⁻¹
ΔT	surfusion	°C
δ	phase	rad
δT	dispersion du pic gaussien	°C
$\gamma(t)$	déformation au cours du temps	µm
γ_0	amplitude de la déformation	µm
ϕ	flux de chaleur	J.g ⁻¹
ϕ_{inv}	flux de chaleur inversible	J.g ⁻¹
$\phi_{non-inv}$	flux de chaleur non-inversible	J.g ⁻¹
ϕ_{tot}	flux de chaleur total	J.g ⁻¹
ρ	masse volumique	g.L ⁻¹
σ	énergie libre de la surface latérale	J
σ_e	énergie libre de la surface pliée	J
$\tau(t)$	contrainte en fonction du temps	Pa
τ_0	amplitude de la contrainte	Pa
ω	fréquence de pulsation	Hz

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

I.1 – Contexte de l'étude

La recherche académique en science des polymères constitue un intérêt certain pour la société actuelle. Bien qu'une industrie des polymères ait déjà été présente au XIX^e siècle, l'étude des polymères n'est devenue véritablement une science qu'après 1920 lorsque Staudinger défendit la théorie macromoléculaire alors en opposition avec le concept d'agrégats moléculaires. Avec l'essor industriel observé depuis cette époque, toutes les technologies que nous connaissons actuellement (depuis l'avion supersonique jusqu'aux batteries de téléphones mobiles en passant par les tissus synthétiques utilisés quotidiennement) sont le fruit de l'élaboration d'un grand nombre de matériaux qui possèdent chacun des propriétés spécifiques, mais surtout adaptées aux conditions d'utilisation visées. Beaucoup d'opportunités technologiques pour les matériaux polymères ont en effet émergé ces dernières années dans plusieurs domaines : énergie, environnement, santé, transport (Figure I-1).



Figure I-1 : La science des polymères : une science omniprésente (énergie, électronique, santé, transports...)

Ainsi l'étude des polymères est indispensable puisque sans elle, de nouvelles technologies ne peuvent être imaginées et encore moins développées. Des domaines d'investigation ont été mis en avant comme la cristallinité, la microstructure, les transitions thermiques, la relaxation moléculaire, les interactions polymère-polymère et polymère-charge, la viscoélasticité, les processus de transformation des polymères etc Le développement de l'utilisation des polymères dans un futur très proche est ainsi tout d'abord conditionné par la connaissance fondamentale du comportement de leur structure. Il est également nécessaire de comprendre dans un deuxième temps les propriétés intrinsèques de chaque polymère (résistance mécanique, thermique, isolation, imperméabilité aux gaz etc

...). En outre, la disponibilité des matières premières joue un rôle essentiel, de même que leur facilité de transformation en matériau final, leur coût de production et leur consommation en énergie. L'accent est notamment porté sur l'exploitation de ressources alternatives au pétrole afin de répondre à l'engagement de durabilité dans lequel notre société s'engage de plus en plus.

La maîtrise de la science des polymères a déjà fait ses preuves. Le respect de l'environnement s'appuie sur les polymères biodégradables comme l'acide polylactique, l'amidon ou la cellulose. Le domaine de la santé trouve un soutien avec les biomatériaux qui permettent la régénération des tissus du corps humain. Ce procédé met en jeu des cultures cellulaires in-vitro réalisées sur des supports polymériques poreux et biodégradables. Ces supports polymériques s'ajoutent à une gamme de biomatériaux servant au positionnement d'implants dans le corps humain. De plus, la nanostructuration des polymères a pour vocation la fabrication de nanocapteurs capables de répondre à différents stimuli. Enfin, le dynamisme du secteur du transport et du secteur de l'énergie conduit à une augmentation de la demande en matériaux polymères.

La science des polymères ouvre également de multiples perspectives d'avenir et dans la prochaine décennie elle devra faire face à de nombreux défis. La maîtrise de la chimie des interfaces, la structuration d'une architecture ordonnée à l'échelle nanométrique, l'influence du confinement sur les propriétés finales du matériau ainsi que la compréhension de la dynamique moléculaire sont autant de concepts qui suscitent une attention particulière. La science des polymères se présente alors comme une science pluridisciplinaire. La chimie apparaît comme la discipline de base, responsable de l'élaboration et de la synthèse des monomères et polymères. Le choix de la matière première ainsi que du procédé de formation va induire des propriétés spécifiques à la macromolécule. Cependant, dès lors que la macromolécule est créée la compréhension et la maîtrise de ses propriétés sont directement liées aux réactions qu'elle entretient avec son environnement et avec les entités qui la composent. C'est à ce stade, qu'au-delà de la chimie, les autres disciplines telles que la physico-chimie, la physique ou la biologie deviennent prépondérantes. Ainsi, dans le but d'atteindre ces objectifs, un grand secteur industriel est consacré aux matériaux ainsi que des programmes de recherches transversaux mais ciblés dans le domaine de la science des matériaux et de la technologie (Figure I-2).

Les polymères utilisés pour les divers besoins de notre société sont également sujets à de nombreuses modifications. L'insertion de « charge » dans la matrice polymère constitue un enjeu fondamental et industriel primordial. En effet, La présence d'une charge au sein d'un matériau modifie sensiblement ses propriétés (mécaniques, thermiques, électriques, optiques...) ou contribue simplement à la réduction du coût de revient du matériau transformé. Les charges peuvent être d'origine végétale ou minérale et leur structure chimique peut être différente ou proche de la structure de la matrice dans laquelle elles sont insérées. Le matériau chargé est alors qualifié de « composite » si la résultante des propriétés de l'ensemble "matrice-charge" est supérieure à la somme des deux pris individuellement. Lorsque la charge présente au moins une dimension de taille nanométrique, le matériau chargé est alors qualifié de « nanocomposite ».

Proportion des fonds investis dans les matériaux polymères au 1^{er} Avril 2011

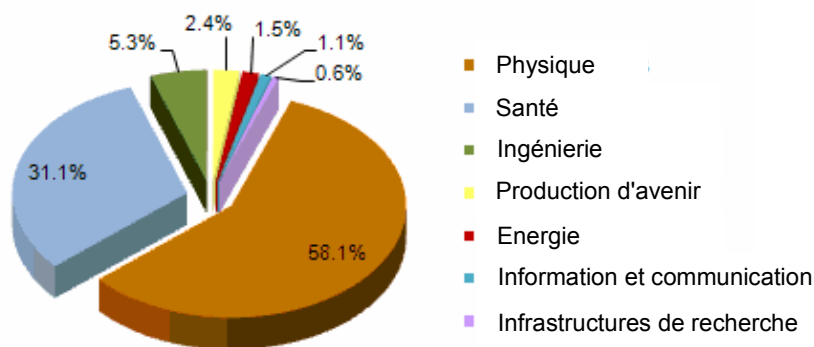


Figure I-2 : Proportion des investissements dans les matériaux polymères pour les différents domaines d'application, selon EPSRC (Engineering and Physical Science Research Council)¹

Dans ce type de matériau hybride appelé aussi nanocomposite hybride organique-inorganique, c'est précisément la réduction de la taille de la charge qui conduit à de nouvelles propriétés physico-chimiques. Ainsi, l'utilisation de nanocharges dans l'industrie est très répandue. Les nanoparticules de silicates et de nickel employées par exemple dans les peintures entraînent une résistance plus élevée à l'abrasion et induisent un effet antistatique en surface. D'autre part l'insertion de nanoparticules de silice dans la gomme des pneus permet d'augmenter leur résistance à l'usure. Les nanocharges sont également utilisées dans le domaine médical (résistance au développement bactérien), la décoration (pigments colorés), et l'automobile (surface nanostructurée et hydrophobe).

Le contrôle de l'effet de la nanocharge sur la matrice réalisé en synergie avec la recherche et le développement des nouveaux polymères constituent alors le point clé de l'élaboration de matériaux hybrides d'avenir. De ce fait, les enjeux au niveau des matériaux nanocomposites se situent principalement sur trois aspects :

- le contrôle de la dispersion de la nanocharge dans la matrice. Ce contrôle dépend à la fois de la modification chimique de la nanocharge et de la technique de dispersion employée pendant la polymérisation ou pendant la mise en forme.

- la compréhension des variations induites par l'insertion de la nanocharge sur les transitions physiques (transition vitreuse, cristallisation, transition solide-solide) de la matrice. En effet, ces variations sont à l'origine de la modification du comportement thermomécanique du matériau nanocomposite.

- l'attention est également portée sur l'utilisation de nanocharges et de matrices plus respectueuses de l'environnement.

I.2 – Implication du laboratoire dans l'étude des polymères

Le travail de recherche inscrit dans ce document a été réalisé dans l'équipe Matériaux Eco-compatibles du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) situé à l'Université de Nice-Sophia Antipolis. Les activités de recherche ont été dirigées par le Professeur Nicolas Sbirrazzuoli (Directeur de thèse) et supervisées par le Docteur Nathanaël Guigo, le Docteur Alice Mija et le Docteur Luc Vincent.

L'équipe dispose d'une expertise en analyse thermique, notamment grâce à la plateforme « Analyse thermique, mécanique et rhéologique ». L'emploi de ces techniques d'analyse est couplé aux méthodes d'analyse thermocinétique développées par le Professeur Sbirrazzuoli. Ces méthodes permettent alors de comprendre les processus des transitions physiques ainsi que les processus des réactions chimiques complexes qui interviennent dans les polymères.

L'application de ces méthodes a été employée par l'équipe de recherche depuis plusieurs années sur des polymères de nature différente tels que les polymères thermodurcissables (résines époxydes, polyuréthanes, résines furaniques), les polymères thermoplastiques (PET, PS, PEF), les biopolymères, les polymères biodégradables, les polymères issus de la biomasse et les polymères nanostructurés.

I.3 – Objectifs de l'étude

L'objectif du présent travail de thèse est l'analyse du comportement des transitions physiques (transition vitreuse, cristallisation et fusion) de trois matrices polymères différentes. L'étude de ces transitions sera spécifiquement menée lors d'une perturbation induite par l'insertion de nanoparticules de silice. Les matrices considérées dans ce travail de recherche sont l'alcool polyfurfurylique (thermodur biosourcé 100 % amorphe), le polytétrafluoroéthylène (thermoplastique fluoré semi-cristallin) et le polydiméthylsiloxane (élastomère siliconé semi-cristallin). Ces matrices sont de nature différente et permettent ainsi d'étudier l'effet de la silice dans chacune d'entre elles. L'attention est alors portée sur l'élaboration de ces nanocomposites hybrides organique/inorganique ainsi que sur les variations des propriétés thermomécaniques liées au renforcement de chaque système par la silice.

Dans cette étude, la silice joue le rôle de nanocharge. Pour l'alcool polyfurfurylique (PFA), deux types de particules de silice seront considérés : des particules sphériques dont le diamètre est proche de 100 nm seront obtenues par la méthode Stöber tandis que des particules de silice agrégée de taille plus faible seront obtenues par précipitation de silicates. Ce dernier type de silice sera employé dans le renfort du polytétrafluoroéthylène (PTFE) et du polydiméthylsiloxane (PDMS). Des modifications de surface seront appliquées sur la silice en fonction de la nature de la matrice afin d'optimiser sa dispersion dans le matériau.

Ce document comporte six chapitres :

Le premier chapitre constitue la présente introduction générale. Il s'agit de préciser le contexte de l'étude ainsi que les objectifs à atteindre.

Le second chapitre constituera la partie bibliographique du document. Ce chapitre décrira les différentes transitions physiques qui existent dans les polymères ainsi que l'origine et la nature de la silice. L'ensemble des techniques d'analyse employées dans ce travail seront également décrites, et plus particulièrement leur mode de fonctionnement. Finalement, les méthodes de calcul et les différents modèles théoriques utilisés pour traiter les données expérimentales issues de la caractérisation des nanocomposites seront détaillés dans cette partie.

Le troisième chapitre présentera l'étude du système PFA/silice avec l'élaboration de deux types de nanocomposites. Le comportement de la transition vitreuse et des propriétés thermomécaniques des matériaux seront étudiés en analyse mécanique dynamique (DMA) avec l'insertion de la silice sphérique dans un premier temps puis avec l'insertion de la silice agrégée ensuite. D'autre part, la dynamique de cette transition sera mise en avant par une étude multifréquencielle. La résistance thermique sera également évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) après une étude morphologique menée par microscopie électronique en transmission (MET). Les méthodes isoconversionnelles avancées seront appliquées aux données de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) issues de la polymérisation non-isotherme de cette matrice en présence de silice agrégée. Il sera alors possible de mettre en avant l'effet catalytique de ce type de silice sur la polymérisation du nanocomposite.

Le quatrième chapitre se concentrera sur l'étude de la cristallisation du PTFE et du système PTFE/silice, dont la morphologie des cristaux sera observée par MEB. La cinétique de cristallisation à partir de l'état fondu de ces matériaux sera étudiée par des mesures non-isothermes en DSC, en calorimétrie différentielle à balayage rapide (FSC) et en calorimétrie différentielle à balayage ultra-rapide (UFSC) afin de décrire l'influence de la silice sur cette transition. Les données expérimentales seront alors traitées à l'aide des méthodes isoconversionnelles avancées puis par la théorie d'Hoffman-Lauritzen dans le but de comprendre l'ensemble des processus qui apparaissent lors de la cristallisation réalisée sur une gamme de vitesse très étendue.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude du système PDMS/silice. La dispersion de la charge dans la matrice sera évaluée par MET. L'influence de la silice sur la cinétique de transition vitreuse ainsi que sur la cinétique de la cristallisation à partir de l'état fondu et sur la cinétique de la cristallisation « froide » (c'est-à-dire la cristallisation qui se produit lors du chauffage à partir de l'état vitreux) sera mise en avant par des mesures non-isothermes de DSC. Les méthodes isoconversionnelles avancées seront également appliquées sur les données expérimentales issues de la mesure des différentes transitions de ce nanocomposite. Enfin les données de la cristallisation seront traitées par la théorie d'Hoffman-Lauritzen tandis que les données de la transition vitreuse seront traitées par la théorie de William-Landel-Ferry. Les valeurs du module élastique et de la température de transition vitreuse mesurés par DMA permettront également de différencier la cristallisation « froide » de la cristallisation à partir de l'état fondu, tandis qu'une analyse multifréquence de la transition vitreuse sera menée par calorimétrie différentielle à perturbation stochastique de température (TOPEM).

Le sixième chapitre présentera finalement la conclusion générale du travail de recherche. Il s'appuiera sur la comparaison des effets induits par la silice sur les transitions physiques de chaque matrice.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1 – Les transitions physiques et microstructures des polymères

II.1.1 - Transition vitreuse

Dans le cas d'un polymère complètement amorphe ou semi-cristallin, la transition vitreuse se définit comme le passage d'un état rigide et cassant (vitreux) à un état viscoélastique (caoutchoutique) par la mise en mouvement de ses chaînes macromoléculaires sous l'effet de la température. Le passage d'un état à l'autre est caractérisé par la température de transition vitreuse T_g .²

L'élasticité caoutchoutique constatée sous l'effet d'une contrainte pour des températures au-delà de la T_g correspond à l'enroulement et au dépliement de ses chaînes. Ce comportement ne nécessite que le mouvement d'un nombre limité de segments. Dans le cas des réseaux très denses ou lors de la présence d'interactions entre les chaînes (Figure II-1), le mouvement des segments de chaînes est limité et donc très difficile à déceler. Pour des polymères composés de chaînes courtes, des phénomènes tels que le fluage ou la relaxation peuvent être provoqués par le mouvement de l'ensemble de la chaîne. Dans l'état vitreux situé en dessous de la T_g les mouvements des segments de chaînes sont fortement ralentis sans pour autant être totalement interdits ce qui explique la forte rigidité du matériau.²

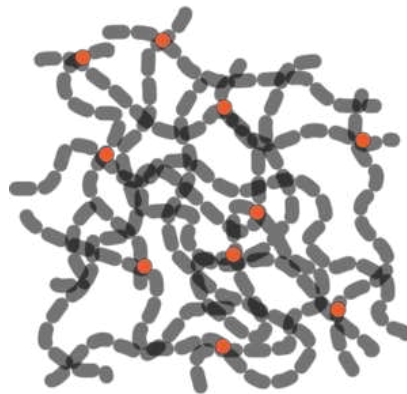


Figure II-1 : Mise en mouvement des chaînes du polymère (orange : points d'interactions inter-chaînes)

Les mouvements moléculaires qui apparaissent lors de la transition vitreuse sont classés en quatre catégories. Premièrement, il s'agit de mouvements de translation de molécules entières qui peuvent conduire à un phénomène d'écoulement. Le deuxième type de mouvement correspond à la combinaison de la flexion et de la torsion de segments de molécules qui traduisent alors l'élasticité du matériau. Le mouvement des atomes le long de la chaîne principale, ou près des groupements fonctionnels, doit être également considéré et constitue la troisième catégorie des mouvements moléculaires. Enfin, les mouvements moléculaires peuvent apparaître par la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Ces différentes catégories de mouvements présentent respectivement une énergie d'activation décroissante.

La T_g des polymères est d'autre part influencée par la masse molaire M_w (ou M_n). Pour des polymères présentant une masse molaire intermédiaire, une deuxième transition vitreuse peut apparaître : elle traduit la mobilité de l'ensemble de la macromolécule. Les polymères dont le degré de polymérisation est faible présentent également une transition vitreuse. Cependant, la T_g des polymères devient indépendante de la masse molaire au-delà d'une certaine valeur lorsque le degré de polymérisation augmente.

Les polymères présentent d'une manière générale plusieurs processus de relaxation définis en tant que relaxations α , β et γ .³ La relaxation α est associée à la dynamique de la transition vitreuse, elle est observée pour des hautes températures et/ou de basses fréquences. Ce type de relaxation reflète les principales frictions qui existent entre les molécules lors de la mise en mouvement (de type micro-Brownien) des chaînes du polymère.⁴ L'origine de l'apparition de la relaxation β se trouve dans les fluctuations moléculaires des segments de chaîne qui entraînent alors des interactions entre les molécules d'une même chaîne. La relaxation γ est observée à des températures plus faibles et/ou de plus hautes fréquences et apparaît comme caractéristique des mouvements locaux des segments de chaînes. Chacun des types de relaxations présente un temps de relaxation qui lui est caractéristique. Le temps de relaxation du processus α peut être décrit par le modèle Vogel-Tammann-Fulcher (ou Williams-Landel-Ferry) tandis que le temps de relaxation du processus β affiche une dépendance Arrhénienne vis à vis de la température. Ainsi, la plupart du temps ces deux processus sont bien distincts de par la nature de leur temps de relaxation propre. Cependant, ces deux relaxations peuvent se confondre lorsque leur temps de relaxation atteignent un même ordre de grandeur. C'est pourquoi à très haute température, une seule relaxation nommée alors relaxation $\alpha\beta$ peut être observée.⁵

La température de transition vitreuse dynamique (T_α) ou relaxation α est généralement mesurée par des techniques d'analyses thermiques et mécaniques. L'étude de cette transition en analyse mécanique dynamique (DMA), par relaxation diélectrique et en calorimétrie différentielle à température modulée (TMDSC) par mesure de la capacité thermique montre qu'elle présente une dépendance en fréquence.^{6,7,8,9} L'étude cinétique de la transition vitreuse a souvent fait appel au modèle Tool¹⁰-Narayanaswamy¹¹-Moynihan¹² (TNM) qui permet de calculer une valeur de l'énergie d'activation à partir de la dépendance en fréquence de T_α . Plusieurs auteurs ont fait appel aux équations d'Arrhénius^{6,13} et de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)^{14, 15, 16} afin de calculer une énergie à partir de cette dépendance. Vyazovkin et Sbirrazzuoli ont montré pour la première fois que l'énergie d'activation de la T_g diminue en fonction du taux de conversion relatif α ou de la température pour la plupart des polymères.¹⁷ Cette diminution est en accord avec le caractère coopératif de cette transition.

II.1.2 - Cristallisation

La cristallisation des polymères semi-cristallins est une transition très importante dans la mesure où elle conditionne les propriétés finales des matériaux à vocation technologique ou scientifique (céramiques, métaux, pigments, structures biologiques etc ...).

Elle correspond au passage d'un état désordonné qui peut être liquide (cas des composés fondus) ou solide (cas des verres) vers un état solide organisé (Figure II-2). Dans l'état cristallin, les atomes sont disposés de façon symétrique les uns par rapport aux autres

tandis qu'ils présentent une localisation irrégulière dans l'état amorphe entraînant une dissymétrie totale du système. Le matériau est la plupart du temps considéré comme composé initialement d'une phase unique et homogène.^{18,19} Cependant, une variation de température ou de pression va entraîner une variation d'énergie libre qui va rendre le milieu énergétiquement favorable à une séparation de phase. La cristallisation est initiée à partir de germes répartis aléatoirement dans le matériau mais relativement peu nombreux. Les étapes essentielles impliquées dans son déroulement sont : la nucléation (ou germination), la croissance des cristaux et éventuellement une étape de cristallisation secondaire.

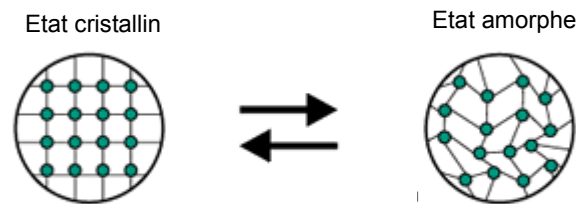


Figure II-2 : Alternance entre l'état cristallin et amorphe d'un polymère cristallisable²⁰

Lors de la cristallisation, le système se trouve dans un état métastable où la séparation de phase s'effectue par ces mécanismes de nucléation et de croissance. Il est alors important de noter que les germes qui apparaissent pour former la nouvelle phase cristalline sont susceptibles de fondre à nouveau en raison des fluctuations thermiques du milieu. Bien que la croissance des cristaux soit favorisée du point de vue thermodynamique par la valeur négative de l'enthalpie libre du système lorsque la température est inférieure à la température de fusion, une valeur trop faible de l'énergie de surface cause la redissolution des germes en formation. Ainsi, seuls les germes ayant atteints une taille critique seront capables d'amorcer l'étape de croissance. Le taux de nucléation est défini comme le nombre de germes formés par unité de temps et dérive de la théorie d'Arrhénius. Les concepts de nucléation et croissance des cristaux ont joué un rôle essentiel dans le fondement des théories sur la cristallisation des polymères^{21,22} et ont été concrètement mis en évidence dans le polypropylène par Haudin et Boyer.^{23,24,25}

Lors de l'étape de nucléation, deux mécanismes simultanés et concurrents (nucléation homogène et nucléation hétérogène) peuvent se produire. L'importance d'un mécanisme par rapport à l'autre dépend des conditions expérimentales dans lesquelles se réalise la cristallisation mais dépend aussi de la pureté du système.

Le processus de nucléation homogène est caractérisé par le mouvement des chaînes dans une phase homogène. Les germes sont constitués à partir du polymère fondu et ne nécessitent pas de substrat. Ce processus présente cependant une faible probabilité de réalisation car il fait appel à plusieurs conditions pour se manifester : la température du système doit être nettement inférieure à la température de fusion et le niveau énergétique d'une chaîne cristallisable ayant adopté une conformation régulière doit être inférieur à celui du polymère fondu à la même température. De plus, la présence de la moindre impureté (y compris le réacteur) rend le système hétérogène.

Le phénomène de cristallisation hétérogène est considéré par certains auteurs comme le mécanisme unique de production des germes cristallins : le germe se forme à la

surface d'un cristal du même polymère ou à la surface d'un corps étranger. La présence d'hétérogénéités dans le milieu peut favoriser l'apparition des germes qui sont ainsi pratiquement toujours localisés sur les mêmes sites. Ces hétérogénéités peuvent être définies par des résidus catalytiques, des contraintes spatiales de l'échantillon (parois du récipient, du support) ou par des impuretés dont l'effet de la présence sur la cristallisation a été étudié par Févotte et al.^{26,27,28}. Ces structures sont la plupart du temps des précurseurs de la nucléation et présentent une taille inférieure à la taille critique que doivent atteindre les germes pour croître. Les germes des cristaux apparaissent pratiquement toujours au même emplacement lors de cycles de chauffe et refroidissement répétés. Un état amorphe est tout de même préservé par absence de connectivité entre les domaines cristallisables. En effet, cette absence de connectivité empêche la croissance des cristaux de se propager dans ces zones, tandis que l'absence d'hétérogénéités empêche l'apparition de germes cristallins dans le domaine.

Trois types de germes sont différenciés en fonction de leur positionnement par rapport au substrat. Lorsque le germe croît sans le support d'un substrat il est défini comme primaire, s'il est déposé sur la surface du substrat il est alors qualifié de secondaire, et finalement nommé tertiaire quand il est déposé sur une marche de substrat. Les germes primaires sont caractéristiques de la nucléation homogène tandis que les germes secondaires et tertiaires apparaissent dans le cas de la nucléation hétérogène. Ces trois types de cristallisation peuvent être illustrés par la structure des cristaux de neige (Figure II-3).²⁹

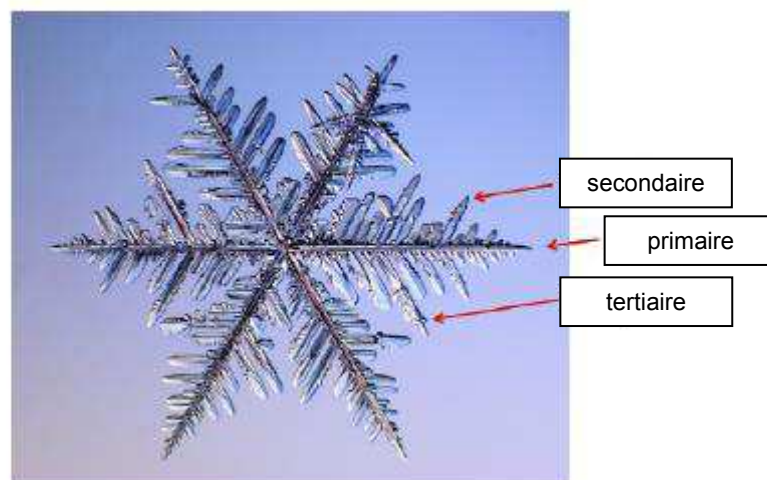


Figure II-3 : Développement d'un cristal selon les processus de cristallisation primaires, secondaires et tertiaires

La croissance des cristaux qui s'effectue généralement sous forme de sphérolites^{30,31,32,33} se déroule en deux étapes. Une croissance monocristalline sous forme de lamelle ou de pyramide est d'abord induite à partir du germe, puis le développement latéral de deux arêtes opposées intervient pour former des lamelles. Les défauts structuraux et autres impuretés présents en faible proportion sont alors rejetés perpendiculairement à la direction de la croissance. Leur vitesse de diffusion dans le milieu fondu imposée par le rejet hors de la trajectoire de développement des cristaux détermine ainsi la taille des fibrilles cristallines.

La cristallisation secondaire,^{34,35,36} lorsqu'elle apparaît, est liée à un perfectionnement des cristaux déjà formés et à une cristallisation par épitaxie sur ces entités cristallines.

II.1.3 – Fusion

La fusion est une transition thermodynamique du premier ordre qui caractérise le passage des zones cristallines d'un polymère semi-cristallin d'un état solide organisé à un état liquide visqueux (Figure II-4). La figure ci-dessous spécifie le passage d'un état solide à un état liquide. Cependant nous allons voir dans l'étude présente qu'il est possible d'obtenir un polymère solide dans son état fondu (cas du PDMS).

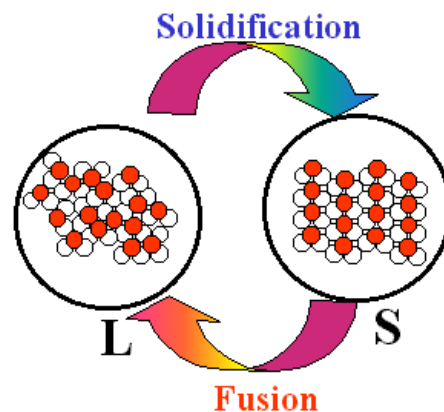


Figure II-4 : Processus de fusion des polymères, alternance entre l'état liquide (L) et l'état solide (S)

La température de fusion T_m varie également avec la masse molaire du polymère mais ce phénomène est beaucoup moins marqué pour des degrés de polymérisation élevés. Des irrégularités de structure ou de composition, ici représentés par les extrémités des chaînes, sont à l'origine d'une variation de T_m . Si les chaînes présentent une grande longueur et sont exemptes d'irrégularités structurales, c'est alors la structure moléculaire de l'unité constitutive qui est déterminante. De plus, la présence d'impuretés, de défauts moléculaires, de nœuds ou de boucles liés à l'enchevêtrement des chaînes a pour conséquence la diminution de la régularité des assemblages cristallins. Les interactions moléculaires sont donc plus faibles et se traduisent par une diminution de la T_m .

En outre, la variation du degré de liberté du système qui apparaît lors de la fusion est mesurée par l'entropie de fusion qui dépend fortement de la structure moléculaire du système et en particulier de la rigidité de ses chaînes.

La fusion est associée à l'énergie de Gibbs donnée par :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Équation 1}$$

Lorsque le polymère atteint la température de fusion T_m l'énergie de Gibbs devient nulle ($\Delta G_m=0$) et il est alors possible de définir la température de fusion telle que :

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad \text{Équation 2}$$

Dans l'expression ci-dessus ΔH_m est l'enthalpie nécessaire à la rupture des liaisons cristallines à T et P constantes. A partir d'une longueur de chaîne assez grande, ce paramètre devient indépendant de cette longueur. ΔS_m est lié à la variation du désordre généralement observée à la fusion.

A partir de l'expression de T_m , plusieurs commentaires sur le comportement du polymère lors de la fusion sont possibles. Dans le cas d'un polymère de masse fixe ou de volume fixe, des chaînes courtes entraînent une augmentation du désordre ΔS_m , ce qui se traduit par une diminution de T_m lorsque la longueur des chaînes du polymère diminue. Lorsque les chaînes sont fortement liées entre elles, il en résulte une augmentation de leur énergie de liaison. De ce fait ΔH_m augmente et la température de fusion est alors plus élevée. Enfin si les chaînes se présentent comme étant peu mobiles dans le polymère à l'état liquide, la valeur de ΔS_m sera plus faible et va conduire à l'augmentation de T_m .

II.2 - La silice : origine et méthodes de synthèse

II.2.1 – Généralités

La silice (ou dioxyde de silicium) est un minéral de formule brute SiO_2 abondamment présent sur terre sous forme de sable ou de quartz. Le quartz est de loin le composé inorganique le plus important dans la nature (12% de l'écorce terrestre) avec de nombreuses variétés (Figure II-5). Il constitue l'un des composés majeur de beaucoup de roches et plus particulièrement des roches éruptives, métamorphiques et sédimentaires. Il se présente à l'état naturel sous forme de cristaux de grandes dimensions, incolores et homogènes.



Figure II-5: Chrysoprase (quartz microcristallin) et quartz rose

Bien que le dioxyde de silicium se présente généralement sous l'apparence d'un précipité blanc, il existe en réalité huit formes cristallines (quartz, cristobalite, tridymite, coésite, kéatite, stishovite, mélanophlogite, silice fibreuse W)³⁷ qui présentent des structures différentes (Figure II-6). Il peut également exister sous forme amorphe³⁸ (opale, verre de silice anhydre, silice colloïdale hydratée). Bien que la silice se présente sous de multiples formes différentes, elle constitue la structure la plus simple des tectosilicates avec une

charpente tridimensionnelle de tétraèdres SiO_4 . Ces tétraèdres sont liés les uns aux autres par leurs sommets en partageant les atomes d'oxygène. La formule globale SiO_2 est en effet expliquée par le fait que chaque atome d'oxygène est partagé entre deux tétraèdres.

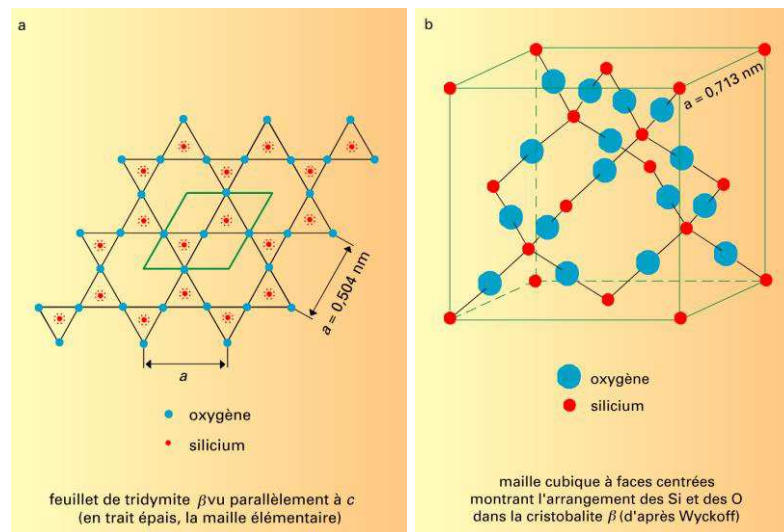


Figure II-6: Structure de la tridymite et de la cristobalite³⁹

Les trois formes principales de silice cristalline (quartz, tridymine, cristobalite) sont définies par des conditions d'équilibre bien spécifiques. Fenner a déterminé en 1913 leurs domaines de stabilité thermodynamique à pression normale (Figure II-7).⁴⁰ Il a été démontré qu'à température ambiante le quartz est de forme stable et que la tridymine et la cristobalite sont métastables et présentent des formes basses températures (dites formes α). Lorsqu'elles sont chauffées elles subissent des transformations allotropiques en formes de hautes températures (dites β). Ces transformations sont rapides, réversibles et qualifiées de paramorphiques. Elles entraînent de faibles déplacements d'atomes ainsi que de légères modifications des propriétés physiques. Ces transformations s'opposent aux transformations mutuelles dites non-paramorphiques ou reconstructives qui apparaissent comme lentes, difficiles et entraînent de profondes différences dans les propriétés physiques. L'utilisation d'un minéralisateur (sels alcalins ou alcalino-terreux) pour augmenter la vitesse de transformation devient alors indispensable.

La silice en tant qu'entité chimique peut subir des transitions physiques telles que la transition vitreuse, la fusion, la dévitrification ou la vaporisation. Dans le cas des silices cristallisées la température de fusion est difficile à mesurer par les méthodes classiques et nécessite l'emploi d'un microscope polarisant. Ainsi la fusion est détectée par l'identification du verre obtenu lors de l'étape de refroidissement rapide. Bien que la température de fusion de la cristobalite soit bien connue (1713 °C pour une enthalpie de fusion de 7670 J.mol⁻¹) celles du quartz et de la tridymite (métastables à haute température) sont estimées aux alentours de 1500 et 1670 °C respectivement. La température de cristallisation de la silice varie en fonction de la structure qu'elle adopte. La cristallisation s'effectue entre 800 et 1000 °C pour la tridymite alors qu'elle apparaît entre 700 et 750 °C pour le quartz. La cristobalite cristallise vers 780 °C en passant par trois étapes : nucléation, cristobalite partiellement

ordonnée, cristobalite complètement ordonnée. D'autre part, la vaporisation de la silice s'effectue à une température de 2700 °C pour une tension de vapeur de $7 \cdot 10^4$ Pa.³⁹

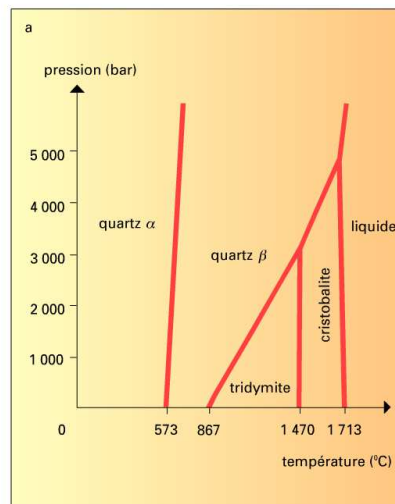


Figure II-7 : Diagramme température-pression à sec des principales formes de silice cristalline³⁹

Les différents types de silices cités précédemment présentent des propriétés chimiques très voisines qui sont plus prononcées lorsque le matériau est plus léger ou hydraté. SiO₂ réagit avec de nombreux sels et peut être défini comme un anhydride. Les attaques par les bases anhydres (en plus des carbonates alcalins et alcalino-terreux) sont possibles et ont pour conséquence la formation de silicates. En milieu déshydratant, la silice peut former l'acide fluosilicique H₂SiF₆ lorsqu'elle est attaquée par l'acide fluorhydrique HF, avec dégagement de tétrafluorure de silicium SiF₄. Dans l'eau, la silice est dissoute en acide orthosilicique Si(OH)₄ suivant la réaction de dépolymérisation :



La vitesse de dissolution est beaucoup plus forte pour la silice sous forme amorphe et le taux de saturation est défini par la valeur maximale de la teneur en Si(OH)₄ de la solution. Dans le cas de la silice cristalline, cette vitesse dépend de la granulométrie du matériau. Il est essentiel de mentionner ici que l'équilibre de dépolymérisation est fortement dépendant du pH. Tant que celui-ci est inférieur à 9, la solubilité varie peu et se situe autour de 0,140 g.L⁻¹. Au-dessus de cette valeur, des ions tels que [SiO(OH)₃]⁻, [SiO₂(OH)₂]²⁻ et H⁺ se forment à partir de Si(OH)₄ et entraînent une augmentation de la solubilité. D'autres ions en solution tels que Al³⁺ et Mg²⁺ peuvent également réagir avec la silice pour former des gels mixtes ou des silicates de néoformation.

La nature cristalline ou amorphe de la silice entraîne également des effets physiologiques sur l'organisme. Les poussières de silice inhalées sont toxiques et cette toxicité, qui peut se traduire par une silicose, est plus importante dans le cas de la silice sous forme cristalline.

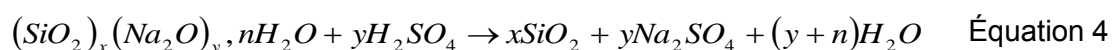
Le dioxyde de silicium occupe parmi les oxydes une place particulière. De par ses propriétés cristallochimiques, ses modes de genèse et son importance pétrographique, les applications de la silice à l'échelle industrielle sont multiples. Majoritairement exploitée (à 80%) dans la verrerie (bouteilles, vitrage ...) et les moules de fonderie, son rôle de renfort est également essentiel dans les pneumatiques de véhicule. On la trouve d'autre part dans les produits de santé (dentifrice) ou en tant que conservateur dans les produits alimentaires afin d'éviter l'agrégation des denrées en poudre et d'absorber l'eau qui s'y trouve. Elle est utilisée pour renforcer les enduits et les peintures dans le secteur du bâtiment.⁴¹ Enfin, ce minéral a été employé dans l'aérospatiale en tant que collecteur de particules extraterrestres (robot Stardust de la NASA).

Plus récemment, la silice apparaît comme une charge ou nanocharge largement employée pour le renfort des polymères, ce qui explique la variété de ses méthodes de synthèse.

II.2.2 – Les différents types de silice

II.2.2.1 – Silice précipitée

La synthèse de la silice précipitée est réalisée selon la réaction chimique ci-dessous :



Elle fait généralement intervenir l'attaque d'un acide (H_2SO_4 , HCl , H_2CO_3 ...) ⁴² sur des silicates de sodium, en maintenant le pH à une valeur supérieure à 7. Bien que l'acide sulfurique soit le plus fréquemment utilisé, le gaz carbonique permet d'obtenir aussi une silice dont la qualité de dispersion est très correcte.⁴³ Le silicate de sodium est obtenu grâce à l'action de la soude sur le sable à une température comprise entre 180 et 220 °C ou bien par fusion alcaline du sable naturel à haute température (1050-1100 °C) à l'aide de Na_2CO_3 .

La production industrielle mondiale de silice est constituée à 80% de silice précipitée et trouve son utilité dans de nombreuses applications.^{44,45,46} Ce type de silice est employé pour le renforcement d'élastomères⁴⁷ et constitue une bonne alternative au noir de carbone, responsable de l'apparition de traces noires lors de la friction entre l'élastomère chargé et un autre solide. De cette manière, les pneus issus de l'industrie automobile peuvent être conçus avec de la silice précipitée et du noir de carbone en proportion massique 50:50. Cette proportion entraîne une diminution de la résistance au roulement et par conséquent une diminution de la consommation d'essence.⁴¹ La silice précipitée permet d'autre part de contrôler la rhéologie des pâtes (pouvoir nettoyant du dentifrice) et constitue une protection face à l'humidité (fluidifiant pour le sel de table, sucre glace ou café en poudre). Cependant, le caractère hydrophile de la silice précipitée la rend peu compatible avec les polymères organiques.^{48,49,50}

II.2.2.2 – Gel de silice

Lorsqu'il est mené à un pH inférieur à 7, le même procédé que celui énoncé précédemment conduit à la synthèse d'un gel de silice très poreux et très hydrophile. Ce gel

peut être régénéré par chauffage (120 °C) en présence d'air. Le gel de silice peut être transformé en aérogel (procédé de frittage) ou en xérogel. Bien que la chimie de cette synthèse soit simple, il a été montré que les conditions opératoires affectent fortement la microstructure des xérogels de silice.⁵¹ En effet, la nature physico-chimique de la silice (structure moléculaire, morphologie des pores ...) influence les propriétés du xérogel.^{52,53} Sa surface spécifique varie de 300 à 1000 m².g⁻¹ et le diamètre des pores est estimé à environ 2.5 nm. Le gel de silice est utilisé comme desséchant et abrasif.⁴¹

II.2.2.3 – Sol de silice

Le sol de silice (ou silice colloïdale) est obtenu lors du passage de silicates de sodium sur une résine échangeuse de cations dont le diamètre varie entre 10 et 100 nm. Le résultat de cette opération se traduit par une suspension stable contenant les particules sphériques disposées dans de l'eau. Ce type de silice peut être obtenu par la méthode Stöber⁵⁴ qui a été employée et adaptée dans plusieurs études.^{55,56} La silice colloïdale est généralement employée pour la protection des sols ou en microélectronique pour le polissage des plaquettes de silicium.

II.2.2.4 – Silice issue de la pyrohydrolyse

La formation de silice par pyrohydrolyse est réalisée selon la réaction indiquée ci-dessous qui fait intervenir l'hydrolyse du SiCl₄ à haute température (1200 et 1500 °C) à l'aide d'une flamme d'oxygène-hydrogène.^{57,58}



Cette silice est très pure, faiblement hydrophile car peu microporeuse et très acide de par l'acide chlorhydrique formé et adsorbé sur sa surface lors de la réaction. Elle possède une grande surface spécifique (500 à 600 m².g⁻¹)⁵⁹ et une bonne distribution de la taille des particules.⁶⁰ Elle est principalement utilisée comme renfort d'élastomères siliconés.

II.2.2.5 – Silice à l'arc

La fusion par arc électrique du mélange de carbone et de sable de grande pureté maintenu pendant plusieurs heures à des températures proches de 2000 °C conduit à la formation d'une « silice à l'arc » ou « silice ultra-pure ». Bien que la silice à l'arc présente une faible conductivité thermique, sa résistance aux variations thermiques brusque est élevée ce qui lui vaut d'être utilisée dans des domaines d'application très spécifiques (encapsulation de composants électroniques par exemple).⁴¹

II.2.2.6 – Fumée de silice

La micro silice (ou fumée de silice) se présente sous l'aspect de particules amorphes dont les dimensions varient de 0.01 à 1 µm. Etant un sous-produit de la fabrication du silicium, du ferro-silicium et des silico-alliages,⁶¹ elle a longtemps été considérée comme une

poussière sans intérêt avant d'être valorisée à partir de 1985. La composition de la micro silice dépend de son origine. Elle est généralement composée de 85% de dioxyde de silicium. Dans le cas contraire elle doit être purifiée par calcination ou à l'aide d'acide.⁶² Son caractère amorphe ainsi que sa grande surface spécifique favorisent l'amélioration des propriétés des matériaux dans lesquels elle est introduite.^{63,64} Son champ d'application s'étend aussi au renforcement des propriétés physiques des bétons qui présentent alors une meilleure résistance à la compression et aux variations thermiques (gel-dégel). La résistance chimique est elle aussi améliorée (peu de pénétration des ions chlorures et peu d'attaque par les sulfates).

II.2.2.7 – Précipitation à partir d'alkoxysilanes

La silice peut aussi être obtenue par précipitation à partir d'alkoxysilanes. Ce procédé a été employé par Stöber et ses collaborateurs⁵⁴ dans le but de réaliser une synthèse par précipitation en phase homogène. La synthèse conduit donc à la formation d'une silice colloïdale monodisperse, stable et qui présente une faible agrégation. Dans une solution constituée d'eau, d'ammoniaque et d'alcool les particules de silice sont formées par hydrolyse et condensation d'un précurseur, comme le tétraéthoxysilane (TEOS). D'autres produits tels que le tétraméthoxysilane (TMOS) peuvent également être utilisés en tant que précurseurs. Ce procédé d'élaboration a été aussi adapté à la méthode de synthèse par émulsion inverse.

II.2.2.8 – Microémulsion inverse

Une autre méthode de synthèse de la silice est la microémulsion inverse.⁶⁵ Cette technique a été introduite par le chimiste anglais Schulman dans les années 50.⁶⁶ La microémulsion est définie comme une solution isotrope, thermodynamiquement stable composée de deux liquides non-miscibles dont la séparation de phase est perceptible à l'échelle microscopique. Il s'agit d'une macroémulsion^{67,68} lorsque la séparation de phase apparaît à l'échelle macroscopique et d'une nanoémulsion lorsque la séparation de phase apparaît à l'échelle nanométrique. L'hydrolyse du TEOS est réalisée à l'intérieur de gouttelettes d'eau présentes dans une phase huileuse et qui contiennent le catalyseur. Les paramètres expérimentaux de cette technique qui ont une influence sur la formation de la microémulsion, sur la taille, sur la morphologie et sur les propriétés de surface des nanoparticules ont fait l'objet d'études approfondies.^{69,70} Il est connu par exemple que la formation d'éthanol lors de l'hydrolyse du TEOS conduit à une modification de la structure de la microémulsion et entraîne une variation des propriétés à l'interface des microgouttes.⁷¹ Ce résultat a été confirmé par d'autres auteurs ayant également démontré l'influence de la température et de la concentration en silicate de sodium sur le processus de microémulsion inverse.⁷² D'autre part, il a été montré que la taille des gouttes de l'émulsion conditionne la taille des particules de silice qui dépend alors du procédé d'agitation et de la concentration en émulsifiant.^{73,74}

II.2.3 – Formation de la silice par le procédé sol-gel

En général dans la synthèse des nanoparticules de silice, la méthode sol-gel est le processus largement utilisé depuis une vingtaine d'années. En effet, elle constitue un moyen de synthétiser la silice dans des conditions douces (température ambiante), tandis que les procédés de synthèse en chimie du solide font appel à des réactions réalisées à de plus hautes températures (400 °C). L'appellation « sol-gel » correspond au concept de « solution-gélification ». Le passage d'un état de solution contenant les molécules à un état quasi solide s'effectue en une seule étape expérimentale. Cette voie de synthèse permet de contrôler facilement la taille des nanoparticules ainsi que la distribution de leurs tailles.

Les études concernant le procédé sol-gel ont débuté vers 1850 avec les travaux de Ebelmann^{75,76} et Graham.⁷⁷ La découverte de ce processus est attribuée à Ebelmann⁷⁸ qui a mis en évidence la transformation du TEOS en gel de silice à partir de son hydrolyse par l'humidité de l'air ambiant.⁷⁹ Il découvrit aussi que le temps nécessaire à l'obtention de la silice à partir de ce gel est long : de l'ordre de l'année.⁷⁹ Cette durée limita très fortement le développement industriel de ce procédé de synthèse jusqu'au dépôt d'un brevet en 1939 par la firme allemande Glaswerke. Le potentiel du procédé fut finalement reconnu dans les années 60 avec la synthèse d'un grand nombre de nouvelles compositions de céramiques réalisées par Roy et coll. mettant en jeu des entités chimiques telles que Al, Si, Ti, Zr.^{80,81,82,83}

Lors du procédé sol-gel, trois états de la matière se succèdent : la solution, les colloïdes et le solide. Trois étapes distinctes constituent alors ce procédé. La première étape fait intervenir l'hydrolyse du précurseur de silice qui conduit à la formation d'un gel. La deuxième étape permet la formation de la silice à partir du gel. Enfin, la troisième étape correspond au séchage (ou vieillissement) de la silice ainsi obtenue.

II.2.3.1 – Hydrolyse du précurseur de silicium

L'hydrolyse du précurseur de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$ (où -R désigne un groupement méthyl, éthyl, isopropyl etc ...) est la première étape du procédé sol-gel. La réaction ci-dessous s'effectue sous catalyse acide, basique ou nucléophile.



Cette réaction d'hydrolyse est définie comme une polymérisation inorganique s'effectuant dans quatre directions de l'espace. La viscosité de la solution augmentera par la formation et l'agrégation simultanées des particules SiO_2 jusqu'à devenir une solution colloïdale (« sol » visqueux). En effet, l'étape d'hydrolyse est suivie de l'étape des polycondensations durant laquelle les liaisons Si-O-Si vont se former. Les premières entités apparaissant sont des oligomères linéaires Si-O-Si de l'ordre du nm qui vont s'enchevêtrer les uns avec les autres pour former des polymères réticulés dont la longueur atteint quelques dizaines de nm. Lorsqu'une région comporte assez de liaisons Si-O-Si interconnectées, il y a apparition d'une colonie de particules formant un colloïde. Grâce à l'agglomération des colloïdes, la solution va évoluer en solide transparent qui se présente comme un gel englobant le solvant.

En outre, Il a été démontré que la cinétique d'hydrolyse et la cinétique des réactions de condensation varient en fonction des paramètres expérimentaux tels que la température, la nature du solvant, le type de précurseur employé, le pH, la force ionique ...⁸⁴

II.2.3.2 – Transition sol-gel

La transition sol-gel apparaît après la formation des colloïdes par des réactions de condensation. Elle constitue l'étape de solidification du système au terme de laquelle apparaît un gel après une augmentation brusque de la viscosité. Pendant la transition, des réactions chimiques se déroulent entre les surfaces des différents colloïdes. Les conditions expérimentales influencent grandement le temps de formation du gel (valeur de la température, du pH, nature et concentration du précurseur)⁸⁵ dont la durée peut varier de la minute à plusieurs jours.^{86,87,88,89,90}

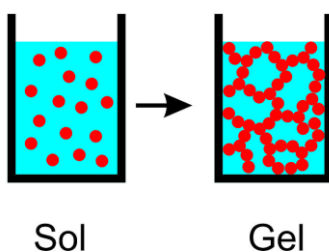


Figure II-8 : Formation du réseau de silice lors de la transition sol-gel

Lorsque le gel est formé, c'est l'étape de synérèse qui entre en jeu : le solvant est expulsé par la densification de la silice qui forme un réseau tridimensionnel (Figure II-8). La durée de cette étape peut également varier en fonction des paramètres expérimentaux. Pendant la synérèse, les réactions de condensation se poursuivent et la porosité du réseau de silice formé diminue.

II.2.3.3 – Vieillissement et séchage de la silice

Au début de l'étape de vieillissement le gel est constitué d'un réseau de silice interconnecté contenant dans ses pores le solvant qui sera expulsé au fur et à mesure du processus de réarrangement du réseau (Figure II-9). La contraction volumique du gel apparaît pendant cette étape⁷⁹ tandis que les réactions de condensation se poursuivent. L'étape de séchage nécessite d'être contrôlée par le biais de surfactants ou par le processus d'élimination du solvant des pores les plus petits pour obtenir une taille de pore mono disperse. Ainsi l'énergie de surface du solvant est minimisée ce qui permet alors d'éviter la rupture du réseau de silice.

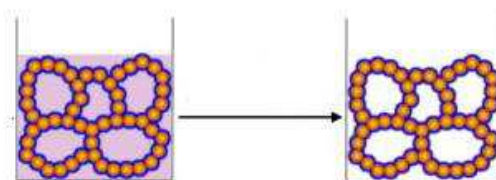


Figure II-9: Evaporation du solvant contenant le réseau de silice

Pendant la contraction volumique, des liaisons de Van Der Waals se créent afin de minimiser les interactions entre la phase solide et la phase liquide. Le matériau ainsi obtenu peut être lavé et séché pour parvenir à un xérogel de silice amorphe. La silice peut être conservée dans son état solvato ou sous forme de poudre, après séchage et broyage.

II.2.4 – Formation de silice par la méthode Stöber

Cette méthode de synthèse^{54,56} est inspirée des travaux de Kolbe⁹¹ et se présente comme un cas particulier du procédé de synthèse sol-gel utilisé pour l'élaboration de nanoparticules de silice. Elle permet d'obtenir facilement des particules de silice sphériques (silice colloïdale) dont la taille varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres selon les conditions expérimentales employées. Elle fait intervenir l'hydrolyse d'un précurseur moléculaire, en milieu acide ou basique, comme le TEOS dans l'éthanol. Bien que la méthode Stöber ne présente pas de transition sol-gel, elle est parfois décrite comme telle.^{92,93}

Des études ont montré d'autre part l'importance du rôle de l'ammoniaque dans cette synthèse : en l'absence de ce dernier les nanoparticules de silice présentent une irrégularité morphologique.⁹⁴

La synthèse des nanoparticules par la méthode Stöber se réalise en trois étapes. La première étape correspond à l'hydrolyse du TEOS (Figure II-10) qui conduit à la production d'acide silicique. Il s'agit plus précisément d'une attaque nucléophile de H₂O sur Si avec formation d'un état de transition penta-coordiné.

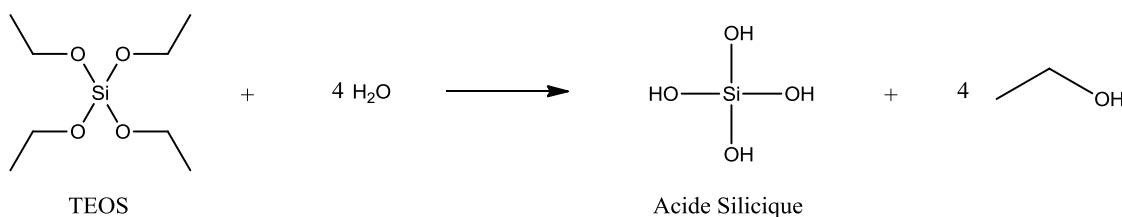


Figure II-10 : Hydrolyse du TEOS

Lors de la deuxième étape cet acide silicique va subir une réaction de condensation qui a pour conséquence la formation de liaisons Si-O-Si (Figure II-11).

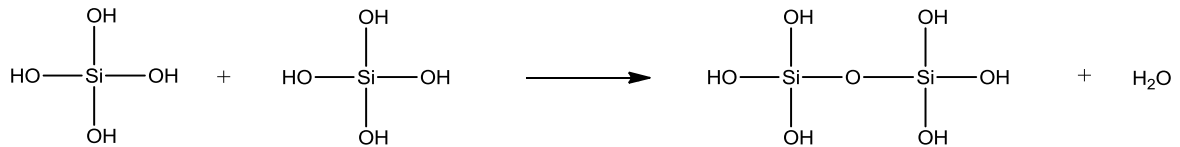


Figure II-11 : Condensation de l'acide silicique

Finalement, la troisième étape est caractérisée par la croissance de ces liaisons qui aboutit à la formation des nanoparticules de silice (voir Figure II-12).

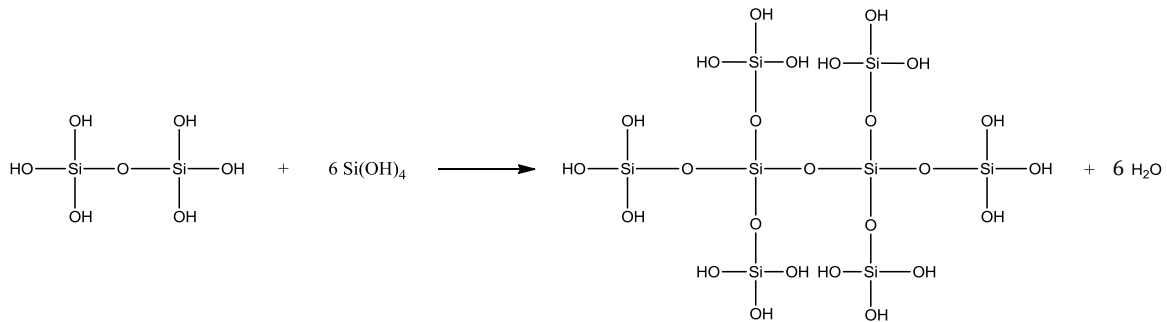


Figure II-12 : Croissance de la silice

Le mécanisme régissant les deux dernières étapes (condensation et croissance) est un mécanisme de charge globale négative ou neutre.⁹⁵ L'acide silicique est déprotoné en milieu basique et peut donc réaliser une attaque nucléophile sur l'atome de silicium tétracoordiné qui va ainsi former une espèce intermédiaire de silicium pentacoordinée. Cet intermédiaire se réorganise ensuite pour former la molécule finale qui aboutira aux nanoparticules, cependant un mécanisme dans lequel l'acide silicique n'est pas déprotoné se réalise parallèlement à celui décrit précédemment.

Le diamètre des nanoparticules ainsi formées peut être évalué par l'expression ci-dessous.⁸⁷

$$D = A[H_2O]^2 \exp(-B[H_2O]^{1/2}) \quad \text{Équation 7}$$

Avec D le diamètre des nanoparticules, $[H_2O]$ la concentration en eau exprimée en mol.L⁻¹ du mélange, A et B des constantes définies comme suit :

$$A = [TEOS]^{1/2} (82 - 151[NH_3] + 1200[NH_3]^2 - 366[NH_3]^3) \quad \text{Équation 8}$$

$$B = 1.05 + 0.523[NH_3] - 0.128[NH_3]^2 \quad \text{Équation 9}$$

Où $[TEOS]$ est la concentration en TEOS exprimée en mol.L⁻¹ et $[NH_3]$ est la concentration en ammoniac exprimée en mol.L⁻¹.

II.2.5 - Propriétés de la silice en tant que charge

Les particules de silice sont souvent utilisées dans la littérature en tant que renfort des polymères thermodurs, thermoplastiques et élastomères.^{96,97,98} En effet, l'élaboration d'un composite mêlant une phase organique à une phase inorganique conduit généralement à une variation des propriétés initiales et des transitions physiques du matériau.^{99,100}

Bien que la stabilité thermique de certains polymères soit augmentée par l'insertion de silice,¹⁰¹ Lua et al.¹⁰² ont montré qu'elle diminue avec l'insertion de silice pour des membranes de polyimide. Il a également été démontré que l'insertion de nanoparticules de silice entraîne une légère diminution de la stabilité thermique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA).¹⁰³ D'autre part, une étude réalisée sur du styrène-butadiène (styrene-butadiene rubber, SBR) a démontré l'influence de la silice et de son état de surface sur l'élongation à la rupture du matériau. Cette élongation est augmentée de 150% en présence de silice non modifiée (32% en masse) contre 175% lorsque cette dernière est modifiée à l'aide d'agents de couplage.¹⁰⁴ Le travail mené sur l'epoxy-acrylate chargé en silice nanométrique a montré l'augmentation du temps de cuisson ainsi qu'une amélioration des propriétés mécaniques (l'allongement à la rupture et module d'Young).¹⁰⁵ D'autres travaux se sont concentrés sur les propriétés mécaniques qui découlent à la fois de la qualité de dispersion de la silice dans les caoutchoucs, mais aussi de sa chimie de surface.¹⁰⁶ Ford et al.¹⁰⁷ ont quant à eux étudié la dispersion de la nanosilice dans un réseau acrylate et ont mis en évidence le fait que la modification de sa surface entraîne une résistance à l'abrasion.

En plus de leur rôle de modificateur des propriétés du polymère, l'influence des nanoparticules de silice sur la transition vitreuse est décrite dans la littérature. Moll et Kumar¹⁰⁸ ont mis en évidence l'augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) avec l'insertion de nanoparticules de silice dans des matrices telles que le Polyéthyl Métacrylate, le PMMA et le Polyvinyl Pyridine. D'autres études menées sur du PMMA¹⁰⁹ et sur du polystyrène^{110,111} ont confirmé cette augmentation de la T_g en présence de la silice. Les travaux de Yen et al.¹¹² sur le système polyimide/silice ont permis de constater l'augmentation de la T_g attribuée à la formation de liaisons chimiques entre les chaînes du polymère et la charge. Cependant, plusieurs études ont également démontré une diminution de la T_g avec l'insertion de silice notamment dans le polypropylène¹¹³ et dans des résines époxydes.¹¹⁴ En opposition, d'autres travaux ont mis en avant le fait que la silice n'entraîne aucune variation de la transition vitreuse dans une matrice époxydes¹¹⁵ et dans la matrice d'un fluoropolymère.¹¹⁶ Des auteurs ont parfois même constaté sa disparition dans le cas du PMMA.¹¹⁷

La cristallisation conditionne fortement les propriétés finales des polymères semi-cristallins. Plusieurs travaux réalisés sur cette transition ont montré qu'elle est également affectée par la présence de silice. Blagojevic et al.¹¹⁸ ont étudié la cristallisation isotherme du Polyuréthane en présence de silice, qui se traduit par une forte modification du taux de cristallinité et de la nucléation en présence de cette charge qui joue le rôle d'agent nucléant. Une étude sur la cristallisation non-isotherme du système Poly(alcool vinylique) /silice¹¹⁹ démontre d'autre part que la cristallisation est accélérée pour un faible taux de silice présent dans la matrice, tandis qu'elle est ralentie pour des pourcentages de silice plus élevés. Selon Qian et al.¹²⁰ la cristallisation "froide" du Polyéthylène est décalée vers les plus hautes températures lorsque le taux de silice au sein de la matrice augmente. Une étude de la cinétique de cristallisation a également été réalisée par les auteurs précédents. Cette étude

montre que la température du pic de cristallisation froide varie lorsque la vitesse de chauffe augmente. Enfin, Guo et al.¹²¹ ont observé une diminution de l'enthalpie de *fusion* d'une matrice de Polyéthylène Glycol de 40 kJ/kg lors de l'insertion de 10% en masse de silice.

A partir des données bibliographiques énoncées ci-dessus, il apparaît clairement que les propriétés induites par la silice en tant que charge dans une matrice polymère dépendent totalement de la nature de cette matrice. Outre le fait d'appartenir à la famille des thermodurs, des thermoplastiques ou des élastomères, les propriétés thermomécaniques (stabilité thermique, élasticité, résistance aux déformations ...) et le comportement des transitions physiques (transition vitreuse, cristallisation, fusion) du polymère composite dépendent fortement de la composition chimique du milieu, et essentiellement des interactions qui apparaissent entre la charge et la matrice.

II.3 – Techniques analytiques

II.3.1 – Analyse thermogravimétrique

L'ATG (Analyse Thermo-Gravimétrique) consiste à mesurer la masse d'un échantillon en fonction de la température du milieu ou du temps à une température donnée. La variation de masse permet de mettre en évidence les phénomènes physiques et chimiques que subit l'échantillon lors de son chauffage (dégradations, déshydratations, volatilisations des composés ... etc) ou de son refroidissement. Cette technique est ainsi très employée pour évaluer la stabilité thermique d'un échantillon et identifier les produits libérés lors d'une réaction chimique.



Figure II-13 : TGA/SDTA 851° (Mettler-Toledo)

Les analyses ont été réalisées sur le modèle TGA/SDTA 851° (Mettler-Toledo) (voir Figure II-13). Le système est composé d'un four qui contient l'échantillon à caractériser et qui permet de réguler la température de 20 °C à 1600 °C. L'appareil est constitué d'une microbalance dont l'incertitude de mesure est évaluée à $\pm 0.1 \mu\text{g}$ et qui mesure la masse de l'échantillon au cours du temps. La masse de l'échantillon analysé peut alors être comprise entre 1 mg et quelques grammes. Dans le but protéger l'appareil vis-à-vis de la température élevée du four et d'assurer une bonne stabilité thermique lors de la pesée, la température de la microbalance est maintenue constante (22 °C).

II.3.2 – Calorimétrie différentielle à balayage

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (plus communément désignée sous l'acronyme DSC pour Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée depuis les années 60 dans un grand nombre de domaines industriels : alimentaire, pharmaceutique, pétrochimie mais aussi mise en oeuvre des polymères.¹²² Cette technique quantitative est utilisée pour évaluer les transitions physiques telles que la fusion, la cristallisation ou la transition vitreuse^{123,124,125} mais aussi les réactions de polymérisation et plusieurs grandeurs thermodynamiques telles que la capacité thermique. La DSC mesure les échanges de flux de chaleur qui apparaissent entre une capsule de référence (vide le plus souvent) et une capsule de géométrie identique contenant l'échantillon lors d'un programme de température imposé. Ainsi, l'énergie libérée ou absorbée au cours d'une transition est mise en évidence. En fonction du sens de l'échange de chaleur entre l'échantillon et le capteur le phénomène peut être qualifié d'exothermique (dégagement de chaleur) ou d'endothermique (absorption de chaleur).

La Calorimétrie Différentielle à Balayage se présente comme l'évolution de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD). En ATD, la différence de température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé sous chaque capsule avant d'être convertie en puissance thermique. En DSC, c'est la différence de flux de chaleur qui est évaluée, ce qui permet de réaliser des mesures quantitatives. Deux modes de fonctionnement de la DSC existent : la DSC à fluxmètre et la DSC à compensation de puissance.

DSC à fluxmètre

Les deux capsules sont disposées dans un même four (Figure II-14) et sont soumises à la même programmation en température. La différence des flux thermiques échangés entre la référence et le four d'une part et entre l'échantillon et le four d'autre part est alors mesurée.

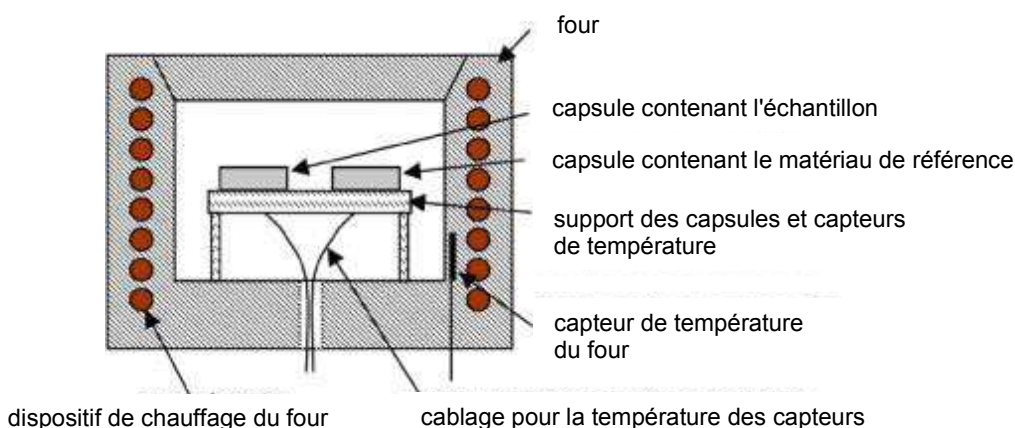


Figure II-14 : Four d'une DSC de type fluxmètre

Les thermocouples disposés en série à la surface du capteur permettent de mesurer le signal électrique associé (effet Seebeck) et constitue ce que l'on appelle une thermopile.

Une thermopile est disposée du côté de la référence et une du côté échantillon. Ces thermopiles sont reliées par un montage en opposition. Ainsi on peut montrer que la différence de potentiel du signal électrique enregistré par les thermopiles est proportionnelle à la différence de flux de chaleur échangé entre l'échantillon et la référence.

DSC à compensation de puissance

Dans ce type d'appareil, les deux capsules sont placées dans deux fours indépendants (Figure II-15), chauffés de manière simultanée. Les deux capsules sont ainsi maintenues en permanence à une même température.

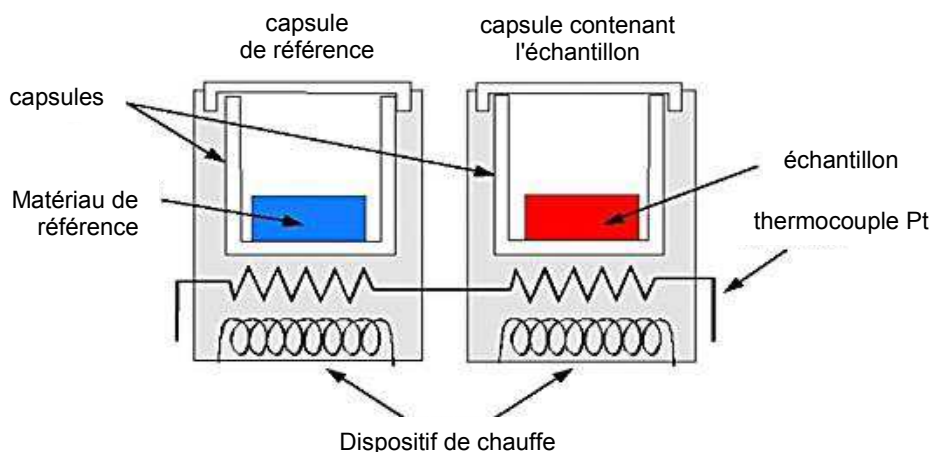


Figure II-15 : Fours d'une DSC de type compensation de puissance

L'apparition d'une différence de température entre la référence et l'échantillon va être compensée (équilibrée) par l'appareil qui fournit une augmentation ou une diminution de la puissance électrique. La différence de puissance électrique fournie aux deux fours pour les maintenir à la même température est directement proportionnelle à la puissance thermique échangée par l'échantillon.

La chaleur n'étant pas une fonction d'état (i.e. qui ne dépend que de l'état d'équilibre dans lequel se trouve le système thermodynamique), le principe de cette technique est plus précisément définie comme la mesure de la différence d'énergie sous forme de chaleur entre l'échantillon et la référence : ¹²⁶

$$\Phi = \left. \frac{dQ}{dt} \right|_p = mC_p\beta + m\Delta_r H \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Équation 10}$$

Dans cette expression, m représente la masse de l'échantillon, C_p est la capacité thermique à pression constante, β la vitesse de chauffe, $\Delta_r H$ l'enthalpie associée à une réaction chimique ou à une transition de phase, α le taux de conversion de la réaction et $\frac{d\alpha}{dt}$ représente la vitesse de réaction (ou de transformation). Le terme $mC_p\beta$ désigne le flux de chaleur contrôlé par la programmation en température et le terme $m\Delta_r H \frac{d\alpha}{dt}$ désigne le

flux de chaleur caractéristique de la cinétique des phénomènes physico-chimiques qui apparaissent dans l'échantillon.

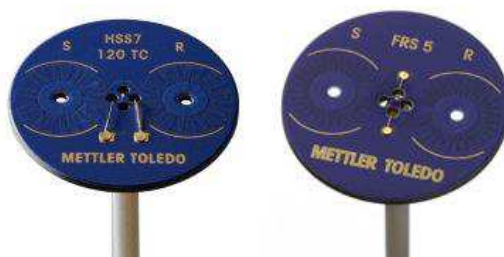


Figure II-16: Capteurs Mettler-Toledo HSS7 et FRS5

Le laboratoire est équipé de quatre appareils : DSC 821^e, DSC 823^e, DSC 1 ainsi qu'une Flash DSC à compensation de puissance, tous fournis par la société Mettler-Toledo. Des échantillons d'indium ($T_m = 156.56 \text{ }^\circ\text{C}$) et de zinc ($T_m = 419.52 \text{ }^\circ\text{C}$) sont régulièrement utilisés pour l'étalonnage. La DSC 823^e dispose d'un capteur HSS7 en céramique sur lequel sont fixés deux fois 120 thermocouples Au/Au-Pd disposés en étoile (thermopile). Les DSC 1 et 821^e sont munies d'un capteur FRS5 (voir Figure II-16) en céramique haute sensibilité composé de deux fois 56 thermocouples Au/Au-Pd dont la vitesse de chauffe peut varier de 0.001 à 100 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le four est en argent et sa température est mesurée grâce à un capteur Pt100.

II.3.3 – Calorimétrie différentielle à température modulée et TOPEM

Les techniques de calorimétrie différentielle à température modulée (TMDSC) sont apparues en 1993.¹²⁷ Lors de l'analyse, une modulation en température périodique est superposée à la programmation en température de la DSC conventionnelle. La modulation périodique peut être imposée à l'aide d'une fonction en escalier (Stepscan DSC) représentée par l'Équation 11 ou à l'aide d'une fonction sinusoïdale (MDSC) représentée par l'Équation 12 avec une amplitude et une période définies.

$$T = T_0 + \beta_0 t \quad \text{Équation 11}$$

Où T_0 est la température initiale et β_0 la vitesse de chauffe linéaire

$$T(t) = T_0 + \beta_0 t + A \sin(\omega t) \quad \text{Équation 12}$$

Avec ω la pulsation et A l'amplitude.

La TMDSC est très employée dans l'analyse des polymères, notamment pour l'étude de la transition vitreuse,^{128,129} de la cristallisation et de la fusion^{130,131,132} ainsi que pour l'étude des procédés de cuisson des thermodurs.^{133,134,135} L'application de la transformée de Fourier sur le flux de chaleur mesuré permet d'obtenir le flux de chaleur total moyen (ϕ_{tot}) et sa

composante inversible (ϕ_{inv}). La différence entre ϕ_{tot} et ϕ_{inv} permet d'accéder à la composante non-inversible ($\phi_{non-inv}$) du signal. ϕ_{inv} caractérise les processus étant réversibles sur la gamme de temps et de température de la perturbation (de l'ordre de la seconde à la minute). Il s'agit des transitions du premier ou second ordre comme par exemple la fusion ou la cristallisation. Au contraire, les processus irréversibles (cristallisation froide, réactions chimiques, vaporisations ... etc) sont caractérisés par $\phi_{non-inv}$. Cependant la TMDSC se heurte à plusieurs limitations. Le choix des paramètres expérimentaux comme l'amplitude et la période est difficile à réaliser et les mesures ne peuvent être réalisées que pour une fréquence donnée. Des problèmes de mesure du flux de chaleur dans le cas des échantillons de faible masse peuvent également apparaître.

Dans le but de passer outre ces limitations Schawe et al.¹³⁶ de Mettler-Toledo proposèrent en 2006 une nouvelle méthode de DSC à température modulée. Cette méthode nommée TOPEM (ou DSC à perturbation stochastique multi-fréquentielle) fait appel à une perturbation en température stochastique et se présente comme une extension des techniques TMDSC. La programmation de la température en fonction du temps peut alors se présenter sous la forme suivante :

$$T(t) = T_0 + \beta_u t + \delta T(t) \quad \text{Équation 13}$$

Où $\delta T(t)$ est l'amplitude de l'impulsion, dont le signe change et dont la durée d'application varie de façon aléatoire. La vitesse de chauffe intervenant dans cette programmation en température est alors donnée par :

$$\beta(t) = dT / dt = \beta_u + d(\delta T(t)) / dt \quad \text{Équation 14}$$

De la même manière qu'en TMDSC, les flux de chaleur ϕ_{tot} , ϕ_{inv} et $\phi_{non-inv}$ peuvent être évalués. Cependant, le TOPEM fait appel à la transformée de Laplace pour traiter le signal mesuré. Cette méthode de traitement du signal permet le calcul direct de la composante $\phi_{non-inv}$ qui, dans le cas de la TMDSC, est simplement déduite de la différence entre ϕ_{tot} et ϕ_{inv} . De plus, la perturbation stochastique permet d'évaluer la capacité thermique quasi statique par extrapolation à fréquence nulle. Ainsi, à partir d'une seule expérience TOPEM (appelée aussi DSC multifréquence) la partie complexe de la capacité thermique est accessible pour une large gamme de fréquences :

$$C_p^* = C_p' + iC_p'' \quad \text{Équation 15}$$

Où C_p' est la capacité thermique en phase avec la vitesse de chauffe et C_p'' la capacité thermique hors phase. Cette technique trouve alors pleinement son utilité dans l'étude cinétique des phénomènes dépendants de la fréquence tels que les transitions α caractéristiques d'un changement des propriétés thermiques et mécaniques lors de la transition vitreuse.^{137,138,139,140} Cette transition peut alors être étudiée à différentes fréquences en une seule expérience TOPEM. A partir de cette analyse en fréquence, l'énergie d'activation apparente (E) peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$E = -R \left(\frac{d \ln f}{dT_g^{-1}} \right) \quad \text{Équation 16}$$

La T_g est déterminée à partir de la température relevée au milieu de la sigmoïde (T_{mid}) pour chaque courbe $C_p^*(f)$. Ainsi, en considérant le caractère arrhénien des temps de relaxations pour un intervalle de température restreint, la pente du graphe représentant $\ln(f)$ en fonction de T_{mid}^{-1} donne accès à l'énergie d'activation apparente de la transition vitreuse.

II.3.4 - Calorimétrie différentielle à balayage rapide

Récemment développée par la société Mettler-Toledo, la Flash DSC 1^{141,142} (FSC) est un appareil de calorimétrie à balayage rapide dont les vitesses de chauffe et de refroidissement surpassent largement celles des techniques de DSC classiques. Elle permet de mener alors de nouvelles investigations dans la cinétique de transition des polymères étudiés au laboratoire.^{143,144}

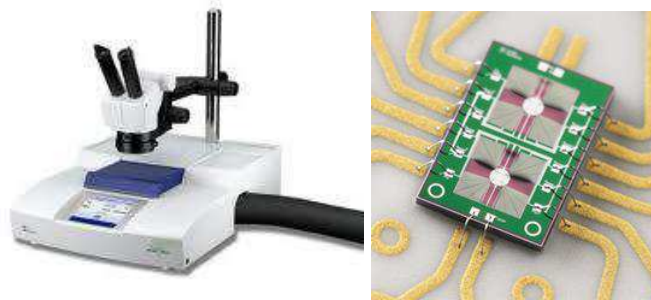


Figure II-17 : Flash DSC 1 et capteur Multistar UFS1

Contrairement aux instruments de DSC classique, l'échantillon est directement placé sur le capteur. Ce procédé permet de s'affranchir de la conductivité thermique liée au creuset qui modifie significativement le signal. Le contrôle du circuit en compensation de puissance autorise l'enregistrement de la mesure avec un minimum de bruit pour des vitesses de chauffe et de refroidissement élevées. Les vitesses de chauffe accessibles en Flash DSC varient de 0.5 K.s^{-1} à $40\,000 \text{ K.s}^{-1}$ tandis que les vitesses de refroidissement varient de 0.1 K.s^{-1} à $5\,000 \text{ K.s}^{-1}$ pour une gamme de températures comprise entre -90 et $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi, la gamme de vitesses accessible en FSC peut être superposée à la gamme de vitesses accessible en DSC afin de corréliser les résultats. La calibration de l'appareil est réalisée à l'aide d'échantillons d'indium.

Le capteur UFS1 (Figure II-17) possède 16 thermocouples (8 disposés du côté de l'échantillon et 8 disposés sur la référence) qui lui confèrent une haute sensibilité. Chaque capteur possède un numéro de série unique et l'étalonnage est réalisée par Mettler-Toledo. La résolution en température est optimale grâce à la constante de temps de l'appareil proche de la milliseconde (1000 fois plus faible qu'en DSC classique). Le capteur est relié à un support en céramique par des connexions électriques.

II.3.5 - Calorimétrie différentielle à balayage ultra-rapide

La calorimétrie différentielle à balayage ultra-rapide (UFSC) s'apparente à la FSC mais permet d'accéder à des vitesses de refroidissement bien plus élevées.^{145, 146} Afin d'atteindre ces vitesses, l'appareil dispose d'une membrane de faible surface ($0.5 \times 2 \mu\text{m}$) qui joue le rôle de capteur (Figure II-18).

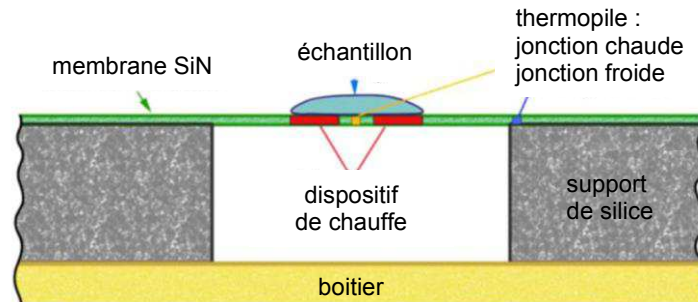


Figure II-18 : Principe de fonctionnement du capteur de l'UFSC¹⁴⁵

La plage de température couverte par l'appareil s'étend de -265 à 720 °C et les vitesses accessibles sont comprises entre 1 et $2\,000\,000$ $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour réaliser les mesures sur les échantillons du laboratoire, deux types de capteurs ont été utilisés chacun d'eux couvrant une gamme de vitesses différente. Le capteur XEN-39269 ($60 \times 60 \mu\text{m}^2$) permet d'utiliser des vitesses entre 100 et $500\,000$ $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ tandis que le capteur XEN-39292 ($8 \times 10 \mu\text{m}^2$) permet d'utiliser des vitesses allant jusqu'à $2\,000\,000$ $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les mesures ont été réalisées dans une atmosphère d'hélium et sous pression réduite (40 mbar). De l'azote liquide a été utilisé dans le but de garder à température constante (80 K) la surface du capteur qui ne participe pas à la mesure.

II.3.6 – Analyse mécanique dynamique en torsion

L'analyse thermomécanique dynamique (DMA) est une technique utilisée pour la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux. Ce dispositif donne accès aux modules mécaniques (G' et G'') et au facteur d'amortissement ($\tan \delta$) également appelé tangente de perte. Les modules mécaniques et le facteur d'amortissement sont des paramètres essentiels utilisés pour comprendre les comportements thermomécanique et viscolélastiques des systèmes polymériques.

Le modèle utilisé est un rhéomètre Gemini Advanced Rheometer C-VOR de la société Bohlin Instruments (voir Figure II-19). L'échantillon de forme rectangulaire aux dimensions parfaitement définies est placé entre deux mors à l'intérieur d'un four dont la température est contrôlée.



Figure II-19 : Rhéomètre Gemini Advanced C-VOR (Bohlin Instruments)

La contrainte oscillatoire en torsion imposée à l'échantillon est une fonction sinusoïdale qui dépend du temps :

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{Équation 17}$$

où τ_0 représente l'amplitude de la contrainte exercée et ω la fréquence d'oscillation (en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$). L'échantillon subit alors une déformation périodique déphasée de δ par rapport à la contrainte imposée :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad \text{Équation 18}$$

avec γ_0 l'amplitude de la déformation.

L'expression de la contrainte peut alors s'exprimer de manière différente :

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) = \tau_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \tau_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad \text{Équation 19}$$

En posant : $G'(\omega) = (\tau_0 / \gamma_0) \cos(\delta)$ et $G''(\omega) = (\tau_0 / \gamma_0) \sin(\delta)$, il est possible d'écrire :

$$\tau(t) = G'(\omega) \gamma_0 \sin(\omega t) + G''(\omega) \gamma_0 \sin(\omega t + \pi / 2) \quad \text{Équation 20}$$

La DMA permet alors de mesurer les modules G' et G'' du matériau. Ces modules s'expriment en Pa et ont la dimension d'une contrainte. G' représente le module de conservation, associé à l'énergie de déformation stockée par l'échantillon qui peut être complètement restituée. Il caractérise le comportement élastique (déformation réversible) du matériau. G'' représente le module de perte, associé à l'énergie utilisée pour déformer irréversiblement l'échantillon. Il caractérise donc le comportement visqueux (ou plastique) du matériau car cette énergie perdue ne peut être restituée sous forme mécanique.

Ainsi il est possible de définir le facteur de perte (ou facteur d'amortissement) comme le rapport entre les modules visqueux et élastique de l'échantillon :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{Équation 21}$$

La température de transition vitreuse mécanique peut être repérée par le maximum de $\tan \delta$ et par une chute de G' . Le même comportement de ces deux paramètres est également observé lors de la fusion.

II.3.7 – Analyse mécanique dynamique en traction

Bien qu'il soit intéressant d'étudier les modules des polymères en torsion, des études sont aussi réalisées à partir d'une déformation longitudinale de l'échantillon.¹⁴⁷ La DMA utilisée en mode traction (Figure II-20) permet d'accéder aux valeurs des modules élastique (E') et visqueux (E''). Les équations 17 à 20 exposées dans le paragraphe précédent sont également valables dans le cas d'une déformation longitudinale.



Figure II-20 : Analyseur DMA Triton Technology avec supports de traction

La théorie est identique à celle du mode en torsion, en notant que la sollicitation initialement en torsion devient ici une sollicitation en élongation.

Les premiers essais d'analyse mécanique dynamique ont été réalisés en torsion. L'acquisition par le laboratoire en 2011 de la DMA Triton Technology a alors permis de travailler en traction qui est un mode de sollicitation bien plus répandu dans la littérature scientifique.

En réalisant une analyse en fréquence à l'aide de la DMA, il est possible de calculer l'énergie d'activation apparente (E_α) associée à la transition vitreuse en traçant $\ln(f) = f(1/T_g)$ selon la théorie de William-Landel-Ferry¹⁴⁸ :

$$E_\alpha = -R \left(\frac{d \ln(f)}{dT_g^{-1}} \right) \quad \text{Équation 22}$$

Avec $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, f la fréquence (Hz), T_g la température de transition vitreuse relevée à la fréquence f . Cette équation est similaire à l'Équation 16.

II.3.8 – Microscopie électronique

Les observations d'échantillons en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un microscope JEOL 6700F équipé d'un canon à émission de champ, tandis que les clichés de microscopie électronique en transmission (MET) ont été obtenus avec un microscope JEOL JEM-1400. Ces deux techniques sont disponibles au centre de microscopie de l'Université Nice-Sophia Antipolis.

II.3.9 – RMN du solide

Les analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide ont été réalisées à la spectropole de l'Université d'Aix-Marseille sur un spectromètre Bruker Avance WB 400 Wide-Bore Multi-Noyaux. Les mesures ont été effectuées à l'angle magique (vitesses de rotation ~35 kHz) sous polarisation croisée.

II.3.10 - FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) consiste à obtenir le spectre d'absorbance d'un échantillon en comparant, à plusieurs longueurs d'onde l'intensité du rayonnement infrarouge initial (I_0) à l'intensité du rayonnement non absorbé (I) à la sortie de l'échantillon.

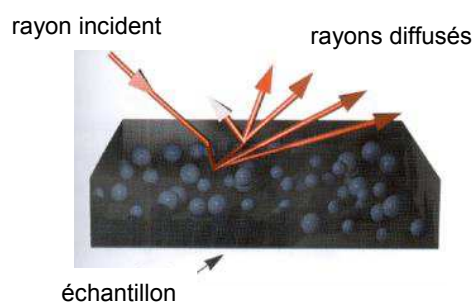


Figure II-21 : Réflexion diffuse d'un rayonnement infrarouge incident sur la surface de l'échantillon

Le spectromètre utilisé est un modèle Perkin Elmer Spectrum BX II utilisé en mode réflexion diffuse (Figure II-21). Cette technique permet de détecter les types de liaisons chimiques présentes dans un échantillon sous forme de poudre. La composition chimique de l'échantillon peut en effet être évaluée par l'intermédiaire de vibrations associées à des fonctions chimiques précises qui apparaissent sur le spectre FTIR. Ainsi la spectroscopie infrarouge apparaît comme une technique bien adaptée à l'étude des silices nanostructurées.^{149,150,151}

II.4 – Etude thermocinétique des transitions

II.4.1 – Calcul général du taux de conversion α

Lorsqu'un polymère subit une transition physico-chimique sous l'effet d'une variation de température, le taux de conversion α (ou taux d'avancement de la transition) est défini comme le rapport entre la quantité de chaleur ΔH_i échangée à l'instant i et la quantité de chaleur totale ΔH_{tot} échangée lors de la transition:

$$\alpha_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{tot}} = \frac{\int_{t_1}^{t_i} (dH / dt)_i dt}{\int_{t_1}^{t_2} (dH / dt)_i dt} \quad \text{Équation 23}$$

Dans cette expression, α_i représente une valeur du taux de conversion à l'instant i , $(dH/dt)_i$ représente le flux de chaleur mesuré à l'instant t_i , t_1 et t_2 représentent respectivement la première et seconde borne d'intégration du pic de la transition considérée.

Ainsi, la variation du flux de chaleur en fonction du temps $\frac{dH}{dt}$ est proportionnelle à la chaleur totale ΔH_{tot} échangée durant la réaction à la vitesse de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$:

$$\frac{dH}{dt} = \Delta H_{tot} \frac{d\alpha}{dt} = \Delta H_{tot} k(T) f(\alpha) \quad \text{Équation 24}$$

avec $k(T)$ la constante de vitesse, T la température et $f(\alpha)$ la fonction représentant le mécanisme réactionnel.

L'équation d'Arrhénius donne la dépendance en température de la constante de vitesse $k(T)$:

$$k(T) = A e^{-E/RT} \quad \text{Équation 25}$$

ce qui permet d'exprimer l'Équation 24 sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} f(\alpha) \quad \text{Équation 26}$$

Avec A le facteur pré-exponentiel, E l'énergie d'activation, et R la constante molaire des gaz. La dépendance en temps peut alors être supprimée en considérant la vitesse de chauffe β imposée à l'échantillon comme constante :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} f(\alpha) \quad \text{Équation 27}$$

Avec $\beta = dT/dt$ la vitesse de chauffe

II.4.2 – Calcul du taux de conversion α pour la transition vitreuse

Lors de l'exploitation des données de DSC, le taux de conversion relatif α de la transition vitreuse est défini par la capacité thermique normalisée C_p^N (voir Équation 28).¹⁵²

$$C_p^N = \frac{(C_p - C_{pg})|_T}{(C_{pe} - C_{pg})|_T} \quad \text{Équation 28}$$

où C_p est la capacité thermique mesurée pour chaque valeur de la température T , C_{pg} est la capacité thermique mesurée à l'équilibre de l'état vitreux, C_{pe} est la capacité thermique mesurée à l'équilibre de l'état liquide. Le calcul permet ainsi d'obtenir une valeur de C_p^N pour chaque valeur de T et conduit alors à la courbe des α en fonction de la température. La vitesse de chauffe étant connue, il est également possible de tracer les valeurs du taux de conversion en fonction du temps.

II.4.3 – Méthodes isoconversionnelles

Les données issues de l'analyse en calorimétrie différentielle (DSC, FSC et UFSC) traitées par les méthodes isoconversionnelles donnent accès à l'énergie d'activation apparente E_α . Cette énergie se présente comme une énergie globale qui reflète aussi bien la présence de réactions chimiques que la présence de transformations physiques telles que la transition vitreuse ou la cristallisation. En effet, les techniques d'analyse thermique ne sont pas spécifiques des entités chimiques formées. Les méthodes isoconversionnelles sont couramment utilisées dans l'analyse thermocinétique (méthodes de Friedman,¹⁵³ Ozawa,¹⁵⁴ Flynn and Wall¹⁵⁵) et nécessitent plusieurs expériences à différentes vitesses de chauffe.

Leur avantage réside dans le fait que la fonction $f(\alpha)$ n'est pas incluse dans le calcul de E , ce qui signifie que ce calcul est indépendant du mécanisme de réaction et ne se fonde sur aucun modèle cinétique. Cet argument est particulièrement intéressant dans la présente étude qui met en avant la complexité des transitions que nous souhaitons étudier.

D'autre part, le principe isoconversionnel stipule que pour un taux de conversion donné, la vitesse de réaction est uniquement fonction de la température.¹⁵⁶

$$\left[\frac{d \ln(d\alpha / dt)}{dT^{-1}} \right] = - \frac{E_\alpha}{R} \quad \text{Équation 29}$$

En utilisant le logarithme de l'Équation 26, la méthode de Friedman permet de calculer E_α pour chaque taux de conversion donné :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad \text{Équation 30}$$

Avec i l'indice de l'expérience réalisée avec une vitesse de refroidissement ou de chauffe β . Pour un taux de conversion donné, le terme $\ln[A_\alpha f(\alpha)]$ ci-dessus est constant, ce qui est en accord avec le fait que E_α est déterminée pour chaque α sans émettre d'hypothèse sur le mécanisme de réaction $f(\alpha)$.

II.4.4 – Méthodes isoconversionnelles avancées

Bien que les méthodes isoconversionnelles permettent d'étudier avec succès les mécanismes qui rentrent en jeu dans les réactions et transitions complexes, elles présentent également des inconvénients. La méthode de Friedman évoquée précédemment est une méthode différentielle très sensible au bruit et les méthodes intégrales font appel à des approximations pour résoudre les équations. Dans le but de mettre un terme à ces limitations, des méthodes fondées sur une intégration numérique ont été élaborées par Sbirrazzuoli et Vyazovkin.^{157, 158, 159, 160, 161, 162, 163} Ces méthodes sont applicables pour un nombre n d'expériences réalisées avec un programme de température quelconque linéaire ou non-linéaire $T_i(t)$ utilisé en analyse thermique. Pour chaque valeur de α , E_α est déterminée comme la valeur de l'énergie qui minimise la fonction suivante :

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} \quad \text{Équation 31}$$

Avec :

$$J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] \equiv \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} \exp\left[\frac{-E_\alpha}{RT_i(t)}\right] dt \quad \text{Équation 32}$$

La valeur de la fonction J introduite ci-dessus est calculée par la méthode des trapèzes. Pour chaque valeur de α la minimisation de $\Phi(E_\alpha)$ est évaluée à nouveau, ainsi la dépendance de l'énergie d'activation est déterminée sur tout l'intervalle de conversion.^{164, 165, 166}

L'énergie d'activation apparente calculée grâce aux méthodes isoconversionnelles peut aussi bien caractériser des processus faisant appel à plusieurs réactions chimiques (cinétique multi-étapes) ou des processus au cours desquels interviennent des transformations physiques (évaporation, gélification, vitrification). Elle peut également mettre en avant le type de contrôle impliqué dans la réaction : contrôle chimique, contrôle par la viscosité ou contrôle par la diffusion.^{135, 156, 167, 168}

En appliquant les méthodes isoconversionnelles avancées, le taux de conversion α d'une expérience en mode non-isotherme peut être exprimé en fonction du temps ou de la température T . L'énergie d'activation apparente E_α calculée peut quant à elle être exprimée en fonction de α ou de T . Cependant chaque valeur de E_α est associée à une valeur de α qui correspond elle-même à au moins trois valeurs de température, ceci aussi bien pour des

mesures isothermes que pour des mesures non isothermes. Le tracé de $E_\alpha = f(\bar{T}_\alpha)$ fait alors appel à des températures moyennes \bar{T}_α qui se présentent comme la moyenne de toutes les valeurs de température correspondantes à une même valeur de α . Les valeurs de E_α utilisées pour illustrer les résultats qui vont suivre seront alors tracées en fonction de T en posant $T = \bar{T}_\alpha$.

Notons que les méthodes isoconversionnelles avancées peuvent être appliquées à tout type de données issues d'une analyse thermique (DSC, FSC, UFSC, TGA, DMA, rhéométrie) avec le logiciel développé par Sbirrazzuoli.¹⁶³

II.4.5 – Théorie de Hoffman-Weeks

Cette méthode illustrée par la Figure II-22 permet de déterminer pour un polymère la température de fusion d'un cristal parfait (ou température de fusion à l'équilibre) définie par T_m^0 .

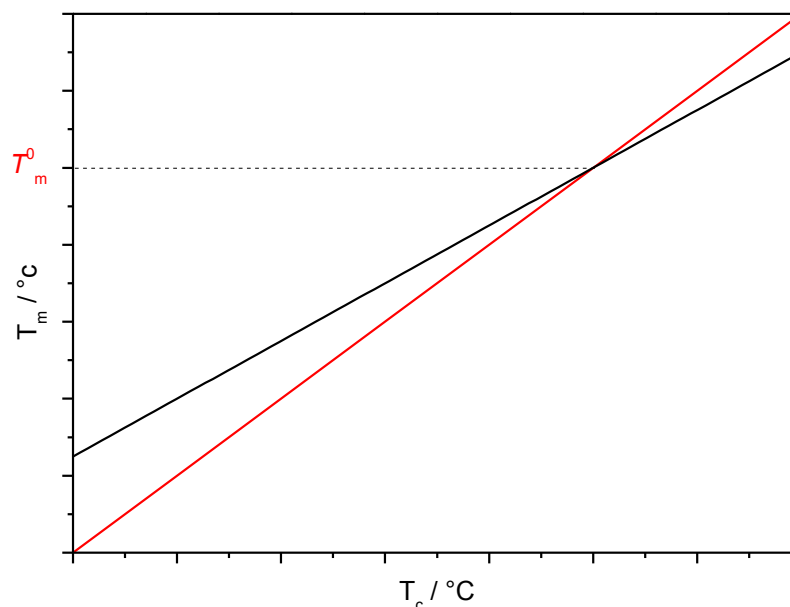


Figure II-22 : Evaluation de T_m^0 par la méthode de Hoffmann-Weeks (noir : régression linéaire réalisée sur les points expérimentaux, rouge : droite d'équation $T_m = T_c$)

Le polymère analysé est cristallisé à différentes températures isothermes et pour chaque isotherme la température de fusion du cristal formé est ensuite mesurée en mode non-isotherme ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Une régression linéaire est appliquée sur les points placés sur le graphe $T_m = f(T_c)$. La valeur de T_m^0 est alors relevée à l'intersection de cette régression linéaire avec la droite d'équation $T_m = T_c$.

II.4.6 – Théorie de la croissance cristalline

La théorie microscopique de croissance cristalline des polymères a été développée par Lauritzen et Hoffman dans les années 70. La fiabilité de cette théorie a été démontrée par Franck et Tosi.¹⁷⁰ Elle confirme de plus les résultats obtenus expérimentalement par plusieurs auteurs.^{171,172,173,174} Dans ce processus de croissance, les segments de chaîne vont se déposer de façon successive sur le front de croissance cristallin par un mécanisme séquentiel. A partir des surfaces latérales du germe primaire, un germe secondaire est déposé sur le substrat polymère et sera suivi du dépôt des germes tertiaires.

Deux vitesses sont alors définies respectivement comme la vitesse de dépôt des germes secondaires sur le front de croissance (i) et la vitesse de remplissage de la couche (g). Trois types de régimes doivent alors être distingués en fonction de la valeur de ces vitesses :

- Régime I : $g \gg i$

La vitesse de remplissage est bien plus élevée que la vitesse de dépôt des germes. Pour ce régime, la cristallisation se réalise avec le remplissage d'une seule couche du front de cristallisation à la fois car la vitesse de dépôt des germes est limitante. Ce régime pour lequel la vitesse de croissance des lamelles G (Équation 33) est proportionnelle à la vitesse de dépôt i est présent aux températures élevées correspondant à un faible état de surfusion.

- Régime II : $g \sim i$

La vitesse de remplissage est proche de la vitesse de dépôt des germes. Dans ce régime rencontré pour des températures de surfusion intermédiaire, aucun type de germination n'est dominant.

- Régime III : $i \gg g$

La vitesse de remplissage est limitante. La cristallisation se réalise donc avec le dépôt des germes secondaires sur le front de croissance car la vitesse de dépôt des germes est la plus forte. Ce régime est caractéristique des températures de cristallisation faibles où la surfusion est très élevée.

Afin de réaliser la cristallisation, les segments de chaîne doivent diffuser dans le fondu afin de se déposer sur le front cristallin. Deux phénomènes entrent alors en jeu dans la vitesse de croissance des lamelles : premièrement il s'agit du transport par diffusion des chaînes, puis vient le dépôt des germes sur le front cristallin. Cette vitesse est alors évaluée en fonction de la température par l'expression ci-dessous.

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(\frac{-K_g}{T(\Delta T)f}\right) \quad \text{Équation 33}$$

Avec G_0 une constante, U^* l'énergie d'activation du mouvement des chaînes dans le fondu, R la constante des gaz, T la température de cristallisation, T_∞ la température pour laquelle tout mouvement moléculaire est impossible ($T_\infty = T_g - 30$ °C), K_g la constante dépendante du régime de nucléation, ΔT la surfusion et f le facteur de correction défini par $\frac{2T}{T_m + T}$. Ainsi, la contribution de la diffusion est définie par :

$$\text{terme}(U^*) = \exp\left(\frac{-U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \quad \text{Équation 34}$$

et la contribution de la nucléation est définie par :

$$\text{terme}(K_g) = \exp\left(\frac{-K_g}{T(\Delta T)f}\right) \quad \text{Équation 35}$$

La vitesse de croissance des cristaux G ainsi définie est identique pour les régimes de cristallisation I et III mais apparaît comme deux fois plus importante dans le régime II.¹⁷⁵

L'Équation 33 permet alors de constater qu'à haute température la croissance est limitée par la faible vitesse de dépôt des germes ($\text{terme}(K_g)$) et qu'à basse température, elle est limitée par la faible vitesse de diffusion des chaînes dans le fondu ($\text{terme}(U^*)$).

Le paramètre cinétique K_g est associé aux processus de nucléation qui apparaissent lors de la cristallisation. Il est défini par :

$$K_g = \frac{nb\sigma\sigma_e T_m^0}{\Delta h_f k_B} \quad \text{Équation 36}$$

où b est l'épaisseur de la surface des noyaux (ou germes), σ est l'énergie libre de la surface latérale, σ_e l'énergie libre de la surface de repliement des chaînes, T_m^0 la température de fusion à l'équilibre déterminée par la méthode de Hoffmann-Weeks, Δh_f la chaleur de fusion par unité de volume de cristal, k_B la constante de Boltzmann et n un entier prenant la valeur 4 pour le régime I et III de cristallisation, et 2 pour le régime II.

En outre, il est important de noter que les paramètres de l'équation d'Hoffman-Lauritzen¹⁷⁶ peuvent être calculés à partir de la courbe de $E_\alpha = f(T)$, selon la nouvelle méthode proposée par Vyazovkin et Sbirrazzuoli,¹⁷⁷ à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$E_\alpha(T) = U^* \frac{T^2}{(T - T_\infty)^2} + K_g R \frac{T_m^0 - T^2 - T_m T}{(T_m^0 - T)^2 T} \quad \text{Équation 37}$$

Ainsi, la vitesse de cristallisation selon la théorie de Hofmann-Lauritzen (Figure II-23) atteint une valeur maximale à une température donnée T_{\max} (Équation 33).

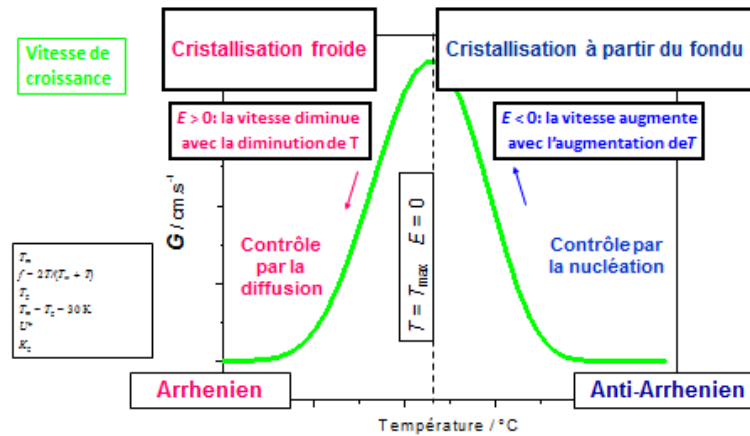


Figure II-23 : Evaluation de la vitesse de croissance (G) des cristaux en fonction de la température

La cristallisation d'un polymère à une température comprise entre T_{\max} et T_m^0 est caractérisée par un comportement anti-arrhénien et par des valeurs négatives du coefficient de température si la constante de vitesse est décrite par la loi d'Arrhénius.^{143,144,178,179} La vitesse de cristallisation est dans ce cas contrôlée par la cinétique de nucléation. Lorsque la température de cristallisation est comprise entre T_{\max} et T_g le coefficient de température affiche des valeurs positives et la cristallisation suit un comportement arrhénien. La vitesse de cristallisation est alors contrôlée par la vitesse de diffusion.

CHAPITRE III : NANOCOMPOSITE
ALCOOL POLYFURFURYLIQUE / SILICE

III.1 – L'alcool polyfurfurylique, un thermodur biosourcé

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de deux types de silices sur un polymère bisourcé : l'alcool polyfurfurylique. Premièrement, des nanoparticules de silice sphériques seront employées et dans un deuxième temps l'effet induit par des nanoparticules agrégées sera également décrit. L'attention sera portée sur les variations des propriétés thermomécaniques du matériau nanocomposite et plus particulièrement sur sa transition vitreuse. L'influence des nanoparticules agrégées sur la polymérisation du FA sera également discutée.

Avant de présenter les résultats obtenus, nous commencerons par définir l'origine du FA, ses propriétés physico-chimiques et les mécanismes de polymérisation qui permettent sa transformation en PFA.

III.1.1. – L'alcool furfurylique : un monomère issu de l'hémicellulose

III.1.1.1 – L'hémicellulose

L'hémicellulose est un polysaccharide (Figure III-1) présent dans les parois primaires et secondaires des cellules végétales.¹⁸⁰ Il se présente comme le polysaccharide le plus abondant sur terre après la cellulose,¹⁸¹ il peut être par exemple trouvé dans le bois ou dans les plantes (céréales, betterave, canne à sucre etc...). Malgré une grande variété de structures chimiques provenant de ses diverses origines botaniques, l'hémicellulose se définit toujours comme un polymère linéaire branché.

L'hémicellulose est composée de différents sucres en C5 (xylose, arabinose, ...) et en C6 (glucose, mannose...) dont les proportions varient en fonction de l'espèce végétale.^{182,183,184,185} Cependant, le xylose apparaît dans tous les cas comme le composé majoritaire de sa structure et constitue le squelette principal de la chaîne glucidique.^{186,187} C'est l'enzyme glycosyltransférase située dans l'appareil de Golgi qui est responsable de la formation de la liaison entre les différents sucres de la chaîne.^{188,189}

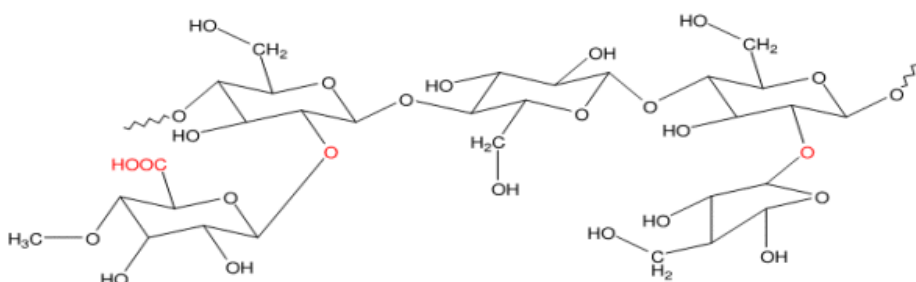


Figure III-1 : Structure de l'hémicellulose

L'hémicellulose est connectée aux fibrilles de cellulose par des liaisons hydrogènes et joue le rôle de liant entre la cellulose et la lignine dans la paroi secondaire grâce à l'action de l'acide férulique, conférant ainsi une certaine flexibilité au système.

III.1.1.2 – Extraction du furfural à partir de l'hémicellulose

Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique obtenu à partir de la dégradation de l'hémicellulose dont il est le principal produit (Figure III-2). Cette molécule fut découverte par le chimiste allemand Wolfgang Döbereiner en 1832 en tant que produit secondaire de la synthèse de l'acide formique. De nos jours, il est issu en grande partie des déchets agricoles riches en xylose et la production annuelle de ce composé se chiffre à hauteur de 300 000 t/an en 2010.¹⁹⁰ Le furfural s'inscrit dans la liste des composés appartenant à la biomasse de seconde génération car il ne provient pas de substances destinées à l'alimentation.

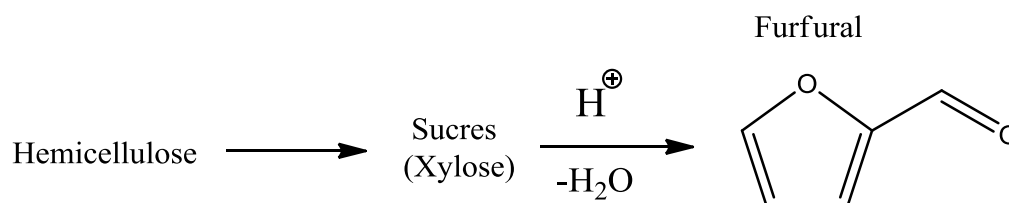


Figure III-2 : Transformation de l'hémicellulose en furfural

La transformation de l'hémicellulose en furfural se déroule en deux étapes. La première étape fait intervenir une hydrolyse acide qui entraîne la scission des sucres en C5 et C6. Cette réaction est rapide et son rendement est élevé.¹⁹¹ Lors de la seconde étape une triple déshydratation intervient par augmentation de la température et de la concentration en acide. Les différents sucres se dégradent alors pour donner deux produits : le furfural obtenu à partir des pentoses et l'hydroxyméthylfurfural (HMF) obtenu à partir des hexoses. Afin d'augmenter les rendements en furfural, cette réaction est catalysée par des acides forts (acide sulfurique) ou par des sels de métaux.^{191,192}

Différents protocoles expérimentaux ont été employés pour la production du furfural. En 1992, le premier procédé faisait appel à une solution d'acide phosphorique concentrée, un produit dangereux car corrosif. C'est pourquoi des méthodes de catalyse hétérogène ont été développées comme par exemple celle liée à l'utilisation de zéolites (Moreau et al.¹⁹³). La catalyse hétérogène s'avère ainsi bénéfique pour l'environnement puisqu'elle évite l'utilisation de composés dangereux ou toxiques et avantageuse d'un point de vue économique de par le recyclage des catalyseurs.

III.1.1.3 – Transformation du furfural en alcool furfurylique

La réduction du furfural par hydrogénation catalytique conduit à la molécule d'alcool furfurylique comme indiqué sur la Figure III-3:

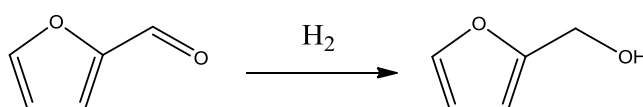


Figure III-3 : Hydrogénation catalytique du furfural en alcool furfurylique

La molécule de FA peut être obtenue sous forme liquide par deux voies de synthèse à partir du furfural : la réduction en phase liquide et la réduction en phase vapeur. La réduction en phase liquide nécessite une forte pression et une température élevée tandis que les produits de la réduction en phase vapeur dépendent fortement du catalyseur employé.

L'étape d'hydrogénation doit être hautement sélective et localisée spécifiquement sur le groupement aldéhyde du furfural afin de le transformer en groupement alcool. C'est pourquoi cette réaction est réalisée en présence de catalyseurs tels que les métaux et les alliages. Dans le cas contraire, des produits issus de l'ouverture du cycle furanique peuvent être générés ainsi que d'autres produits comme le tétrahydro-alcool furfurylique ou le 2-méthylfurane. Le catalyseur d'Adkins (chromite de cuivre et de chrome) fut largement utilisé dans les deux voies de synthèse, avec des rendements très élevés approchant les 98%. La toxicité liée à son utilisation eut pour conséquence son remplacement par des catalyseurs plus respectueux de l'environnement tels que Cu/MgO ou Pt/TiO₂/SiO₂ qui conduisent également à de bons rendements de synthèse.

L'hydrogénation catalytique n'est pas le mécanisme unique qui conduit à la molécule d'alcool furfurylique. La réduction électrochimique du furfural conduit aussi à la synthèse de cet alcool.¹⁹⁴ Cependant, le rendement de la synthèse ainsi que le taux de sélectivité dépendent de la nature de la cathode employée dans l'étape de réduction et sont plus faibles que ceux obtenus par hydrogénation catalytique. Parallèlement à la production d'alcool furfurylique, l'acide furoïque est formé par l'oxydation du furfural. De plus, des études menées dans le cadre des biotransformations ont montré que l'utilisation de bactéries pouvait conduire à la transformation sélective du furfural en alcool furfurylique, où la Nicotineamide Adénine Dinucléotide Phosphate (NADPH) joue le rôle de donneur d'électrons.¹⁹⁵

III.1.1.4 – Propriétés physico-chimiques et réactivité de l'alcool furfurylique

Quelle que soit la voie de synthèse à partir de laquelle il est obtenu, le FA possède les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- Température de fusion : -29 °C
- Température d'ébullition : 170 °C
- Densité : 1.1285 (à 20 °C)
- Moment dipolaire : 1.9 x 10¹⁸ D

D'un point de vue chimique, l'intérêt certain suscité par cette molécule est dû au fait qu'elle combine les propriétés et la réactivité des composés hétéroatomiques avec celles des alcools primaires. Le caractère hydrophile du FA est défini par la présence du groupement hydroxyméthyle sur le cycle furane. Cet alcool est miscible dans la plupart des solvants (acétone, éthanol, eau ...), c'est la raison pour laquelle il est directement utilisé en tant que solvant,¹⁹⁶ ou co-solvant¹⁹⁷ dans les extractions.

Le FA est une molécule réactive, de la même manière que les alcools primaires aliphatiques elle peut subir des réactions telles que les réactions d'oxydation, d'estérification,¹⁹⁶ de réduction, cette dernière entraînant la synthèse de 2-méthylfurane et de

2-méthyltétrahydrofurane. Le FA est stable en milieu basique. En milieu acide la formation d'un carbocation est facilitée par le départ du groupement hydroxyle. Ainsi, dans un milieu suffisamment acide, le FA polymérise en alcool polyfurfurylique (PFA).

La synthèse de PFA à partir du FA représente une grande part de l'activité industrielle menée à partir de cette molécule car le matériau thermodurcissable obtenu apparaît comme un polymère présentant une large gamme d'applications. Il peut être employé en tant que liant et colle pour bois,^{198,199,200} ou bien dans l'élaboration de matériaux résistants à la corrosion et au feu.^{201,202} Le PFA est aussi utilisé comme liant pour la formation de moules de fonderie^{203,204} et comme précurseur de matériaux carbonés et de nanocomposites.^{190,205,206,207}

Le FA est classé comme substance cytotoxique²⁰⁸ (irritant pour la peau et les yeux) et neurotoxique²⁰⁹. Pour cette raison, il est généralement prépolymérisé dans l'industrie afin de réduire la quantité de produits volatils et de présenter un degré de toxicité moindre.

D'autre part, le PFA peut également être utilisé dans la préparation de carbones nanostructurés.²¹⁰ La fabrication de carbone nanoporeux fait alors appel à un processus de carbonisation du PFA. Yin et al.²¹¹ ont montré que la formation de membranes nanocomposites zeolites/carbones était réalisable en utilisant le PFA comme précurseur de polymérisation. L'association du PFA et des zeolites est alors utilisé dans le stockage du H₂²¹² et dans les membranes de séparation.²¹³

III.1.2 – Polymérisation de l'alcool furfurylique en alcool polyfurfurylique

Cette réaction se déroule en deux étapes. La première est constituée de réactions de condensations qui entraînent la formation d'oligomères linéaires de PFA²¹⁴ (voir Figure III-4). La déshydratation au niveau du groupement hydroxyméthyl conduit à la formation d'un carbocation, et à la condensation en position C5 d'un autre cycle furanique.¹⁹⁶

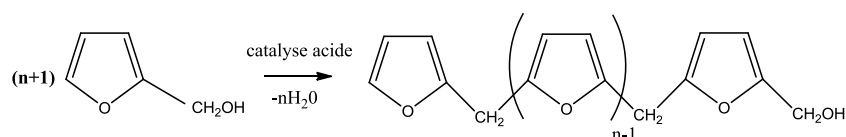


Figure III-4 : Formation des oligomères linéaires de PFA par condensation

Les oligomères peuvent également se former par le biais d'un dimère intermédiaire contenant une liaison éther (voir Figure III-5). La réaction de condensation se déroule alors entre le carbocation et le groupement hydroxyle d'une molécule voisine de FA. Ce dimère est cependant instable car le départ du formaldéhyde à partir de ce type de liaison va entraîner la formation d'une liaison méthylène.

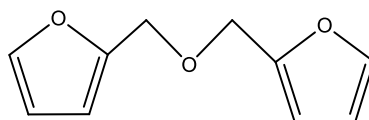


Figure III-5 : Formation des dimères intermédiaires par condensation du FA

Avant sa polymérisation, le FA est un liquide jaune, transparent et peu visqueux. Cependant, outre une augmentation de sa viscosité, le système noircit progressivement avec l'avancement de la polymérisation.²¹⁵ L'apparition de cette couleur ne peut être simplement expliquée par la présence d'oligomères linéaires de PFA décrits ci-dessus. Elle trouve son origine dans la formation de chromophores, c'est à dire des séquences où les doubles liaisons sont conjuguées. Cette apparition de chromophores pendant la polymérisation du FA a été mise en évidence par Gandini et al.^{215,216} et se déroule en deux étapes. Lors de la première étape, un ion hydrure est échangé entre une chaîne linéaire et un carbocation formé par déshydratation. Seuls les hydrogènes des groupements méthylènes présents entre deux cycles furaniques peuvent être concernés par l'échange de l'ion hydrure (Figure III-6).

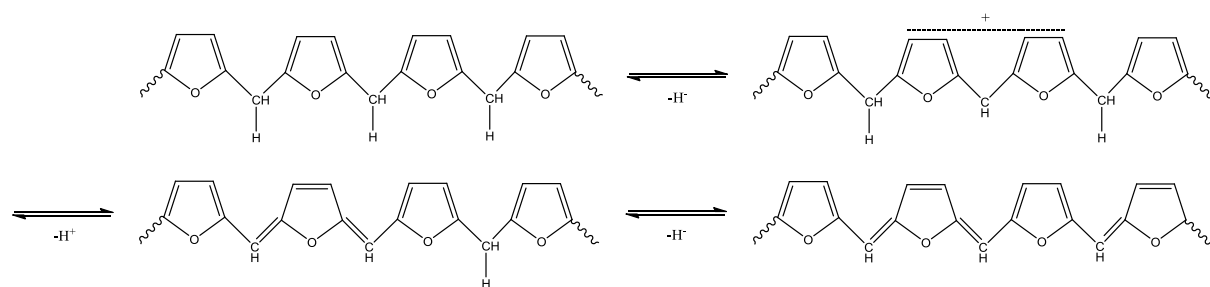


Figure III-6 : Formation des chromophores de PFA par échange d'un ion hydrure

La seconde étape de polymérisation du FA en PFA apparaît après la formation des oligomères linéaires et des chromophores. Selon Gandini et al.^{215,216}, cette étape de « réticulation » résulte de deux mécanismes et va aboutir à un matériau solide thermodurci.

Le premier mécanisme est caractérisé par l'attaque des électrons conjugués sur un carbocation : il s'agit d'une addition électrophile de type addition de Mickaël (voir Figure III-7).

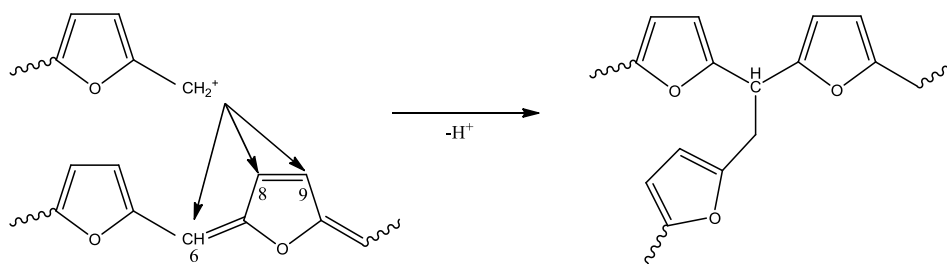


Figure III-7 : Réaction d'addition électrophile sur les oligomères de FA

Le deuxième mécanisme d'addition correspond à des cycloadditions 4+2 de Diels-Alder (voir Figure III-8) qui s'effectuent entre un cycle furanique diène et un cycle localisé sur une séquence de chromophores.

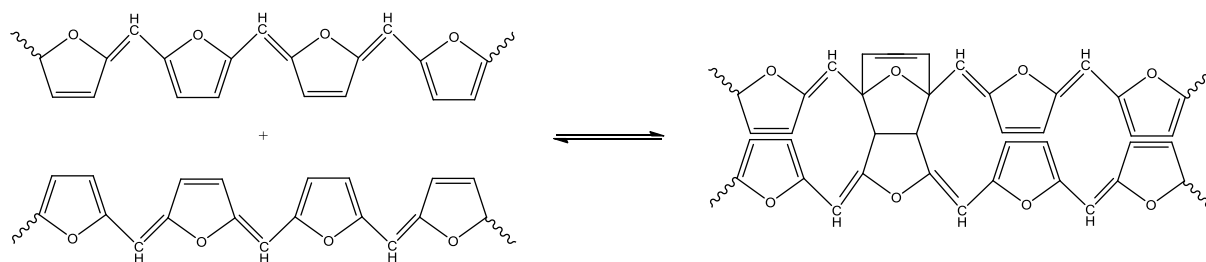


Figure III-8 : Réaction de Diels-Alder sur les oligomères de FA

Des réactions d'ouverture du cycle furanique peuvent également se produire.²¹⁷ Elles apparaissent par l'attaque successive d'un proton et de H₂O sur l'oxygène du furane (Figure III-9) et conduisent à la formation de séquences γ -dicétone qui sont considérées comme des défauts mineurs de la chaîne linéaire.

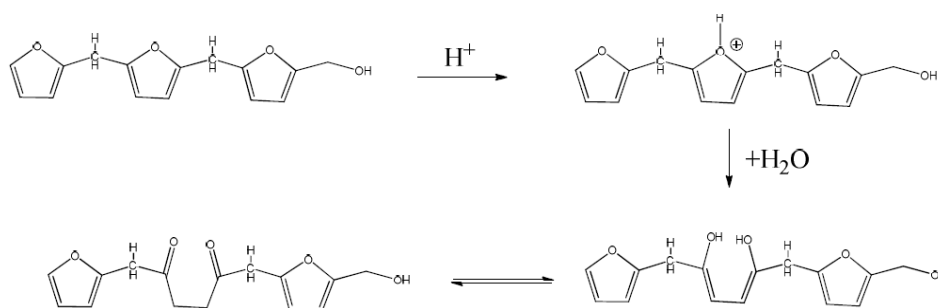


Figure III-9 : Mécanisme d'ouverture du cycle furanique

Après avoir subi l'ensemble des réactions d'addition et/ou de cycloadditions, le PFA se présente finalement sous l'aspect d'un matériau noir brillant, rigide et cassant.

Différents types de catalyseurs ont été utilisés pour la réaction de polymérisation de l'alcool furfurylique tels que des acides minéraux (acide sulfurique²¹⁸, acide phosphorique²¹⁹), des acides organiques (acide sulfonique^{220, 221}, anhydride maléique^{219, 222}, acide trifluoroacétique²²³), des acides de Lewis (TiCl₄,²¹⁵ SnCl₄,²¹⁵ ZnCl₂²⁰¹) et de diiode.^{224, 225} L'anhydride maléique peut se dissoudre dans le FA et son efficacité a été prouvée dans plusieurs études menées au laboratoire.^{226, 227} Au cours de la polymérisation, l'anhydride maléique n'est pas régénéré et peut être alors défini comme « accélérateur ou initiateur de polymérisation » au lieu de « catalyseur ». Il constituera donc l'accélérateur de polymérisation employé dans cette étude.

III.1.3 – Matériaux hybrides Alcool poly(furfurylique)/silice

Les études réalisées sur le PFA et publiées dans la littérature scientifique sont nombreuses. La polymérisation du FA est un sujet qui a été étudié au laboratoire. Zavaglia et al.²²⁸ ont mis en avant l'effet catalytique de la montmorillonite modifiée et de l'ion chlorure d'octadécyl ammonium sur la polymérisation du FA, tandis que Guigo et al.^{226, 229} ont décrit

avec succès la cinétique de polymérisation, corrélée avec les mécanismes qui entrent en jeu dans la formation de ce matériau.

Il apparaît clairement dans la littérature que le PFA est une matrice polymère fréquemment employée pour l'élaboration de matériaux nanocomposites. Des processus de polymérisation complexes ont été mis en avant avec les travaux de Grund et al.²³⁰ qui ont réalisé l'élaboration d'un réseau hybride PFA/silice par "polymérisation jumelée". L'objectif de cette méthode consiste alors en la formation simultanée d'un réseau de silice et d'un réseau d'oligomères de FA à partir du tétrafurfuryloxysilane ou du difurfuryloxydimethylsilane. Spange et al.²³¹ ont réussi à élaborer par polymérisation cationique des matériaux hybrides avec l'insertion de particules carbone/silice dans le PFA qui entraînent une modification de la conductivité spécifique. Les recherches de Kawashima et al.²³² se sont quant à elles concentrées sur la formation de carbone poreux à partir d'un matériau composite PFA/silice. Des études ont été menées d'autre part sur le système PFA/lignine et ont montré la bonne compatibilité de cette charge avec la matrice furanique, qui conduit alors à une variation des performances thermomécaniques du PFA.²³³ Pranger et al.²³⁴ ont étudié l'effet de l'insertion de whiskers de cellulose dans le PFA et ont observé une amélioration de la stabilité thermique. Enfin, des matériaux hybrides PFA/silice ont été élaborés par formation de silice in-situ et présentent une température de transition vitreuse plus forte ainsi qu'une amélioration de la stabilité thermique.⁹⁹

Afin de se démarquer des travaux cités ci-dessus, le présent travail trouve son originalité dans l'étude de l'effet induit par deux types de nanoparticules de silice : sphérique et agrégée, lors de leur insertion dans le PFA. La charge est préparée en dehors de la matrice polymère et possède une structure contrôlée. L'accent est ici également mis sur la nécessité ou la non-nécessité d'une modification en surface de ces nanoparticules. De ce fait, c'est précisément l'effet de la morphologie de la silice qui va être étudié de par les variations induites sur la transition vitreuse du PFA et sur ses propriétés thermomécaniques.

III.2 – Nanocomposite Alcool poly(furfurylique) / silice sphérique

Dans ce paragraphe, nous allons voir de quelle manière il est possible de synthétiser et de modifier la silice sphérique SiO₂(s). Nous allons également nous intéresser à son influence sur les propriétés thermomécaniques du polymère nanocomposite ainsi formé et aux interactions qu'il existe entre la charge et la matrice.

III.2.1 - Synthèse et caractérisation des nanoparticules

III.2.1.1 - Protocole de synthèse

Le protocole suivant vise à synthétiser par la méthode Stöber (voir paragraphe II.2.4) des nanoparticules de silice dont le diamètre théorique est de 100 nm.

Un premier mélange est composé de 47,25 g d'ammoniaque à 33% disposés dans une fiole jaugée de 1 L et complétée avec de l'éthanol à 96%. Un deuxième mélange constitué de 208,29 g de tétraéthoxyorthosilicate (TEOS) est également réalisé dans une fiole jaugée de 1 L complétée par de l'éthanol à 96%.

Pendant 15 min, le mélange ammoniaque/éthanol est placé sous agitation magnétique (1000 tours/minute) pour rendre la solution homogène. La solution

TEOS/éthanol est alors ajoutée au mélange précédent en maintenant l'agitation à 22 °C pendant une durée de 12 heures (500 tours/minute) à l'issue de laquelle les particules de silice sont obtenues.

III.2.1.2 - Diamètre théorique

En considérant les conditions expérimentales décrites, le diamètre théorique des particules de silice peut être estimé à partir des équations de Stöber. Le calcul conduit alors à un diamètre théorique de ~150 nm ($A = 160.45$ et $B = 1.26$).

III.2.1.3 – Analyse par diffusion dynamique de la lumière

La DLS (Dynamic Light Scattering) Zetasizer permet d'évaluer la distribution de la taille des nanoparticules de silice synthétisées. Lorsque la lumière du laser entre en contact avec les nanoparticules de silice, elle diffuse dans toutes les directions de l'espace. Lors de l'analyse, seule la diffusion liée aux particules de diamètre inférieur à la longueur d'onde du laser est considérée (diffusion de Rayleigh). L'intensité de la lumière diffusée par les nanoparticules de silice est mesurée au cours du temps sous un angle de 90°C. La dépendance en temps de l'intensité mesurée s'explique par le fait que les nanoparticules de silice adoptent un mouvement brownien dans le milieu liquide dû à l'agitation thermique. Des interférences constructives ou destructives sont alors créées et l'intensité totale peut être reliée au mouvement et à la taille des particules analysées.

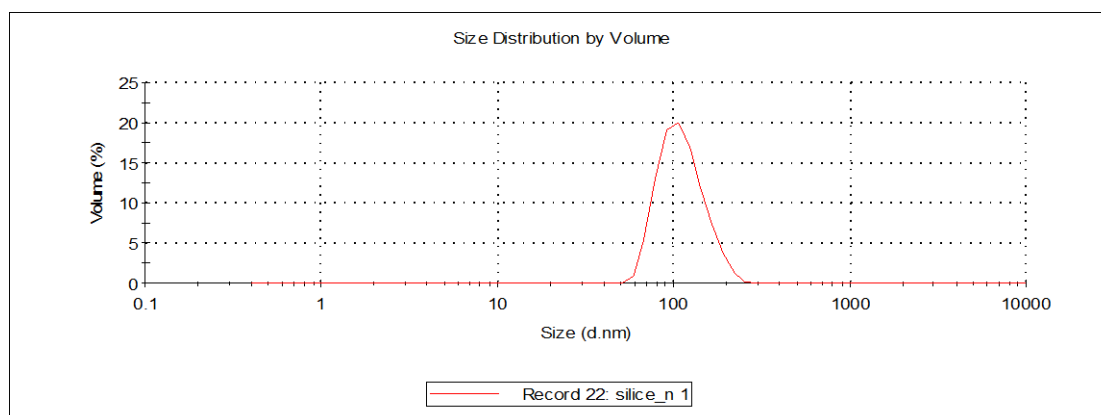


Figure III-10 : Distribution en volume de la taille des particules de silice SiO₂(s)

L'analyse de granulométrie (Figure III-10) met en avant la présence d'un seul pic. De ce fait, la distribution de la taille des nanoparticules est faible et mono dispersée. La taille moyenne obtenue par cette mesure est de 117 nm, cependant il est nécessaire de prendre en compte la couche d'ions Na⁺ présents autour des sphères de silice qui conduit à une surestimation des résultats de l'analyse (Rayon de Debye-Hückel). Les nanoparticules de silice étant chargées négativement en surface, une couche d'ions positifs se forme autour d'elles afin de les rendre électriquement neutres. Dans le cas présent, le rayon de Debye vaut 10 nm, ce qui ramène la taille moyenne mesurée à 107 nm.

Ce résultat est en accord avec le calcul du diamètre théorique effectué précédemment et montre ainsi que la méthode Stöber permet de contrôler aisément la taille des sphères de silice.

III.2.1.4 - Analyse par MET

Les particules de silice élaborées par le protocole décrit précédemment ont été observées par MET (Figure III-11) afin de déterminer leur morphologie et de corrélérer leur taille réelle avec le diamètre théorique.

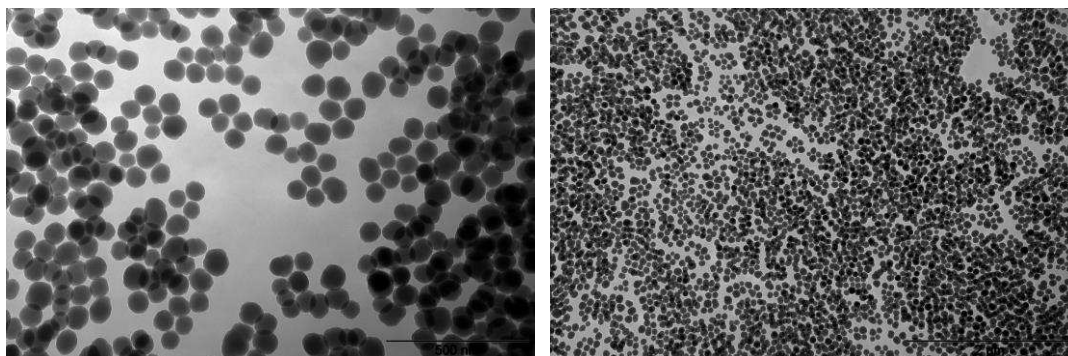


Figure III-11 : Images MET des nanoparticules de silice $\text{SiO}_2(\text{s})$

Les clichés de microscopie montrent que les particules sont uniformes et présentent une forme sphérique. Elles sont de plus bien dispersées dans la solution et ne forment pas d'agrégats. Le diamètre expérimental mesuré à partir des clichés se situe entre 75 nm et 100 nm. Ces valeurs sont donc incluses dans la distribution de tailles estimée par DLS.

Le diamètre expérimental estimé par MET et DLS diffère légèrement du diamètre théorique (150 nm) calculé grâce aux équations de Stöber. Cette différence est expliquée par l'influence de deux paramètres expérimentaux qui ne sont pas pris en compte dans les équations du paragraphe II.2.4. Il s'agit de la température à laquelle se produit la réaction et de la vitesse d'agitation utilisée lors du mélange de la solution TEOS/éthanol avec la solution ammonium/éthanol.²³⁵

III.2.1.5 - Modification de surface de la silice

Les particules de silice synthétisées par la voie Stöber sont des sphères rigides $\text{SiO}_2(\text{s})$ dont la surface comporte des groupements hydroxyles. Le traitement de cette surface en trois étapes présenté ici consiste en une fonctionnalisation par des groupements furanes comme indiqué sur la Figure III-12.

Lors de la première étape, l'épichlorhydrine réagit avec les groupements hydroxyles. Pour cela les particules de silice ont été au préalable mises en solution dans le toluène. Un mélange contenant 210.35 g de la solution toluène/silice, 15 mg d'iodure de potassium (KI), 29 mg d'éther couronne (18-crown-6-ether) et 50 ml d'épichlorhydrine (ratio molaire épichlorhydrine / silice sèche ~ 5) est alors placé à reflux dans un ballon de 100 ml à 130 °C pendant 24 heures.²³⁶ La silice résultante ($\text{SiO}_2(\text{s})$ -epoxy) est finalement lavée plusieurs fois à l'éthanol pour supprimer l'excédent d'épichlorhydrine.

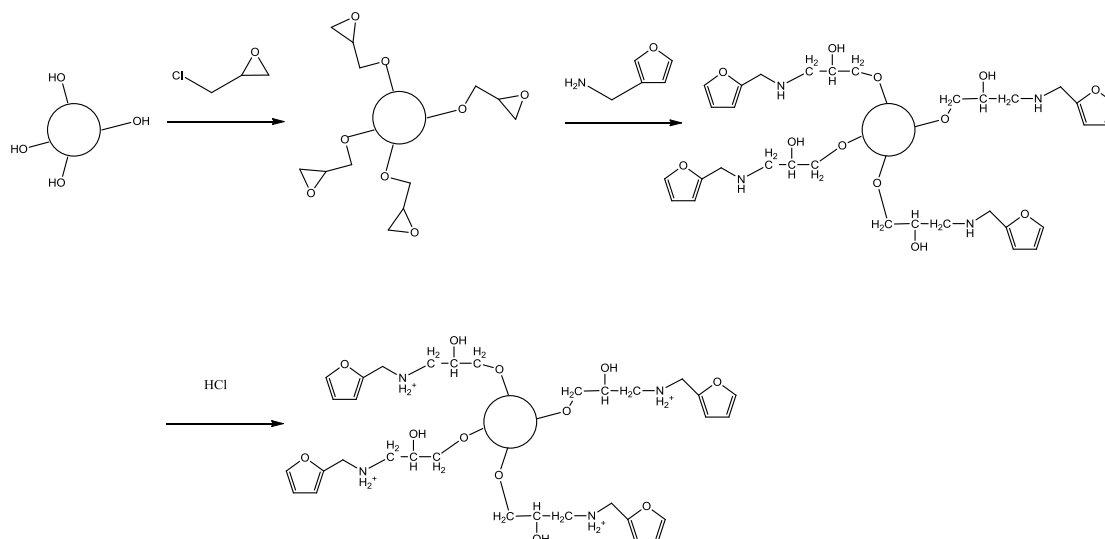


Figure III-12 : Processus de modification des nanoparticules

Lors de la deuxième étape, il y a réaction entre le groupement amine de la furfurylamine et le groupement époxyde des particules de silice par ouverture du cycle.^{237,238} Le culot de silice obtenu à la fin de l'étape précédente est disposé dans un ballon de 100 ml en présence de 60 ml de furfurylamine (ratio molaire furfurylamine / silice sèche époxydée ~5), puis chauffé à reflux de la furfurylamine pendant 18 heures. La silice ainsi modifiée (SiO₂(s)-furane) est lavée plusieurs fois à l'acétone et à l'éthanol pour éliminer la furfurylamine n'ayant pas réagi.

Lors de la troisième étape, le culot de silice obtenu précédemment est placé sous agitation magnétique dans une solution d'acide chlorhydrique 0,12 M pendant 2 heures. La silice SiO₂(s)-furane est finalement lavée à l'eau puis à l'éthanol dans le but d'éliminer l'acide.

Pour les besoins des caractérisations en ATG et FTIR, chaque culot de silice est placé dans une étuve sous vide à 80 °C pendant 48 heures afin d'évaporer le solvant et ainsi supprimer son signal lors des analyses. Lors de l'élaboration des composites, la silice modifiée sera introduite dans la matrice sous son état solvaté dans l'éthanol.

III.2.1.6 - Caractérisation par ATG

Balayage en température

Dans le but de mettre en évidence la fonctionnalisation en surface des particules, chaque type de silice a subi une mesure ATG sous flux d'air. Les échantillons présentent une masse initiale d'environ 10 mg et sont placés dans des creusets en alumine de 70 µL. La mesure a été réalisée avec une programmation en température fixée de 25 à 900 °C avec une vitesse de chauffe à 10 °C/min sous un débit d'air de 50 mL/min (atmosphère oxydante). Les courbes de pourcentage de masse en fonction de la température sont illustrées par la Figure III-13.

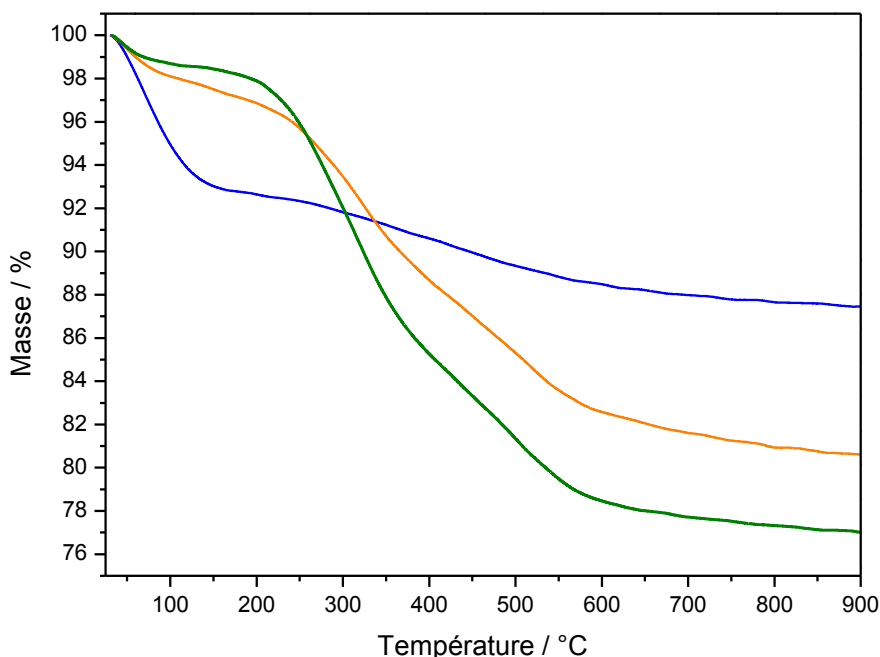


Figure III-13 : Thermogramme des silices $\text{SiO}_2(\text{s})$ (bleu), $\text{SiO}_2(\text{s})$ -epoxy (orange) et $\text{SiO}_2(\text{s})$ -furane (vert)

Comme le montrent les résultats, la perte de masse observée varie en fonction de la température et du type de silice.

La perte de masse de 7% apparaissant entre 50 °C et 200 °C est caractéristique de l'évaporation de l'éthanol physisorbé sur $\text{SiO}_2(\text{s})$. Dans le cas de $\text{SiO}_2(\text{s})$ -epoxy et $\text{SiO}_2(\text{s})$ -furane la perte de masse est respectivement égale à 3 et 2%. En effet, le nombre de groupement OH diminue après la fonctionnalisation et la quantité d'éthanol physisorbée sur la silice est alors plus faible. Cependant la différence de perte de masse observée entre 200 et 900 °C ($\Delta m = m_{200^\circ\text{C}} - m_{900^\circ\text{C}}$) sur les trois échantillons (Tableau III-1) met en avant la présence des fonctions organiques en surface.

Echantillon	$\Delta m / \%$
$\text{SiO}_2(\text{s})$	5.1
$\text{SiO}_2(\text{s})$ -epoxy	16.3
$\text{SiO}_2(\text{s})$ -furane	20.9

Tableau III-1 : Variation de masse de silice entre 200 et 900 °C pour $\text{SiO}_2(\text{s})$, $\text{SiO}_2(\text{s})$ -epoxy et $\text{SiO}_2(\text{s})$ -furane

Pour $\text{SiO}_2(\text{s})$, la perte de masse de ~5% dans cette gamme de températures est associée à la réorganisation des fonctions hydroxyles présentes en surface des nanoparticules²³⁹ tandis que $\text{SiO}_2(\text{s})$ -furane présente une perte de masse de ~21%. Ainsi, cette différence de perte de masse observée à hauteur de 16% entre la silice modifiée et la silice non modifiée

correspond bien à la dégradation thermique des nouvelles fonctions organiques greffées en surface. La différence de 5% observée entre SiO₂(s)-epoxy et SiO₂(s)-furane s'explique également par la substitution des groupements époxydes par les fonction furanes greffées.

Cycles de chauffe/refroidissement

Afin de vérifier le nombre de groupements modifiés en surface des nanoparticules, 9 cycles de chauffe/refroidissement ont été réalisés de 25 à 200 °C avec une vitesse de 10 °C/min sous un débit d'air de 50 ml.min⁻¹. Les échantillons présentent une masse initiale d'environ 10 mg et sont disposés dans des creusets en alumine de 70 µL.

La variation de masse de SiO₂(s) et SiO₂(s)-furane en fonction de la température est présentée Figure III-14 et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-2. La désorption de l'eau est observée lors de la chauffe tandis que son adsorption sur la surface de la silice est observée lors du refroidissement.

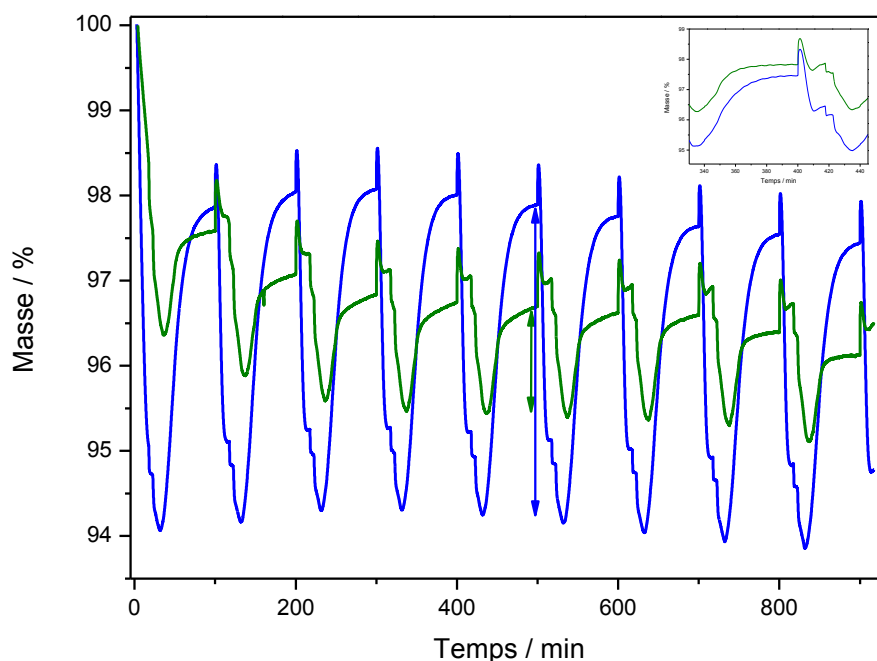


Figure III-14 : Thermogramme des silices SiO₂(s) (bleu) et SiO₂(s)-furane (vert) lors des cycles d'adsorption/désorption

D'après ces données la masse atteint sa plus grande valeur à basse température lors de l'adsorption de l'eau contenue dans l'air ambiant sur les fonctions OH de la silice. Inversement, la masse atteint sa valeur la plus faible à haute température (200 °C) lors de la désorption des molécules d'eau de la surface de la silice. L'eau est un solvant polaire, son absorption sur les nanoparticules s'effectue à l'aide de liaisons hydrogènes sur les groupements SiOH de surface. Cette absorption ne peut s'effectuer sur les fonctions furanes hydrophobes. Elle ne se réalise donc que sur les fonctions OH initialement présentes en périphérie de la silice et celles portées par la chaîne carbonée issue de la modification.

Adsorption n°	$\Delta m \text{ SiO}_2(s)$ (%)	$\Delta m \text{ SiO}_2(s)\text{-furane}$ (%)	Proportion de fonction OH modifiées (%)
1	3,8	1,25	67,1
2	3,8	1,2	68,4
3	3,8	1,2	68,4
4	3,7	1,3	64,9
5	3,65	1,2	67,1
6	3,6	1,2	66,7
7	3,6	1,2	66,7
8	3,2	1,1	65,6
9	3,55	1,05	70,4
Valeur moyenne (%)			67,3 ± 1,6

Tableau III-2 : Variation de la masse évaluée par ATG lors de la sorption/désorption d'eau sur $\text{SiO}_2(s)$ et $\text{SiO}_2(s)\text{-furane}$

Cette caractéristique est mise à profit pour calculer la proportion de fonctions OH modifiées. En effet un groupe OH sera sensible à l'adsorption de l'eau alors qu'un groupe OH transformé en groupe époxyde ou furane ne le sera plus. Ainsi, la variation de masse observée est directement liée au nombre de groupes OH libres, qui n'ont pas subi la modification. La proportion de groupes OH modifiés est alors calculée selon l'Equation 38.

$$100 \times \left(1 - \frac{\Delta m(\text{SiO}_2(s)\text{ furane})}{\Delta m(\text{SiO}_2(s))} \right) \quad \text{Equation 38}$$

où $\frac{\Delta m(\text{SiO}_2(s)\text{ furane})}{\Delta m(\text{SiO}_2(s))}$ correspond à la proportion de groupes OH non modifiés.

Selon les résultats du Tableau III-2 il s'avère que 67% des fonctions OH présentes en surface des nanoparticules ne participent plus à l'adsorption et à la désorption. Cette observation permet alors de conclure qu'environ 67% des sites OH ont été greffés ou contiennent un élément empêchant la physisorption de l'eau.

III.2.1.7 - Caractérisation par FTIR

Dans le but de vérifier la modification de surface déjà soulignée par les données ATG, les échantillons ont été mélangés à une poudre de bromure de potassium (KBr) puis caractérisés par FTIR en réflexion diffuse (voir Figure III-15). La résolution utilisée est de 4 cm^{-1} (64 scans) dans une gamme de nombre d'onde comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les résultats sont interprétés à l'aide du Tableau III-3 qui regroupe les principales attributions des différents signaux infra-rouge des fonctions chimiques qui constituent la structure de la silice.

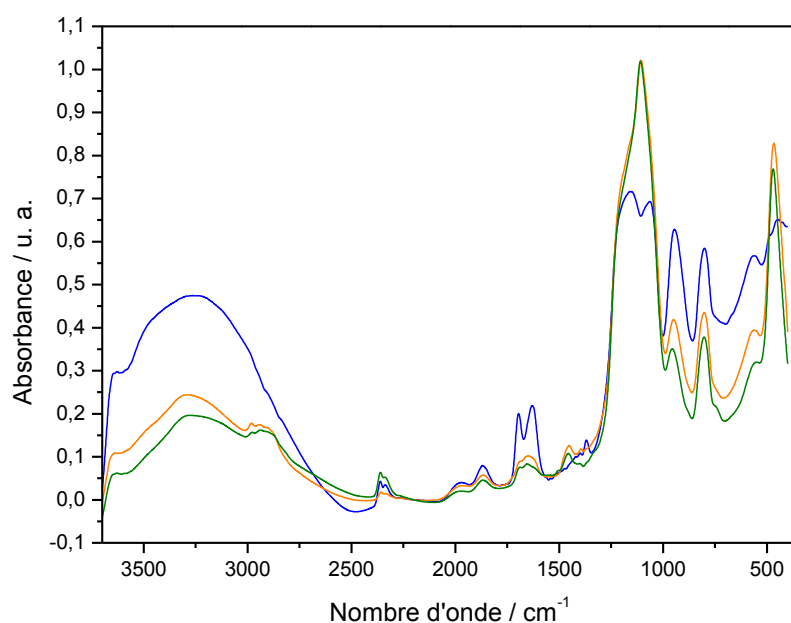


Figure III-15 : Spectre FTIR des silices SiO₂(s) (bleu), SiO₂(s)-epoxy (orange) et SiO₂(s)-furane (vert)

Le spectre FTIR a été normalisé (le 0 est pris à ~2150 cm⁻¹ et le 1 est fixé à ~1105 cm⁻¹ pour SiO₂(s)-furane) et ses valeurs sont ainsi toutes comprises entre 0 et 1. D'après les résultats ci-dessous, chaque silice présente sur son spectre une bande à ~1100 cm⁻¹ (Si-O-Si) ce qui indique que la structure interne des nanoparticules n'a pas été modifiée par les étapes de fonctionnalisation. Cependant la bande Si-O-Si semble plus intense pour les silices dont la surface est modifiée. Ce résultat indique la présence de liaisons Si-O-C en surface des nanoparticules^{240,241} qui sont apparues à la place des SiOH. SiO₂(s)-epoxy et SiO₂(s)-furane présentent une diminution de la bande située à 3450 cm⁻¹ (liaisons hydrogènes) qui correspond à la diminution du nombre de groupes OH de surface lors des étapes de fonctionnalisation.²⁴² De même, la bande à 966 cm⁻¹ caractéristique de la liaison Si-OH diminue également pour les silices greffées²⁴³ et se corrèle avec l'augmentation de l'absorbance de la bande Si-O-C à 1100 cm⁻¹.

Fonction	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration ^a
O-H (liaisons hydrogène)	3200-3500	v _s
O-H (molécule d'eau)	~1638	δ
Si-O-Si et Si-O-C	1030-1110	v _{as}
Si-OH	~960	δ
C-H, aliphatique	2840-3000	v _s , v _{as}
C-H, aliphatique	1370-1450	δ
C=C, aromatique	1400-1500	v _s
Epoxyde	810-950	v _{as}

^a v_s : vibration symétrique, v_{as} : vibration asymétrique, δ : flexion

Tableau III-3 : Fonctions principales de la silice modifiée et non modifiée en adsorption FTIR

L'épaulement localisé à $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ (élongation C-H des carbones hybridés sp^3) est associé à la présence de groupes $-\text{CH}_2$ sur la surface des particules. Les épaulements situés à $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$ sur le spectre de $\text{SiO}_2(\text{s})$ -furane (élongation des C=C aromatiques) sont des signaux caractéristiques des cycles furanes associés au greffage des fonctions furanes sur la surface de la silice. Enfin, la réduction d'intensité de la bande localisée à 1638 cm^{-1} s'explique par la diminution de la quantité de molécules H_2O adsorbées sur la surface de la silice. La modification de surface entraîne en effet une diminution du nombre de groupement OH qui sont susceptibles d'interagir avec l'eau.

L'absorbance des bandes localisées à 3400 , 1100 et 966 cm^{-1} du spectre de $\text{SiO}_2(\text{s})$ et $\text{SiO}_2(\text{s})$ -furane présentes sur la Figure III-15 a été utilisée pour calculer la proportion de groupes OH modifiés en surface des nanoparticules.

Etude quantitative des bandes à 3400 et 960 cm^{-1}

L'absorbance (Abs) de ces bandes peut être comparée pour les deux types de silice en utilisant l'Équation 39 où R représente la fraction de groupes OH modifiés.

$$R = 100 \times \left(1 - \frac{Abs(\text{SiO}_2(\text{s})\text{-furane})}{Abs(\text{SiO}_2(\text{s}))} \right) \quad \text{Équation 39}$$

Les résultats sont alors présentés dans le Tableau III-4:

	3400 cm^{-1}	960 cm^{-1}
$Abs(\text{SiO}_2(\text{s}))$	0.44	0.62
$Abs(\text{SiO}_2(\text{s})\text{-furane})$	0.15	0.35
$Abs(\text{SiO}_2(\text{s})\text{-furane}) / Abs(\text{SiO}_2(\text{s}))$	0.34	0.56
$R / \%$	66	44

Tableau III-4 : Absorbances des bandes à 3400 et 960 cm^{-1} pour les deux silices

Selon les valeurs de R pour les bandes à 3400 et 960 cm^{-1} , il apparaît alors que 55% en moyenne des groupes OH présents en surface de la silice ont été modifiés avec succès. Ce résultat est proche du taux de fonctionnalisation calculé à partir des données ATG (Tableau III-2).

Etude quantitative de la bande à 1100 cm^{-1}

Pour cette bande caractéristique des liaisons Si-O-C, l'absorbance (Abs) de la bande peut être comparée pour les deux types de silice en utilisant l'Équation 40 où R' représente la fraction de groupes OH modifiés.

$$R' = 100 \times \left(\frac{Abs(SiO_2(s))}{Abs(SiO_2(s)_{furane})} \right) \quad \text{Équation 40}$$

Les résultats sont exposés dans le Tableau III-5.

	1100 cm ⁻¹
<i>Abs</i> (SiO ₂ (s))	0.66
<i>Abs</i> (SiO ₂ (s)-furane)	1
<i>Abs</i> (SiO ₂ (s)) / <i>Abs</i> (SiO ₂ (s)-furane)	0.66
<i>R'</i> / %	66

Tableau III-5 : Absorbances des bandes à 1100 cm⁻¹ pour les deux silices

Les valeurs de *R'* montrent ainsi que 66% des liaisons O-H initialement présentes en surface de la silice ont été remplacées par des liaisons Si-O-C. Cette donnée se corrèle bien avec les résultats du Tableau III-2 et du Tableau III-4.

L'évaluation quantitative réalisée par ATG et FTIR montre donc qu'en moyenne 2/3 des groupes OH présents en surface de la silice ont été modifiés avec des cycles furanes.

III.2.1.8 - Caractérisation par RMN du solide

Les poudres de silices correspondant à SiO₂(s) et SiO₂(s)-furane ont été caractérisées par RMN du solide CP/MAS (polarisation croisée à l'angle magique) afin de vérifier la présence d'une modification de surface (Figure III-16 et Figure III-17).

La Figure III-16 représente les spectres RMN en sonde ²⁹Si (2700 acquisitions) des deux échantillons. Dans le cas de SiO₂(s) (Figure III-16 a), le pic apparaissant à - 92 ppm correspond aux entités O_{2/2}Si(OH)₂ (Q₂), celui à -100 ppm est caractéristique des entités O_{3/2}SiOH liées à un seul groupe hydroxyle (Q₃) et le signal à -109 ppm est associé aux groupes siloxanes O_{4/2}Si (Q₄). Sur le spectre de SiO₂(s)-furane (Figure III-16 b), les signaux de Q₃ (-100 ppm) et Q₄ (-109 ppm) sont plus prononcés tandis que le signal de Q₂ est inexistant. Bien que l'intégration des pics soit difficile à cause de la convolution des signaux, les rapports d'intensité Q₂/Q₄ et Q₃/Q₄ sont plus faibles lorsque la silice est modifiée en surface. Ce résultat montre bien la diminution du nombre de groupements hydroxyles en surface de la silice suite au greffage de surface réalisé.^{240,241,244}

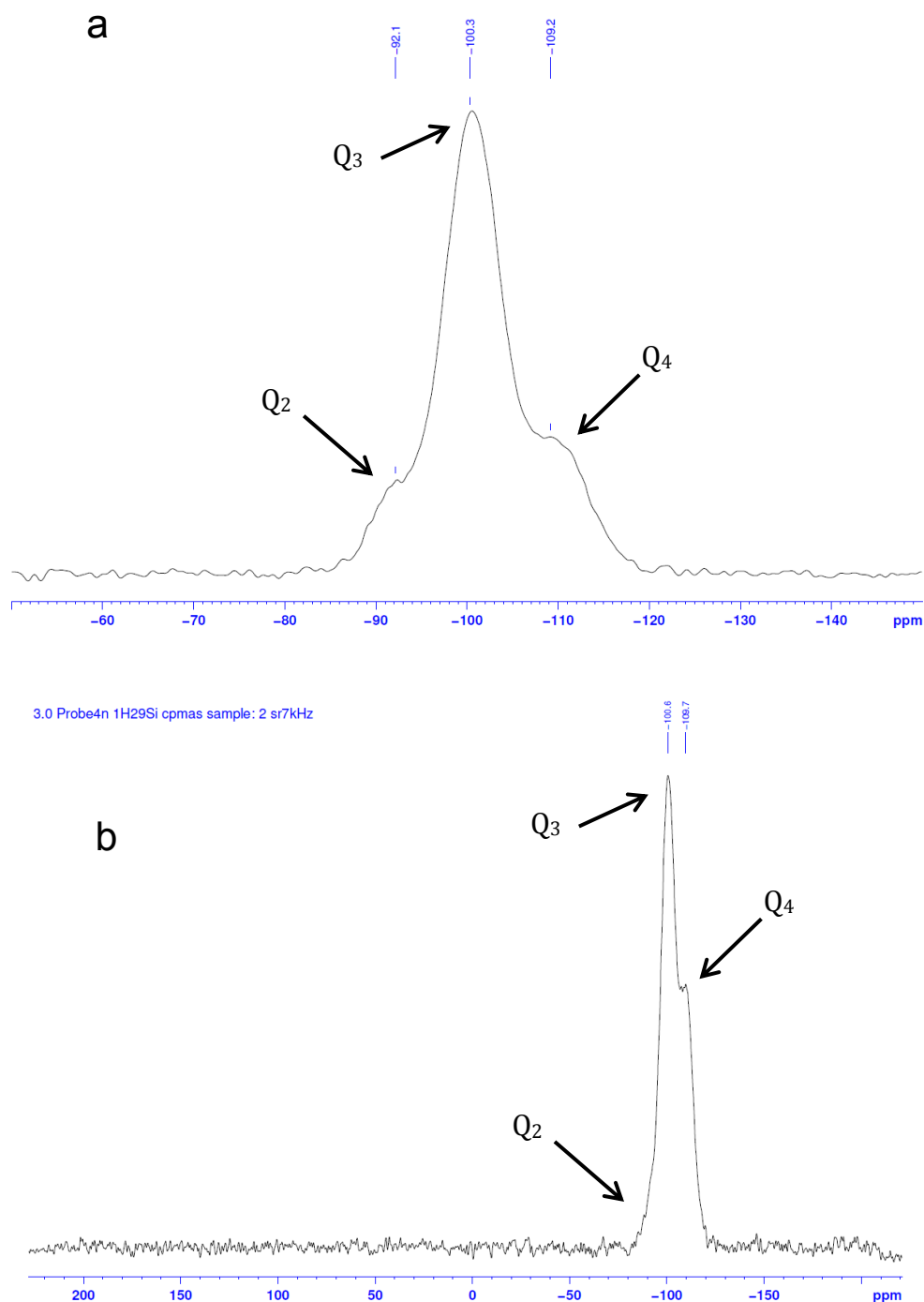


Figure III-16 : Spectres RMN ^{29}Si des silices $\text{SiO}_2(\text{s})$ (a) et $\text{SiO}_2(\text{s})$ -furan (b)

Selon les données des spectres RMN en sonde ^{13}C (4700 acquisitions) de la Figure III-17, plusieurs commentaires sont possibles. Les pics apparaissant à 62 et 18 ppm sur le spectre de $\text{SiO}_2(\text{s})$ (Figure III-17 a) correspondent aux groupes CH_2 issus de groupements C-OH d'alcools ou d'éthers. Il s'agit de résidus de l'étape de séchage à l'étuve, piégés dans la poudre de silice. Les signaux à 145 et 112 ppm sur le spectre de $\text{SiO}_2(\text{s})$ -furan (Figure III-17 b) correspondent aux liaisons entre les carbones C_3 et C_4 des cycles furaniques. Le pic

large à 61 ppm est associé aux liaisons C-N et C-O présentes sur les chaînes carbonées de l'entité greffée en surface (Figure III-12). Enfin les pics perceptibles à 31 et 18 ppm (Figure III-17 a et b) sont associés à l'éthanol résiduel.

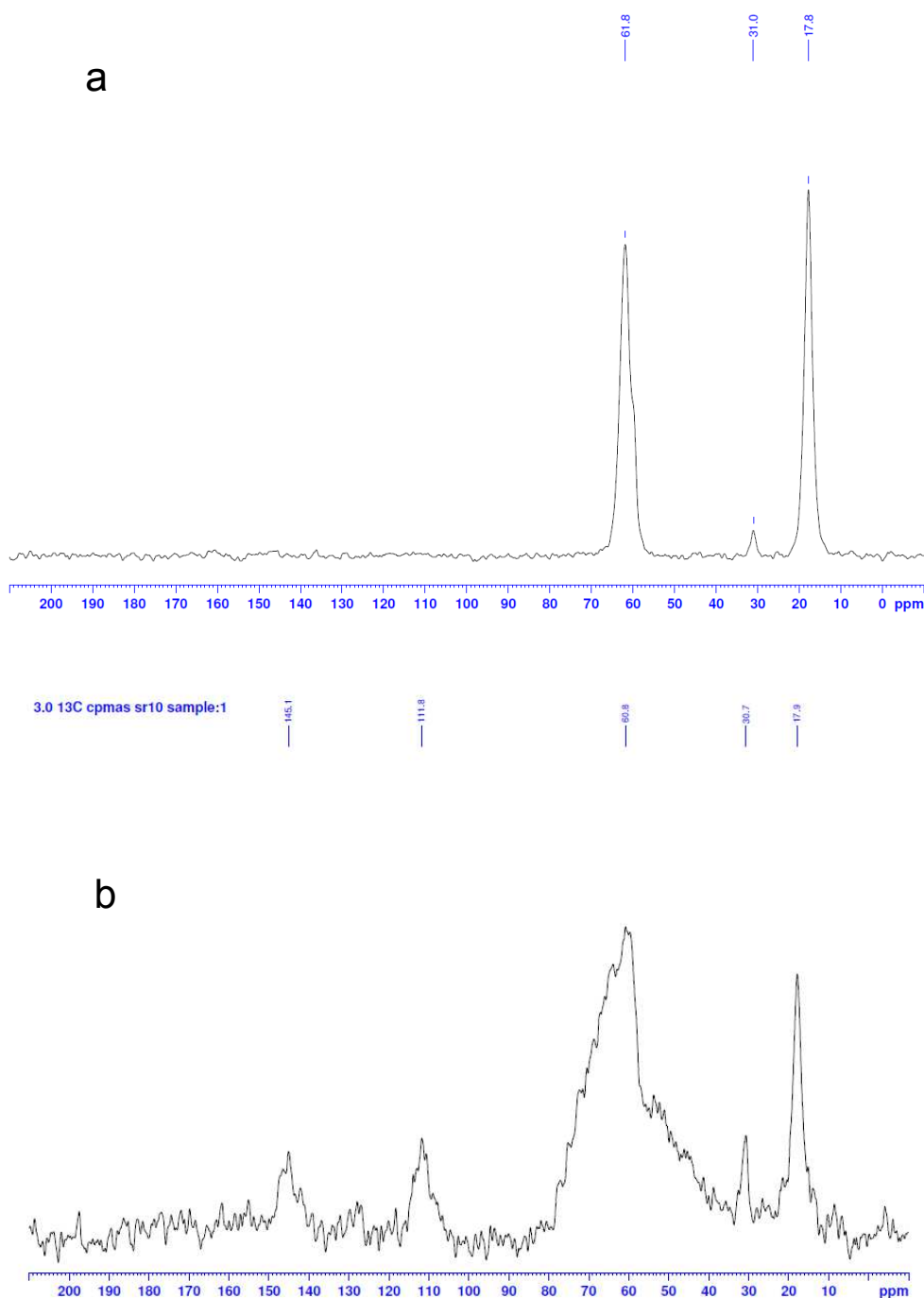


Figure III-17 : Spectres RMN ^{13}C des silices $\text{SiO}_2(\text{s})$ (a) et $\text{SiO}_2(\text{s})$ -furan (b)

D'après les résultats énoncés ci-dessus il apparaît que la silice est liée de façon covalente aux entités greffées. Cet argument s'appuie notamment sur la présence de signaux caractéristiques des liaisons carbones appartenant aux cycles furanes ainsi que sur la diminution de l'intensité des pics Q_2 et Q_3 .

III.2.2 - Elaboration des matériaux nanocomposites

III.2.2.1 - Protocole d'élaboration

Chacun des matériaux (PFA non chargé, PFA/SiO₂(s) et PFA/SiO₂(s)-furane) est élaboré dans les mêmes conditions expérimentales afin de mettre en avant le rôle intrinsèque des nanoparticules sur les propriétés thermomécaniques.

Il s'agit d'élaborer des mélanges composés de 10% en masse de silice en équivalent sec. La proportion de catalyseur (l'anhydride maléique) sera fixée à 2% en masse par rapport à la quantité de FA afin d'obtenir un matériau de proportions 90/10/2. Pour la silice modifiée et la silice non modifiée, le ratio entre la masse solvatée et la masse sèche est connu. Ainsi la masse de silice solvatée qui correspond à 10% en masse de silice en équivalent sec est calculée.

La silice solvatée dans l'éthanol est dispersée dans la matrice par agitation mécanique pendant 4 minutes à l'aide d'un homogénéiseur haute vitesse (Ultra-Turax, 10 000 tr.min⁻¹). Le mélange est alors chauffé dans un bain d'huile à 90-100 °C jusqu'à l'apparition d'une texture visqueuse qui constitue la résine du polymère. La résine obtenue est ensuite placée sous presse dans un moule et chauffée jusqu'à 160 °C, température à laquelle elle réticulera pendant 2 heures pour obtenir le composite final sous forme d'éprouvette (Figure III-18). Ces éprouvettes subiront alors les caractérisations visant à étudier les propriétés thermomécaniques des nanocomposites de PFA.



Figure III-18 : Epreuve de nanocomposite PFA/silice

Il est nécessaire de souligner à ce stade que l'efficacité du processus de polymérisation dans le cas des composites est attribué à la présence des groupements NH₂⁺ des nanoparticules modifiées qui présentent un caractère acide et en conséquence ne freinent pas les réactions qui entrent en jeu lors de la formation du matériau comme le feraient les groupements NH qui présentent un caractère basique. En effet, l'utilisation de SiO₂(s)-furane dont la structure comprend les groupements amine conduit à un matériau moins bien réticulé.

III.2.2.2 - Analyse par MET

L'observation par MET (Figure III-19) permet de vérifier la qualité de dispersion de la silice dans le PFA en fonction de la nature de sa surface. Dans le cas de la silice modifiée, la dispersion est plus homogène à l'échelle micrométrique, il n'y a pas d'agrégats ou de séparation de phase.

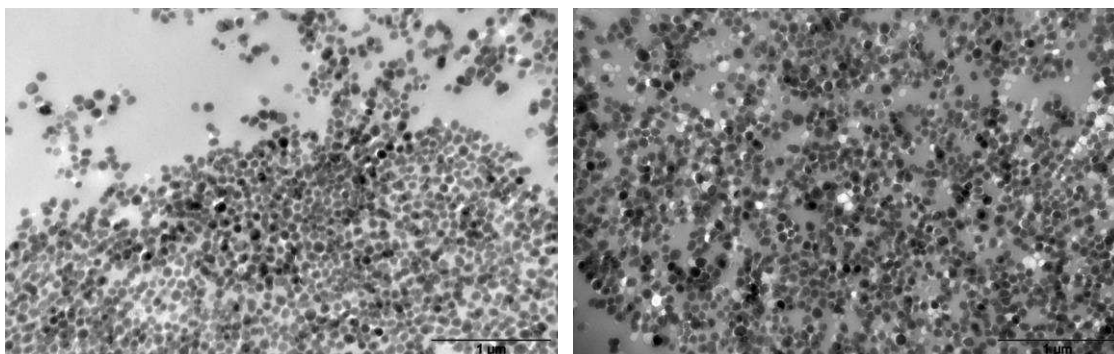


Figure III-19 : Images MET des nanocomposites PFA/SiO₂(s) (gauche) et PFA/SiO₂(s)-furane (droite)

La qualité de la dispersion s'explique par la présence des cycles furanes en surface des nanoparticules. Les furanes interagissent préférentiellement avec le FA avant le début de la polymérisation mais aussi au cours de la polymérisation de par la présence du cycle furanique. En effet, les réactions de condensation qui apparaissent pendant la polymérisation entraînent la perte du caractère hydrophile du PFA.

La dispersion de la silice dans le FA réalisée par l'homogénéisateur mécanique (Ultra-Turax) est aussi à l'origine de cette bonne dispersion.

III.2.3 – Caractérisation des matériaux nanocomposites

III.2.3.1 - Caractérisation par ATG

La mesure en ATG de la perte de masse en fonction de la température permet de déterminer l'effet de la charge et en particulier l'effet de sa nature sur les propriétés thermiques du PFA. Les échantillons issus des différents composites sont de masse ~10 mg et de forme identique afin de conserver le même rapport surface/volume. Ils sont placés dans des creusets de 70 μ L en oxyde d'aluminium et la programmation en température est établie de 25 à 900 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min sous un débit d'azote de 70 mL/min.

La Figure III-20 montre clairement l'influence de la nature de la charge sur la stabilité (ou résistance) thermique de la matrice. Entre 25 et 250 °C aucune perte de masse n'est observée. La décomposition des matériaux débute vers 300 °C et la perte de masse augmente avec la température.

La stabilité thermique est évaluée par la température relevée lorsque la masse du matériau atteint 90% de la masse initiale⁹⁹ (voir Tableau III-6). Plus cette température est élevée plus le matériau est stable thermiquement.

Le Tableau III-6 montre que des valeurs identiques de $T_{d90\%}$ sont obtenues PFA et du PFA/SiO₂(s). Il n'y a donc aucune amélioration de la stabilité thermique avec l'introduction de particules de silice non modifiées.

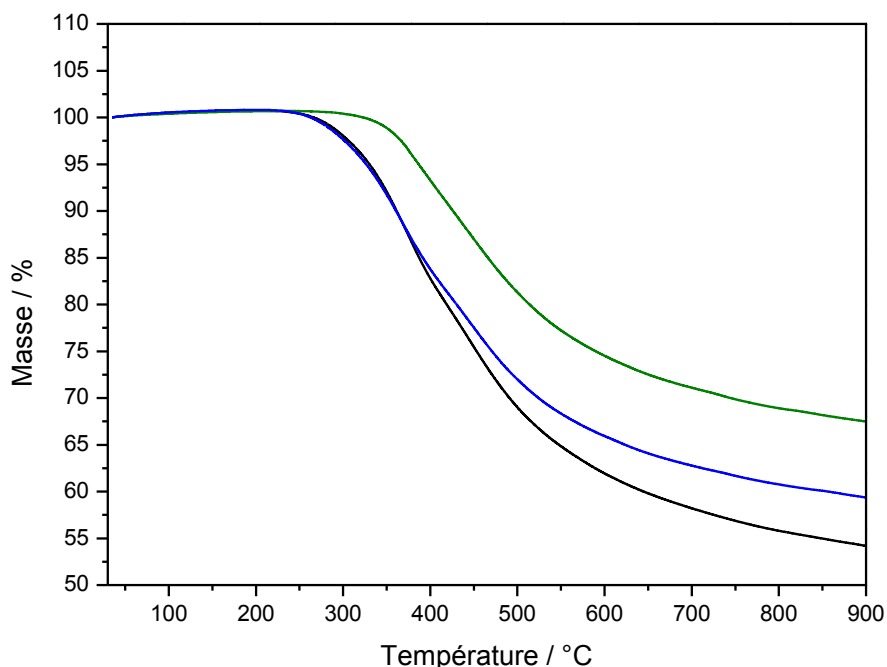


Figure III-20 : Thermogramme du PFA (noir), du PFA/SiO₂(s) (bleu) et du PFA/SiO₂(s)-furane (vert)

Des comportements similaires sont retrouvés dans la littérature comme les travaux de Kashiwagi et al.²⁴⁵ qui ont montré que les propriétés thermiques mesurées en ATG sur du PMMA chargé avec 13% de silice ne sont pas améliorées. Ce résultat peut être expliqué par la mauvaise dispersion de la silice et par l'absence d'interactions avec la matrice.

Matériau	$T_{d90\%}$ / °C
PFA	361
PFA/SiO ₂ (s)	361
PFA/SiO ₂ (s)-furane	426

Tableau III-6 : Température de dégradation thermique ($T_{d90\%}$) des différents composites

D'autre part, le Tableau III-6 indique une amélioration très nette et significative de la stabilité thermique lorsque la silice modifiée est insérée dans le polymère. En effet, dans ce cas, la valeur de $T_{d90\%}$ est augmentée de 65 °C dans le cas du PFA/SiO₂(s)-furane par rapport aux deux autres matériaux. Cette donnée se corrèle avec une étude précédente ayant mis en avant une augmentation de la stabilité thermique à hauteur 30 °C entre le PFA et le PFA/SiO₂.⁹⁹ La même tendance a également été observée par Pranger et al.²⁴⁶ avec l'insertion de montmorillonite et de cellulose dans le PFA. L'amélioration obtenue ici est encore plus marquée que dans les études citées ci-dessus. Ce résultat pourrait être attribué

à l'homogénéité de la dispersion des nanoparticules et à la présence d'interactions fortes entre la silice modifiée et la matrice. En effet, la silice modifiée forme de plus une sorte de labyrinthe inorganique à l'intérieur de la matrice qui va retarder la dégradation thermique du matériau et la déplacer vers de plus hautes températures.

III.2.3.2 - Caractérisation par DMA

L'étude en DMA des modules mécaniques ainsi que des processus de relaxation en fonction de la température imposée permet de déterminer l'influence de chaque type de nanoparticules de silice sur les propriétés thermomécaniques du PFA. Les échantillons de chacun des composites sont de forme rectangulaire (dimension 25 mm x 5 mm x 1 mm) et placés entre deux mors pour être analysés en mode torsion rectangulaire. La programmation en température est établie entre -40 et 300 °C avec une vitesse de 2 °C/min, la fréquence d'oscillation est de 1Hz et la déformation fixée à 0.01%.

Les grandeurs $\tan \delta$ et G' respectivement facteur de perte et module élastique des composites de PFA sont représentées dans la Figure III-21 et la Figure III-22. Les données associées à ces grandeurs sont répertoriées dans le Tableau III-7 et le Tableau III-8.

Etude du facteur de perte

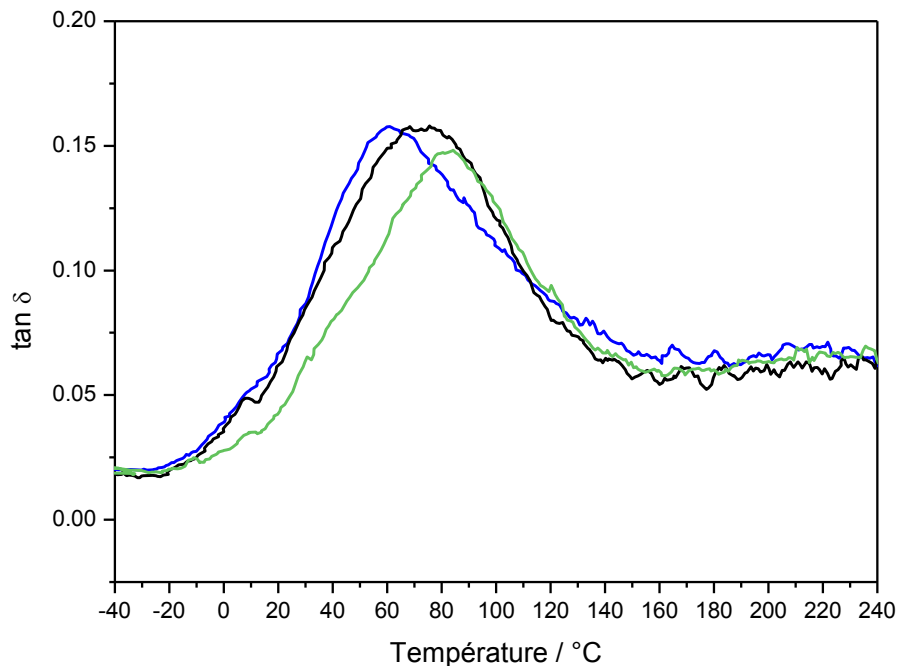


Figure III-21 : Evolution de $\tan \delta$ du PFA (noir), du PFA/ SiO₂(s) (bleu) et du PFA/SiO₂(s)-furane (vert) en fonction de la température

Il est reconnu que $\tan \delta$ est fortement lié aux mouvements moléculaires et aux relaxations mécaniques qui apparaissent dans les polymères amorphes telles que la transition vitreuse.^{247,248} En effet, Chailan et al.^{249,250} ont mis en avant la variation de $\tan \delta$ lors de la transition vitreuse du PLA et d'une résine cyanate. D'après les résultats ci-dessus,

la transition vitreuse de chacun des matériaux est définie par un pic (relaxation de type α) qui apparaît dans une gamme de températures comprise entre 40 et 100 °C. Un seul pic de relaxation est présent pour les trois échantillons. La morphologie ainsi que la microstructure de chaque système est homogène et les matériaux sont alors définis comme monophasiques à l'échelle macroscopique.

Matériau	T_g (max. de $\tan \delta$) / °C	Hauteur du pic ($\tan \delta_{\max}$)
PFA	72	0.156
PFA/SiO ₂ (s)	60	0.158
PFA/SiO ₂ (s)-furane	83	0.147

Tableau III-7 : Valeur de la T_g et de la hauteur du pic de $\tan \delta$

Cette relaxation est la conséquence de la mise en mouvement des chaînes associée au phénomène de la transition vitreuse, qui met en jeu des mouvements de nature coopératifs des segments de chaîne. Les données du Tableau III-7 montrent que la T_g du PFA/SiO₂(s) est plus basse que celle du PFA non chargé. Cette diminution s'explique par le fait que les groupes OH en surface de la silice non modifiée interagissent peu avec les molécules de FA, ce qui entraîne une augmentation du volume libre et une faible cohésion interfaciale. La mise en mouvement des chaînes moléculaires est alors plus facile et la transition vitreuse apparaît à une température plus basse.

D'autre part, la T_g du PFA/SiO₂(s)-furane est beaucoup plus élevée que celle des deux autres matériaux, ce qui montre qu'une quantité d'énergie supplémentaire est nécessaire pour déclencher le mouvement des chaînes moléculaires et atteindre l'état caoutchoutique. Ceci est expliqué par le fait que la silice modifiée et la matrice sont connectées entre elles, entraînant une diminution du volume libre à l'intérieur du composite ainsi qu'une forte cohésion interfaciale. Dans cette configuration, les réactions de condensation ainsi que les réactions de Diels-Alder s'effectuent entre les cycles furanes propres à la matrice et ceux propres à la surface de la silice modifiée par le processus de fonctionnalisation décrit précédemment.

La hauteur du pic de $\tan \delta$ est légèrement plus faible dans le cas du PFA/SiO₂(s)-furane ce qui indique que la dissipation de l'énergie vibrationnelle au sein du matériau est moins importante et conduit alors à une résistance à l'impact plus faible. Seuls les segments de chaîne du PFA vont participer à la relaxation mécanique. Cela se traduit par des valeurs du maximum de $\tan \delta$ faibles. Le matériau apparaît alors comme très contraint de par sa forte densité de réticulation. Ce résultat s'explique par la présence des nanoparticules de silice sphérique qui entravent la diffusion de l'énergie dans le matériau.

Etude du module élastique

La Figure III-22 et le Tableau III-8 permettent également de constater l'évolution du module élastique G' en fonction de la température pour les différents composites.

Le module du PFA dans l'état vitreux atteint une valeur de 860 MPa mais cette valeur chute à 37 MPa dans l'état caoutchoutique. Cette diminution est observée pour les trois matériaux. Cependant, la valeur de ce module est beaucoup plus élevée pour le PFA/SiO₂(s)-furane. En effet, une augmentation de la valeur de ce module à hauteur de 40% est observée dans l'état vitreux aux basses températures et à hauteur de 100% dans l'état caoutchoutique aux hautes températures.

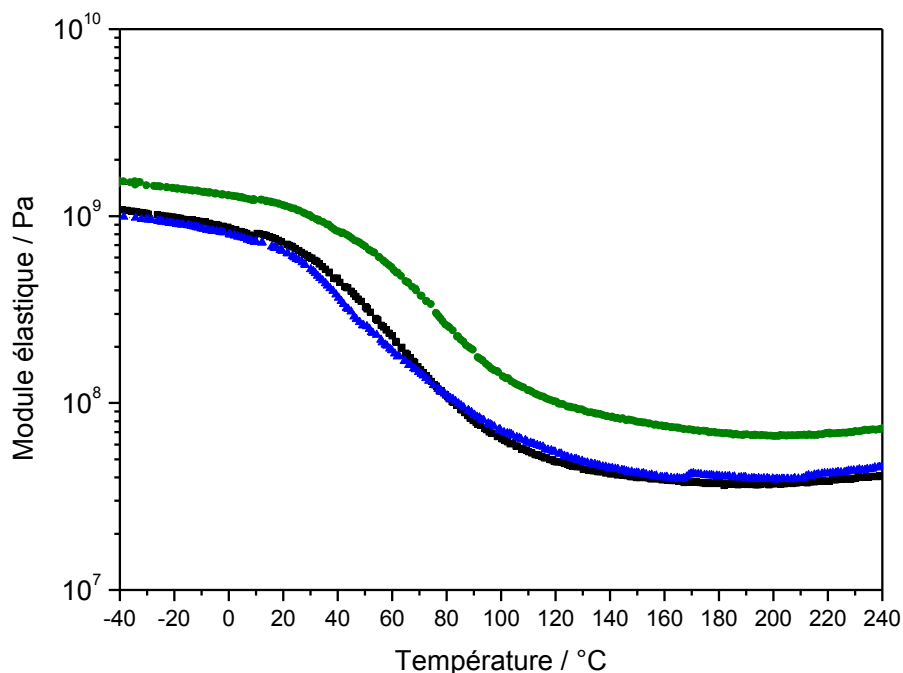


Figure III-22 : Evolution de G' du PFA (noir), du PFA/ SiO₂(s) (bleu) et du PFA/SiO₂(s)-furane (vert) en fonction de la température

D'un point de vue microscopique, ce comportement est expliqué par le fait que la contrainte est transférée depuis la matrice vers les charges rigides fortement interconnectées l'une avec l'autre. Ainsi l'insertion de SiO₂(s)-furane dans le PFA conduit à un matériau plus rigide, ce qui se traduit logiquement par une augmentation de la valeur du module élastique. Ce résultat traduit également le fait que la capacité du matériau à restituer l'énergie sous forme élastique est plus importante.

Matériau	G' à 0 °C (MPa)	G' à 180 °C (MPa)
PFA	860	37
PFA/SiO ₂ (s)	802	40
PFA/SiO ₂ (s)-furane	1300	70

Tableau III-8 : Valeurs de G' dans l'état vitreux et dans l'état caoutchoutique

Les résultats des différentes caractérisations (MET, ATG, DMA) présentés dans cette partie permettent de dresser un bilan sur deux points fondamentaux. Nous avons pu voir que l'introduction de silice non-modifiée dans le PFA conduit à une faible dispersion dans la matrice et se traduit par l'absence d'impact bénéfique sur les propriétés thermomécaniques du matériau formé. D'autre part, l'utilisation de nanoparticules modifiées à l'aide de fonctions furanes entraîne une bonne dispersion de la silice ainsi qu'une forte amélioration des propriétés thermomécaniques du nanocomposite hybride organique-inorganique.

Cette dernière observation trouve peut-être son origine dans les interactions qui peuvent exister entre la nanocharge et la matrice. Pour cette raison nous allons maintenant étudier les réactions qui apparaissent entre la surface des nanoparticules et les molécules de FA pendant le processus de polymérisation.

III.2.4 – Etude des interactions entre la silice et la matrice

Nous allons chercher à démontrer ici que le réseau furanique vient se lier de manière covalente à la silice modifiée, au cours du processus de polycondensation.

III.2.4.1 – Elaboration de l'échantillon

Afin d'étudier les interactions entre la charge et la matrice, les mêmes quantités de silice, de FA et de MA décrites dans le paragraphe III.2.2.1 ont été utilisées pour de nouveaux mélanges. Chaque mélange sera chauffé à 90 °C pendant 1 heure pour se limiter aux réactions de condensation, et séché sous vide à 50 °C pendant 12 heures. La poudre ainsi obtenue avec la silice condensée ($\text{SiO}_2(\text{s})_{\text{cond}}$) et la silice fonctionnalisée furane condensée ($\text{SiO}_2(\text{s})\text{-furane}_{\text{cond}}$) sera utilisée dans les différentes étapes de caractérisation.

III.2.4.2 – Etude par ATG des réactions de condensation

L'objectif de cette analyse thermogravimétrique est de comparer $\text{SiO}_2(\text{s})\text{-furane}_{\text{cond}}$ avec son homologue $\text{SiO}_2(\text{s})\text{-furane}$ qui n'a pas subi les réactions de condensation. Afin de réaliser l'analyse présentée sur la Figure III-23, les échantillons de masse ~10 mg sont placés dans des creusets de 70 μL en oxyde d'aluminium et la programmation en température est établie de 25 à 900 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min sous un débit d'air de 50 mL/min.

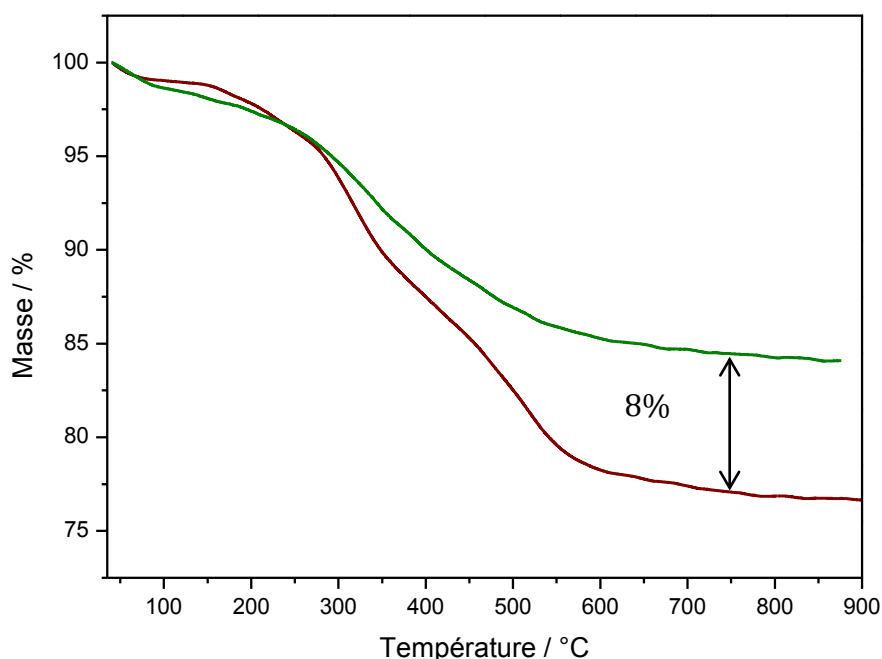


Figure III-23 : Thermogramme des silices SiO₂(s)-furane (vert) et FA/SiO₂(s)-furane_{cond} (marron)

L'observation du thermogramme permet de remarquer aisément la différence de perte de masse localisée aux hautes températures entre SiO₂(s)-furane et la silice fonctionnalisée furane ayant subi les réactions de condensation avec le l'alcool furfurylique (FA/SiO₂(s)-furane_{cond}).

L'écart de 8 % entre les deux types de silice à haute température ainsi que la dégradation observée pour FA/SiO₂(s)-furane_{cond} à 500 °C sont caractéristiques des interactions entre la charge et la matrice. Ce résultat est expliqué par dégradation des groupements furanes issus du FA qui sont condensés sur les nanoparticules de silice. La mesure ATG montre alors bien qu'il y a eu condensation des groupements furanes appartenant aux molécules de FA sur la surface des nanoparticules de silice.

III.2.4.3 - Etude par FTIR des réactions de condensation

La Figure III-24 présente les données FTIR de FA/SiO₂(s)_{cond} et FA/SiO₂(s)-furane_{cond}.

L'observation des spectres permet de noter l'apparition d'une bande localisée à ~1550 cm⁻¹ qui correspond aux furanes disubstitués du FA et l'apparition d'une bande localisée à ~1505 cm⁻¹ qui correspond aux furanes monosubstitués. Les intensités *I* de ces bandes sont présentées dans le Tableau III-9. Les résultats montrent que la bande à 1550 cm⁻¹ du FA/SiO₂(s)-furane_{cond} est plus intense que celle du FA/SiO₂(s)_{cond}. Plus précisément, cette bande est relative aux furanes disubstitués du FA qui se sont condensés sur les cycles furanes présents en surface de la silice.

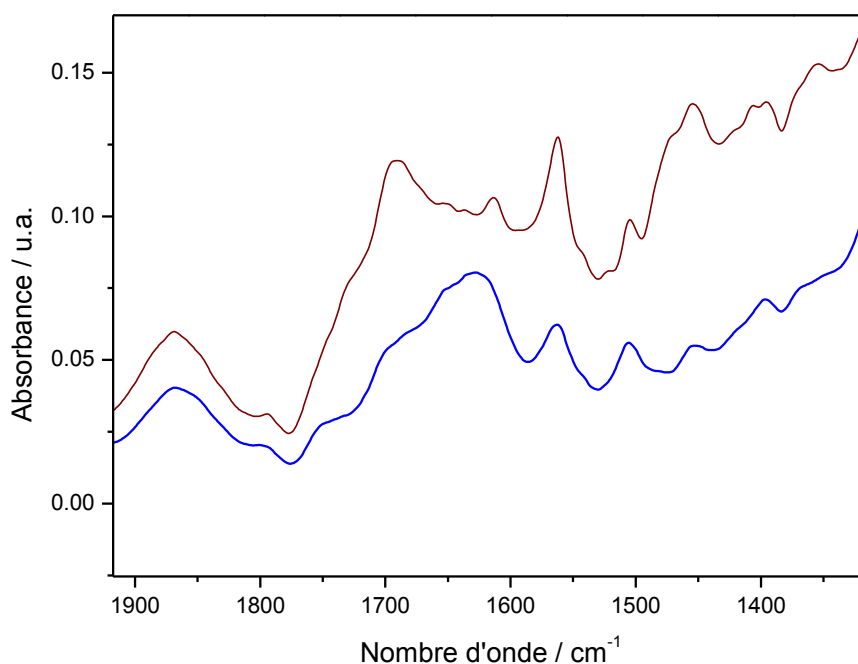


Figure III-24 : Spectre FTIR de FA/SiO₂(s)_{cond} (bleu) et FA/SiO₂(s)-furane_{cond} (marron)

De plus, le rapport d'intensité des bandes à 1550 et 1505 cm⁻¹ est plus fort dans le cas de FA/SiO₂(s)-furane_{cond} et montre alors que le nombre de cycles furanes disubstitués est plus important dans ce dernier échantillon. Ce résultat traduit ainsi une réelle interaction entre la matrice et la charge qui est favorisée en présence des groupes furanes sur la surface de la silice.

	1550 cm ⁻¹	1505 cm ⁻¹
<i>Abs</i> (FA/SiO ₂ (s) _{cond})	0.062	0.056
<i>Abs</i> (FA/SiO ₂ (s)-furane _{cond})	0.127	0.099
<i>Abs</i> (1550 cm ⁻¹) / <i>Abs</i> (1505 cm ⁻¹) pour FA/SiO ₂ (s) _{cond}	1.1	
<i>Abs</i> (1550 cm ⁻¹) / <i>Abs</i> (1505 cm ⁻¹) pour FA/SiO ₂ (s)-furane _{cond}	1.3	

Tableau III-9 : Absorbances des bandes à 1550 et 1505 cm⁻¹ pour les deux échantillons

D'autre part, le pic d'absorbance apparaissant à ~1700 cm⁻¹ sur le spectre de FA/SiO₂(s)-furane_{cond} correspond au composé dicétonique, que l'on retrouve aussi au cours de la polymérisation du PFA.

Ainsi, les résultats obtenus en spectroscopie infra-rouge se corrélaient avec les informations obtenues en ATG et confirment bien dans le cas de la silice fonctionnalisée l'existence d'une interaction réelle entre la charge et la matrice. En conséquence, la modification de surface employée dans cette étude a rendu la silice compatible avec la matrice (se référer à l'état de dispersion étudié en MET précédemment). La charge se lie de façon covalente à la matrice et participe ainsi à l'amélioration des propriétés thermomécaniques.

III.3 - Nanocomposite Alcool poly(furfurylique) / silice agrégée

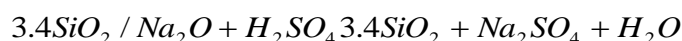
Dans les résultats précédents, nous venons de mettre en avant l'influence de la silice sphérique et de sa modification de surface sur les propriétés thermomécaniques du PFA. L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la morphologie des nanoparticules de silice sur ce polymère. De ce fait, des nanoparticules de silice agrégée ($\text{SiO}_2(\text{c})$) vont être utilisées ici car elles présentent une morphologie fondamentalement différente de la silice sphérique. En effet les nanoparticules de silice agrégée présentent un diamètre plus faible, mais du fait de l'aggrégation elles disposent d'une surface spécifique plus importante ainsi que d'une densité de groupements hydroxyles en surface plus forte.

De la même manière que précédemment, nous verrons comment se déroule la synthèse des nanoparticules de silice agrégée et quels sont leurs effets sur les propriétés thermomécaniques du PFA. Nous verrons enfin comment les nanoparticules de silice agrégée entraînent l'accélération du processus de polymérisation.

III.3.1 - Synthèse et caractérisation des nanoparticules

III.3.1.1 - Protocole de synthèse

La méthode d'élaboration des nanoparticules de silice agrégée est issue de celle décrite par Iler²⁵¹ reprise par Persello et al.²⁵². Cette silice appartient à la catégorie des silices précipitées présentées dans le paragraphe II.2.2.1. Une solution de silicate de sodium est alors neutralisée à l'aide d'acide sulfurique selon la réaction :



L'élaboration de la silice agrégée ($\text{SiO}_2(\text{c})$) se déroule en deux étapes. La première étape consiste à amorcer la nucléation des nanoparticules. Pour cela une solution d'acide sulfurique ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 17 \text{ g.kg}^{-1}$) est ajoutée à une solution de silicate de sodium ($[\text{SiO}_2] = 2.5 \text{ g.kg}^{-1}$) en maintenant le pH à 9. La solution est conservée entre 60 et 90 °C afin de contrôler le taux de nucléation. La deuxième étape consiste à déclencher la croissance des nanoparticules. A partir de la solution précédente une solution de silicate de sodium ($[\text{SiO}_2] = 39 \text{ g.Kg}^{-1}$) et d'acide sulfurique ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 17 \text{ g.Kg}^{-1}$) sont ajoutées en conservant la température à 90 °C ce qui permet de maintenir également le pH à 9. Après refroidissement à température ambiante le mélange est lavé à l'aide d'un système à ultrafiltration dans lequel le sulfate de sodium est éliminé par de l'eau déionisée afin d'éviter l'aggrégation prématurée des nanoparticules de silice. La solution est finalement concentrée par ultrafiltration jusqu'à obtenir une fraction massique de 0.05. Le pH final est ~9 et la force ionique proche de 5.10^{-3} M.

Cette méthode de synthèse permet d'obtenir ainsi des nanoparticules présentant un diamètre ~15 nm et une surface spécifique de ~180 m²/g.

III.3.1.2 - Analyse par MET

Les nanoparticules de silice synthétisées selon le protocole exposé ci-dessus ont été observées en MET (Figure III-25) afin de visualiser leur morphologie.

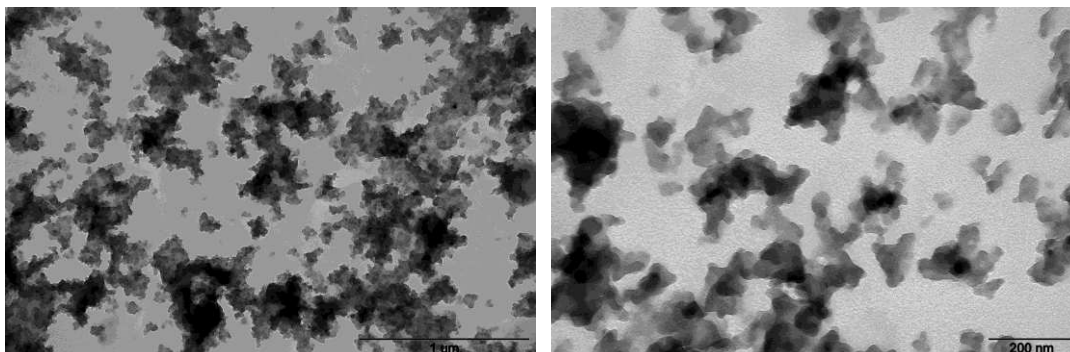


Figure III-25 : Images MET des nanoparticules de silice SiO₂(c)

Les nanoparticules sont agrégées les unes aux autres et renforcées à l'aide d'une couche supplémentaire de silice d'épaisseur 1 nm formant ainsi un réseau en structure de chapelet qui apparaît clairement sur l'image de MET.

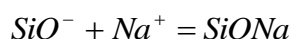
III.3.1.3 - Modification de surface de la silice

La méthode de synthèse décrite dans le paragraphe III.3.1.1 fait appel à une solution de silicate de sodium. De ce fait, les nanoparticules de silice présentent en surface des cations Na⁺ qui n'ont aucune affinité avec la matrice d'alcool furfurylique. Il est alors nécessaire de protoner la silice en réalisant un échange cationique entre les cations Na⁺ et H⁺.

La silice est mélangée à une solution d'acide sulfurique ([H₂SO₄] = 80 g.L⁻¹) jusqu'à atteindre un pH très acide proche de 0.5. Le pH est alors augmenté jusqu'à atteindre une valeur de 3 en procédant à plusieurs lavages successifs avec de l'eau milli-Q. En effet, ce type de silice est soumis à deux équilibres chimiques. Le premier se situe à pH = 3 et correspond à la réaction :



Le deuxième équilibre se situe dans un milieu beaucoup plus basique à pH = 9.5 et correspond à réaction décrite ci-dessous :



Ainsi en traitant la silice dans une gamme de pH variant entre 0.5 et 3, tous les cations Na⁺ recouvrant initialement la surface des nanoparticules sont substitués par des fonctions OH réparties sur la silice avec une densité de 5 SiOH/nm².

III.3.1.4 - Caractérisation par FTIR

L'analyse par infra-rouge permet de caractériser la structure de $\text{SiO}_2(\text{c})$ (Figure III-26).

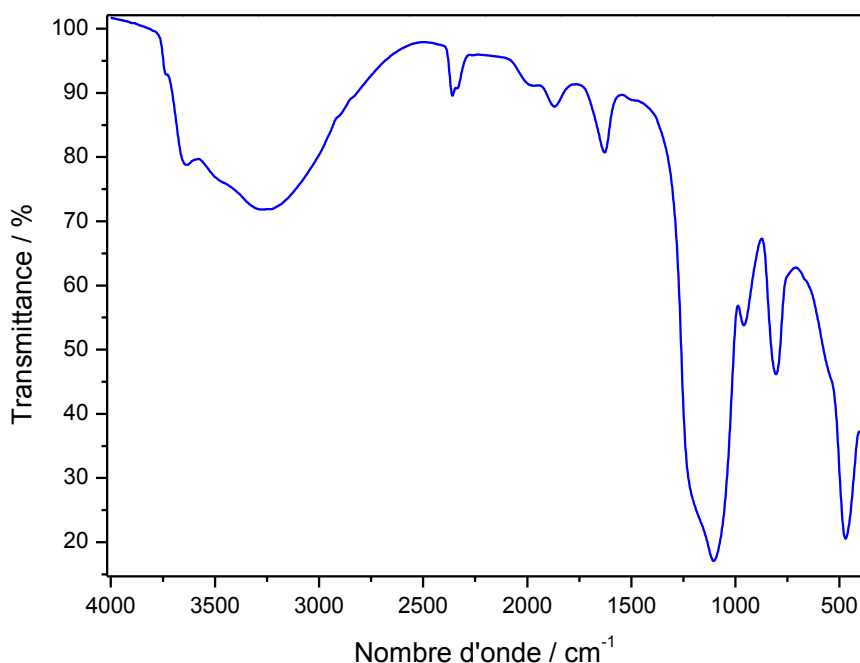


Figure III-26 : Spectre FTIR de la silice $\text{SiO}_2(\text{c})$

La bande apparaissant à 1100 cm^{-1} confirme la présence des liaisons Si-O-Si qui constituent la structure de cœur des nanoparticules. La transition localisée à 3200 cm^{-1} est caractéristique des liaisons Si-OH. Elle témoigne donc de la présence des fonctions hydroxyles en surface des nanoparticules, et s'accorde avec la transition localisée à 970 cm^{-1} .

III.3.1.5 - Caractérisation par ATG

Afin de comprendre le comportement de la silice agrégée en fonction de la température, sa caractérisation par ATG est représentée sur la Figure III-27.

La perte de masse observée entre 25 et 150 °C correspond à l'évaporation du solvant résiduel (l'éthanol pour $\text{SiO}_2(\text{s})$ et l'eau pour $\text{SiO}_2(\text{c})$) qui subsiste dans la poudre de silice après l'étape de séchage. D'autre part, la perte de masse localisée entre 200 et 900 °C est associée aux mécanismes de réorganisation et de dégradation des nanoparticules de silice. En effet un réarrangement des fonctions hydroxyles de surface se produit dans cette gamme de températures.²³⁹ La silice $\text{SiO}_2(\text{c})$ montre donc une réorganisation de surface moins prononcée que $\text{SiO}_2(\text{s})$.

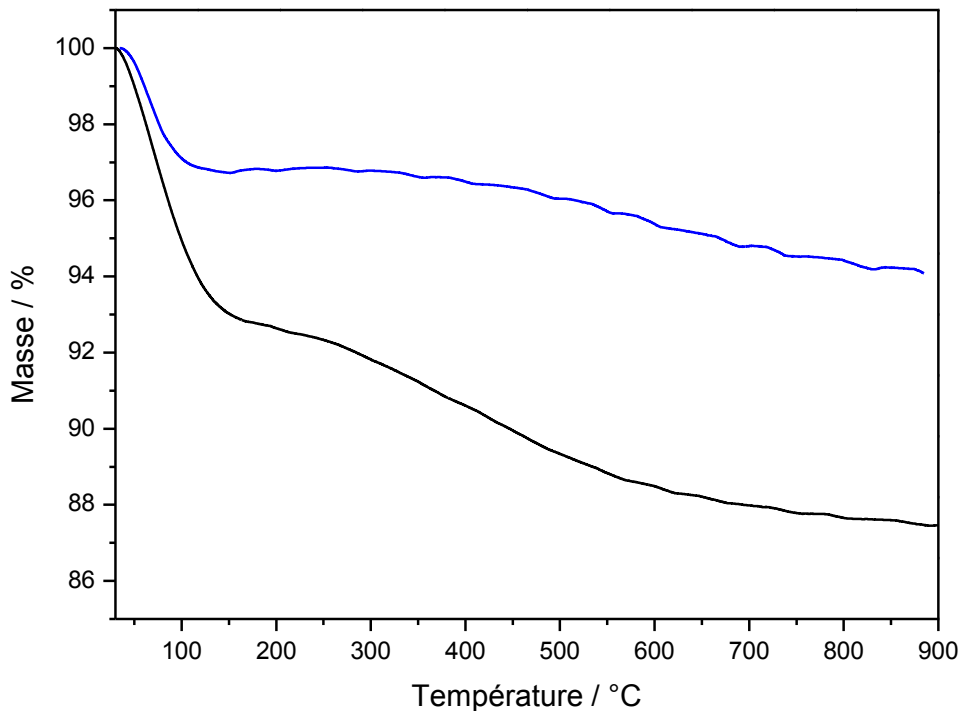


Figure III-27 : Thermogramme des silices SiO₂(s) (noir) et SiO₂(c) (bleu)

Cette différence se traduit entre 200 et 900 °C par une perte de masse plus faible pour SiO₂(c) et s'explique par la nature morphologique spécifique des deux silices considérées (voir MET Figure III-11 et Figure III-25).

III.3.2 - Elaboration des matériaux nanocomposites

III.3.2.1 - Protocole d'élaboration

Le procédé de formation des composites chargés en silice agrégée SiO₂(c) est identique à celui des composites chargés en silice SiO₂(s). Seul le mode de dispersion de la silice dans le FA varie car la présente méthode fait intervenir une sonde à ultrasons. L'insertion dans le PFA de SiO₂(c) à hauteur de 10% en équivalent sec rend la formation du matériau hybride impossible. Ce résultat s'explique par la grande surface spécifique de la silice qui empêche la réticulation du polymère dans de telles proportions.

Ainsi, la silice agrégée est introduite à hauteur de 5% de la masse totale du matériau en équivalent sec, ce qui correspond au seuil de percolation. La quantité de catalyseur (l'anhydride maléique) est fixée à 2% de la masse de FA employée, afin d'obtenir un matériau de proportions 95/5/2.

Le mélange est ensuite soniqué à l'aide d'une sonde à ultrasons, puis porté progressivement à une température de 120 °C. L'éprouvette de polymère composite ainsi obtenue est post-

cuite pendant deux heures à 200 °C afin de terminer toutes les réactions de réticulation qui n'ont pas été réalisées lors de la cuisson à l'étuve.

III.3.2.2 - Analyse par diffractométrie

Afin de vérifier l'efficacité des ondes à ultrasons sur la dispersion de la silice dans le FA, des mesures en diffractométrie ont été réalisées sur la solution (Figure III-28).

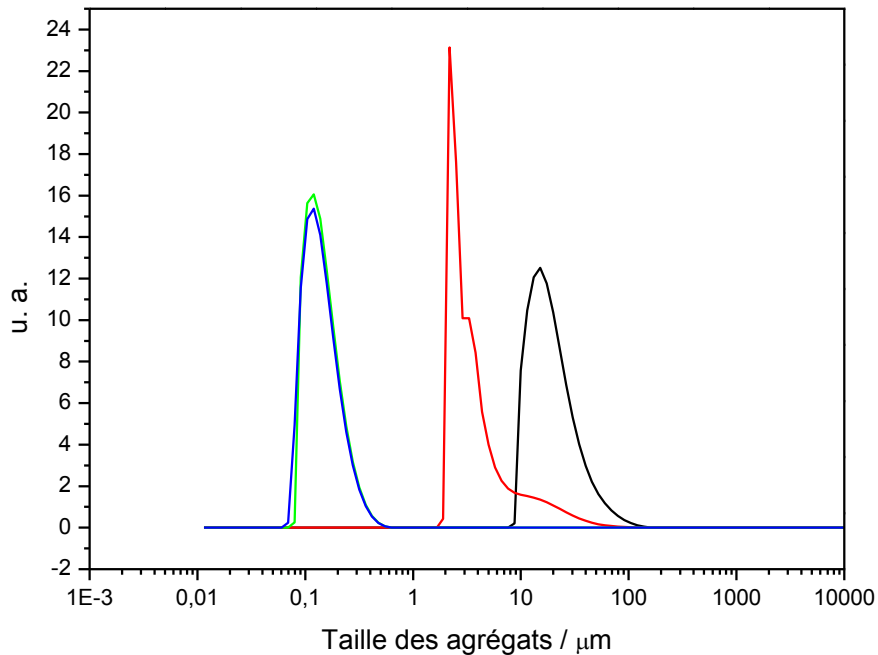


Figure III-28 : Diffractométrie des agrégats de silice dans le FA en fonction de l'énergie apportée au système (noir : 0 kJ, rouge : 45 kJ, vert : 90 kJ à t = 0 min, bleu : 90 kJ à t = 10 min)

Le spectre présenté ci-dessus montre clairement une diminution de la taille des agrégats avec l'augmentation de l'énergie apportée au système. Pour une énergie nulle, leur taille est comprise entre 10 et 100 μm tandis que pour une énergie de 45 kJ leur taille est comprise entre 2 et 80 μm . Finalement l'énergie employée pour la dispersion de la silice dans le FA est fixée à 90 kJ car la taille des agrégats est alors comprise entre 50 et 700 nm.

Le spectre de diffraction montre également que cet état de dispersion est stable dans le temps puisque le mélange à 90 kJ présente la même distribution de la taille des agrégats après repos à température ambiante pendant 10 minutes.

Cette qualité de dispersion est directement attribuée aux ondes ultrasonores (fréquence > 20 kHz) émises par la sonde. La longueur d'onde diminue cependant lorsque l'onde se propage dans le FA de proche en proche. La valeur de la longueur d'onde est alors du même ordre de grandeur que la taille des agrégats de silice initialement présents et la dispersion par rupture des agrégats devient donc efficace.

III.3.2.3 - Analyse par MET

Le bon état de dispersion des particules de silice agrégée dans la phase liquide de FA a été démontré à l'aide de la diffractométrie (Figure III-28). Cependant, au-delà de cette dispersion dans un milieu liquide, il est nécessaire de vérifier l'état de dispersion de la silice agrégée dans la phase solide après la réticulation complète du PFA. En effet c'est cet état de dispersion qui va conditionner les variations de propriétés thermomécaniques du composite.

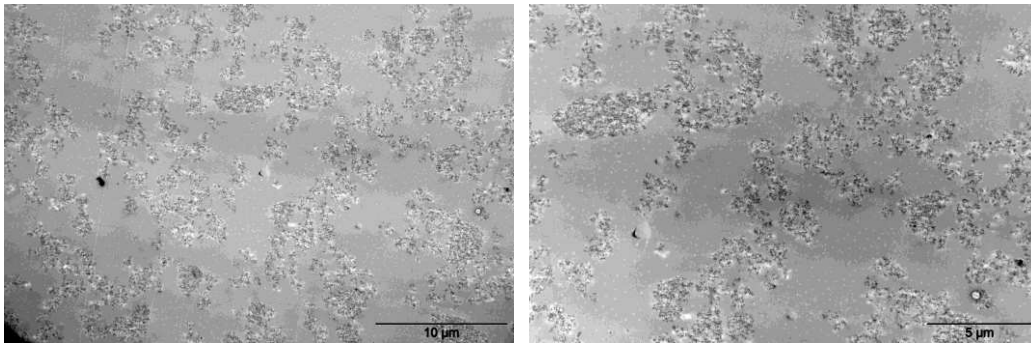


Figure III-29 : Images MET du nanocomposite PFA/SiO₂(c)

Les images de microscopie électronique en transmission (Figure III-29) montrent que la silice forme un réseau à l'intérieur du matériau réticulé. La dispersion est homogène et les nanoparticules ne s'agrègent pas de façon importante pour former des blocs de silice.

III.3.3 – Caractérisation du matériau nanocomposite

III.3.3.1 - Caractérisation par ATG

Afin de vérifier si l'ajout de silice dans la matrice de PFA améliore les propriétés thermiques de ce dernier, la stabilité thermique du composite PFA/SiO₂(c) a été évaluée par ATG.

Les échantillons analysés présentent une masse ~10 mg et sont de forme identique afin de garantir une chauffe homogène. Les conditions expérimentales sont identiques à celles indiquées dans le paragraphe III.2.3.1. Dans le Tableau III-10 sont répertoriées les valeurs de la température (notée $T_{d90\%}$) pour laquelle est observée une perte de masse de 10% par rapport à la masse initiale.

Comme en témoignent la Figure III-30 et le Tableau III-10, les deux échantillons présentent une résistance thermique très différente. En effet, le PFA subit une perte de 10% de sa masse initiale à $T_{d90\%} = 361$ °C tandis que le PFA/SiO₂(c) affiche cette même perte de masse à 393 °C.

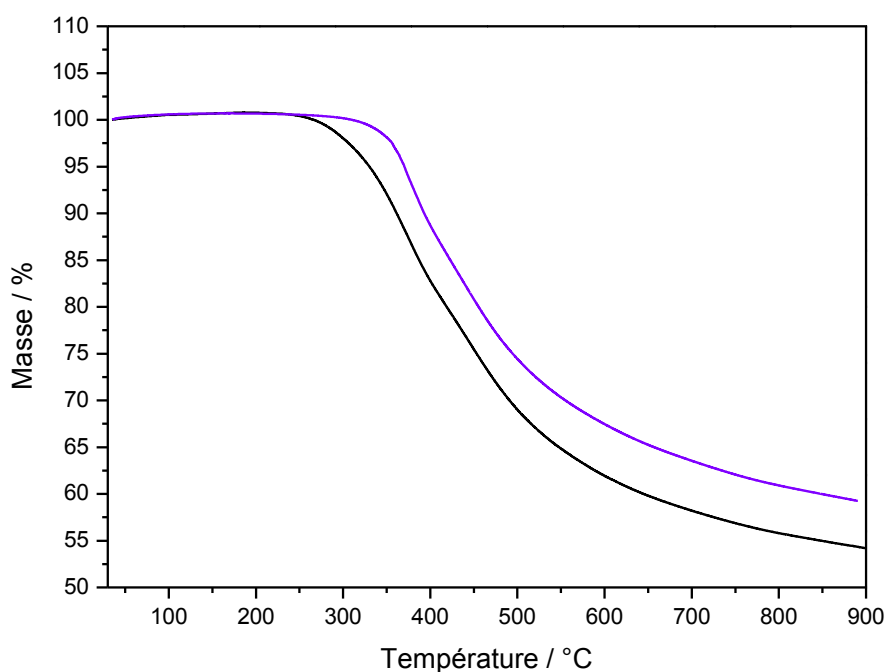


Figure III-30 : Thermogramme du PFA (noir) et du PFA/SiO₂(c) (violet)

Cette augmentation de la stabilité thermique de 32 °C entre les deux matériaux est directement liée à la présence des nanoparticules de silice et plus particulièrement à la qualité de leur dispersion dans la matrice de PFA. L'insertion de SiO₂(c) dans le PFA retarde donc le processus de dégradation thermique.

Matériau	$T_{d90\%} / ^\circ\text{C}$
PFA	361
PFA/SiO ₂ (c)	393

Tableau III-10 : Température de dégradation thermique du PFA et du PFA/SiO₂(c)

La répartition homogène des nanoparticules au sein de la matrice conduit à la formation d'un squelette de silice (Figure III-29) et confère ainsi au nanocomposite une meilleure résistance à la dégradation thermique. L'amélioration constatée est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour un système PFA/silice où la silice est préparée de manière in-situ.⁹⁹ L'avantage du travail présenté ici réside dans le fait que la silice est élaborée ex-situ.

III.3.3.2 - Caractérisation par DMA

Pour déterminer si la présence des nanoparticules de silice a un effet sur les propriétés thermomécaniques du PFA, les différents matériaux ont été étudiés par DMA en considérant les valeurs de $\tan \delta$ et de E' .

Les échantillons de chacun des composites sont rectangulaires et de dimension 30 mm x 3.5 mm x 2 mm. Ils sont placés entre deux mors dans un four pour être analysés en traction. La programmation en température est réglée de 25 à 180 °C avec une vitesse de 1 °C/min, la fréquence d'oscillation est de 1 Hz et le déplacement fixé à 0.01 mm. Les conditions expérimentales présentées ici diffèrent de celles employées dans le paragraphe III.2.3.2 où les échantillons ont été analysés en torsion.

Etude du facteur de perte

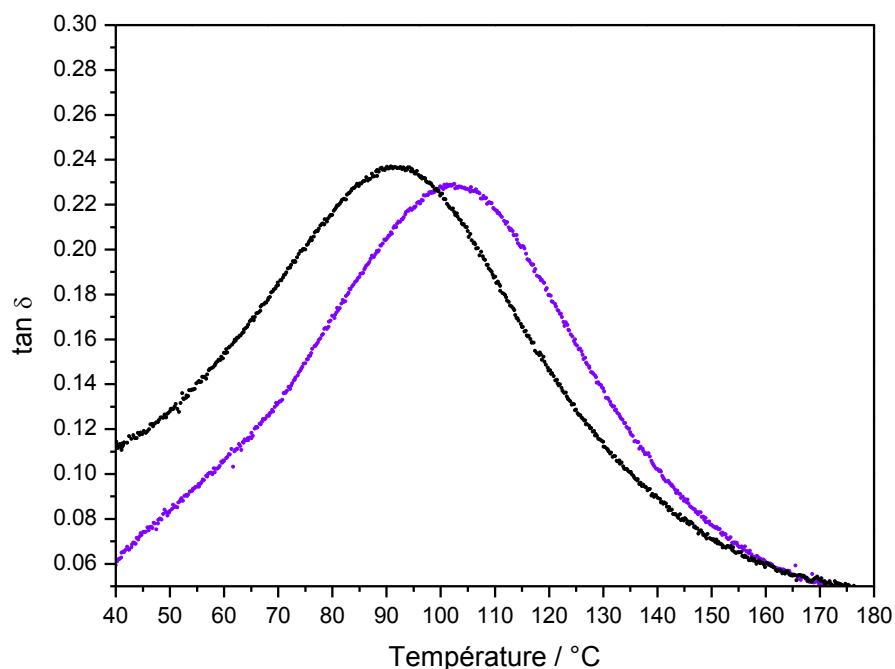


Figure III-31 : Evolution de $\tan \delta$ du PFA (noir) et du PFA/SiO₂(c) (violet) en fonction de la température

La Figure III-31 et le Tableau III-11 montrent clairement que les deux matériaux présentent une T_g différente. La transition vitreuse repérée au maximum du pic de $\tan \delta$ se situe à 92 °C pour le PFA et à 102 °C pour le PFA/SiO₂(c). L'insertion de nanoparticules de silice dans le PFA entraîne donc une augmentation de la T_g de 10 °C et conduit à un matériau plus rigide.

Matériau	T_g (max. de $\tan \delta$) / °C	Hauteur du pic ($\tan \delta_{\max}$)
PFA	92	0.237
PFA/SiO ₂ (c)	102	0.228

Tableau III-11 : Valeur de la T_g et de la hauteur du pic de $\tan \delta$

Cette observation est la conséquence directe de la bonne dispersion de la charge à l'intérieur de la matrice qui de fait va rendre plus difficile la mise en mouvement des chaînes du polymère. De plus, les interactions qui apparaissent entre les groupements OH de la

silice et les molécules de FA pendant le processus de réticulation entraînent une diminution du volume libre à l'intérieur du matériau ainsi qu'une plus forte cohésion interfaciale qui est également responsable de l'augmentation de la T_g .

Il est important de noter également qu'un seul pic de relaxation apparaît pour le système PFA/SiO₂(c). Ce résultat montre que la morphologie de sa microstructure est homogène et que ce système peut être considéré comme monophasique à l'échelle macroscopique. La compatibilité entre la charge et la matrice sont de ce fait démontrées.

Finalement la hauteur maximale de $\tan \delta$ est légèrement plus faible pour le PFA/SiO₂(c) (Tableau III-11) ce qui indique une résistance à l'impact et une dissipation de l'énergie vibrationnelle dans le matériau moins prononcée. Ce résultat s'explique par la dispersion de SiO₂(c) dans la matrice qui s'effectue en forme de chapelets et modifie alors la diffusion de l'énergie au sein du milieu.

Etude du module élastique

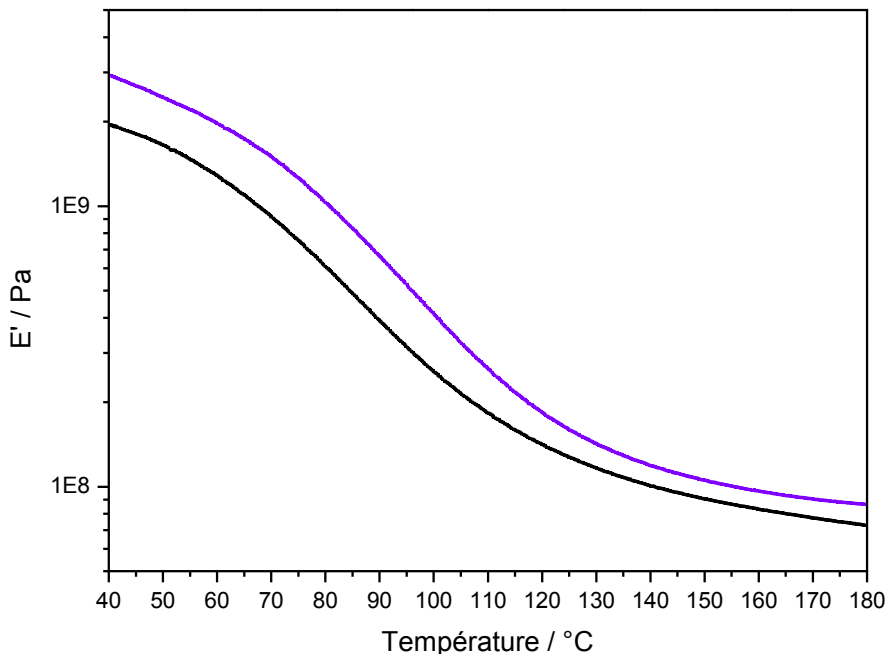


Figure III-32 : Evolution de E' du PFA (noir) et du PFA/SiO₂(c) (violet) en fonction de la température

Selon la Figure III-32 et le Tableau III-12, une chute de E' apparaît entre les basses et les hautes températures. Cette diminution de la valeur du module observée pour les deux matériaux caractérise le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique. La valeur du module est plus forte pour le PFA/SiO₂(c) sur tout l'intervalle de température considéré. Selon les données de la Tableau III-12, l'augmentation de E' entre le PFA/SiO₂(c) et le PFA s'évalue à 1 GPa dans l'état vitreux et de 14 MPa dans l'état caoutchoutique. Cette augmentation de la valeur du module élastique s'explique par la présence des nanoparticules dans le matériau qui entraînent une rigidification de ce dernier.

Matériau	E' à 40 °C (MPa)	E' à 180 °C (MPa)
PFA	1900	72.9
PFA/SiO ₂ (c)	2900	87.4

Tableau III-12 : Valeurs de E' dans l'état vitreux et dans l'état caoutchoutique

La contrainte imposée par la traction de l'échantillon est transférée de la matrice vers les nanoparticules rigides. Ce résultat indique bien que les nanoparticules de silice sont fortement interconnectées avec la matrice, dans le cas contraire le transfert des contraintes n'aurait pas été optimal.

III.3.3.3 – Evaluation de la transition vitreuse en fonction de la fréquence

Le PFA a été caractérisé en DMA (Figure III-33) à trois fréquences différentes (0.1, 1 et 10 Hz).

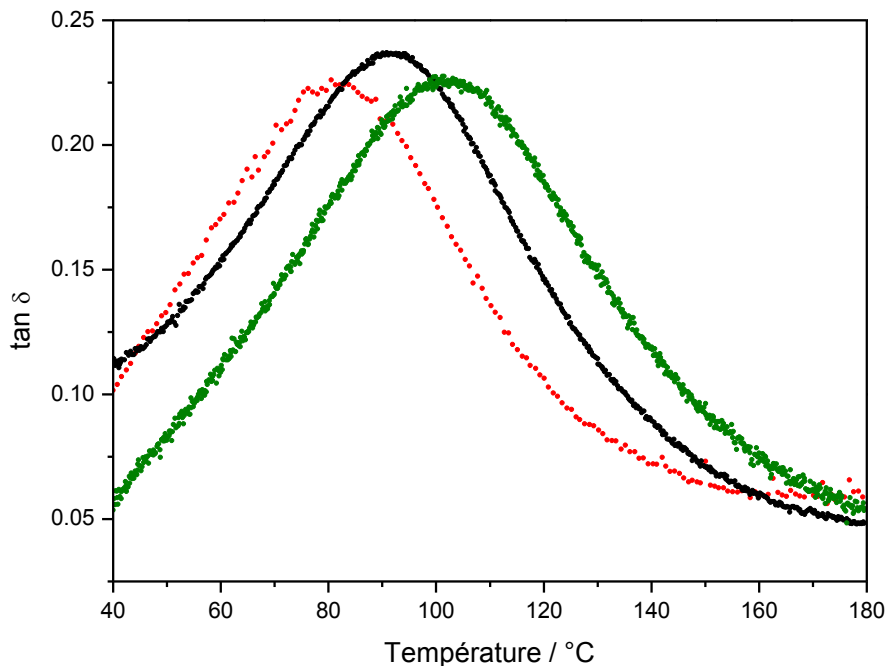


Figure III-33: Dépendance en fréquence de la T_g pour le PFA (rouge : 0.1 Hz, noir : 1 Hz, vert : 10 Hz)

Afin de déterminer l'effet de la silice sur la dépendance en fréquence de la transition vitreuse, le PFA/SiO₂(c) a été analysé en DMA dans les mêmes conditions expérimentales (Figure III-34).

L'augmentation de la fréquence de sollicitation entraîne un décalage de la T_g du matériau vers les hautes températures. Cette observation montre que la transition vitreuse est une transition qui dépend de la fréquence et qui peut être associée à une relaxation de type α . L'énergie d'activation apparente E de la transition vitreuse peut alors être déterminée à l'aide de l'Équation 22 et de la Figure III-35.

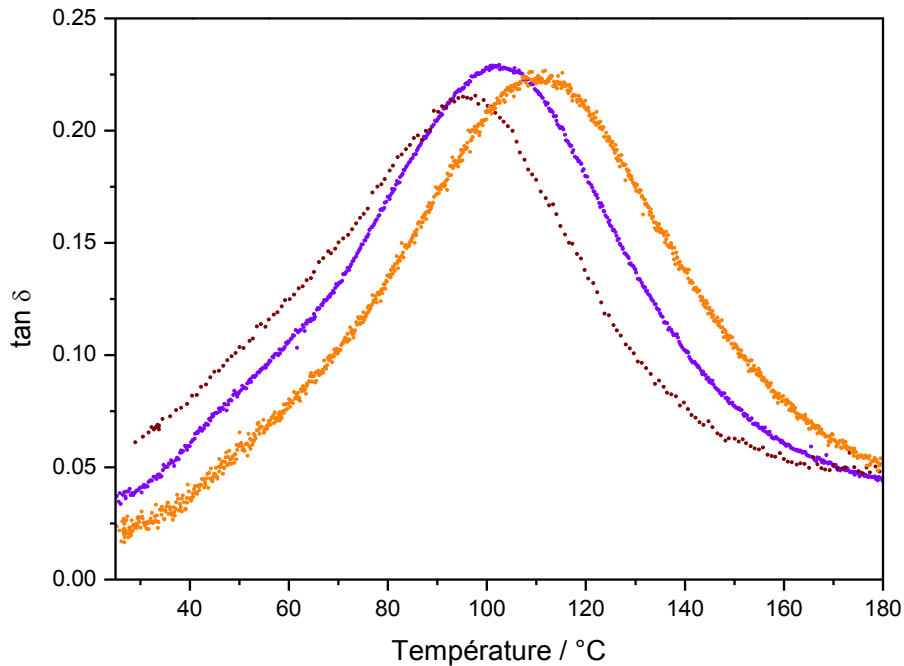


Figure III-34 : Dépendance en fréquence de la T_g pour le PFA/SiO₂(c) (marron : 0.1 Hz, violet : 1 Hz, orange : 10 Hz)

L'analyse en fréquence conduit alors à $E \sim 246 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le PFA et $E \sim 340 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le PFA/SiO₂(c). L'énergie d'activation apparente est logiquement plus forte dans le cas de la matrice chargée. Ce résultat confirme bien l'influence des nanoparticules de silice qui conduisent à une augmentation de la T_g du matériau. Ces dernières rendent la mise en mouvement des chaînes au sein du polymère bien plus difficile à réaliser, ce qui nécessite un apport d'énergie supplémentaire de 94 kJ.mol^{-1} par rapport à la matrice non chargée. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles calculées dans le cas du polystyrène (605 kJ.mol^{-1})¹⁴⁰, du polyéthylène téréphtalate (432 kJ.mol^{-1})²⁵³ et des composite époxydes (204 et 404 kJ.mol^{-1})²⁵⁴.

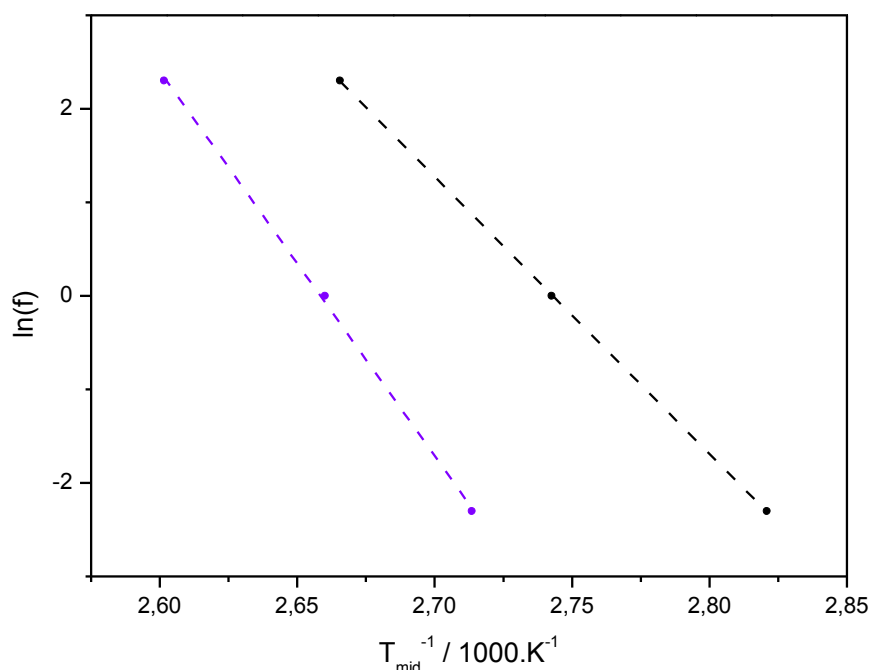


Figure III-35 : Dépendance des valeurs de la T_g du PFA (noir) et du PFA/SiO₂(c) (violet) en fonction de la fréquence

Les résultats énoncés précédemment se sont concentrés sur la variation des propriétés thermomécaniques liées à l'insertion de SiO₂(c) dans le PFA complètement réticulé. Cependant nous allons étudier maintenant l'influence de la silice agrégée sur la polymérisation du FA en PFA.

III.3.4 - Influence de la silice agrégée sur la cinétique de polymérisation

Nous allons montrer dans cette partie que la présence des nanoparticules SiO₂(c) dans le FA modifie la cinétique de polymérisation, même sans l'aide d'un catalyseur. Le calcul des énergies d'activation apparente va également permettre de comprendre quels mécanismes entrent en jeu lors de la polymérisation des différents systèmes étudiés.

III.3.4.1 - Etude de la réaction de polymérisation

Les réactions de polymérisation du FA en PFA peuvent être analysées et maîtrisées notamment grâce à l'étude de la cinétique de réaction. Cette dernière décrit la variation du taux de conversion (ou d'avancement) de la réaction en fonction du temps ou de la température par le biais de modélisations cinétiques. A partir des paramètres obtenus, il est possible de réaliser des simulations non-isothermes mais aussi des simulations isothermes fortement utiles dans la définition des applications industrielles et dans la mise en place de la sécurité des procédés. La chaleur dégagée lors du processus de polymérisation peut être mesurée par DSC (voir Figure III-36) et c'est précisément l'intégration du pic exothermique qui donne accès au taux de conversion relatif de la réaction ainsi qu'aux paramètres cinétiques.

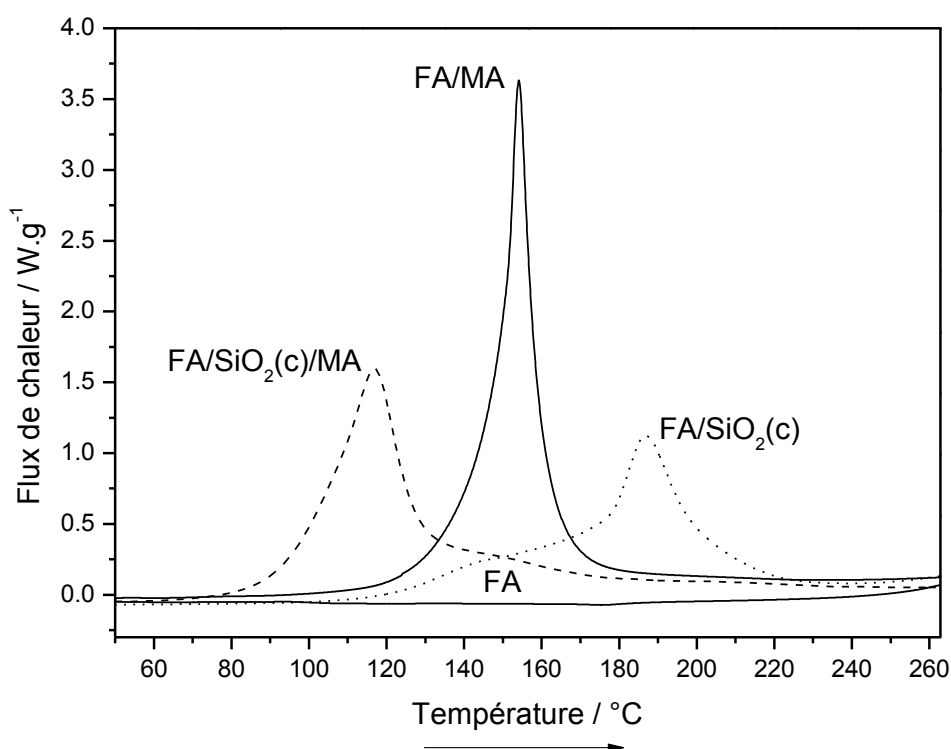


Figure III-36 : Evolution du flux de chaleur en fonction de la température lors de la polymérisation ($6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

Comme énoncé dans le paragraphe III.1.2, plusieurs types de catalyseurs peuvent être utilisés pour faciliter la polymérisation du FA. Les études menées au laboratoire ont été conduites sur des matériaux composites réticulés à l'aide de MA (anhydride maléique). Cependant, il est possible de remarquer en comparant les courbes des systèmes FA seul et FA/SiO₂(c) que la silice agrégée seule catalyse aussi la polymérisation (Figure III-36).

Les résultats du Tableau III-13 montrent que les différents systèmes présentent des températures (T_p) et des chaleurs de polymérisation (Q) qui varient en fonction de la nature des composés présents dans le mélange. La température de polymérisation (T_p) a été choisie arbitrairement au sommet du pic. Les valeurs de Q pour chaque mélange ont été ramenées à la masse de FA seule et non pas à la masse totale du mélange.

	$T_p / ^\circ\text{C}$	$Q / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
FA/SiO ₂ (c)	187 ± 1	354 ± 10
FA/MA	154 ± 1	507 ± 10
FA/SiO ₂ (c)/MA	117 ± 1	465 ± 10

Tableau III-13 : Valeur de la température de polymérisation (T_p) et de la quantité chaleur dégagée (Q) pour les trois mélanges

Température de polymérisation

La polymérisation du système FA/SiO₂(c)/MA apparaît à 117 °C tandis que les systèmes FA/MA et FA/SiO₂(c) présentent un pic de polymérisation à 154 et 187 °C respectivement. Ainsi, bien que la présence de MA abaisse considérablement la T_p du composite (70 °C d'écart entre FA/SiO₂(c) et FA/SiO₂(c)/MA), le matériau hybride peut également polymériser en l'absence d'anhydride maléique (MA) du fait de la présence de silice. De plus, en comparant les T_p des systèmes FA/MA et FA/SiO₂(c)/MA, on note une diminution de 37 °C qui met en avant l'effet catalytique de la silice sur la polymérisation du FA.

Il est important d'autre part de noter un épaulement du pic présent pour les températures supérieures à T_p dans le cas du système FA/SiO₂(c)/MA et présent pour les températures inférieures à T_p dans le cas du système FA/SiO₂(c). Cet épaulement est absent pour le système FA/MA et s'explique par la présence de mécanismes de polymérisation actifs autour de la température de polymérisation optimale T_p .

Enthalpie de polymérisation

Si l'on considère que la pression varie peu, l'enthalpie de polymérisation correspond aux valeurs de Q précédemment déterminées. Elle varie également en fonction de la composition du mélange considéré. La valeur la plus forte est atteinte pour le système FA/MA. Cette valeur est proche de celle atteinte par le système FA/SiO₂(c)/MA. En comparant le FA/SiO₂(c) et le FA/SiO₂(c)/MA l'enthalpie de réaction est logiquement plus élevée pour le mélange contenant le MA ce qui montre que ce dernier agit en faveur de la polymérisation.

En comparant le FA/MA et le FA/SiO₂(c)/MA il est possible de déterminer l'effet intrinsèque de la silice sur la polymérisation. Bien que la valeur de T_p soit plus faible pour le FA/SiO₂(c)/MA, la valeur de Q est également plus faible. Ce résultat montre que l'insertion de nanoparticules de silice dans le FA favorise la polymérisation mais que le nombre de liaisons créés au sein du matériau est plus faible. Ces résultats se corrélaient et s'appuient sur des études précédentes qui ont montré que l'insertion de montmorillonite dans le PFA²²⁸ et dans le DGEBA²⁵⁵ entraîne une variation des mécanismes de polymérisation.

III.3.4.2 - Polymérisation à différentes vitesses de chauffe

La Figure III-37 présente les thermogrammes de polymérisation non-isotherme ainsi que les taux de conversion relatifs des systèmes FA/SiO₂(c) et FA/SiO₂(c)/MA obtenus en DSC à différentes vitesses de chauffe. Ces données expérimentales sont nécessaires à l'évaluation du taux de conversion relatif de la réaction de polymérisation, ainsi qu'à l'application des méthodes isoconversionnelles avancées (voir paragraphe II.4.4) qui permettent son évaluation cinétique.

Les vitesses considérées ici sont 1, 2, 4 et 6 K.min⁻¹ et conduisent à des T_p de ~167, 183, 186 et 187 °C respectivement pour le FA/SiO₂(c). Les travaux de Milkovick et al.²⁵⁶ ont mis en évidence la présence de deux pics exothermiques lors de la polymérisation du FA en présence d'acide paratoluènesulfonique. Ces pics furent attribués au déclenchement de la polymérisation et à l'apparition d'une phase de réticulation. Dans le cas présent, un pic de

polymérisation ainsi qu'un épaulement apparaissent. Le pic se décale vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans une étude précédente sur la réticulation du FA/MA.²⁵⁷ Il est également important de noter que l'épaulement situé avant le maximum du pic est plus prononcé dans le cas des plus fortes vitesses de chauffe. De par l'épaulement situé avant la T_p du système FA/SiO₂(c), la partie la plus intense du pic apparaît à plus haute température. L'épaulement correspond alors à l'initiation lente de la polymérisation, suivie d'une partie plus rapide

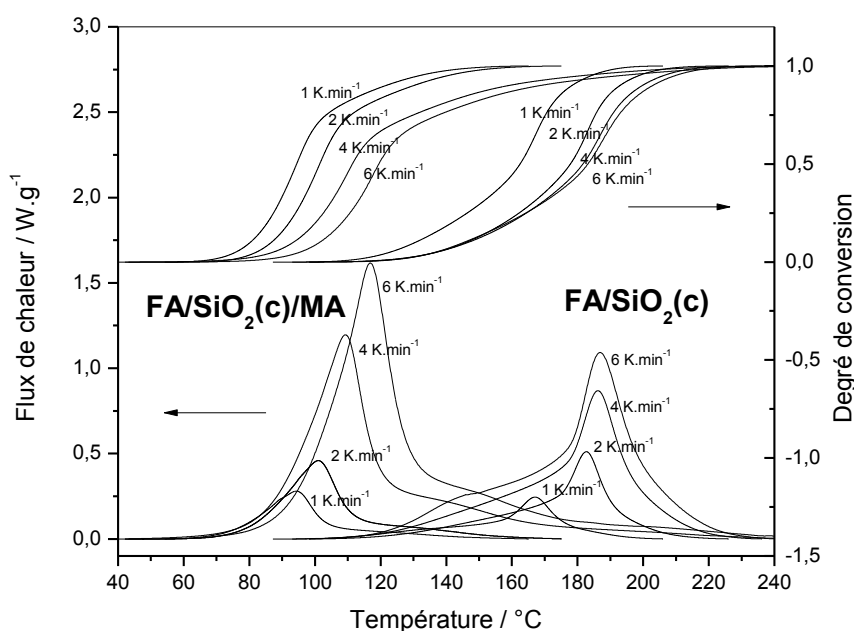


Figure III-37 : Evolution du flux de chaleur et des taux de conversion relatif des systèmes FA/SiO₂(c) et FA/SiO₂(c)/MA à différentes vitesses de chauffe

La Figure III-37 permet également d'observer pour le système FA/SiO₂(c)/MA le même décalage des pics de polymérisation vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Aux vitesses de chauffe employées, les T_p sont situées à ~94, 101, 109 et 117 °C. L'effet du MA sur les T_p est notoire puisqu'on obtient des valeurs inférieures aux T_p mesurées sur le système FA/SiO₂(c). Dans le cas du système FA/SiO₂(c)/MA, la présence d'un épaulement apparaît après le maximum du pic de polymérisation. Ce dernier résultat peut signifier que le MA semble favoriser les réactions initiatrices de la polymérisation telles que les réactions de condensation.

III.3.4.3 – Evolution de l'énergie d'activation

Afin de comprendre pleinement les mécanismes qui interviennent dans la polymérisation du FA en présence de silice et de MA, la dépendance de l'énergie d'activation apparente (E_a) a été calculée grâce aux méthodes isoconversionnelles avancées.¹⁶³ Les énergies sont représentées en fonction de α (Figure III-38) et en fonction de T (Figure III-39).

E_α en fonction du taux de conversion relatif

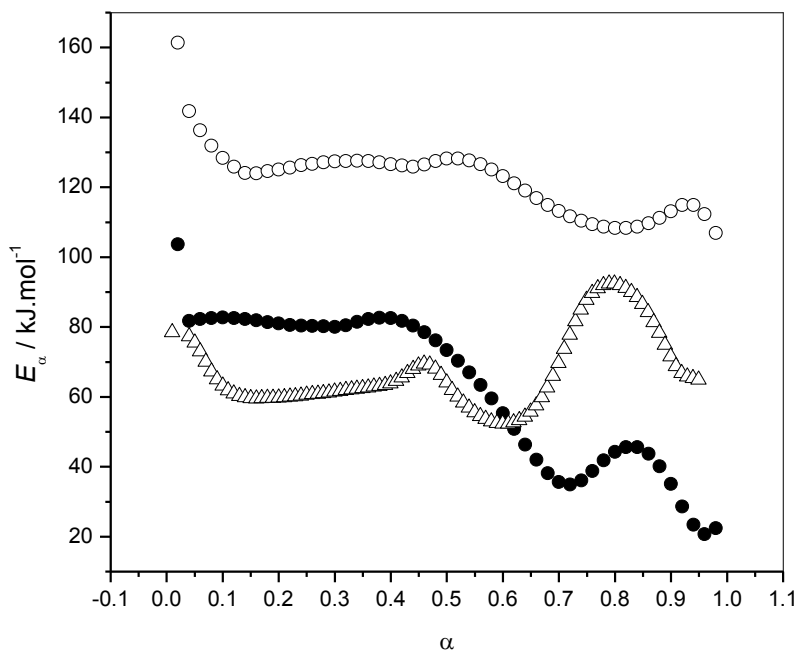


Figure III-38 : Dépendance de E_α pour la polymérisation du FA/MA (triangles), FA/SiO₂(c) (cercles vides) et du FA/SiO₂(c)/MA (cercles pleins) en fonction du taux de conversion α

Pour les deux systèmes considérés, la forte dépendance de l'énergie d'activation apparente E_α en fonction de la température reflète la complexité des mécanismes réactionnels mis en jeu dans le processus de polymérisation. Cependant, l'interprétation des énergies en fonction de α a déjà fait l'objet d'une étude précédente sur la polymérisation du système FA/MA et permet de séparer la courbe en trois parties distinctes.²⁵⁷

Dans un premier temps il est nécessaire de s'intéresser aux variations des énergies du système FA/SiO₂(c)/MA sur différentes sections du taux de conversion :

$$\alpha < 0.10$$

Les premières valeurs de E_α associées au début de la polymérisation du système FA/SiO₂(c)/MA affichent une diminution de 104 à 82 kJ.mol⁻¹. Une étude précédente a mis en avant un tel comportement de l'énergie d'activation apparente qui est alors associé à un mécanisme autocatalytique.¹⁶⁷ Ce mécanisme correspond à la formation d'un centre actif (carbocation) qui réagit avec les molécules de FA voisines et qui va ainsi entraîner la formation des chaînes. La réaction du MA avec la surface des nanoparticules de silice peut également expliquer cette variation de l'énergie.

$$0.10 < \alpha < 0.40$$

Dans cette région, l'énergie d'activation du système FA/SiO₂(c)/MA reste constante et avoisine 80 kJ.mol⁻¹ montrant ainsi que le processus global n'est principalement gouverné que par une réaction unique. Les valeurs de E_a correspondent aux réactions de polycondensation du FA responsables de la formation d'oligomères linéaires de faible masse molaire. Les réactions de polycondensation du FA s'effectuent par la condensation des fonctions hydroxyméthyles sur un cycle furane avec la création d'une liaison méthylène (voir Figure III-4). L'eau est un composé formé majoritairement pendant cette étape et peut gêner les réactions qui se déroulent dans le mélange.

Une légère augmentation de E_a pour FA/SiO₂(c)/MA jusqu'à 82 kJ.mol⁻¹ est également observée dans cette région. Ce résultat est associé à la présence des chromophores (Figure III-6). Ces derniers sont responsables du changement de couleur de la solution (voir paragraphe III.1.2) et apparaissent à ces valeurs du taux de conversion. Des valeurs d'énergie d'activation similaires à celle obtenue ici ont été mises en évidence par plusieurs auteurs et correspondraient aux réactions de Diels-Alder.^{258,259,260} Le changement d'énergie est alors ici associé d'une part aux réactions de cycloaddition qui apparaissent entre les furanes et aussi aux mécanismes de substitution électrophile.

$$0.40 < \alpha < 0.70$$

Pour un taux de conversion relatif compris entre 0.40 et 0.70 l'énergie d'activation apparente du système FA/SiO₂(c)/MA subit une forte diminution de 50 kJ.mol⁻¹. Cette variation d'énergie est associée au point de gélification du système.²⁵⁷ A ce stade, les réactions de Diels-Alder ainsi que les réactions de substitution électrophiles entraînent la croissance de longues chaînes d'oligomères qui forment finalement une macromolécule. La mobilité moléculaire et la vitesse de réaction sont alors fortement réduites. En conséquence, le mécanisme de polymérisation est contrôlé par la diffusion des chaînes courtes d'oligomères n'ayant pas réagi. Ce résultat est en accord avec une étude précédente réalisée sur un système époxy/amine¹³⁵ qui présente également une diminution de E_a après la gélification, correspondant à une vitesse de réaction globale contrôlée par la diffusion. La diminution des valeurs de E_a est cependant beaucoup plus forte que celle observée pour le système FA/MA. En présence des nanoparticules, les chaînes de polymère formées sont plus courtes et leur diffusion à travers le milieu est facilitée, ce qui se traduit par une diminution plus importante de E_a .

$$0.70 < \alpha < 0.85$$

L' E_a du FA/SiO₂(c)/MA présente une augmentation de sa valeur (+12 kJ.mol⁻¹) à partir de $\alpha \sim 0.70$. Cette augmentation peut être attribuée à la reprise des réactions de réticulation, suite à une dévitrification du système. Cette dévitrification est provoquée par l'augmentation continue de la température en mode non-isotherme, nécessitant la mise en mouvement de segments plus longs à ce stade de la réaction. La vitesse de réticulation est limitée par la faible mobilité des longues chaînes de polymère formées ainsi que par la nature coopérative de la mise en mouvement de ces chaînes. Ceci explique l'augmentation de l'énergie

d'activation. Cependant, le saut d'énergie est moins important que celui obtenu pour le système FA/MA (Figure III-38).²⁵⁷ Dans le cas du FA/MA ce saut d'énergie est attribué à la vitesse de réticulation fortement limitée par la mobilité des longues chaînes de polymère formées. Ainsi, pour le FA/SiO₂(c)/MA, la présence des nanoparticules entraîne la diminution de la longueur des chaînes. La polymérisation est alors moins limitée par la diffusion de ces chaînes plus courtes ce qui se traduit par une barrière d'énergie plus faible.

$$0.85 < \alpha$$

Pour les taux de conversion relatif du FA/SiO₂(c)/MA supérieurs à 0.85 l'énergie d'activation apparente commence à diminuer. Les molécules de monomère n'ayant pas réagi sont immobiles et piégées à l'intérieur du matériau. La diffusion des fonctions chimiques encore présentes dans le milieu contrôle alors la vitesse de polymérisation. A ce stade de la polymérisation, les réactions chimiques sont très ralenties et la diminution d'énergie observée est donc liée à la réduction de la mobilité moléculaire. La nanocharge entraîne des réactions de confinement favorables au relancement local des réactions de branchement et diminue fortement la longueur des chaînes formées ce qui limite le processus de diffusion. Ainsi, les très faibles valeurs obtenues sont caractéristiques d'énergies d'activation relatives à la diffusion et ne correspondent pas à des énergies d'activation de réactions chimiques.

Les données de la Figure III-38 permettent également de réaliser une comparaison entre les énergies des différents systèmes :

Jusqu'à une valeur de $\alpha \sim 0.65$, l'énergie d'activation apparente du FA/MA affiche une valeur plus faible que celle du FA/SiO₂(c)/MA. Ce résultat s'explique par la présence des nanoparticules de silice qui entraîne une réduction de la mobilité des molécules monomères dans le milieu. Au-delà de $\alpha \sim 0.65$, les valeurs de l'énergie d'activation apparente du FA/MA deviennent plus fortes que celle du FA/SiO₂(c)/MA. Cette tendance est liée au fait qu'à partir de cette valeur du taux de conversion, le système commence à se figer. La diffusion des oligomères est alors fortement limitée par la viscosité du milieu donc la silice ne joue plus le rôle d'obstacle à la mobilité. Au contraire l'effet de confinement qu'elle induit dans le milieu favorise les réactions entre les segments de chaînes locaux et conduit alors à une diminution de l'énergie apparente d'activation.

En accord avec les conclusions du paragraphe précédent, la Figure III-38 montre que les valeurs de E_a du système FA/SiO₂(c)/MA sont toujours inférieures à celles du système FA/SiO₂(c). La dépendance de E_a du système FA/SiO₂(c) en fonction du taux de conversion relatif présente les mêmes variations que celle du système FA/SiO₂(c)/MA avec une intensité moindre. L'énergie d'activation est globalement toujours plus élevée en l'absence d'anhydride maléique ce qui montre que la polymérisation est plus difficile à réaliser sans lui. Ce commentaire se corrèle avec l'observation de la Figure III-36 sur laquelle le pic de polymérisation du système FA/SiO₂(c) apparaît bien plus tardivement que celui du système FA/SiO₂(c)/MA. L'étude des énergies d'activation des différents systèmes montre donc bien que la polymérisation du FA en PFA est accélérée par la présence de nanoparticules de silice.

E_a en fonction de la température T

Les dépendances de E_a en fonction de la température pour le FA/SiO₂(c) et le FA/SiO₂(c)/MA sont présentées sur la Figure III-39.

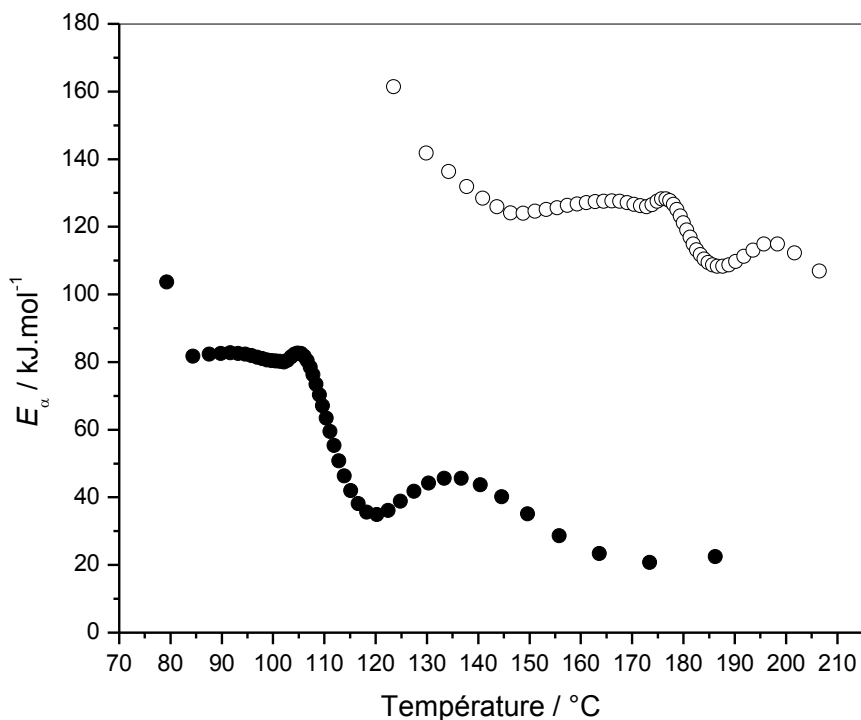


Figure III-39 : Dépendance de E_a pour la polymérisation du FA/SiO₂(c) (cercles blancs) et du FA/SiO₂(c)/MA (cercles noirs) en fonction de la température

Les résultats montrent bien que la polymérisation du FA/SiO₂(c)/MA est initiée à plus basse température tandis que l'initiation est décalée vers les plus hautes températures dans le cas du FA/SiO₂(c). En effet les premières valeurs de E_a apparaissent à 80 °C en présence de MA et à 124 °C en son absence. Ce résultat se corrèle avec la position des pics de polymérisation observé sur la Figure III-37 pour les différents systèmes.

De plus le FA/SiO₂(c)/MA met en jeu des énergies d'activation plus faibles que celles du FA/SiO₂(c) sur l'ensemble de la gamme de températures considérée. Cette observation a déjà été réalisée à partir de la Figure III-38 et s'explique par l'effet catalytique induit par la présence du MA.

Ces courbes mettent en évidence des différences de mécanisme pour les premiers stades de la réaction. Il s'agit d'un mécanisme de type autocatalytique présent à 85 °C sur la courbe du FA/SiO₂(c)/MA et présent entre 130 et 145 °C sur la courbe du FA/SiO₂(c). La variation de E_a associée à ce mécanisme de type autocatalytique est moins marquée en présence de MA. Ce résultat s'explique par l'interaction existante entre le MA et la silice SiO₂(c). La silice favoriserait l'ouverture du MA et entrainerait ainsi l'initiation de la polymérisation vers les plus basses températures. La présence de MA modifie

majoritairement les mécanismes réactionnels pour les températures citées précédemment, mais ne modifie pas ces mécanismes pour des températures plus élevées.

Cependant, les changements de pente dans la dépendance de E_a observés pour le système FA/SiO₂(c) sont toujours présents mais décalés vers les hautes températures. Ce résultat se justifie par le fait que ces changements de pente sont généralement associés à des changements dans le mécanisme qui contrôle la vitesse de la réaction globale.

III.4 – Conclusion

Le présent chapitre nous a permis de comprendre l'effet de deux types de nanoparticules de silice sur le PFA, une matrice amorphe. Lorsque la dispersion des nanoparticules est homogène et que les interactions entre la charge et la matrice sont favorisées, la silice entraîne une amélioration de la stabilité thermique et une augmentation de la température de transition vitreuse. Le composite devient également plus rigide et cassant que le matériau non chargé.

Dans le cas de la silice sphérique SiO₂(s) nous avons vu que la modification de surface par des fonctions furanes était nécessaire pour observer les effets décrits ci-dessus sur les propriétés thermomécaniques. Les variations de ces propriétés s'expliquent ainsi par des interactions entre le PFA et les fonctions hydroxyles effectivement présentes mais peu intenses, substituées par des interactions entre le PFA et les furanes plus intenses. En effet, l'ajout de 10% en masse de silice sphérique présentant des fonctions furanes en surface entraîne une amélioration importante de la stabilité thermique et une augmentation de la T_g .

Un second type de silice agrégée SiO₂(c) qui présente des propriétés morphologiques différentes a été également employé. Du fait de sa grande surface spécifique, de sa haute densité de groupements OH et de son caractère acide, cette silice permet d'obtenir une variation des propriétés thermomécaniques sans avoir recours à une modification de surface majeure par des solvants toxiques. Dans le cas de la silice agrégée présentant des fonctions hydroxyles en surface, un ajout de 5% en masse entraîne également une amélioration de la stabilité thermique et une augmentation de la T_g . L'analyse en fréquence de la transition vitreuse du système PFA/SiO₂(c) met en avant le caractère coopératif de cette transition. L'énergie d'activation apparente de la T_g est plus forte dans le cas du composite. Cette donnée se corrèle avec les mesures de T_g réalisées en DMA et montre que la présence de silice entraîne une mise en mouvement bien plus difficile des chaînes du polymère. Outre son influence sur les propriétés du matériau, il a été démontré grâce à l'application des méthodes isoconversionnelles que les nanoparticules possèdent un pouvoir catalytique sur la réticulation du FA, mais que le schéma réactionnel est assez similaire. En particulier, l'interaction préférentielle qui existe entre l'anhydride maléique et la silice entraîne une initiation de la polymérisation à plus basse température.

Ainsi, selon les résultats énoncés ci-dessus, la présence de silice dans le PFA influence les propriétés thermomécaniques du matériau (stabilité thermique, rigidité...). Nous avons démontré ici l'influence de la silice sur la transition vitreuse du PFA. Il apparaît avec évidence que l'insertion de nanoparticules de silice dans une matrice 100% amorphe de PFA entraîne une modification de la température de transition vitreuse, ainsi qu'une modification de sa dépendance en fréquence. Cependant, de par sa structure complètement amorphe, le PFA ne présente pas de cristallisation. Nous allons alors maintenant étudier une matrice fortement cristalline : le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

CHAPITRE IV : NANOCOMPOSITE
POLYTETRAFLUOROETHYLENE / SILICE

Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence des nanoparticules de silice agrégées sur la cristallisation d'une matrice thermoplastique fluorée : le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Ce polymère fortement cristallin sera dans un premier temps soumis à des vitesses de refroidissement extrêmes afin de mettre en avant les mécanismes qui régissent son processus de cristallisation. Dans un deuxième temps, le nanocomposite PTFE/silice sera étudié dans les mêmes conditions opératoires afin de déterminer spécifiquement l'effet induit par la présence de silice au sein du matériau.

Avant de se concentrer sur les résultats obtenus à l'aide des différentes méthodes de calorimétrie différentielle, nous allons définir les domaines d'application de ce polymère, les méthodes de synthèse et mettre en avant l'état de l'art existant sur sa cristallisation.

IV.1 – Synthèse et propriétés du polytétrafluoroéthylène

IV.1.1 - Généralités

Le PTFE est un polymère fluoré thermoplastique plus connu sous la dénomination de Téflon découvert en 1938 par Roy Plunkett de la société Dupont De Nemour. La découverte de ce polymère fut largement décrite par Plunkett²⁶¹ et Sperati.²⁶² Sa synthèse ainsi que ses propriétés ont été largement étudiées^{263,264,265} en particulier par Sperati et Starkweather²⁶⁶ et Sheratt.²⁶⁷ Ce matériau qui présente de fortes liaisons C-C et C-F est prisé et répandu dans le monde industriel bien que son coût de production soit élevé et que les processus mis en œuvre pour son élaboration soient complexes. Il est fréquemment utilisé pour l'élaboration de matériaux soumis à des conditions d'utilisation extrêmes.²⁶⁸ Le PTFE présente plusieurs propriétés intrinsèques intéressantes (inertie chimique, haute stabilité thermique, anti-adhésivité, faible conduction électrique ...).

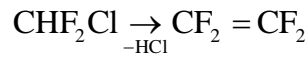
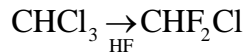


Figure IV-1 : Diverses applications du PTFE : architecture lumineuse, revêtements anti-adhésifs, traitement des verres optiques

Ces propriétés rendent alors courante l'utilisation de ce polymère dans plusieurs domaines (Figure IV-1) tels que le domaine de l'architecture (facades), ou bien les usages domestiques (cuisine) et paramédical (traitement antireflet des verres correcteurs).

IV.1.2 - Synthèse du PTFE

Le monomère de tétrafluoroéthylène ($F_2C=CF_2$) est obtenu par action du fluorure d'hydrogène sur le chloroforme puis par pyrolyse du chlorodifluorométhane ainsi formé.²⁶⁹ Le processus de synthèse est indiqué ci-dessous.

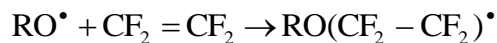


La polymérisation du tétrafluoroéthylène en PTFE est de type radicalaire. Elle est généralement réalisée sous l'effet de la chaleur par la méthode en émulsion et se déroule alors en plusieurs étapes.

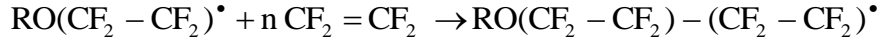
Lors de l'étape d'initiation, il y a formation d'un radical libre :



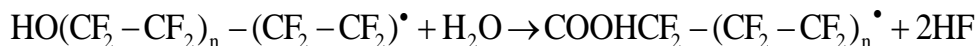
L'initiation se réalise par la formation en phase aqueuse de nouveaux radicaux libres issus de la réaction des entités peroxydes avec le TFE :



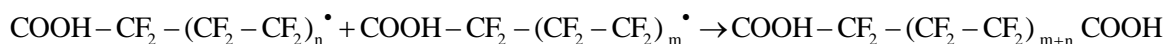
Lors de l'étape de propagation, il y a croissance des radicaux libres formés lors de l'étape précédente par addition de TFE :



Les radicaux libres subissent alors une hydrolyse où le groupement peroxyde va être substitué par un groupement hydroxyle :



La dernière étape avant la croissance des radicaux libres correspond à l'étape de terminaison :



Le PTFE est insoluble dans la plupart des solvants et très inerte chimiquement. Il bénéficie également d'une grande stabilité thermique, d'excellentes propriétés diélectriques ainsi qu'une faible énergie de surface (tension de surface : 20.4 mJ.m^{-2})²⁷⁰ et un angle de contact avec l'eau important, dont les valeurs peuvent varier de 105 à 140 °C selon les auteurs.^{271,272} Le PTFE possède une masse molaire de 100.2 g.mol^{-1} pour chaque unité répétitive et peut se trouver sous forme de poudre ou en émulsion.

IV.1.3 - Cristallisation du PTFE et des composites du PTFE

Ce polymère dont les atomes de fluor constituent une couche de protection autour du squelette de carbone présente des propriétés physico-chimiques exceptionnelles telles qu'une haute température de fusion (>320 °C) et une viscosité dynamique élevée.²⁷³ Plusieurs études ont montré que sa température de fusion à l'équilibre se situait à 327 °C.²⁷⁴ Son refroidissement conduit à un polymère solide semi-cristallin. Une phase cristalline coexiste alors avec une phase amorphe.

La capacité du PTFE à cristalliser dépend de la symétrie de ses unités de répétition, de la linéarité de ses chaînes et de son poids moléculaire élevé. Le PTFE est connu pour sa cristallisation extrêmement rapide ce qui rend alors difficilement observable le processus de cristallisation isotherme ainsi que le processus de cristallisation non-isotherme pour des températures avoisinant 300 °C.²⁷⁵ Cependant l'étude de sa cristallisation en mode non-isotherme est importante puisque les procédés industriels sont réalisés dans des conditions opératoires non-isothermes. De nombreuses recherches ont été réalisées afin de développer un processus d'élaboration et de post-traitement du PTFE, notamment pour le convertir en fibres (melt spinning).^{276,277,278}

Dans le cas du PTFE, et plus généralement dans le cas des polymères semi-cristallins, la microstructure résultante de la cristallisation conditionne les propriétés finales du matériau, de par la structure et l'orientation des cristaux formés.²⁷⁵ L'étude de la cristallisation de ce polymère est alors nécessaire afin de comprendre l'évolution de ses propriétés en fonction de la microstructure formée. En effet, la taille des cristaux dépend des conditions de cristallisation. La vitesse de refroidissement à partir de l'état fondu influence la taille, la qualité et la quantité des cristaux formés et de fait les propriétés physico-chimiques macroscopiques du matériau semi-cristallin.

La cristallisation du PTFE et de ses composites est un sujet largement étudié dans la littérature.^{279,280,281,282} Les changements de structure de sa phase cristalline ont été mis en évidence par calorimétrie dans une étude réalisée par Blumm et al.²⁸³. Ces changements de phases apparaissent entre les basses températures et la température de fusion.²⁸⁴ Le PTFE présente une structure cristalline hexagonale ordonnée en-deçà de 19 °C. Au-delà de cette température cette structure se désordonne partiellement. A partir de 30 °C, ce polymère affiche une phase cristalline pseudo-hexagonale désordonnée, stable jusqu'à 330 °C. D'autre part, Wang et al.²⁷⁵ démontrèrent que les cristaux du PTFE adoptent une croissance unidimensionnelle et Seo et al.²⁸⁵ ont mis en évidence la formation de cristallites à une ou deux dimensions en fonction du caractère thermique ou athermique de la nucléation. En outre, les résultats de Kostov et al.²⁸⁶ ont permis d'affirmer l'absence de cristallisation secondaire dans le processus de cristallisation du PTFE. D'autre part, l'étude de la transition vitreuse de ce polymère montre que plusieurs températures peuvent être associées à cette transition.^{287,288,289,290}

Peu d'études sur le système PTFE/silice sont présentes dans la littérature. Bharathibai et al.²⁹¹ ont montré la forte hydrophobicité des surfaces constituées de nanoparticules de silice dispersées dans le PTFE. Les propriétés mécaniques de surface de ce nanocomposite ont également été étudiées²⁹² et mettent en avant une amélioration de la résistance à l'abrasion et une valeur faible du coefficient de friction. Enfin, l'influence d'agents de silylation sur les propriétés physiques de ce matériau hybride a été associée à la

réduction des constantes diélectriques faibles et à une augmentation de la stabilité thermique.²⁹³

IV.1.4 - Objectifs

Le travail de recherche proposé trouve son originalité dans l'étude de la cristallisation non-isotherme du PTFE à travers une gamme très étendue de vitesses de refroidissement. La combinaison de trois techniques d'analyse thermique que sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) conventionnelle, la calorimétrie différentielle à balayage rapide (FSC) et la calorimétrie différentielle à balayage ultra-rapide (UFSC) va permettre d'employer pour la première fois des vitesses de refroidissement variant de 10^{-2} à 8.10^5 K.s⁻¹. La FSC^{141,142} a déjà été employée dans plusieurs études^{294,295,296,297,298} et a permis de mettre en avant de nouvelles informations sur la cristallisation des polymères. L'UFSC^{145,146} permet d'accéder à des vitesses supérieures à la FSC et plusieurs études ayant été menées à l'aide de cette technique ont permis de réaliser de nouvelles investigations sur le comportement thermique des polymères.^{299, 300} Les thermogrammes de cristallisation seront ainsi analysés et corroborés à des observations directes par MEB sur la morphologie des cristaux après cristallisation à différentes vitesses de refroidissement. Les méthodes isoconversionnelles avancées appliquées à l'étude de la cinétique de la cristallisation du PTFE permettront d'obtenir également les variations des énergies d'activation apparentes (ou coefficient de température) E_{α} qui seront interprétées à l'aide de la théorie d'Hoffman-Lauritzen.

Le PTFE non chargé sera étudié dans un premier temps afin de comprendre les mécanismes qui régissent sa cristallisation à partir de l'état fondu. Afin de déterminer l'effet de la silice agrégée sur la cristallisation de ce polymère, la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la cristallisation du nanocomposite PTFE/SiO₂(c).

IV.2 – Etude thermocinétique de la cristallisation non-isotherme du PTFE

L'objectif de cette partie est de décrire les mécanismes qui entrent en jeu dans la cristallisation du PTFE. Pour cela, la cristallisation sera réalisée à des vitesses de refroidissement très variables. L'enthalpie de fusion associée à chaque structure cristalline sera également évaluée et la morphologie des cristaux formés sera observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'application des méthodes isoconversionnelles avancées sur les données de la cristallisation va permettre d'accéder à l'énergie d'activation apparente de la transition. Finalement, la théorie d'Hoffman-Lauritzen sera utilisée pour traiter les valeurs de cette énergie afin de mettre en avant l'impact de la nucléation, la diffusion et la croissance des cristaux du PTFE sur la cinétique globale de cristallisation.

IV.2.1 - Evaluation de la température de fusion à l'équilibre

Le PTFE est employé dans cette étude sous forme de poudre (Sigma Aldrich 430935, température de fusion égale à 321 °C) dont la taille des particules est de l'ordre du micromètre.

La théorie d'Hoffmann-Weeks a été utilisée afin de calculer la température de fusion à l'équilibre (T_m^0) de cet échantillon. La cristallisation isotherme du PTFE a ainsi été réalisée

pour des températures (T_c) de 310, 318 et 319 °C. Lorsque le polymère a complètement cristallisé, il est chauffé à 20 °C.min⁻¹. Sa température de fusion (T_m) est alors relevée pour chaque température d'isotherme de cristallisation. Une régression linéaire est alors appliquée sur ces points disposés alors sur un graphe représentant la température de fusion en fonction de la température de l'isotherme de cristallisation. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-2.

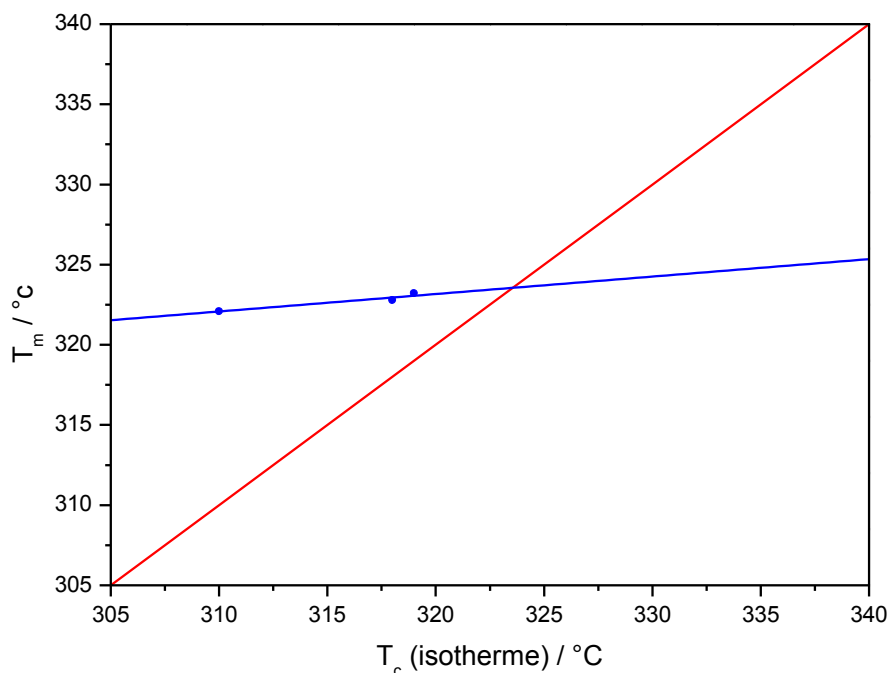


Figure IV-2 : Evaluation de T_m^0 pour le PTFE (bleu) à l'intersection de la droite d'équation $T_m = T_c$ (rouge)

L'intersection du tracé de $T_m = f(T_c)$ avec la droite $T_m = T_c$ permet finalement d'obtenir la valeur de $T_m^0 \sim 324$ °C (597 K).

IV.2.2 – Conditions expérimentales

Lors des analyses par DSC, un échantillon d'une masse ~4 mg est placé dans une capsule en aluminium de 40 µL. L'échantillon est alors porté à une température de 360 °C (au-delà du point de fusion du polymère défini par $T_m^0 + 36$ °C) pendant 1 min afin de le fondre et de supprimer ainsi son histoire thermique. Il est ensuite refroidi jusqu'à 100 °C avec les vitesses suivantes : 0.0167, 0.0334, 0.0834 et 0.334 K.s⁻¹ sous flux d'azote (80 mL.min⁻¹).

En ce qui concerne les mesures réalisées en FSC, un échantillon de quelques nanogrammes est placé sur un capteur FSC. La poudre de PTFE est disposée sur la partie du capteur réservée à l'échantillon tandis que la partie du capteur qui joue le rôle de référence reste vide. Dans le but de faire adhérer l'échantillon sur le capteur, trois cycles de cristallisation/fusion sont réalisés. Le PTFE est ensuite chauffé à 360°C pendant 30 s afin de supprimer l'histoire thermique de l'échantillon. La mesure de la cristallisation sera réalisée de 360 à 100 °C avec des vitesses de refroidissement comprises entre 0.1 et 5000 K.s⁻¹. Pour

chaque vitesse de refroidissement l'échantillon est stabilisé à 100 °C pendant 0.1 s puis chauffé à une vitesse de 1000 K.s⁻¹ jusqu'à 360 °C. Cette dernière programmation en température permet de vérifier l'influence de l'étape de refroidissement sur le phénomène de fusion.

Des mesures ont été également réalisées par UFSC à l'Université de Rostock. L'échantillon de PTFE (5 ou 0.5 ng) est refroidi de 430 à -173 °C avec des vitesses comprises entre 40 000 et 800 000 K.s⁻¹.¹⁴⁴ Afin d'éviter la dégradation du polymère, l'échantillon est maintenu à 430 °C pendant 0.01 s.

Les méthodes isoconversionnelles avancées ont été appliquées sur les données de la cristallisation non-isotherme du PTFE mesurée par DSC (vitesses prises en compte dans le calcul : de 0.0167 à 0.334 K.s⁻¹), FSC (vitesses prises en compte dans le calcul : de 500 à 5000 K.s⁻¹) et UFSC (vitesses prises en compte dans le calcul : de 40 000 à 800 000 K.s⁻¹).

IV.2.3 – Cristallisation à différentes vitesses de refroidissement

Les courbes de variation du flux de chaleur en fonction de la température, normalisées par rapport à la vitesse de chauffe, permettent d'étudier la cristallisation du PTFE à différentes vitesses de refroidissement. Les thermogrammes réalisés en DSC, FSC et UFSC sont présentés sur la Figure IV-3.

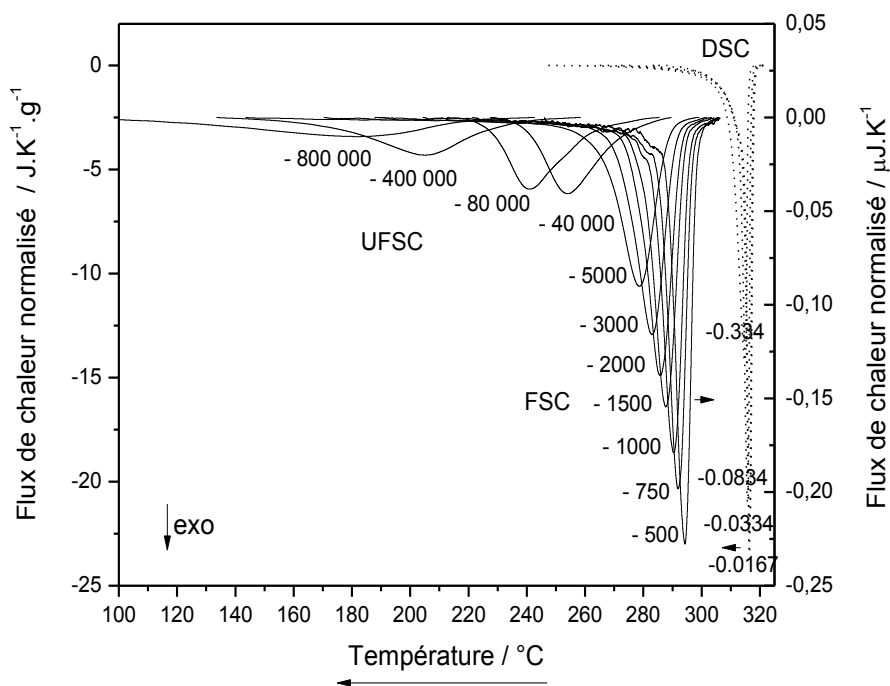


Figure IV-3 : Thermogrammes DSC (points) et FSC/UFSC (ligne) de cristallisation du PTFE à différentes vitesses de refroidissement

D'après les résultats, le pic de cristallisation n'est pas symétrique pour les vitesses de refroidissement faibles. Cette asymétrie apparaît aussi sur le taux de cristallinité relatif (Figure IV-4). Ce résultat a déjà été mis en évidence dans la littérature par de précédentes études.^{285,301,302} et s'explique par la transition entre les processus de cristallisation primaires

et secondaires. A haute vitesse de refroidissement, les pics sont beaucoup plus symétriques, ce qui semble indiquer la disparition du processus de cristallisation secondaire. D'autre part, le pic de cristallisation du PTFE se décale vers les basses températures lorsque la vitesse de refroidissement augmente indiquant la présence de processus de nucléation homogène et hétérogène qui pourraient être à l'origine de la formation de cristaux de formes différentes.

Cependant, le pic de cristallisation est toujours présent pour une vitesse de refroidissement de $800\,000\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce résultat indique que le PTFE cristallise toujours lors de son refroidissement à très forte vitesse contrairement à la plupart des polymères thermoplastiques qui seraient alors figés dans leur état amorphe. En effet des études précédentes ont montré que la cristallisation disparaît au-delà de $600\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le cas du polypropylène³⁰³ et au-delà de $300\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le cas du polycaprolactone.²⁹⁷ Ce résultat s'explique également par la présence de processus très réactifs de nucléation homogène et hétérogène qui permettent alors aux cristaux de se former, même pour des vitesses de refroidissement ultra-rapides. Pour la vitesse maximale disponible en UFSC, le signal est toujours apparent à $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ ce qui signifie que même pour des températures aussi basses le PTFE présente encore une certaine mobilité moléculaire.

La cristallisation des polymères se produit généralement entre T_m^0 (ici $\sim 324\text{ }^\circ\text{C}$) et T_g (ici $\sim -100\text{ }^\circ\text{C}$). Pour des températures proches de T_m^0 , le processus de cristallisation est contrôlé par la nucléation tandis que pour des températures proches de T_g le processus est contrôlé par la diffusion. Dans le cas du PTFE la cristallisation peut être étudiée sur une large gamme de températures car ce polymère présente une différence de $424\text{ }^\circ\text{C}$ entre sa température de fusion et sa température de transition vitreuse.

La Figure IV-4 représente pour chaque vitesse de refroidissement le temps nécessaire à l'achèvement complet de la cristallisation du PTFE. Le processus de cristallisation débute à la valeur $\alpha = 0$ et l'état final est atteint pour la valeur $\alpha = 1$.

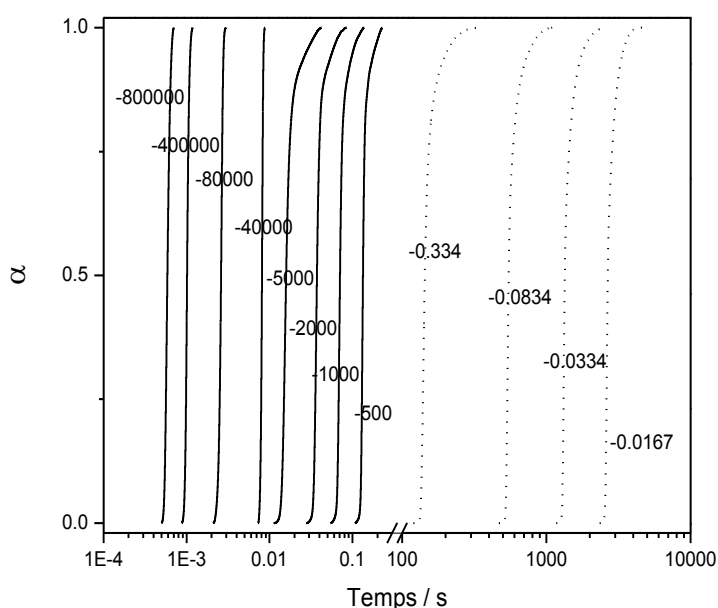


Figure IV-4 : Taux de cristallinité relatifs issus des données DSC (points) et FSC/UFSC (lignes) de cristallisation non-isotherme du PTFE en fonction du temps

La Figure IV-5 représente l'évolution de la température de cristallisation relevée au sommet du pic en fonction de la vitesse de refroidissement.

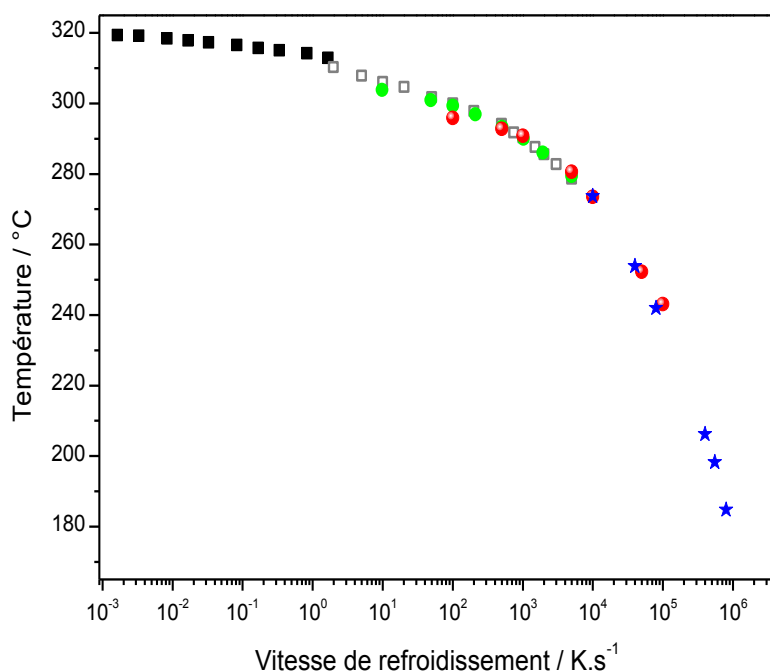


Figure IV-5 : Température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement, DSC : carrés noirs (~4 mg), FSC : carrés blancs (~27 ng) et cercles verts (~5 ng), UFSC : cercles rouges (~5 ng) et étoiles bleues (~0.5 ng)

Les résultats montrent clairement une différence de 135 °C entre les températures de cristallisations relevées aux vitesses de refroidissement extrêmes, ce qui s'accorde avec les données de la Figure IV-3. La cristallisation apparaît à des températures plus faibles et pendant des temps plus courts (Figure IV-4) lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Cette observation suggère alors que la morphologie des cristaux ainsi formés est différente en fonction des conditions de refroidissement employées. Il apparaît également que la variation de masse de l'échantillon en FSC et UFSC n'influence pas significativement ces résultats. Ceci indique que les gradients thermiques n'ont pas d'influence significative sur les résultats des mesures. De plus, une bonne continuité est observée entre les valeurs obtenues par DSC, FSC et UFSC.

IV.2.4 – Comportement à la fusion

La température et l'enthalpie de fusion de chaque type de cristaux sont des paramètres thermodynamiques qui permettent de faire le lien avec la perfection de leur structure. Après chaque vitesse de refroidissement, la mesure de la température et de l'enthalpie de fusion lors de la chauffe (1000 K.s⁻¹) a été ainsi réalisée par FSC. Les valeurs des mesures de la température (arbitrairement fixée au sommet du pic) et de l'enthalpie de fusion sont rassemblées Figure IV-6 et les pics de fusion sont présentés Figure IV-7.

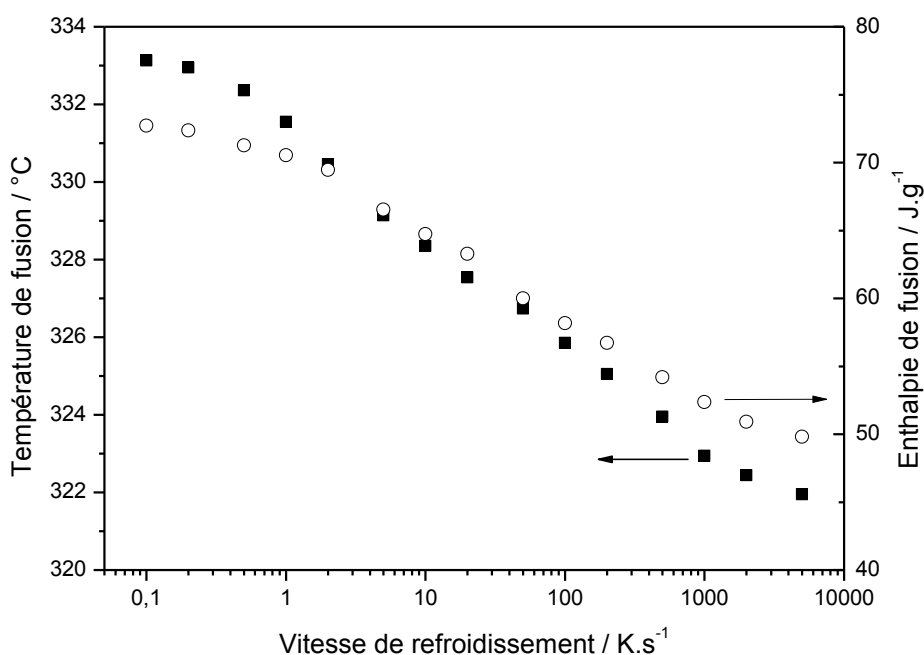


Figure IV-6 : Température (carrés) et enthalpie (cercles) de fusion (mesurées par FSC à 1000 K.s^{-1}) en fonction de la vitesse de refroidissement employée lors de la cristallisation

Comme le décrit la Figure IV-6, la valeur de la température et de l'enthalpie de fusion diminuent de façon linéaire avec l'augmentation logarithmique de la vitesse de cristallisation. Ce comportement s'accorde avec les observations réalisées sur la Figure IV-7 qui montre que les pics de fusion se décalent vers les basses températures lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Ce résultat s'explique par la formation de cristaux imparfaits et par le fait que cette imperfection des cristaux s'accroît quand la vitesse de refroidissement augmente.

Pour les vitesses de refroidissement élevées, les thermogrammes de la Figure IV-7 montrent qu'un seul pic de fusion est présent lors du chauffage, ce qui est en faveur de l'hypothèse de l'existence d'un seul type de structure cristalline. Aucune variation exothermique n'est observée sur les thermogrammes, ce qui signifie que la totalité de la cristallisation est effectuée lors de l'étape de refroidissement, même pour les vitesses les plus élevées. Dans le cas d'une cristallisation rapide, les cristaux ne disposent pas du temps nécessaire pour grossir et se réorganiser ce qui conduit à des valeurs plus faibles de la température et de l'enthalpie du pic de fusion (Figure IV-6). Cependant, pour les vitesses de cristallisation lentes ($< 1 \text{ K.s}^{-1}$) le pic présente un épaulement qui indique qu'au moins deux processus de fusion apparaissent. Cet épaulement est lié à la fusion des cristaux imparfaits ou partiellement formés tandis que la partie prédominante du pic apparaissant à des températures plus hautes caractérise la fusion des parties cristallines stables formées pendant le processus de cristallisation secondaire.

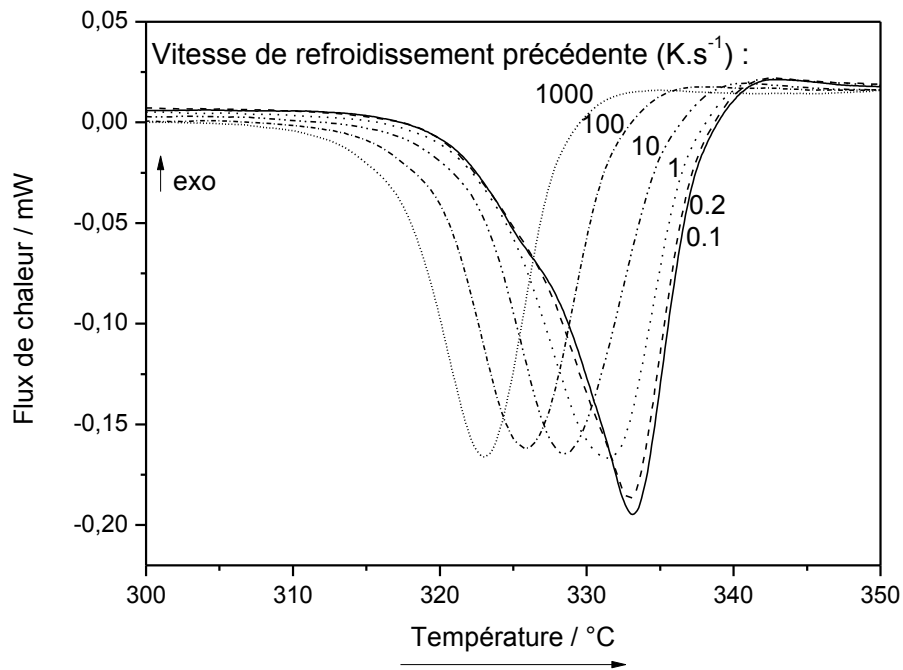


Figure IV-7 : Thermogrammes FSC de fusion après chaque vitesse de refroidissement

IV.2.5 - Morphologie des cristaux

Le changement de morphologie des cristaux du PTFE en fonction de la vitesse de refroidissement a été évoqué lors de l'interprétation des résultats précédents. L'analyse par MEB permet d'obtenir des informations indispensables sur cette évolution.^{304,305,306} Afin de vérifier ce résultat, deux échantillons de PTFE ont alors été cristallisés dans des conditions de refroidissement différentes et observés par MEB (Figure IV-8).

L'observation des échantillons a été réalisée avec une différence de potentiel égale à 1 kV sur un support en argent. Les échantillons ont été au préalable métallisés à l'aide d'un mélange or/palladium.

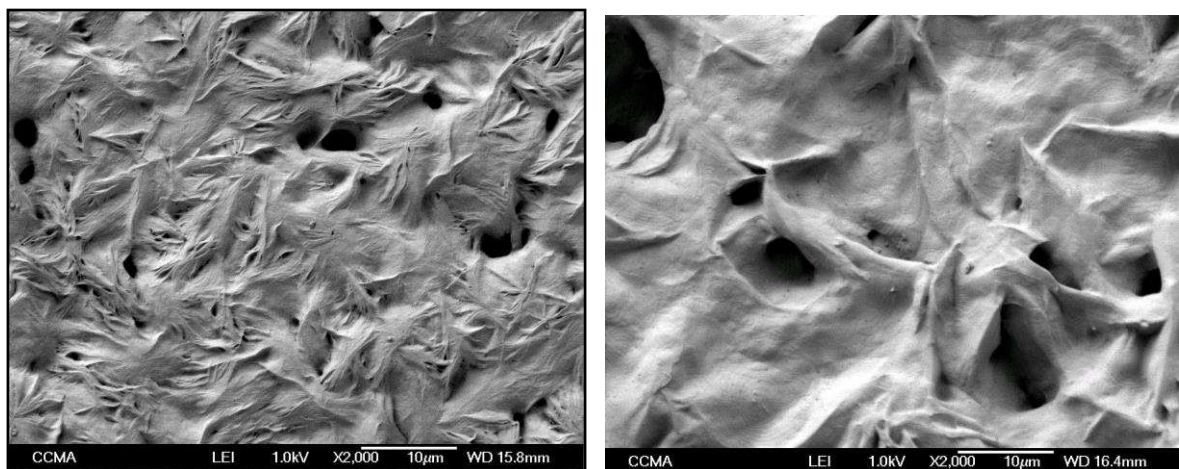


Figure IV-8 : Images MEB du PTFE refroidi à $100 K.s^{-1}$ (gauche) et à $0.1 K.s^{-1}$ (droite)

L'image gauche de la Figure IV-8 à la structure cristalline du PTFE formée à une vitesse de refroidissement de 100 K.s^{-1} . Une structure en bâton ou en aiguille des cristaux y est perceptible. La nature de cette morphologie s'explique par la forte vitesse de refroidissement imposée, avec laquelle les cristaux n'ont pas le temps de se réarranger ni de parfaire leur structure. De ce fait, seuls les mécanismes de croissance unidirectionnelle apparaissent. Ces cristaux sont peu stables et présentent alors des températures de fusion faibles (Figure IV-7).

L'image droite de la Figure IV-8 présente la morphologie des cristaux pour une vitesse de refroidissement de 0.1 K.s^{-1} . Contrairement à l'échantillon précédent les cristaux adoptent une structure en disques ou cercles concentriques qui sont formés à partir du réarrangement très lent des cristaux en forme de rubans. Cette structure en ruban est moins stable que la structure en disque et par conséquent fond en premier lors de la chauffe. Les observations réalisées à partir des clichés MEB se corroborent avec la forme des pics de fusions mesurés à la chauffe après les vitesses de refroidissement inférieures à 1 K.s^{-1} (Figure IV-7). La partie la plus proéminente du pic située à droite de l'épaule correspond à la fusion de la structure en disque. Les structures cristallines en ruban sont moins stables car moins organisées que les structures cristallines en disque et fondent alors à des températures plus basses. Elles sont ainsi associées à l'épaule de faible intensité apparaissant aux basses températures sur le pic de fusion.

IV.2.6 – Energie d'activation apparente de la cristallisation

L'application des méthodes isoconversionnelles sur les données mesurées en DSC, FSC et UFSC permet d'obtenir l'énergie d'activation apparente de la cristallisation E_α en fonction du taux de cristallinité relatif α (Figure IV-9) et en fonction de la température T (Figure IV-10). Les énergies ont été calculées à partir des mesures réalisées à des vitesses de refroidissement variant de 0.017 à $800\,000 \text{ K.s}^{-1}$.

E_α en fonction du taux de cristallinité relatif α

Dans le cas de cette transition, l'énergie d'activation ne se définit pas comme une barrière d'énergie mais reflète la dépendance en température du coefficient de température de la constante de vitesse décrite par la loi d'Arrhénius. Les variations de E_α observées ici en fonction de la valeur du taux de cristallinité indiquent que la cristallisation est un processus dépendant de la température. Les domaines de températures couverts par ces trois techniques sont très différents ce qui conduit à des dépendances en température elles aussi très différentes. Cependant les valeurs négatives de E_α pour les trois techniques augmentent avec le taux de cristallinité. Vyazovkin et Sbirrazzuoli¹⁷⁸ ont mis en avant le même comportement sur le polyéthylène terephthalate (PET). D'autres auteurs ont également remarqué cette même tendance pour des énergies d'activation apparentes de cristallisation.^{307,308} Ces valeurs négatives montrent que la vitesse de cristallisation diminue avec l'augmentation de température et que le processus de cristallisation au refroidissement présente alors un comportement anti-arrhénius.

La Figure IV-9 décrit une augmentation de E_α de -3893 à -386 kJ.mol^{-1} pour les mesures non-isothermes réalisées en DSC. Le premier maximum de cette courbe est

localisé pour $\alpha \sim 0.48$ (correspondant à une température moyenne de 315 °C) avec $E_\alpha \sim 2068 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Un minimum local d'énergie est aussi présent pour $\alpha \sim 0.70$ (correspondant à une température moyenne de 312.6 °C) avec $E_\alpha \sim 2472 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et peut être associé à une transition entre deux régimes de cristallisation différents. Une telle augmentation rapide de l'énergie d'activation après ce minimum local a déjà été observée pour le PET¹⁷⁸ et a été attribuée à la transition entre le régime I et II décrits par la théorie d'Hoffmann-Lauritzen.

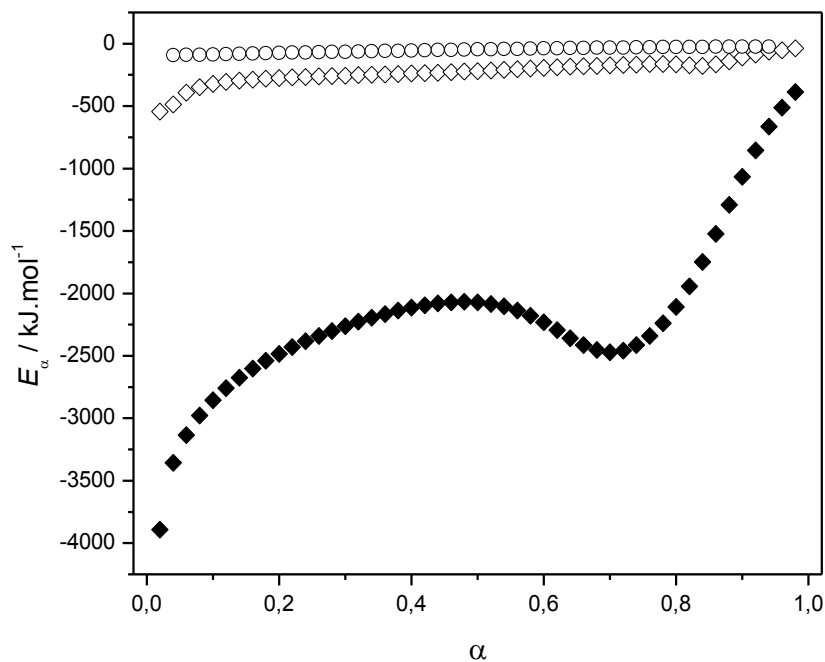


Figure IV-9 : Dépendance des E_α de la cristallisation du PTFE en fonction du taux de cristallinité relatif (losanges noirs : DSC, losanges blancs : FSC, cercles blancs : UFSC)

Dans le cas des mesures non-isothermes réalisées en FSC et UFSC, l'énergie varie de -540 à -23 kJ.mol^{-1} . Les valeurs de l'énergie apparaissent comme monotones, sans variations significatives. De ce fait, contrairement à ce qui a été observé en DSC, aucune transition entre deux régimes de cristallisation ne peut être mise en évidence ici. Cependant, les valeurs de E_α sont plus élevées que celles issues de la DSC et se rapprochent de 0 à la fin du processus de cristallisation. Cette évolution des valeurs de E_α est liée au coefficient de température négatif de la vitesse de nucléation. D'après la théorie d'Hoffmann-Lauritzen, la vitesse de nucléation est plus élevée pour des températures basses. Comme les vitesses de refroidissement élevées décalent le pic de cristallisation vers les basses températures la vitesse de nucléation va devenir plus importante sous l'effet d'une vitesse de refroidissement élevée. Le déplacement observé Figure IV-3 et Figure IV-5 du pic de cristallisation vers les basses températures lorsque la vitesse de refroidissement augmente est donc en accord avec ces valeurs négatives du coefficient de température.

Ainsi, les fortes variations de E_α en fonction du taux de cristallinité relatif montrent que la cristallisation du PTFE au refroidissement est un processus complexe qui fait appel à

plusieurs étapes dépendantes de la température telles que la nucléation et la croissance des cristaux.

E_α en fonction de la température T

Le tracé de la dépendance de E_α en fonction de la température (Figure IV-10) montre une bonne continuité entre les valeurs de l'énergie calculées à partir des techniques DSC, FSC et UFSC.

En effet, les dernières valeurs d'énergie calculées à partir des données DSC correspondent aux premières valeurs calculées à partir des données FSC et les dernières valeurs d'énergie calculées à partir des données FSC correspondent aux premières valeurs calculées à partir des données UFSC.

Les valeurs de E_α augmentent sur l'ensemble du domaine étudié atteignant un maximum ($E_\alpha = -23 \text{ kJ.mol}^{-1}$) vers $185 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette température devrait être proche de la température à laquelle la croissance des cristaux est maximale (T_{max}) pour laquelle $E_\alpha = 0$ (Figure IV-10). Ainsi, selon la théorie d'Hoffmann-Lauritzen, la cristallisation commence à être contrôlée par la diffusion aux températures proches de $185 \text{ }^\circ\text{C}$.³⁰⁹

La dépendance de l'énergie en température peut être divisée en trois régions. La région A qui s'étend de 320 à $312 \text{ }^\circ\text{C}$ correspond aux températures proches de la température de fusion à l'équilibre (voir paragraphe IV.2.1 : $T_m^0 \sim 324 \text{ }^\circ\text{C}$). Dans cette région les valeurs de E_α sont faibles et croissantes car la formation des noyaux stables est le facteur limitant de la cristallisation. La région B située entre 312 et $290 \text{ }^\circ\text{C}$ correspond à des températures plus éloignée de T_m^0 . Ici la nucléation est plus rapide et la vitesse de cristallisation est contrôlée par la croissance des cristaux, ce qui se traduit par une forte augmentation de l'énergie d'activation. La région C correspond à la gamme de températures comprises entre 290 et $180 \text{ }^\circ\text{C}$ encore plus éloignées de T_m^0 . La vitesse de nucléation y est très rapide et le facteur limitant devient la vitesse de croissance de la surface des cristaux. Une diminution de l'énergie d'activation est également observée entre 315 et $312 \text{ }^\circ\text{C}$ qui est associée à une variation de la cinétique et du mécanisme de cristallisation.

La distinction de ces trois régions sur la courbe se corrèle avec la morphologie des cristaux observée sur la Figure IV-8. Les cristaux formés dans la gamme de températures de la région C sont des cristaux formés lors d'une cristallisation très rapide. Ils correspondent aux structures cristallines obtenues pour une vitesse de refroidissement élevée (Figure IV-8, image de gauche) et présentent alors une structure unidimensionnelle en forme de bâton ou d'aiguille. La formation des cristaux est réduite ici à une seule dimension car la nucléation est très rapide et la croissance des cristaux est le paramètre limitant. Les cristaux correspondant à la gamme de températures des régions A et B ont été formés par une vitesse de cristallisation lente et présentent quant à eux une structure cristalline complexe à deux dimensions. Ils se présentent sous la forme de rubans concentriques (Figure IV-8, image de droite).

Les régions A, B et C observées Figure IV-10 diffèrent de par la pente de la courbe d'énergie en fonction de la température ce qui témoigne de la présence de différentes vitesses de cristallisation liées à différents mécanismes de cristallisation. Cependant, les valeurs de E_α montrent que la vitesse de cristallisation n'est jamais complètement contrôlée par la diffusion puisque l'énergie n'atteint jamais de valeur positive.

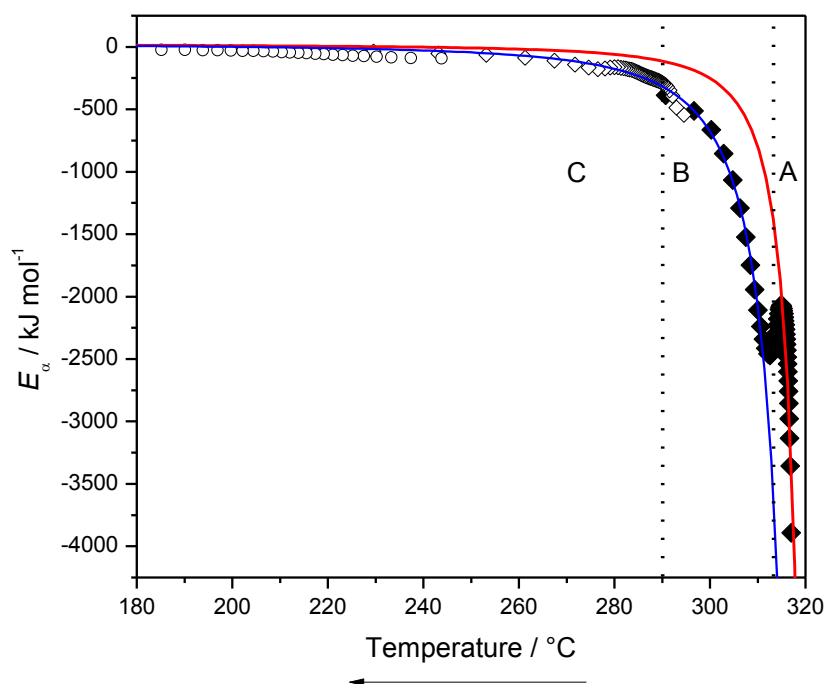


Figure IV-10 : Dépendance des E_α de la cristallisation du PTFE en fonction de la température et ajustement des données par la théorie d'Hoffman-Lauritzen (losanges noirs : DSC, losanges blancs : FSC, cercles blancs : UFSC)

Lorsque E_α est négatif la vitesse de cristallisation diminue lorsque la température augmente définissant le caractère anti-Arrhénien de la cristallisation. Le point défini par une valeur nulle de la pente se présente alors comme la transition entre le comportement Arrhénien et anti-Arrhénien de la cristallisation.

IV.2.7 – Evaluation des paramètres de l'équation d'Hoffman-Lauritzen

La régression non-linéaire des régions AC et BC de la courbe $E_\alpha=f(T)$ (Figure IV-10) a été réalisée afin de calculer les paramètres d'Hoffman-Lauritzen K_g et U^* répertoriés dans le Tableau IV-1. L'originalité de la méthode de calcul utilisée réside dans la possibilité de déterminer simultanément ces deux paramètres (K_g et U^*) ou d'en fixer un (généralement U^*) et de déterminer l'autre.¹⁷⁷ Lors de la régression réalisée sur la portion AC, U^* est fixé à une valeur de $6270 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, afin de comparer les valeurs obtenues avec celles de la littérature²⁷⁵ tandis qu'il est laissé libre sur la portion BC. Dans les deux cas, la valeur de K_g est laissée libre.

Cette régression non-linéaire fait appel à la valeur de T_∞ définie par $T_g - 30 \text{ K}$. La température de transition vitreuse correspondant à la relaxation de la phase amorphe (relaxation α) voisine de la phase cristalline du PTFE peut être déterminée par plusieurs méthodes^{287,310,311} et se situe à $\sim 135 \text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, les cristaux du PTFE présentent deux transitions de phase liées à un changement de conformation de leur structure : de triclinique à hexagonal ($19 \text{ }^\circ\text{C}$) et d'hexagonal à pseudo-hexagonal ($30 \text{ }^\circ\text{C}$). Ces transitions de phases montrent alors que des mouvements moléculaires sont toujours présents dans la gamme de températures de 19 à $30 \text{ }^\circ\text{C}$. De plus, la mise en mouvement des segments de chaîne courts

de la phase amorphe (relaxation γ) apparaît à une température proche de -70 °C. De ce fait, la valeur de T_∞ employée ici pour la régression non-linéaire est fixée à -100 °C, température en dessous de laquelle n'existe aucun changement de conformation.

Ainsi les constantes nécessaires au tracé ont été calculées telles que $T_\infty = 173$ K et $R = 8.314$ J.mol⁻¹.K⁻¹.

Région	$U^* / \text{J.mol}^{-1}$	$10^4 K_g / \text{K}^2$	$I_c (U^*) / \%$	$I_c (K_g) / \%$	r^2
AC	6270	3.3	-	~1	0.984
BC	5850	8.7	37	~1	0.995

Tableau IV-1 : Valeur des paramètres K_g et U^* du PTFE

Avec : K_g la constante de nucléation, I_c l'intervalle de confiance sur K_g et r^2 le coefficient de corrélation.

En observant les valeurs de I_c et r^2 le résultat de la régression non-linéaire des régions AC et BC est acceptable d'un point de vue statistique. D'autre part la valeur de $K_{g(BC)}$ apparaît comme 2.6 fois plus forte que la valeur de $K_{g(AC)}$. Cette observation s'accorde avec le rapport théorique égal à 2 qu'il existe entre les régimes II et III. Le saut de E_α présent à 315 °C sur la Figure IV-10 correspondrait alors effectivement à la transition entre le régime II et le régime III. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont mis en évidence l'absence de transition entre les régimes I et II et la seule présence d'une transition entre les régimes II et III dans le cas des polymères de forte masse moléculaire comme l'iPP,³¹² le poly(éthylène succinate)³¹³ et le poly(pivolo lactone).³¹⁴ Les valeurs de K_g s'accordent avec celles issues des travaux de Wang et al.²⁷⁵ conduisant à $K_g = 1.5 \cdot 10^4$ K². Ces travaux ont été réalisés par microscopie optique sur un domaine de température beaucoup plus restreint (~ 20 °C). Un même saut d'énergie a été observé sur du poly(éthylène 2,6-naphthalate) (PEN) et a été attribué à la formation de cristaux α .³¹⁵

L'originalité du travail présenté ici réside dans le fait que les processus de cristallisation lente et rapide peuvent être décrits simplement avec un seul couple de valeur U^* et K_g sur une très large gamme de températures (~ 140 °C). La même approche a été utilisée lors de l'étude de la cinétique de gélification de la gélatine, afin d'analyser les processus de gélification classique et atypique.¹⁴³

La contribution de la nucléation (*terme* (K_g)) et de la diffusion (*terme* (U^*)) ainsi que la vitesse de croissance des cristaux (G/G_0) en fonction de la température peut être alors illustré sur la Figure IV-11.

Le tracé a été réalisé en retenant les valeurs $K_{g(BC)} = 8.7 \cdot 10^4$ K² et $U^*_{(BC)} = 5850$ J.mol⁻¹ qui présentent le coefficient de corrélation le plus proche de 1. Le sommet du pic de G/G_0 situé à $T_{\max} = 200$ °C indique que la vitesse de nucléation à cette température est maximale. Pour les températures proches de la transition vitreuse situées en deçà de T_{\max} la cristallisation du PTFE présente un caractère Arrhénien et le processus est limité par la diffusion des cristaux. Cependant pour des températures proches de la fusion situées au-delà de T_{\max} la cristallisation devient anti-Arrhénienne et le processus est limité par la nucléation.

Cette observation se corrèle parfaitement avec les résultats de la Figure IV-10 qui ne présente jamais de valeurs positives de E_α démontrant ainsi le caractère anti-Arrhénien de la cristallisation dans cette gamme de températures.

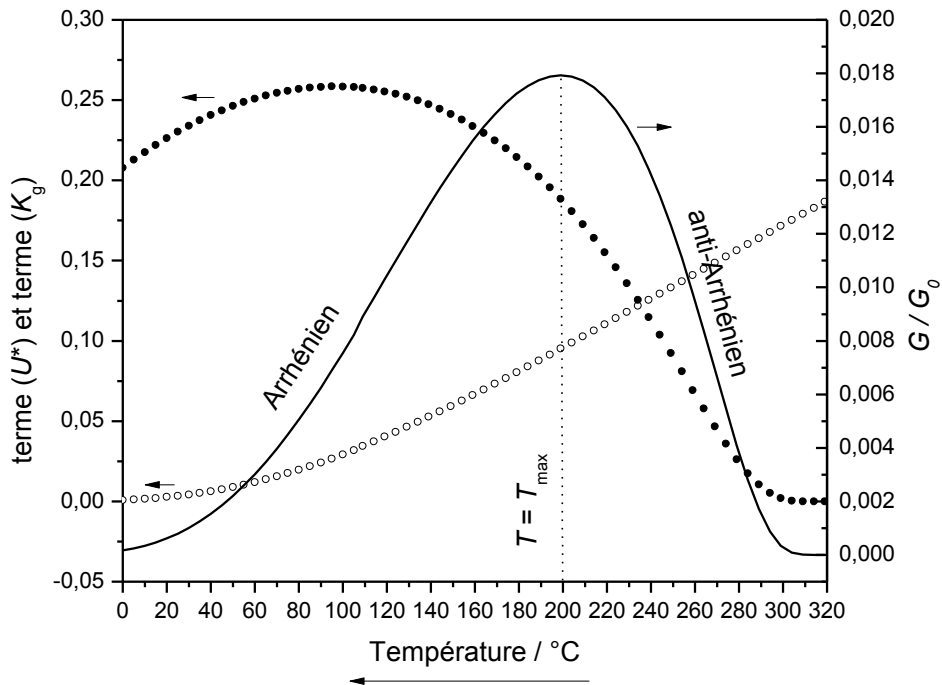


Figure IV-11 : Evolution de la vitesse de croissance des cristaux (G/G_0), de la nucléation (cercles pleins : terme (K_g)) et de la diffusion (cercles vides : terme (U^*)) en fonction de la température

Nous venons de voir dans cette partie que le PTFE est un polymère qui cristallise très rapidement et que la morphologie des cristaux est différente en fonction de la vitesse de refroidissement employée. Les résultats obtenus mettent en avant le fait qu'il est impossible d'obtenir la cristallisation froide puisque les mesures réalisées en UFSC montrent que la cristallisation du PTFE est toujours présente même pour des vitesses de refroidissement très rapides ($800\,000\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$) ce qui indique que la formation des cristaux fait appel à des mécanismes de nucléation homogène et hétérogène extrêmement rapides. D'autre part, les résultats montrent que ce processus de cristallisation varie avec la vitesse de refroidissement et avec le domaine de température dans lequel la cristallisation s'effectue.

Selon les courbes de fusion obtenues lors de la chauffe programmée après chaque refroidissement, il apparaît que l'augmentation de la vitesse de refroidissement a pour conséquence la diminution de la taille et du degré de perfection des cristaux. Ce résultat est confirmé par les observations réalisées en MEB qui montrent que les cristaux adoptent une structure unidimensionnelle en bâtonnet lors d'un refroidissement rapide, tandis qu'ils adoptent une structure bidimensionnelle en disque lors d'un refroidissement lent.

La transition entre un régime de cristallisation contrôlé par la nucléation et un régime de cristallisation contrôlé par la croissance des cristaux a été mise en avant grâce à l'application des méthodes isoconversionnelles avancées. La complexité des mécanismes qui entrent en jeu a été ainsi mise en lumière suite à l'analyse cinétique des données sur une

très large gamme de températures. Afin de calculer la dépendance de la croissance des cristaux en fonction de la température, les données issues des cristallisations du PTFE réalisées à des vitesses de refroidissement lentes et rapides ont été traitées à l'aide de la théorie d'Hoffmann – Lauritzen. Il est alors possible de décrire la cristallisation du PTFE pour un seul jeu de paramètres U^* et K_g sur une gamme de températures très large. Le processus de cristallisation du PTFE affiche une même dynamique sur une gamme de temps large (de 10^{-4} à 10^3 s). Les valeurs obtenues de K_g ont démontré la présence de la transition entre les régimes de cristallisation II et III vers 315 °C. Enfin, la dépendance de la croissance des cristaux en fonction de la température montre que la vitesse de croissance est maximale vers 200 °C. En deçà de cette température la cristallisation du PTFE suit un comportement arrhénien tandis qu'elle suit un comportement anti arrhénien au-dessus de 200 °C.

Les conclusions évoquées ci-dessus ont été établies pour le PTFE non chargé. Afin de déterminer l'influence des nanoparticules de silice agrégée sur les points discutés précédemment, il est maintenant nécessaire de réaliser la même étude dans le cas d'un nanocomposite PTFE/silice.

IV.3 – Etude thermocinétique de la cristallisation non-isotherme du PTFE/SiO₂(c)

L'objectif de cette partie est de déterminer la modification éventuelle des mécanismes de cristallisation du PTFE en présence de nanoparticules de silice agrégée SiO₂(c). Les conditions opératoires employées sont identiques à celles présentées dans le paragraphe précédent. Avant de réaliser le matériau nanocomposite, une modification de la surface des nanoparticules doit être réalisée pour rendre compatible la silice agrégée avec la matrice et optimiser sa dispersion.

IV.3.1 – Elaboration et caractérisation du matériau nanocomposite

IV.3.1.1 – Modification de surface de la silice agrégée

La silice SiO₂(c) élaborée selon le protocole du paragraphe III.3.1.1 présente des groupements hydroxyles en surface qui lui confèrent un caractère fortement hydrophile. De par sa forte densité d'atomes de fluor, le PTFE est un polymère hydrophobe. De ce fait, la dispersion de SiO₂(c) dans le PTFE est largement défavorisée à cause des interactions répulsives entre la charge et la matrice.

Plusieurs méthodes pour fonctionnaliser la silice avec du fluor sont présentes dans la littérature.^{316,317,318} Dans l'étude présente, la surface des nanoparticules a été modifiée selon la réaction chimique présentée Figure IV-12 afin de rendre les nanoagrégats de silice hydrophobes et améliorer ainsi leur dispersion dans le PTFE.³¹⁹

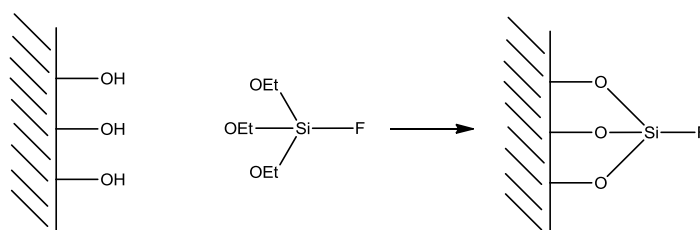


Figure IV-12 : Processus de fluoration des nanoparticules de silice

Le triéthoxyfluorosilane (TEFS) employé dans cette réaction est un agent de silylation contenant des fonctions fluorées. Son rôle est de substituer les fonctions hydroxyles présentes en surface en créant des liaisons fortes Si-F sans obstruer les micropores de la silice de par ses courtes chaînes alkyles. Les fonctions éthoxides du TEFS sont hydrolysées pendant la réaction par les fonctions hydroxyles de la silice qui présentera en surface des atomes de fluor fortement hydrophobes.

La modification de surface a été réalisée en plaçant 741.5 mg (12.3 mmol) de poudre de silice en présence de 1.35 g (7.8 mmol) de TEFS dans 15 ml de propanol. La quantité en mmol de TEFS utilisée est volontairement inférieure à la quantité de silice. En effet un taux de greffage trop important du TEFS sur la silice conduira à l'apparition d'une nouvelle couche de silicium en surface des nanoparticules. Cette couche va alors entraîner une diminution de la surface spécifique et du diamètre des pores. Le mélange est alors placé sous agitation magnétique pendant une heure à température ambiante. Le mélange est ensuite soumis au bain à ultrasons puis lavé cinq fois au propanol par centrifugation. La silice solvatée dans le propanol est finalement placée sous vide à 120 °C afin d'évaporer le solvant et de procéder aux caractérisations ATG, FTIR et RMN.

IV.3.1.2 – Caractérisation par FTIR

Les particules de silice modifiées ($\text{SiO}_2(\text{c})\text{F}$) et non modifiées ($\text{SiO}_2(\text{c})$) ont été mélangées à une poudre de KBr avant de procéder à la caractérisation FTIR en réflexion diffuse.

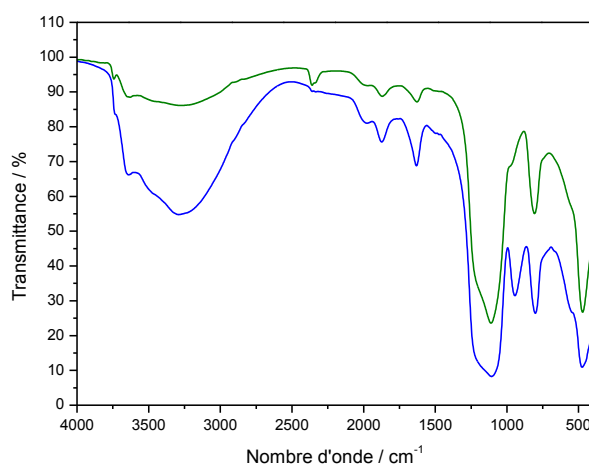


Figure IV-13 : Spectres FTIR de $\text{SiO}_2(\text{c})$ (bleu) et $\text{SiO}_2(\text{c})\text{F}$ (vert)

La comparaison des deux spectres de la Figure IV-13 permet de constater la diminution d'intensité de la bande OH située à $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ qui apparaît après la modification de surface. Ce premier indice nous conforte dans l'idée que le greffage a bien eu lieu car il traduit une diminution du nombre de fonctions OH en surface des nanoparticules. D'autre part, la diminution de la bande à 1640 cm^{-1} correspond à la diminution de la quantité d'eau adsorbée sur la silice.

Les signaux caractéristiques des liaisons Si-F sont attendus entre 800 et 1000 cm^{-1} . La seule indication apparaissant dans cette gamme de nombre d'onde (Figure IV-14) est une diminution de l'intensité d'une bande localisée à $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de $\text{SiO}_2(\text{c})\text{F}$ qui se traduit par la présence d'un épaulement à $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ et qui correspond à un changement de structure de la surface des nanoparticules caractéristique des liaisons Si-F ou des sites Si-OH restants.

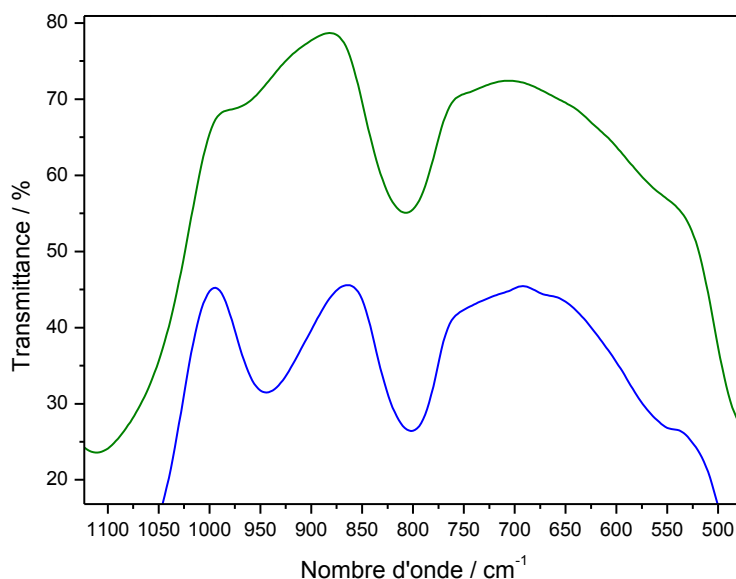


Figure IV-14 : Spectres FTIR des silices $\text{SiO}_2(\text{c})$ (bleu) et $\text{SiO}_2(\text{c})\text{F}$ (vert) dans la gamme $1100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$

Ainsi, la spectroscopie FTIR n'est pas suffisante pour démontrer la validité de la modification en surface de la silice.

IV.3.1.3 – Caractérisation par ATG

Afin d'observer la dégradation des différentes fonctions chimiques présentes en périphérie des nanoparticules, une caractérisation par ATG sous air des deux poudres de silice a été réalisée (Figure IV-15). Les échantillons d'une masse $\sim 4\text{ mg}$ sont placés dans des creusets en alumine de $70\text{ }\mu\text{L}$. La programmation en température est fixée de 25 à $900\text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffe à $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère oxydante (débit d'air : $50\text{ mL}/\text{min}$).

Une première perte de masse apparaît à 110 °C. Elle correspond à la perte d'humidité de SiO₂(c) (3.5%) et de SiO₂(c)F (1%). La perte de masse est plus faible dans le cas de la silice fluorée de par le caractère hydrophobe de cette dernière. De plus, il est aisé de remarquer une nette perte de masse située à 250 °C dans le cas de SiO₂(c)F. Cette perte de masse correspondrait au départ des fonctions fluorées (sous forme HF ou F₂) présentes en surface de la silice. Elle est absente de la mesure réalisée sur SiO₂(c). A haute température, la différence de perte de masse est grande entre les deux échantillons et peut être justifiée par la dégradation des fonctions fluors de SiO₂(c)F qui sont absentes de la structure de SiO₂(c). Ce résultat se corrèle avec l'étude réalisée par Lataste et al.³¹⁸ sur la silice fluorée.

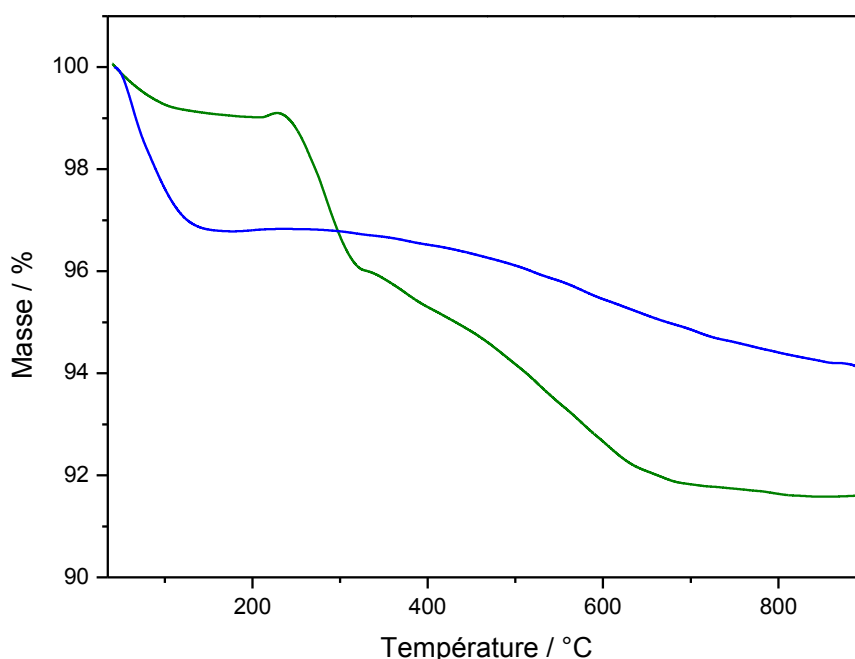


Figure IV-15 : Thermogramme des silices SiO₂(c) (bleu) et SiO₂(c)F (vert)

De ce fait, la caractérisation par ATG conforte également la validité de la modification de surface employée. Cependant, cette technique ne reflète pas directement la structure moléculaire des échantillons. Elle ne se base que sur la dégradation des groupements chimiques et doit être associée à une analyse structurale.

IV.3.1.4 – Caractérisation par RMN du solide

Dans le but d'étudier précisément la structure moléculaire de la silice modifiée en surface, les deux poudres de silices ont été analysées par RMN du solide ¹⁹F et ²⁹Si.

Selon les résultats de la Figure IV-16, plusieurs pics qui témoignent de la présence d'atomes de fluor apparaissent sur le spectre de SiO₂(c)F.³¹⁸ Le pic apparaissant à -158 ppm correspond aux O_{3/2}SiF isolés (qui ne possèdent pas d'autres groupes Si-F à proximité). Un autre pic caractéristique des O_{4/2}SiF pentacoordonnés devrait être localisé à -153 ppm mais ce dernier est masqué par le signal précédent. Enfin, le pic apparaissant à -149 ppm

caractérise les $O_{3/2}SiF$ proches (qui sont situés à proximité d'autres groupes Si-F). Le spectre de $SiO_2(c)$ ne présente aucun signal pour ce type d'analyse car cet échantillon est dépourvu d'atome de fluor dans sa structure.

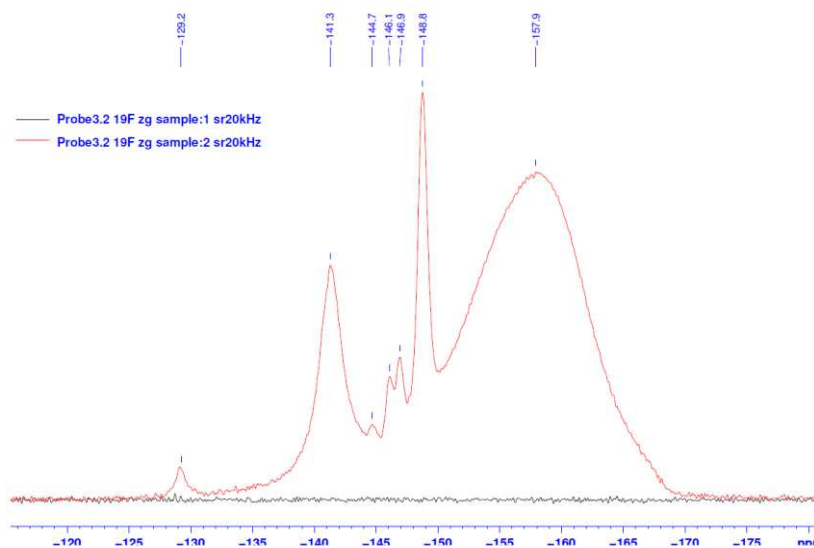


Figure IV-16 : Spectre RMN ^{19}F des silices $SiO_2(c)$ (noir) et $SiO_2(c)F$ (rouge)

L'observation de la Figure IV-17 permet de constater la présence de différents signaux pour les deux échantillons. Le spectre de $SiO_2(c)$ met en avant la présence des $O_{4/2}Si$ à -111.5 ppm, des $O_{3/2}SiOH$ à -101.7 ppm et des $O_{2/2}Si(OH)_2$ à -92 ppm. Les signaux du spectre de $SiO_2(c)F$ sont présents à -111.5 ppm pour $O_{4/2}Si$ et à -101.7 ppm pour $O_{3/2}SiOH$ tandis que le signal des $O_{2/2}Si(OH)_2$ à -92 ppm disparaît. De plus le signal de $SiO_2(c)F$ à -111.5 ppm est plus intense que celui de $SiO_2(c)$. Ces observations confortent alors la validité du greffage entrepris.

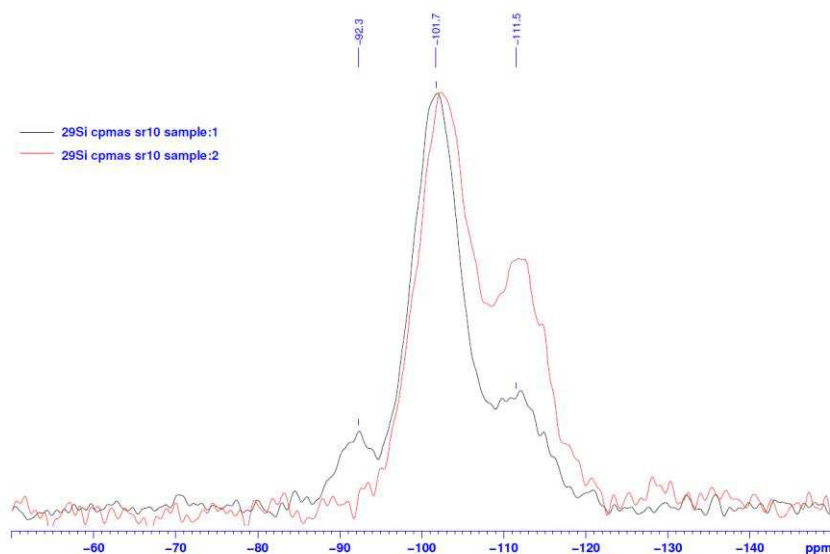


Figure IV-17 : Spectre RMN ^{29}Si des silices $SiO_2(c)$ (noir) et $SiO_2(c)F$ (rouge)

Ainsi, l'ensemble des informations provenant de la spectroscopie FTIR, de la caractérisation par ATG et plus particulièrement de la RMN du solide permettent de valider la modification de surface. La substitution des fonctions hydroxyles par des atomes de fluor en surface des nanoparticules de silice a donc bien été réalisée. La silice présente alors un caractère hydrophobe qui permet ainsi une meilleure compatibilité avec le PTFE et une meilleure dispersion dans cette matrice.

IV.3.1.5 – Protocole d'élaboration

La dispersion de la silice fluorée dans le PTFE doit s'effectuer dans l'état fondu, ce qui nécessite de travailler au-dessus du point de fusion de ce polymère.

L'élaboration du nanocomposite hybride PTFE/SiO₂(c)F (Figure IV-18) se réalise en utilisant 0.97 g de silice fluorée solvatée dans le propanol (~0.2 g de silice en équivalent sec) mélangée à 2.01 g de PTFE afin d'obtenir un matériau de proportions 90/10.



Figure IV-18 : Echantillon solide de PTFE/SiO₂(c)F obtenu après refroidissement à température ambiante

Le mélange est placé dans un ballon porté à 100 °C pendant 2 heures et 30 minutes provoquant à cette température l'évaporation du solvant. Le mélange est ensuite disposé dans un four à 300 °C pendant 10 minutes afin d'atteindre l'état fondu. La pâte obtenue est alors malaxée à cette température puis refroidie à température ambiante.

IV.3.1.6 – Analyse par MET

Une caractérisation par MET a été menée pour vérifier la qualité de dispersion de SiO₂(c)F dans la matrice de PTFE (Figure IV-19).

D'après l'image, les nanoparticules sont dispersées de façon homogène dans la totalité du matériau grâce au caractère hydrophobe qui leur a été conféré. Certaines zones sont plus riches en silice sans pour autant présenter d'agrégats. Il est important de noter également l'absence de zones dépourvues de silice.

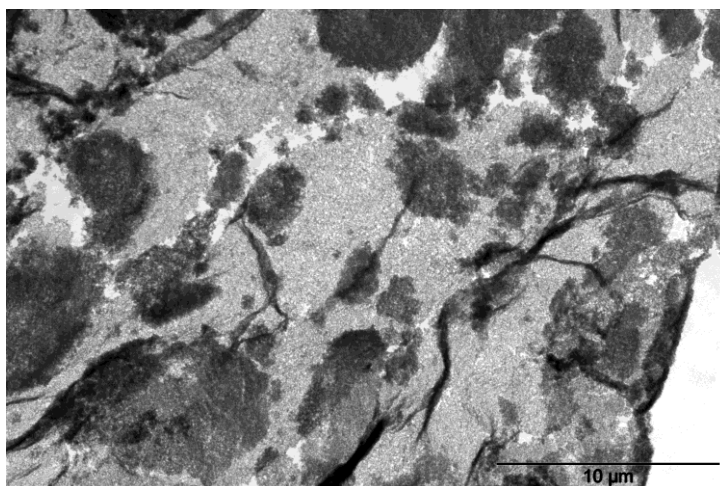


Figure IV-19 : Image MET du nanocomposite PTFE/SiO₂(c)F

Les zones les plus foncées sont dues à l'effet de décohésion qui apparaît lors de la coupe de l'échantillon précédant l'analyse en MET. Elles ne sont alors pas représentatives de la structure interne de l'échantillon n'ayant pas subi de coupe au microtome.

IV.3.2 - Evaluation de la température de fusion à l'équilibre

Afin de vérifier si la valeur de T_m^0 est différente pour le PTFE et le PTFE/SiO₂(c)F, les mêmes conditions expérimentales que celles exposées dans le paragraphe IV.2.1 pour la théorie de Hoffman-Weeks ont été appliquées au matériau nanocomposite. Les résultats sont alors présentés sur la Figure IV-20.

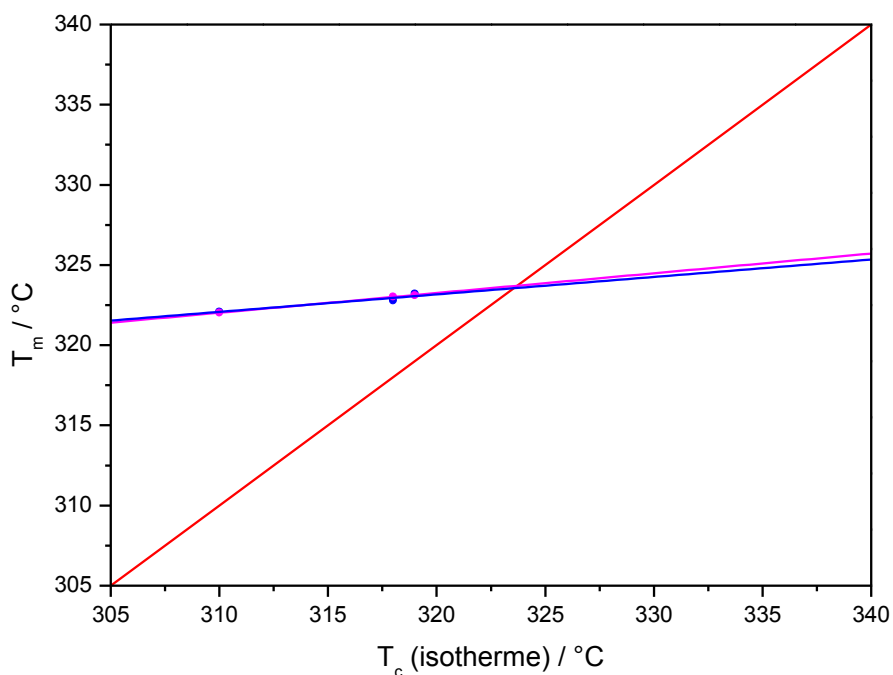


Figure IV-20 : Evaluation de T_m^0 pour le PTFE (bleu) et le PTFE/SiO₂(c)F (rose) à l'intersection de la droite d'équation $T_m = T_c$ (rouge)

D'après la comparaison entre la droite tracée pour le PTFE et la droite tracée pour le PTFE/SiO₂(c)F à l'intersection de la droite $T_m = T_c$, il est possible d'affirmer que les deux matériaux présentent une T_m^0 identique estimée alors à ~ 324 °C (597 K). Ce résultat s'explique par le fait que la présence de silice ne change pas la perfection des cristaux formés au sein du PTFE.

Cependant, même si la qualité finale des cristaux ne change pas en présence de la charge, nous allons nous intéresser à l'influence de celle-ci sur la dynamique de cristallisation.

IV.3.3 - Evolution de la cristallisation avec la vitesse de refroidissement

Afin de pouvoir déterminer l'effet de la silice sur les processus de nucléation et de diffusion des cristaux du PTFE, les expériences menées sur le PTFE/SiO₂(c)F ont été réalisées en DSC et FSC dans les mêmes conditions opératoires que celles exposées dans le paragraphe IV.2.2. Des mesures en UFSC sont en cours de réalisation à l'Université de Rostock et compléteront par la suite la présente étude.

La Figure IV-21 et la Figure IV-22 représentent respectivement en DSC et FSC la variation du flux de chaleur lors de la cristallisation du PTFE et du PTFE/SiO₂(c)F. Les enthalpies de cristallisation mesurées en DSC sont présentées dans le Tableau IV-2, les valeurs sont ramenées à la masse de PTFE contenue dans l'échantillon PTFE/SiO₂(c)F.

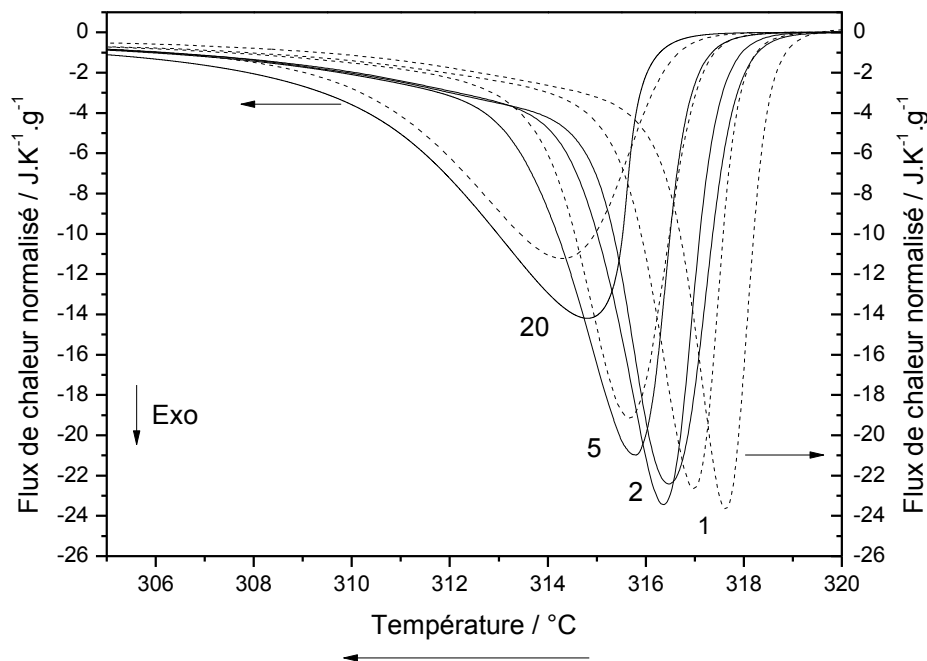


Figure IV-21 : Thermogrammes DSC de cristallisation du PTFE (ligne) et PTFE/SiO₂(c)F (points) à différentes vitesses de refroidissement (1, 2, 5 et 20 K.min⁻¹)

Les thermogrammes de DSC et de FSC montrent que pour les deux échantillons le pic de cristallisation est décalé vers les basses températures lorsque la vitesse de

refroidissement augmente. Ce résultat se corrèle avec les observations réalisées précédemment sur le PTFE et montre que la nature des cristaux formés dans le matériau nanocomposite varie avec la vitesse de cristallisation.

Le Tableau IV-2 présente les enthalpies de cristallisation ramenées à la masse de PTFE seule.

	1 K.min ⁻¹	2 K.min ⁻¹	5 K.min ⁻¹	20 K.min ⁻¹
PTFE	-70.0 ± 1.5	-71.1 ± 1.5	-71.3 ± 1.5	-73.8 ± 1.5
PTFE/SiO ₂ (c)F	-65.2 ± 1.5	-66.0 ± 1.5	-67.7 ± 1.5	-69.6 ± 1.5

Tableau IV-2 : Enthalpies de cristallisation (J.g⁻¹) du PTFE et du PTFE/SiO₂(c)F à différentes vitesses de refroidissement

Les enthalpies sont plus faibles (en valeur absolue) avec la présence des nanoparticules de silice. Ce résultat indique alors une différence de quantité des cristaux formés au sein des deux matériaux.

Les données de DSC montrent que le pic de cristallisation du PTFE/SiO₂(c)F apparaît à une température plus élevée que le pic de cristallisation du PTFE non chargé et ce jusqu'à une vitesse de 5 K.min⁻¹. Ce résultat s'explique par le fait que la silice favorise la nucléation des cristaux, qui peut alors se réaliser pleinement avec des vitesses de refroidissement faibles. A partir de 5 K.min⁻¹ le sommet du pic de cristallisation du PTFE apparaît légèrement avant celui du PTFE/SiO₂(c)F. Les résultats obtenus par FSC présentés sur la Figure IV-22 montrent un comportement opposé. Contrairement à ce qui a été observé pour des vitesses inférieures à 5 K.min⁻¹, la cristallisation apparaît à plus basse température en présence de silice.

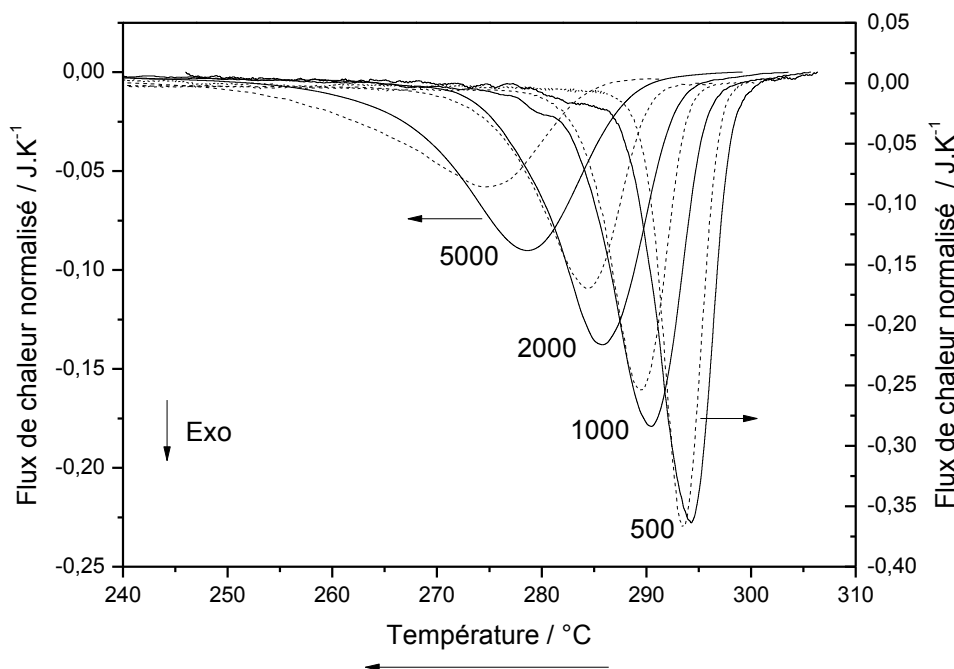


Figure IV-22 : Thermogrammes FSC de cristallisation du PTFE (ligne) et PTFE/SiO₂(c)F (points) à différentes vitesses de refroidissement (5000, 2000, 1000 et 500 K.s⁻¹)

La cristallisation est donc retardée par la présence des nanoparticules pour des vitesses comprises entre 500 et 5000 K.s⁻¹. Cette observation se justifie premièrement par le fait que la cristallisation est décalée vers les plus basses températures lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Ainsi, la nucléation est moins déterminante dans cette gamme de températures et l'effet de la silice sur la nucléation n'est pas visible. Cette observation peut deuxièmement se justifier par le fait que la présence des nanoparticules de silice au sein du matériau entrave la diffusion des chaînes pour la croissance des cristaux.

Ces résultats mettent en avant la dualité du comportement de la cristallisation en présence de la silice agrégée. En effet, les nanoparticules de silice favorisent la cristallisation de ce polymère pour des vitesses de refroidissement faibles tandis qu'elles retardent la cristallisation pour les vitesses de refroidissement les plus fortes.

IV.3.4 - Morphologie des cristaux

La Figure IV-23 et la Figure IV-24 représentent les observations réalisées en MET des cristaux du PTFE/SiO₂(c)F formés respectivement au cours d'un processus de cristallisation rapide (100 K.s⁻¹) et lent (0.1 K.s⁻¹).

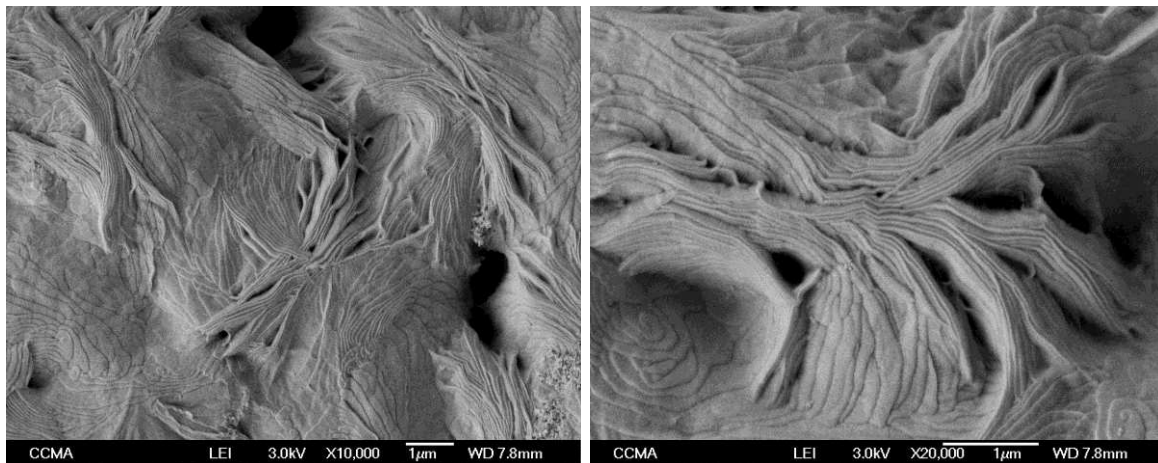


Figure IV-23 : Images MEB du PTFE/SiO₂(c)F refroidi à 100 K.s⁻¹

Les images de la Figure IV-23 correspondent à une cristallisation rapide du PTFE/SiO₂(c)F. Elles permettent de remarquer la présence de cristaux en forme de rubans (structure bidimensionnelle) contrairement au PTFE qui présente une structure en bâtonnets après sa cristallisation à vitesse de refroidissement élevée (Figure IV-8). La structure agrégée des nanoparticules de silice est également visible. La croissance des cristaux se fait de manière unidirectionnelle et ce mode de croissance est justifié par la vitesse de refroidissement élevée qui empêche les cristaux d'adopter une formation cristalline stable.

Les images de la Figure IV-24 correspondent à une cristallisation lente du PTFE/SiO₂(c)F. Elles mettent en avant la présence de structures cristallines en forme de spirale. Cette structure cristalline à deux dimensions s'explique par la valeur faible de la vitesse de refroidissement qui permet ainsi aux cristaux d'adopter une configuration cristalline stable. La structure en spirale se présente alors comme le résultat de l'évolution de la structure en disque observée pour le PTFE (Figure IV-8). De plus, le nombre de structures en spirale est plus important dans le cas du PTFE/SiO₂(c)F, bien que la taille des spirales

soit plus faible comparée à celles du PTFE. Ce résultat indique alors que le nombre de centres de nucléation est plus important en présence de silice et montre donc que les nanoparticules favorisent la nucléation de ce polymère.

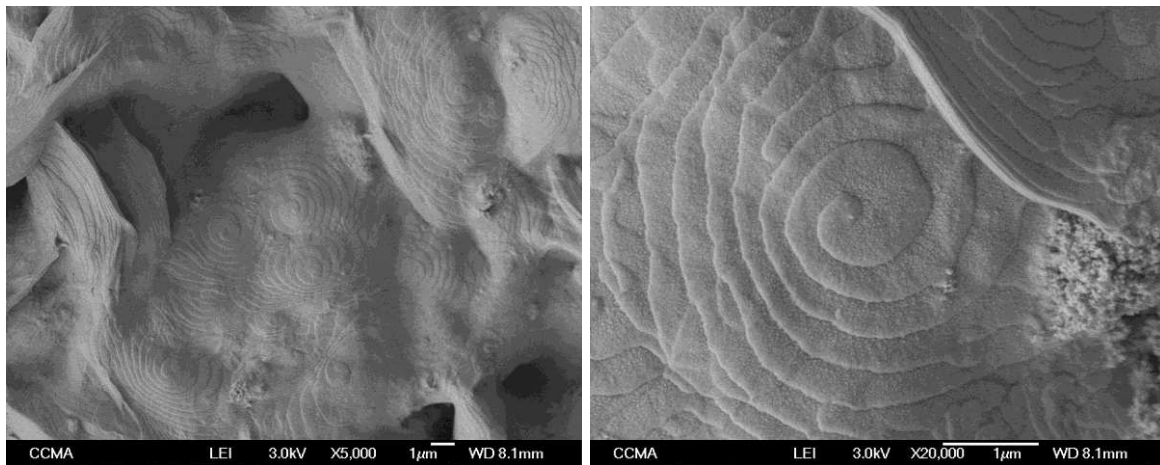


Figure IV-24 : Images MEB du PTFE/SiO₂(c)F refroidi à 0.1 K.s⁻¹

Ce résultat est confirmé par la présence de structures cristallines similaires qui apparaissent déjà lors d'une vitesse de refroidissement élevée (Figure IV-23) et indique que les cristaux peuvent se réarranger rapidement en une structure stable même pour des temps de cristallisation très courts.

IV.3.5 – Energie d'activation apparente de la cristallisation

L'application des méthodes isoconversionnelles avancées sur les données de DSC et de FSC obtenues pour le PTFE/SiO₂(c)F permet de calculer les énergies d'activation apparentes de ce composite en fonction de α (Figure IV-25) et de T (Figure IV-26). Les énergies ont été calculées à partir des mesures réalisées à des vitesses de refroidissement variant de 0.017 à 5000 K.s⁻¹.

E_{α} en fonction du taux de cristallinité relatif α

L'existence d'une dépendance de E_{α} en fonction de α pour le PTFE/SiO₂(c)F montre que l'énergie d'activation apparente associée à son processus de cristallisation dépend de la température. La variation des valeurs de cette dépendance à partir des données de DSC montre que la cristallisation du PTFE/SiO₂(c)F est un processus complexe. De la même manière que pour le PTFE, des valeurs négatives de E_{α} sont observées et deviennent plus élevées lorsque le taux de cristallinité relatif augmente. Ce comportement est alors associé au caractère anti-arrhénien de la cristallisation au refroidissement du PTFE/SiO₂(c)F. La dépendance de l'énergie des deux matériaux présente la même allure et traduit ainsi le fait que les commentaires énoncés pour le PTFE non chargé sont également vrais pour le PTFE/SiO₂(c)F.

La Figure IV-25 montre l'existence de croisements entre les courbes du PTFE et du PTFE/SiO₂(c)F. Les énergies d'activation apparentes calculées à partir des données de DSC affichent un premier croisement pour $\alpha \sim 0.50$. Jusqu'à cette valeur du taux de cristallinité

relatif, le PTFE/SiO₂(c)F présente une énergie d'activation apparente plus élevée que celle du PTFE. Ce résultat montre alors que la vitesse globale de cristallisation qui suit un comportement anti-arrhénien dans cette zone est plus élevée pour le composite de par la présence de silice qui accélère la nucléation. Pour des valeurs de α comprises entre 0.50 et 0.90, le comportement inverse est observé avec des valeurs d'énergie d'activation apparentes du PTFE/SiO₂(c)F légèrement plus faibles que celles du PTFE. Cette différence indique que la silice ralentit sensiblement le processus de cristallisation dans cette gamme de taux de cristallinité relatifs. Ceci s'explique par le fait que lorsque le processus de cristallisation devient gouverné par la croissance des cristaux, les nanoparticules de silice rigides entravent la diffusion des chaînes. Cependant, les différences étant assez faibles, nous resterons prudents sur ces dernières interprétations. Au-delà de 0.90 les courbes des deux matériaux se superposent et leur régime de cristallisation devient alors identique.

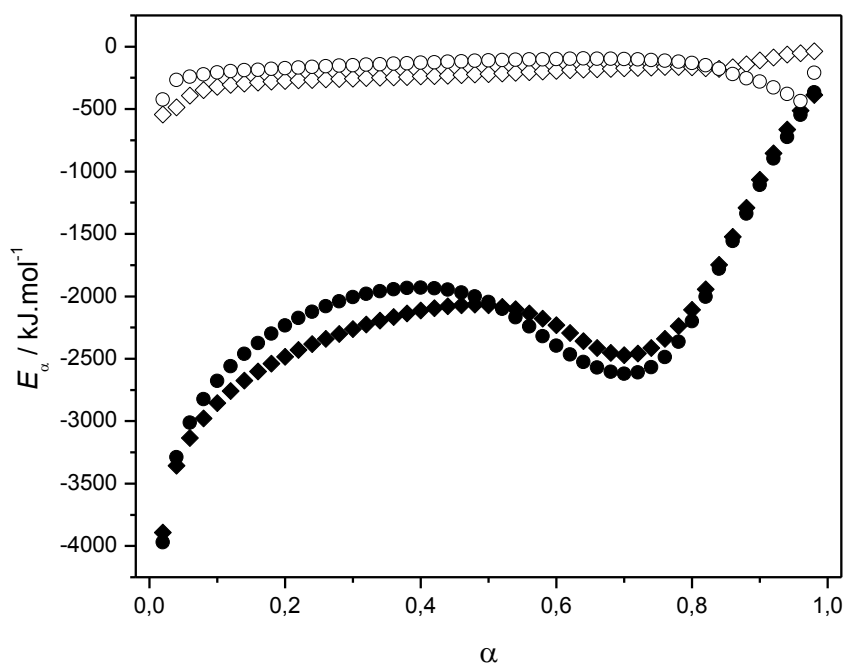


Figure IV-25 : Dépendance des E_{α} de la cristallisation du PTFE (losanges noirs : DSC, losanges blancs : FSC) et du PTFE/SiO₂(c)F (cercles noirs : DSC, cercles blancs : FSC) en fonction du taux de cristallinité relatif.

Les énergies d'activation apparentes calculées à partir des données de FSC présentent un croisement localisé à $\alpha \sim 0.8$ sur la Figure IV-25. En deçà de cette valeur les énergies d'activation apparentes du PTFE/SiO₂(c)F sont légèrement plus élevées que celles du PTFE, ce qui signifie que la cristallisation est plus rapide. Les fortes vitesses de refroidissement conduisent à des pics de cristallisation qui se situent à des températures éloignées de la température de fusion (voir Figure IV-22). Dans cette gamme de températures la croissance des cristaux est le processus limitant donc la valeur de E_{α} plus élevée pour le PTFE/SiO₂(c)F pourrait se justifier par la présence des nanoparticules de silice qui favorisent le phénomène de nucléation. Au-delà de $\alpha \sim 0.8$ la valeur de E_{α} du PTFE/SiO₂(c)F est inférieure à celle du PTFE, ce qui indique que la cristallisation est plus lente pour le nanocomposite. Pour les valeurs du taux de cristallinité relatif proches de 1, la

diffusion des chaînes pour la croissance des cristaux dans le milieu est le processus limitant. La présence de silice dans le PTFE réduit alors fortement le processus de diffusion des chaînes au cours de la croissance cristalline et justifie la diminution des valeurs de E_a pour le PTFE/SiO₂(c)F. Là encore, les différences étant assez faibles, nous resterons donc prudents sur ces interprétations.

E_a en fonction de la température T

La dépendance des énergies d'activation apparentes en fonction de T pour le PTFE et le PTFE/SiO₂(c)F est présentée Figure IV-26.

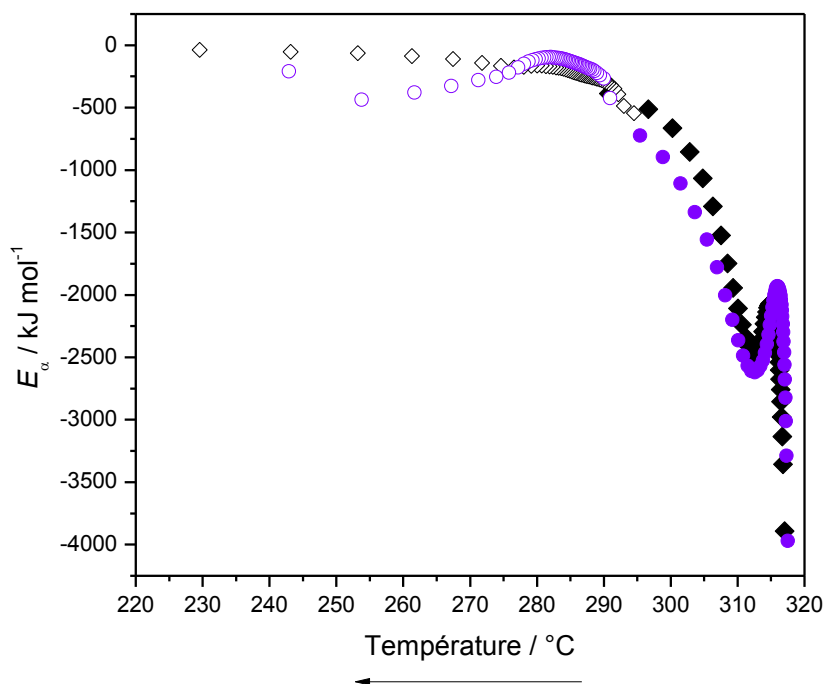


Figure IV-26 : Dépendance des E_a de la cristallisation du PTFE (losanges noirs : DSC, losanges blancs : FSC) et du PTFE/SiO₂(c)F (cercles violets pleins : DSC, cercles violets vides : FSC) en fonction de la température

Un saut d'énergie est également présent à 315 °C sur la courbe du PTFE/SiO₂(c)F. L'intensité de ce saut est très proche de celle du saut observé sur la courbe du PTFE et correspond à la transition entre les régimes de cristallisation II et III.

L'allure de la courbe des E_a est globalement identique pour le PTFE et le PTFE/SiO₂(c)F. Plusieurs croisements entre les courbes sont cependant observés à des températures de 280, 290 et 315 °C.

IV.3.6 – Evaluation des paramètres de l'équation d'Hoffman-Lauritzen

Afin de comparer les valeurs des paramètres U^* et K_g du PTFE et du PTFE/SiO₂(c)F sur la même gamme de températures présentée Figure IV-26, la régression non-linéaire a été réalisée à l'aide de l'équation d'Hoffman-Lauritzen sur les énergies d'activation

apparentes des deux matériaux sans tenir compte des valeurs de E_α correspondant aux mesures réalisées en UFSC.

Paramètres du PTFE

La régression non-linéaire réalisée pour les portions AC' (rouge) et BC' (bleu) est alors présentée sur la Figure IV-27. Afin d'être comparatif dans l'évaluation des paramètres pour ces deux portions et dans le but d'éviter la divergence du paramètre lié à la diffusion, la valeur de U^* a été fixée à $6270 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

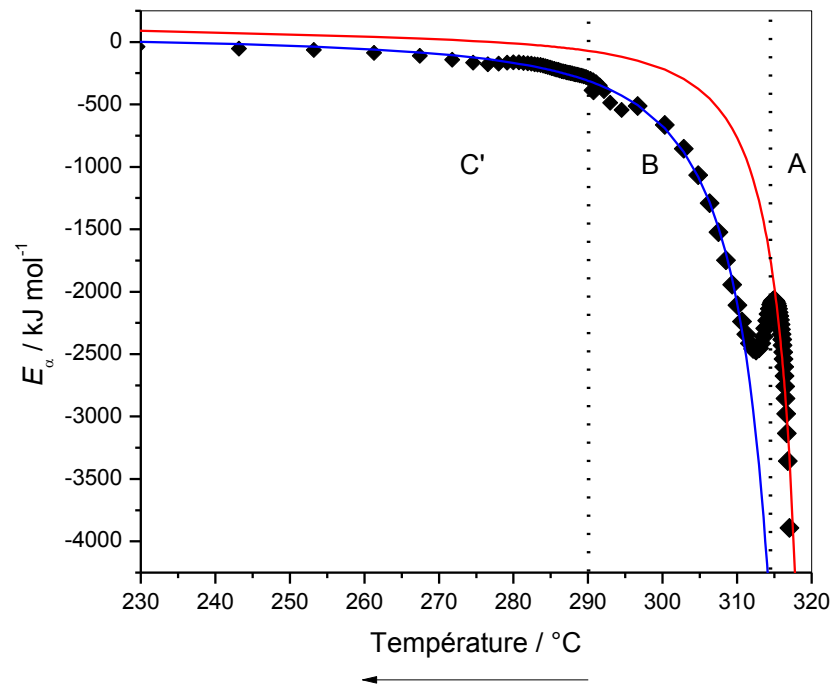


Figure IV-27 : Dépendance des E_α de la cristallisation du PTFE en fonction de la température et ajustement des données par la théorie d'Hoffman-Lauritzen

Les valeurs de K_g qui en découlent sont ainsi répertoriées dans le Tableau IV-3.

Région	$U^* / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$10^4 K_g / \text{K}^2$	$I_c (U^*) / \%$	$I_c (K_g) / \%$	r^2
AC'	fixé à 6270	3.4	-	~1	0.983
BC'	fixé à 6270	9.0	-	~1	0.994

Tableau IV-3 : Valeur des paramètres K_g et U^* du PTFE

D'après les résultats ci-dessus, il apparaît que les valeurs de K_g sont proches de celles obtenues en laissant U^* libre (Tableau IV-1).

Paramètres du PTFE/SiO₂(c)F

La régression non-linéaire des régions AC' (rouge) et BC' (bleu) apparaissant sur la Figure IV-28 a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celles employées dans le cas du PTFE.

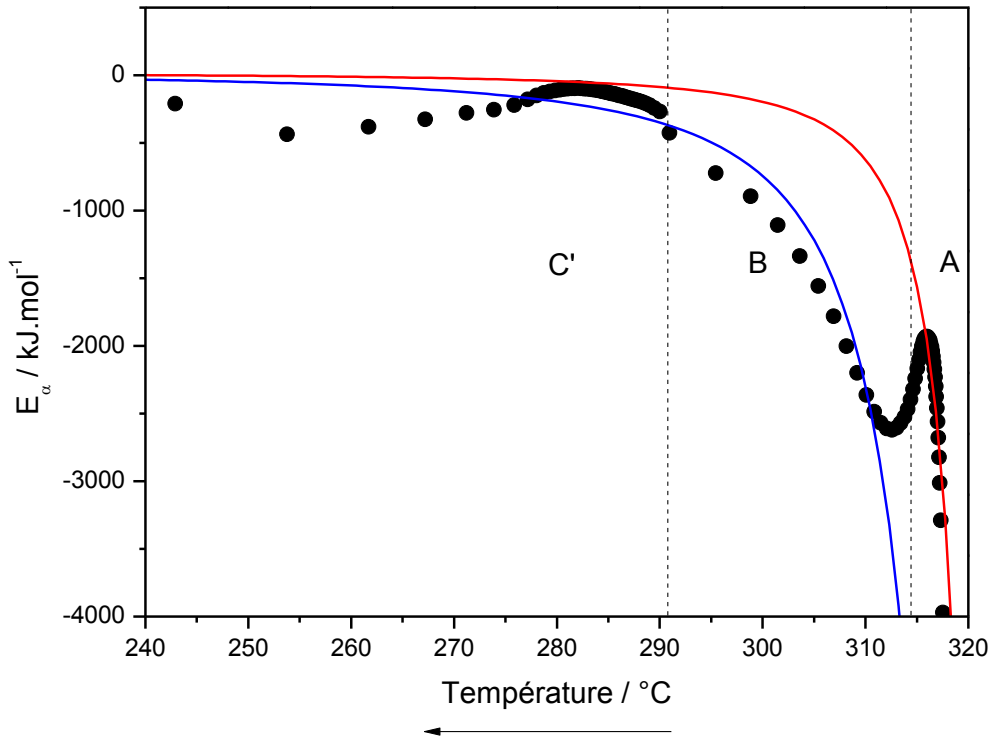


Figure IV-28 : Dépendance des E_{α} de la cristallisation du PTFE/SiO₂(c) en fonction de la température et ajustement des données par la théorie d'Hoffman-Lauritzen

Les valeurs de K_g calculées à partir de la Figure IV-28 sont alors présentées dans le Tableau IV-4.

Région	$U^* / \text{J.mol}^{-1}$	$10^4 K_g / \text{K}^2$	$I_c(U^*) / \%$	$I_c(K_g) / \%$	r^2
AC'	fixé à 6270	2.6	-	1.7	0.972
BC'	fixé à 6270	9.5	-	2.6	0.944

Tableau IV-4: Valeur des paramètres K_g et U^* du PTFE/SiO₂(c)F

La dépendance en température de l'énergie d'activation apparente observée sur la Figure IV-27 et la Figure IV-28 peut être divisée en trois régions A, B et C' qui présentent chacune une pente spécifique. Les températures définissant les limites des régions A, B et C' sont identiques pour les deux matériaux. Les mécanismes qui entrent en jeu dans la cristallisation sont donc similaires et la complexité de ces mécanismes est mise en avant de par les variations des valeurs E_{α} sur l'intervalle de température considéré. D'autre part, l'énergie d'activation apparente du PTFE et du PTFE/SiO₂(c)F n'atteint jamais de valeurs

positives ce qui montre que la diffusion ne contrôle jamais totalement la vitesse de cristallisation globale.

Le ratio entre $K_{g(BC')}$ et $K_{g(AC')}$ est estimé à 2.6 pour le PTFE et 3.6 pour le PTFE/SiO₂(c)F, et confirme la transition entre les régimes de cristallisation II et III qui a été mise en avant dans le paragraphe IV.2.7. Bien que la valeur de $K_{g(BC')}$ apparait comme 3 fois plus forte que la valeur de $K_{g(AC')}$, elle reste caractéristique la transition entre les régimes de cristallisation II et III de par les erreurs expérimentales qui apparaissent lors de la régression non-linéaire. Des écarts expérimentaux avec la valeur théorique identiques ont été mis en avant dans plusieurs études.^{175,320}

L'application de la théorie d'Hoffman-Lauritzen sur les portions AC' et BC' montre que la valeur de $K_{g(AC')}$ du PTFE/SiO₂(c)F (égale à $2.6 \times 10^4 \text{ K}^2$ dans le Tableau IV-4) est plus faible que celle du PTFE ($3.4 \times 10^4 \text{ K}^2$ dans le Tableau IV-3). Ceci indique que le terme exponentiel noté terme(K_g) dans l'équation d'Hoffman-Lauritzen est plus élevé pour le PTFE/SiO₂(c)F. Il est alors possible d'affirmer que la contribution de la nucléation dans le processus de cristallisation du PTFE est plus faible pour des températures proches de la fusion, mais augmente en présence des nanoparticules de silice. Ces dernières jouent donc le rôle d'agent nucléant en particulier dans une région où la nucléation est le facteur le plus limitant. Les données montrent également que la valeur de $K_{g(BC')}$ est quasiment identique pour les deux matériaux. En effet dans la région BC' la vitesse de nucléation étant plus élevée, la nucléation apparait comme un facteur moins limitant, donc l'effet des nanoparticules de silice est alors moins marqué.

De fait de la présence du saut d'énergie à 315 °C, la régression non-linéaire issue de la théorie d'Hoffman-Lauritzen ne permet pas d'ajuster toutes les valeurs des E_a en une seule opération. Il s'agit là d'une des limites d'utilisation de cette théorie. Cependant comme nous venons de le voir, l'application de cette théorie sur des sections différentes des énergies d'activation apparentes nous a permis d'obtenir des informations importantes sur la nucléation, la diffusion et les mécanismes qui entrent en jeu dans la cristallisation.

IV.4 – Conclusion

D'après les travaux de la littérature, la cristallisation du PTFE et du PTFE/SiO₂(c)F est un phénomène difficile à observer, aussi bien par des mesures en microscopie optique que par des mesures en calorimétrie différentielle à balayage. Dans le présent chapitre, la combinaison des techniques DSC et FSC a permis d'étudier pour la première fois la cristallisation non-isotherme du PTFE et du PTFE/SiO₂(c)F sur une gamme de vitesses de refroidissement très étendu et donc sur un domaine de température large.

Afin d'obtenir une dispersion homogène dans la matrice, la surface de la silice a été fluorée et par conséquent présente un caractère plus hydrophobe. Cette modification de surface a été confirmée par FTIR, ATG et RMN du solide. L'étude de la cristallisation au refroidissement du PTFE/SiO₂(c)F permet de mettre en avant la dualité de l'effet des nanoparticules de silice sur cette transition. En effet, les mesures de calorimétrie différentielle à balayage réalisées sur le PTFE/SiO₂(c)F ont montré que la silice favorise la nucléation mais ralentit aussi la diffusion des chaînes pour les vitesses de refroidissement les plus élevées. Les images MEB montrent quant à elles que la morphologie des cristaux du PTFE/SiO₂(c)F est différente de celle du polymère non chargé. De plus, les valeurs des énergies d'activation apparentes ont mis en lumière le fait que les mécanismes de la

cristallisation du PTFE et du PTFE/SiO₂(c)F sont identiques, notamment en ce qui concerne la transition entre les régimes de cristallisation II et III. Enfin, le calcul des valeurs de K_g a montré que cette charge favorise la nucléation dans la gamme de températures où ce paramètre est limitant.

Du fait de sa nature fortement cristalline, le PTFE utilisé pour les mesures précédentes rend difficile la mesure expérimentale de sa transition vitreuse. Ainsi, seule l'influence de la silice sur sa cristallisation a pu être étudiée. Afin de comprendre l'effet de cette charge de façon simultanée sur la transition vitreuse et sur la cristallisation, il est nécessaire de considérer un polymère semi-cristallin présentant une phase amorphe et une phase cristallisable : le polydiméthylsiloxane (PDMS).

CHAPITRE V : NANOCOMPOSITE
POLYDIMETHYLSILOXANE / SILICE

Ce chapitre déterminera l'influence des nanoparticules de silice agrégée sur les propriétés thermomécaniques et sur les transitions physiques d'un élastomère : le polydiméthylsiloxane. Ce polymère présente une phase amorphe et une phase cristallisable, ainsi la cinétique de sa transition vitreuse et de sa cristallisation pourront être étudiées simultanément.

Les applications industrielles, les mécanismes de polymérisation et les transitions physiques du PDMS seront présentés ci-dessous. Les résultats des mesures par DMA et DSC ainsi que les paramètres cinétiques seront ensuite discutés.

V.1 – Synthèse, propriétés et applications du PDMS

V.1.1 - Généralités

Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est un polymère siliconé qui présente une combinaison unique de propriétés physico-chimiques : hydrophobicité, faible énergie de surface, grande résistance à la chaleur et à l'oxydation, grande perméabilité aux gaz...³²¹

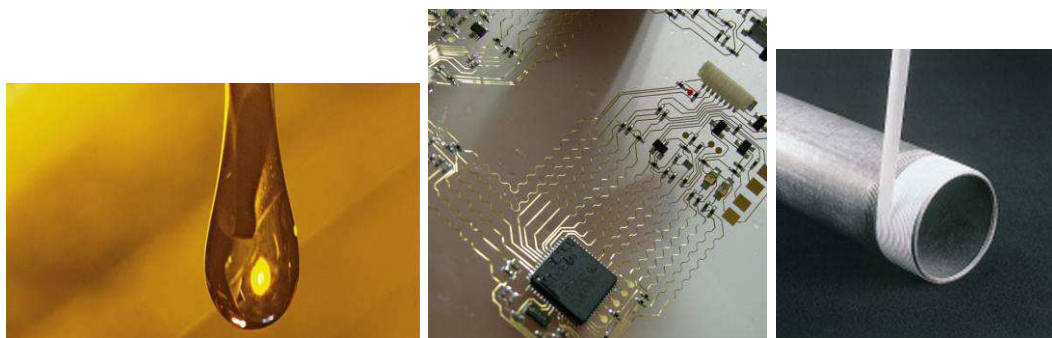


Figure V-1 : Diverses applications du PDMS : lubrifiant, isolant en électronique, enduit d'étanchéité

Cet élastomère est ainsi fréquemment rencontré dans bon nombre d'applications industrielles (Figure V-1) comme les implants médicaux, les lubrifiants, les surfaces adhésives et l'isolation. Son utilisation est également répandue dans l'industrie automobile, textile et microélectronique.³²²

V.1.2 - Synthèse du PDMS

La synthèse du PDMS est réalisée par polyaddition grâce à un catalyseur au platine (Figure V-4). Il s'agit d'une polymérisation de type cationique. Elle fait intervenir deux molécules siliconées présentées dans la Figure V-2.

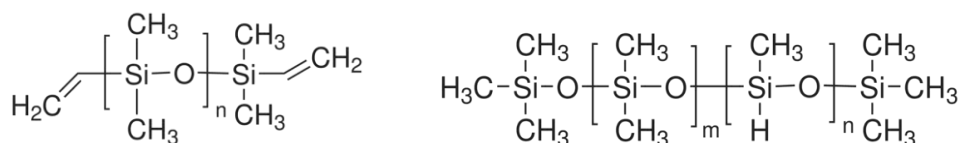


Figure V-2 : Polysiloxane à terminaisons vinyl (gauche) et Polysiloxane à terminaisons silyl (droite)

Il s'agit du Poly(dimethylsiloxane) à terminaisons vinyl et du Poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane) à terminaisons trimethylsilyl.

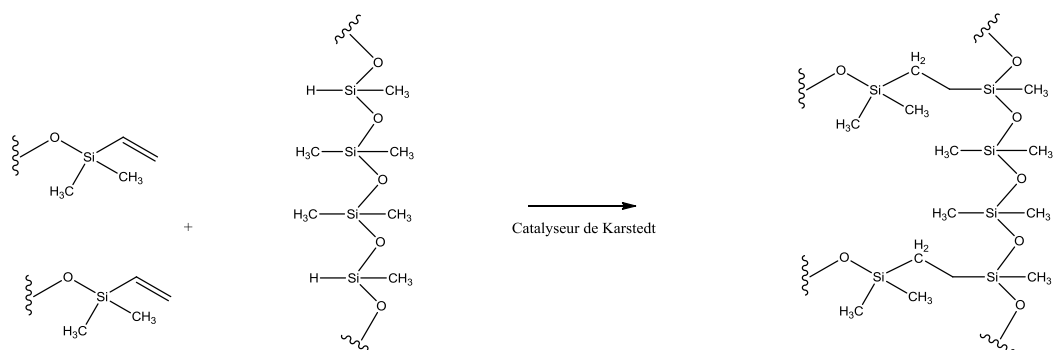


Figure V-3 : Réaction de polymérisation du PDMS

Ces deux entités vont réagir entre elles par des réactions d'hydrosilylation entre l'atome d'hydrogène et la fonction vinyle (procédé indiqué Figure V-3) pour former l'élastomère final. Le polysiloxane à terminaisons vinyl joue alors le rôle de réticulant tandis que le polysiloxane à terminaisons silyl constitue la chaîne principale du polymère.

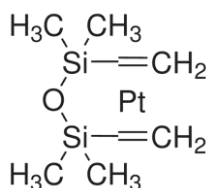


Figure V-4 : Structure du platine(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3- tétraméthyledisiloxane (catalyseur de Karstedt)

Le catalyseur utilisé pour favoriser la réaction est le catalyseur de Karstedt.

V.1.3 - Influence de la silice sur les transitions physiques du PDMS

La faible intensité des liaisons intermoléculaires et le caractère hautement flexible de ses chaînes rendent les propriétés mécaniques du PDMS insatisfaisantes. L'utilisation d'une charge dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau devient alors indispensable. Nombre d'études ont ainsi été réalisées sur des matériaux composés de PDMS.^{323,324,325} Julian et al.³²⁶ ont inséré des espèces métalliques dans le réseau de siloxane afin d'élaborer des systèmes oxyde-siloxane. D'autre part, les travaux de Yilgor³²¹ et Paul³²⁷ ont démontré que l'insertion de particules de silice dans le PDMS a pour conséquence l'augmentation des modules mécaniques ainsi que l'augmentation de la résistance à la torsion et à l'élongation. En plus de l'effet induit sur les propriétés mécaniques du PDMS, l'insertion de silice présente également une influence sur les transitions physiques de ce polymère.

V.1.3.1 - Transition vitreuse

La transition vitreuse du PDMS est une transition qui a fait l'objet de plusieurs études dans la littérature scientifique. L'influence de la densité des nœuds de réticulation³²⁸ ainsi que l'influence de la silice³²⁹ sur cette transition a été analysée. La mobilité moléculaire d'une grande variété de matrices incluant le PDMS a été considérée et interprétée selon le modèle dit "trois-couches" (Figure V-5) de Tsagaropoulos et Eisenberg.³³⁰ Ce modèle fait intervenir tout d'abord une première couche (couleur noire) directement en contact par liaisons fortes avec la particule (traits gris).

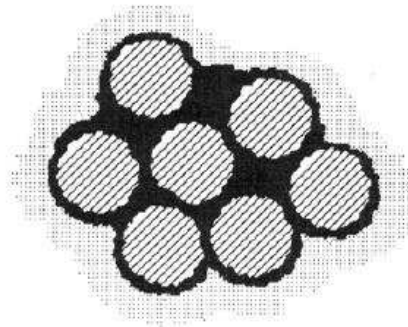


Figure V-5 : Illustration du modèle trois couches (couleur noire, points gris et couleur blanche) de Tsagaropoulos³³⁰

Cette couche ne participe pas à la transition vitreuse. La deuxième couche représentée par des points gris est celle qui a développé des interactions faibles avec la particule, elle est généralement responsable d'une seconde transition vitreuse. Enfin la troisième couche représentée en blanc se situe en périphérie de la zone grise. Elle correspond à la partie du polymère qui n'est pas affectée par la présence des particules. Ce modèle à "trois couches" a été utilisé dans les travaux de Kirst et al.³³¹. Livitinov et Speiss³³² ont également interprété des résultats en RMN sur des mélanges de PDMS par ce même modèle. Cependant, certains systèmes étudiés par DMA^{333, 334} et diffusion de neutrons³³⁵ se doivent d'être interprétés à l'aide d'un modèle faisant intervenir deux couches au sein du matériau. Ce modèle est constitué d'une simple couche présentant une dynamique de mouvements de chaînes réduite ainsi que d'une couche non affectée par la présence des particules. D'autres composites tels que le poly(éthyl acrylate)/silice étudié par Long et al.³³⁶ ont été définis par la présence d'une seule couche qui présente une distribution de température de transition vitreuse en fonction de la distance avec la surface de la particule.

V.1.3.2 - Cristallisation et fusion

Dans le cas des polymères semi-cristallins la structure du matériau est fortement liée à la cinétique de cristallisation. La cinétique de cristallisation associée à l'histoire thermomécanique du matériau conditionne donc ses propriétés finales, ce qui porte son étude à un degré d'intérêt certain. C'est la raison pour laquelle les propriétés nanoscopiques des systèmes PDMS/silice font l'objet d'une attention particulière.³³⁷

L'étude de la cristallisation du PDMS est un sujet de recherche très présent dans la littérature scientifique. Lund et al.³³⁸ ont montré la présence d'une altération de la phase amorphe avant même que la cristallisation soit détectée. L'augmentation de la phase amorphe contrainte (CAP) pour des temps de cristallisation longs a également été mise en avant dans cette étude. Les travaux de Dollase et al.³³⁹ se sont d'autre part concentrés sur l'accélération de la cristallisation en présence de silice et de verre poreux. Il a été aussi montré que cette transition dépend de la disposition des chaînes les unes par rapport aux autres.³⁴⁰ Les contraintes topologiques comme les enchevêtrements ou les liaisons chimiques et les liaisons secondaires interchaînes réduisent la mobilité des chaînes et conduisent à des taux de cristallinité moins importants. Un mécanisme de cristallisation spinodale a également été proposé.^{341,342,343,344} Ce mode de cristallisation est coopératif et proviendrait de la variation de densité corrélée à la fluctuation de structure du matériau. Dans ce mécanisme la cristallisation s'amorce à partir d'une mésophase cristalline granulaire pré-organisée. Les régions qui présentent alors une structure localement déjà ordonnée facilitent l'apparition de la cristallisation. Ce mode de cristallisation évoqué précédemment a été validé par plusieurs observations expérimentales.^{342,344} D'autre part, les contraintes topologiques et morphologiques sont connues pour affecter la dynamique de la fusion.^{345,346} Il a été démontré récemment que ces contraintes sont responsables de l'établissement d'une structure ordonnée locale détectée lors de la fusion de la plupart des polymères amorphes. Ces effets ont été mis en avant expérimentalement par des mesures de rhéologie,^{346, 347, 348, 349, 350, 351} diffusion de neutrons,³⁵² et spectroscopie à résonance magnétique nucléaire.^{353,354,355} Le travail de Aranguren³⁵⁶ explique l'influence de la silice sur la cristallisation du PDMS, cependant la nature de la charge et les conditions expérimentales sont différentes de celles employées ici.

V.1.4 - Objectifs de l'étude

L'originalité de l'étude réside dans l'utilisation de nanoparticules de silice agrégée $\text{SiO}_2(\text{c})$. En effet ce type de silice présente un réel avantage en comparaison des silices colloïdales usuelles. Afin d'obtenir une énergie de surface maximale, ces dernières doivent posséder une taille la plus faible possible ce qui signifie un rayon de courbure positif et également très faible. Cependant ce rayon de courbure faible entraîne une grande déformation de la macromolécule qui diminue alors son entropie. L'adsorption est donc impossible ou difficile à réaliser. La silice agrégée présente quant à elle un rayon de courbure négatif. En effet, l'agrégation des nanoparticules entraîne la formation de cavités dans lesquelles la macromolécule peut aisément venir s'adsorber. Lorsque la taille des cavités est de l'ordre de grandeur de la taille des macromolécules (diamètre de la pelote statistique dont l'entropie est maximale : 10-30 nm), leur adsorption est alors grandement facilitée. Ainsi, l'ensemble des résultats présentés ci-après a été obtenu sur du PDMS chargé en silice agrégée $\text{SiO}_2(\text{c})$.

Le travail de recherche sur le PDMS réalisé au sein du laboratoire se concentre sur l'étude thermodynamique et cinétique de la cristallisation et de la transition vitreuse du PDMS et d'un composite PDMS/silice. L'étude cinétique sera réalisée à l'aide des méthodes isoconversionnelles avancées. Ce travail s'axera notamment sur l'influence de la silice sur la cristallisation et la transition vitreuse. L'étude de ces deux transitions à différentes vitesses de refroidissement et de chauffe sera réalisée en DSC. Cette technique est en effet adaptée

pour étudier la cristallisation et la transition vitreuse du PDMS.³⁴⁰ Les variations de l'énergie d'activation apparente E_a calculées à partir des données de DSC permettront d'obtenir des informations pertinentes sur les mécanismes qui entrent en jeu lors de ces transitions. L'interprétation de ces énergies permettra de faire le lien entre la structure cristalline du matériau formé et ses propriétés microscopiques. L'attention sera aussi portée sur la partie amorphe de ce polymère avec l'étude de la T_g réalisée en DMA. Les fractions rigides amorphes (RAF) seront également étudiées par cette même technique. L'évaluation des régions de réarrangements coopératifs (CRR) sera quant à elle menée par DSC à modulation stochastique en température.

V.2 – Elaboration et propriétés du PDMS et du PDMS/SiO₂(c)

Cette partie a pour but de présenter la méthode d'élaboration de ces deux matériaux, ainsi que l'évaluation de la dispersion de la silice dans la matrice qui doit être réalisée avant toute caractérisation.

V.2.1 – Protocole d'élaboration

Le PDMS (Figure V-6) est élaboré à partir d'une masse de 6.01 g (0.12 mmol) de solution contenant le polysiloxane à terminaisons silyl ($M_n \sim 50,000$, methylhydrosiloxane 20 mol %, viscosité ~ 3500 mPa.s à 25 °C) mélangé manuellement avec 0.68 g (0.034 mmol) de la solution contenant le polysiloxane à terminaisons vinyl ($M_w \sim 20,000$, viscosité 650 mPa.s à 25 °C) et le catalyseur (0.05% en masse du mélange final soit 9.4 μmol). Le mélange est alors placé sous enceinte à vide pour dégazage pendant 4 heures, afin d'éliminer toutes les bulles d'air à l'intérieur du matériau. Le mélange est ensuite placé dans une étuve à 60 °C pendant 24 heures au bout desquelles le matériau final est obtenu. Cet apport de chaleur va favoriser les réactions entre polysiloxane à terminaisons vinyl et le polysiloxane à terminaisons silyl. La masse moléculaire moyenne entre deux points de réticulation du polymère est alors de $\sim 20\,000$ g.mol⁻¹.



Figure V-6 : Echantillons de PDMS (transparent) et PDMS/SiO₂(c) (blanc opaque)

Le nanocomposite PDMS/SiO₂(c) (Figure V-6) est élaboré en utilisant 6.02 g (0.12 mmol) de composé silyl, 0.67 g (0.033 mmol) du mélange composé vinyle et catalyseur, puis 0.75 g de silice nanométrique sèche élaborée précédemment afin d'obtenir un matériau de proportions 90/10. Une masse de 26.2 mg d'un polysiloxane à terminaisons hydroxyles et

méthyles (Figure V-7) est également ajouté afin d'améliorer la compatibilité des nanoparticules avec la matrice.

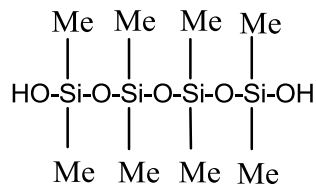


Figure V-7 : Molécule de polysiloxane à terminaisons hydroxyles et méthyles

En effet, cette entité permet de substituer les interactions fortes (covalentes) entre la charge et la matrice par des interactions dipôles-dipôles ou hydrogènes. Ces interactions restent faibles lorsque le matériau est complètement formé. Cependant, le nombre élevé de ces interactions permet d'obtenir une énergie de liaison totale dont la valeur est équivalente à celle d'un système dans lequel des liaisons covalentes sont présentes. D'autre part, cet oligomère du PDMS se dissout dans le polymère de par sa nature chimique. Ainsi l'insertion de la charge modifiée à l'aide de l'oligomère n'entraîne pas d'effet de décohésion ni de dégradation des propriétés mécaniques.

La silice est dispersée dans la matrice par broyage à l'aide d'un pilon et d'un mortier, le mélange est ensuite disposé dans une enceinte à vide pour dégazage pendant 4 heures afin d'éviter la formation de bulles. Le mélange est finalement chauffé dans une étuve à 60 °C pour obtenir le matériau final. Le PDMS/SiO₂(c) est alors obtenu dans des proportions 90/10. Cette quantité de silice permet d'atteindre le seuil de percolation et va alors entraîner une variation des propriétés thermomécaniques du matériau.

V.2.2 – Analyse par MET

Les images de microscopie présentées sur la Figure V-8 permettent d'évaluer la dispersion de la silice dans la matrice de PDMS.

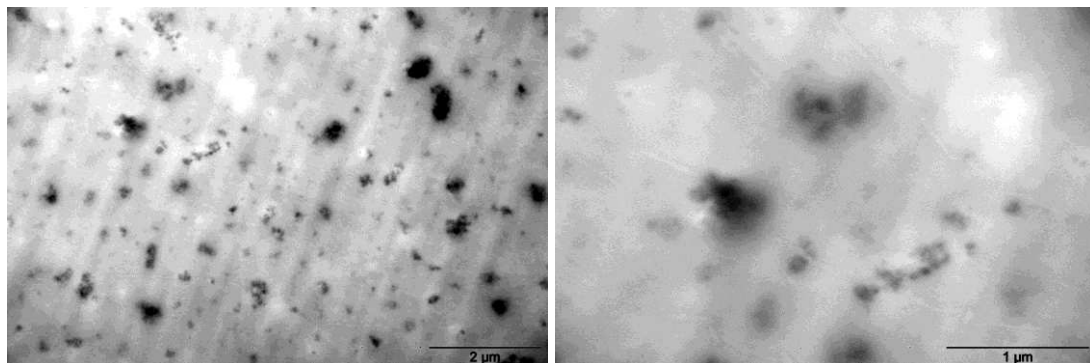


Figure V-8 : Images MET du nanocomposite PDMS/SiO₂(c)

Les tâches noires présentes sur le cliché sont des bulles d'air qui apparaissent par phénomène de décohésion lors de la coupe de l'échantillon avant l'analyse MET. Elles ne sont pas représentatives de l'intérieur du composite et sont initialement absentes. Un bon nombre de chapelets de silice sont présents de façon distincte entre chaque bulle d'air et

témoignent alors de la dispersion homogène des nanoparticules de silice dans le PDMS. Cette analyse morphologique réalisée à un grossissement relativement faible (échelle à 2 et 1 μm) montre que la dispersion de la silice agrégée s'est faite de façon homogène.

V.3 - Etude du comportement thermomécanique

Les paragraphes suivants vont montrer l'analogie qui existe entre les données des transitions physiques du PDMS et du PDMS/SiO₂(c) obtenues par deux techniques différentes : DMA et DSC. Nous allons également chercher à comprendre l'effet de la silice sur les propriétés mécaniques du PDMS et mettre en évidence la présence de fractions rigides amorphes au sein de la structure du matériau.

V.3.1 – Mise en évidence des transitions par DMA

Cette partie permet de montrer que le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) peuvent aussi bien cristalliser au refroidissement qu'à la chauffe. Si le matériau est refroidi lentement à partir de son état fondu la nucléation se réalise sans contraintes et il devient pleinement ou partiellement cristallin. Lorsque l'échantillon est refroidi suffisamment vite à partir de son état fondu, la nucléation est totalement ou partiellement supprimée.¹⁴³ Le matériau est alors amorphe et sa cristallisation froide lors de la chauffe peut être observée. L'échantillon refroidi lentement est capable de former une structure cristalline, il est alors qualifié de semi-cristallin.

L'étude par analyse mécanique dynamique a été effectuée sur le PDMS non chargé (Figure V-9 et Figure V-11) et sur le PDMS/SiO₂(c) (Figure V-10 et Figure V-12). Les échantillons de PDMS et PDMS/SiO₂(c) sont rectangulaires et de dimension 25 mm x 2.5 mm x 1.5 mm. Ces échantillons sont maintenus entre deux mors dans un four et sont analysés en traction (mode auto-tension). La programmation en température est réglée de -150 à -20 °C avec une vitesse de 1 °C/min, la fréquence est fixée à 1 Hz et le déplacement fixé à 0.01 mm (0.07%).

Facteur d'amortissement ($\tan \delta$)

Les deux types de matériaux (amorphe et semi-cristallin) considérés présentent un signal apparaissant à -110 °C qui correspond à la relaxation α (Figure V-9 et Figure V-10).

La hauteur du pic de $\tan \delta$ est beaucoup plus importante dans le cas du matériau amorphe. Ce pic présente un épaulement car la transition vitreuse est couplée à la cristallisation froide apparaissant à -100 °C. Il est alors logique de constater que le matériau semi-cristallin dont la cristallisation a été réalisée pendant l'étape de refroidissement lent ne présente qu'un seul pic d'intensité moindre à cette température. La différence d'intensité entre les pics à -110 °C des deux types de matériaux s'explique par la diminution du facteur d'amortissement ($\tan \delta$) avec la présence d'une phase cristalline.

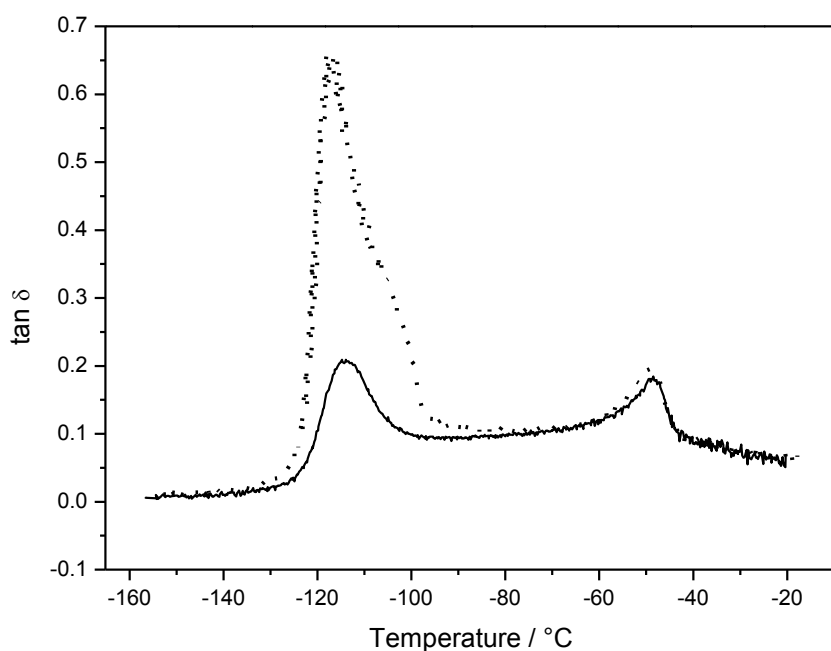


Figure V-9 : Evolution de $\tan \delta$ du PDMS en fonction de la température (ligne : échantillon semi-cristallin, points : échantillon amorphe) lors de la chauffe (1 K.min^{-1})

Le pic observé à -50 °C caractérise la fusion de l'élastomère. Comme les deux échantillons présentent la même cristallinité à cette température, le signal correspondant à leur fusion est identique.

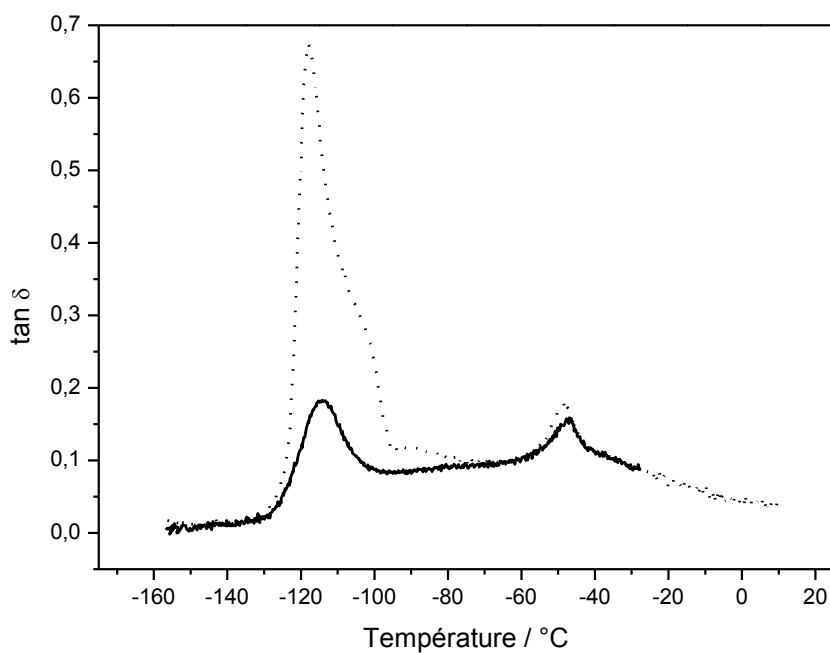


Figure V-10 : Evolution de $\tan \delta$ du PDMS/SiO₂(c) en fonction de la température (ligne : échantillon semi-cristallin, points : échantillon amorphe) lors de la chauffe (1 K.min^{-1})

La Figure V-9 et la Figure V-10 montrent que les trois transitions sont présentes pour le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) dans leur état amorphe. Cependant un épaulement est situé à -90 °C dans le cas du nanocomposite amorphe. Cet épaulement pourrait se justifier par la présence d'un processus de cristallisation secondaire, du fait que les nanoparticules de silice favorisent cette transition.

Module élastique (E')

Selon les résultats de la Figure V-11, le PDMS amorphe et le PDMS semi-cristallin présentent un module élastique de valeur identique dans l'état vitreux.

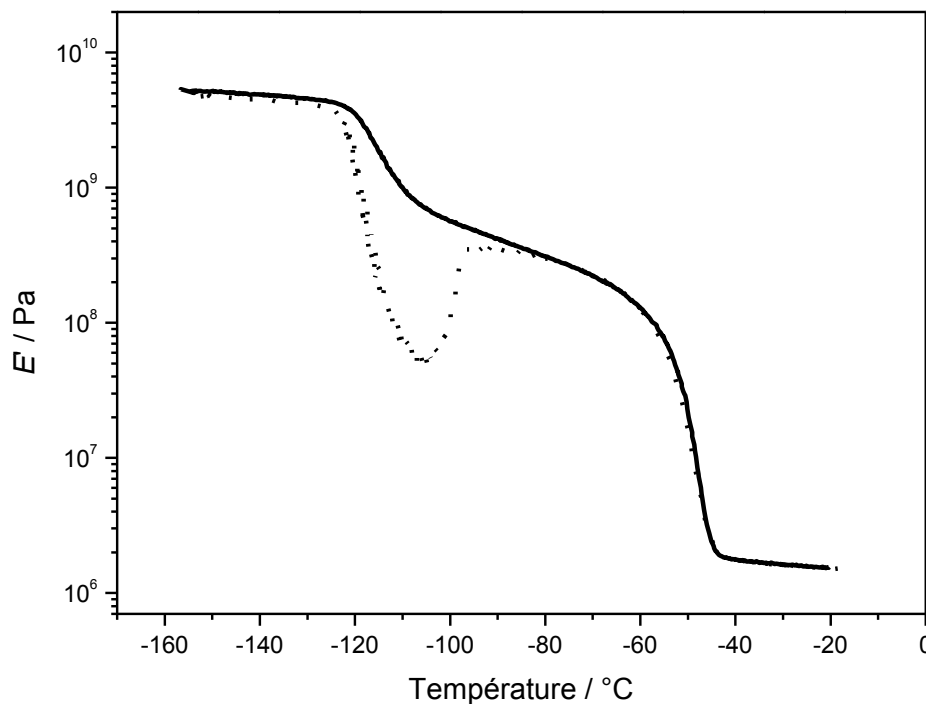


Figure V-11 : Evolution de E' pour le PDMS en fonction de la température (ligne : échantillon semi-cristallin, points : échantillon amorphe) lors de la chauffe ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

La première chute de module élastique E' apparaît à -120 °C et caractérise le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Il s'agit de la relaxation α qui apparaît dans le domaine de la transition vitreuse. La tendance du module du matériau amorphe à diminuer plus fortement que le module de son homologue s'accorde avec l'augmentation de $\tan \delta$ autour de -110 °C observée sur la Figure V-9 et la Figure V-10 à cette température. En effet, c'est l'absence de structure cristalline au sein du matériau amorphe qui entraîne une diminution plus importante de E' .

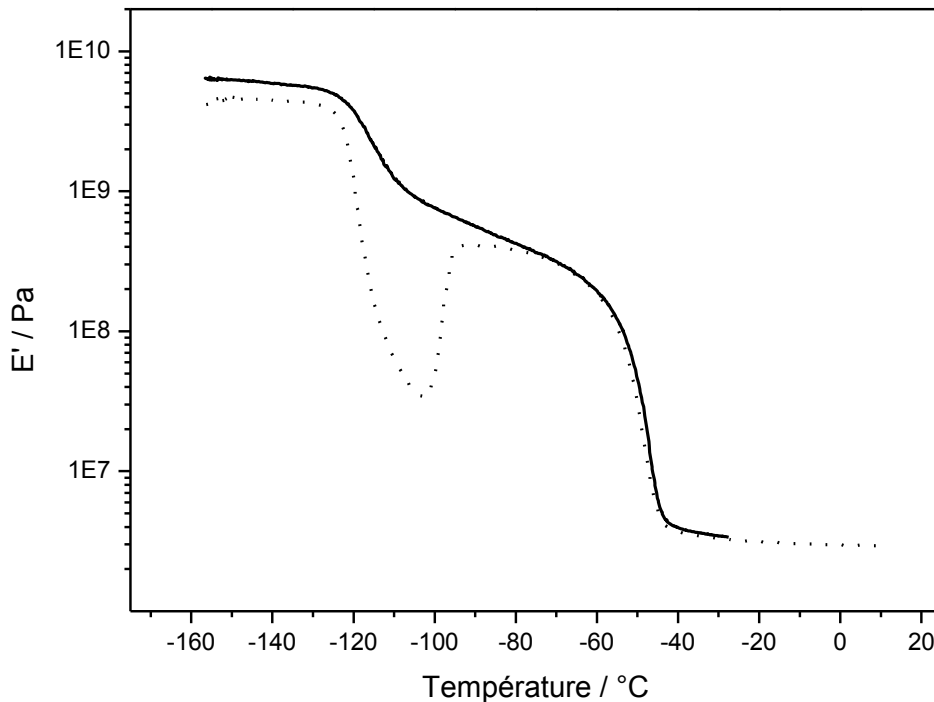


Figure V-12 : Evolution de E' du PDMS/SiO₂(c) en fonction de la température (ligne : échantillon semi-cristallin, points : échantillon amorphe) lors de la chauffe (1 K.min⁻¹)

L'augmentation de son module observée entre -110 et -95 °C avant de rejoindre les valeurs du module du matériau semi-cristallin est caractéristique de l'apparition de la cristallisation froide. La cristallisation froide se déclenche lorsque l'échantillon présente une mobilité moléculaire suffisante pour que les chaînes de polymère puissent s'orienter. Plus l'échantillon se rapproche de l'état liquide sous l'effet de la température, plus les chaînes ont une facilité à se mouvoir. C'est la raison pour laquelle l'augmentation de module associée à la cristallisation froide apparaît juste après la transition vitreuse car la mobilité moléculaire augmente fortement lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

Une seconde chute du module élastique apparaît entre -70 et -40 °C. Elle correspond à la fusion du polymère et se corrèle également avec le comportement de $\tan \delta$ à cette température (Figure V-9). La diminution du module E' observée à partir de -80 °C est identique pour les deux échantillons qui ont atteint le même état semi-cristallin à cette température.

De la même manière que pour les graphes de $\tan \delta$, les valeurs du module de conservation montrent que les trois transitions sont présentes pour le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) dans leur état amorphe. Cependant, une différence de 1.5 GPa entre le module du PDMS/SiO₂(c) amorphe et le module du PDMS/SiO₂(c) semi-cristallin est observée dans l'état vitreux sur la Figure V-12. Elle s'explique par une rigidité plus importante liée à la phase cristalline de l'échantillon semi-cristallin. Après la cristallisation froide réalisée à -100 °C pour le PDMS/SiO₂(c) amorphe les deux échantillons possèdent une phase cristalline et

les valeurs de leurs modules se rejoignent. La différence de modules dans l'état vitreux est plus perceptible pour le nanocomposite comparé au PDMS non chargé (Figure V-11).

V.3.2 – Influence de la silice sur le comportement thermomécanique

Afin de vérifier l'influence de la silice agrégée sur les propriétés thermomécanique du PDMS, les mesures en DMA du paragraphe V.3.1 ont été comparées entre le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) semi-cristallins. Les échantillons considérés ici sont semi-cristallins et les transitions sont observées lors du chauffage à l'aide de $\tan \delta$ (Figure V-13) et de E' (Figure V-14).

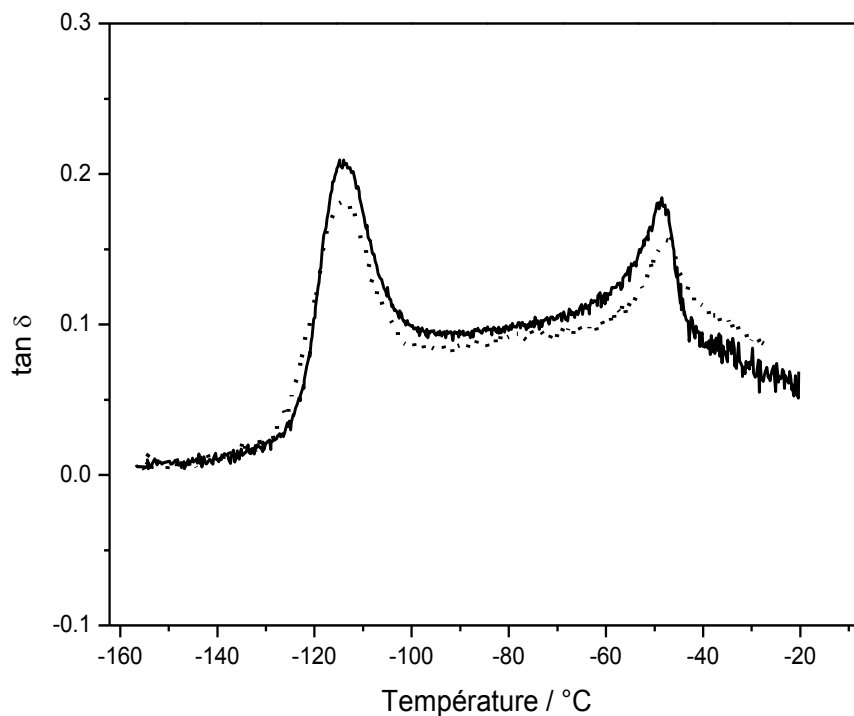


Figure V-13 : Evolution de $\tan \delta$ du PDMS (ligne) et du PDMS/SiO₂(c) (points) semi-cristallins en fonction de la température

Pour le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) la Figure V-13 montre clairement la présence d'un pic à -110 °C associé à la transition vitreuse. Le signal apparaît à la même température pour l'élastomère non chargé et le composite ce qui signifie que l'ajout des nanoparticules de silice dans la matrice ne change pas significativement la valeur de la T_g . Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature. Aranguren³⁵⁶ a en effet montré par DSC que la transition vitreuse du PDMS n'est pas affectée par la présence de silice qui n'entraîne aucune modification de la formation du réseau de ce polymère.

Les données de la Figure V-14 montrent que le module élastique est très proche pour les deux échantillons mais reflètent néanmoins des valeurs de E' légèrement plus élevées pour le PDMS/SiO₂(c) sur l'intervalle de température de la mesure. Ce résultat montre alors que l'insertion des nanoparticules de silice dans le PDMS rend le matériau légèrement plus

rigide. Cette différence entre les valeurs de E' disparaît lors de la comparaison du PDMS et du PDMS/SiO₂(c) amorphes. En effet, les deux matériaux présentent un état amorphe identique qui se traduit par des valeurs de E' identiques.

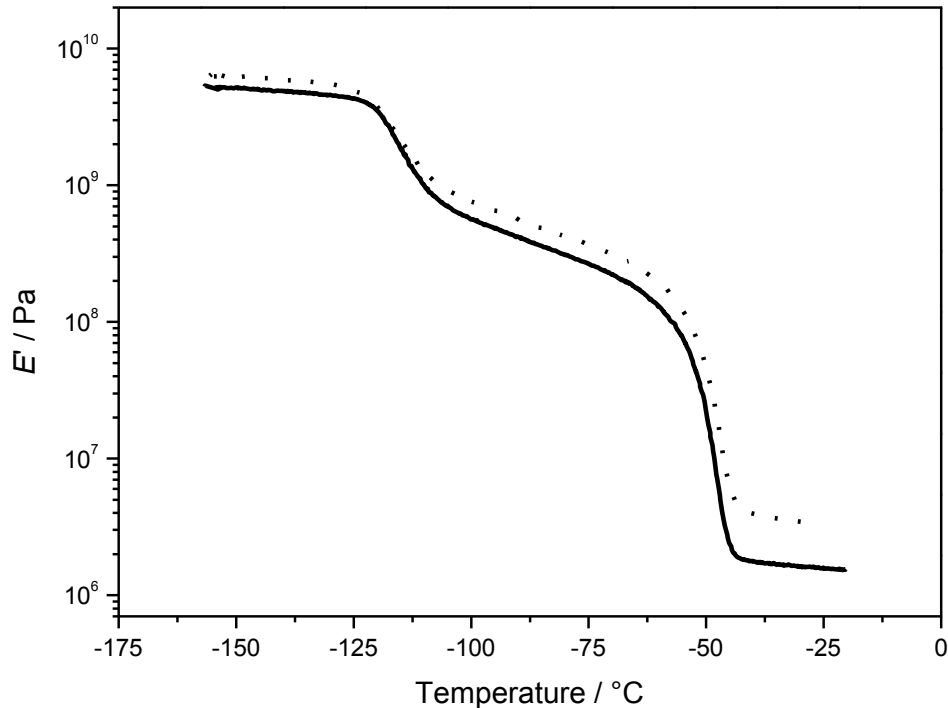


Figure V-14 : Evolution de E' du PDMS (ligne) et du PDMS/SiO₂(c) (points) en fonction de la température

Les commentaires réalisés précédemment sont cohérents avec les données de la littérature qui mettent en jeu d'autres types de charge. Les mesures de la T_g et de la fusion réalisées par Abbasi et al.³⁵⁷ sur du PDMS non chargé sont cohérentes avec les valeurs présentées ci-dessus. En outre, les travaux de Vidal et al.³⁵⁸ sur le PDMS ont montré une augmentation des propriétés mécaniques avec l'insertion de cellulose. Cet effet est lié à la bonne interpénétration des réseaux et à l'absence de séparation de phase. C'est la raison pour laquelle les interactions entre la silice et le PDMS ont été ici optimisées à l'aide d'un compatibilisant (le polysiloxane à terminaisons hydroxyles et méthyles, Figure V-7).

V.3.3 – Etude des fractions rigides amorphes

V.3.3.1 - Définition

La description des polymères semi-cristallins ne peut se limiter à la simple dualité qui existe entre la phase cristalline et la phase amorphe. Les travaux de Menczel et Wunderlich³⁵⁹ en 1981 ont mis en évidence la présence d'une troisième phase nommée phase rigide amorphe (RAF, de l'anglais *Rigid Amorphous Fraction*).

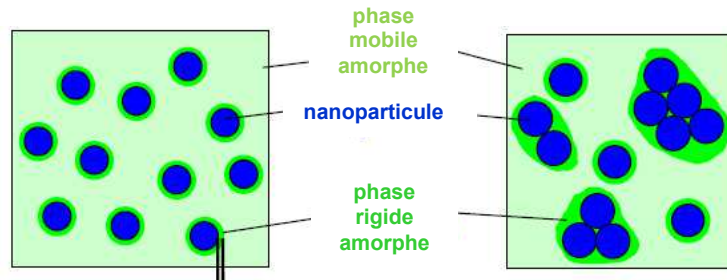


Figure V-15 : Mise en évidence des RAF dans le cas de particules isolées (gauche), de particules agrégées (centre) et de particules longitudinales (droite)¹⁰⁹

Elle diffère de la phase mobile amorphe (*MAF*, de l'anglais *Mobile Amorphous Fraction*) qui est responsable de la transition vitreuse. Cette notion a été introduite par Schick³⁶⁰ pour les polymères nanocomposites en considérant indépendamment les nanoparticules, la *MAF*, et enfin la *RAF* qui se situe à l'interface des deux phases précédentes (Figure V-15) et dont l'existence est expliquée par les interactions matrice-charge. Beaucoup d'études ont été réalisées sur la transition vitreuse intrinsèque de la *RAF*.³⁶¹ Cette fraction est capable de dévitrifier et se traduit par l'apparition d'une seconde T_g à plus haute température et à plus basse fréquence, là où apparaît la mise en mouvement des segments plus courts. Dans le cas d'interactions matrice-charge fortes, la mobilité des molécules est fortement réduite : cette phase apparaît alors comme complètement immobile^{362,363,364} et c'est la dégradation du matériau qui intervient avant la dévitrification de la *RAF*.

V.3.3.2 - Caractérisation par DMA

Les données mesurées en DMA permettent de vérifier si le PDMS/SiO₂(c) semi-cristallin présente des fractions rigides amorphes (RAF) à l'interface de la charge et de la matrice. La présence de RAF se traduit généralement par l'apparition d'un pic ou d'un épaulement lors de la mesure de $\tan \delta$ en fonction de la température. Ces signaux sont d'autant plus perceptibles à basse fréquence. Ainsi la fréquence de sollicitation a été abaissée ici à 0.1 Hz dans le but de faire apparaître le signal caractéristique des RAF. Ces derniers peuvent se traduire par l'apparition d'une « seconde transition vitreuse »^{330,365} à plus haute température ou par un épaulement situé sur le flanc hautes températures du pic de relaxation principal.³⁶⁶ L'analyse en DMA a été réalisée dans les mêmes conditions décrites paragraphe V.3.1. Les résultats sont présentés sur la Figure V-16.

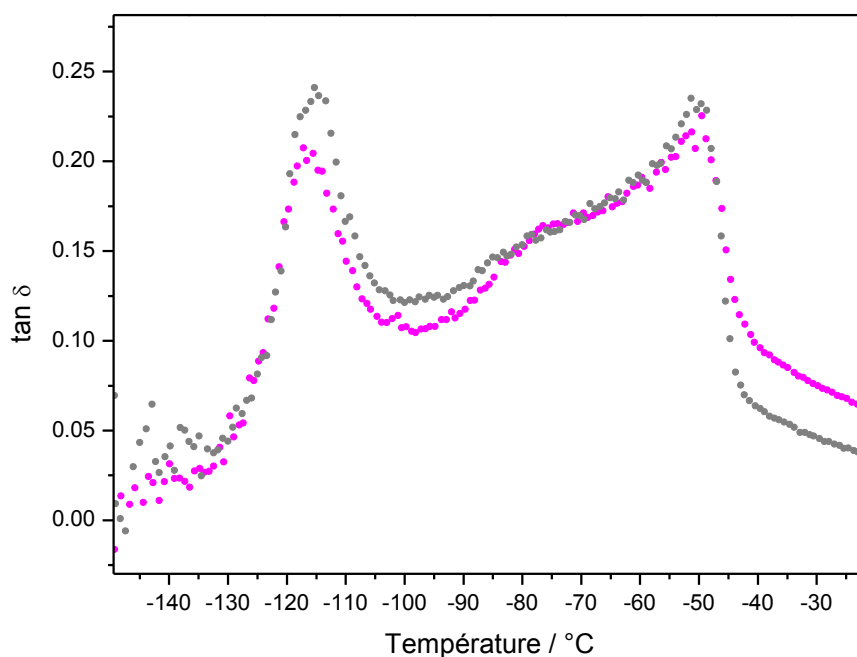


Figure V-16 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température (gris : PDMS, rose : PDMS/SiO₂(c) semi-cristallins) à 0.1 Hz et 1 K.min⁻¹

Deux pics apparaissent lors de la mesure réalisée sur les deux matériaux. Le pic de la fusion apparaît à -55 °C et le pic de la transition vitreuse apparaît à -115 °C. Entre -100 °C et -55 °C une augmentation de la valeur de $\tan \delta$ est observée pour le PDMS et pour le PDMS/SiO₂(c). Cependant, un épaulement est clairement identifiable pour le PDMS/SiO₂(c). Cet épaulement est situé entre -90 et -70 °C et peut correspondre à la relaxation des RAF qui se réaliserait à des températures plus élevées que la relaxation des MAF. Ce résultat indique que dans le cas du PDMS/SiO₂(c) les RAF se situent à la fois autour des nanoparticules de silice et à l'interface des fractions cristallisées. Pour le PDMS semi-cristallin les RAF sont localisées uniquement à l'interface des fractions cristallisées. Cette explication justifie le fait que l'épaulement est plus prononcé dans le cas du PDMS/SiO₂(c).

Nous pouvons donc conclure qu'il existe probablement une région autour des nanoparticules qui relaxe d'une manière différente de l'ensemble du matériau pour présenter « une seconde T_g ». Le PDMS/SiO₂(c) est donc un composite dont la mobilité moléculaire fait appel à un modèle à trois couches (Figure V-5). Ce résultat est en accord avec les constatations précédentes qui montrent que la présence de nanoparticules de silice dans le PDMS ne change pas la valeur de la T_g .

V.3.4 – Mise en évidence des transitions par DSC

Ces transitions seront d'abord étudiées à partir du PDMS et du PDMS/SiO₂(c) 100% amorphe.

Les échantillons de masse ~4 mg placés dans des creusets scellés de 40 μ L ont été chauffés à la température de 25 °C puis trempés dans l'azote liquide afin d'éviter tout

phénomène de cristallisation au refroidissement. Les échantillons ont été ensuite soumis à des vitesses de chauffe de 5, 7.5 et 15 °C.min⁻¹ de -150 à 10 °C sous flux d'azote (80 mL.min⁻¹). Les résultats sont présentés dans la Figure V-17 et le Tableau V-1.

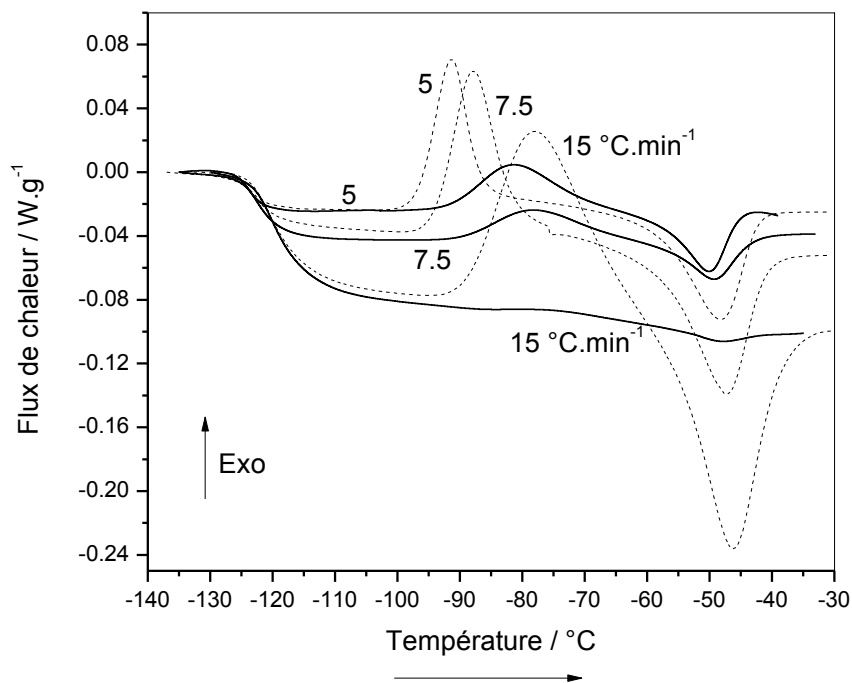


Figure V-17 : Thermogrammes DSC du PDMS (ligne) et du PDMS/SiO₂(c) (points)

Les paramètres thermodynamiques sont indiqués dans le Tableau V-1. Dans ce chapitre, chaque valeur de ΔC_p , $\Delta(C_v^{-1})$, et $\Delta_c H^o$ pour le nanocomposite est ramenée à la masse nette de PDMS. De plus, la température de fusion (T_m) est définie de façon arbitraire par la température au sommet du pic.

	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
PDMS	-123.1 ± 0.2	-81.6 ± 0.2	-50.1 ± 0.2
PDMS/SiO ₂ (c)	-124.0 ± 0.2	-91.2 ± 0.2	-48.1 ± 0.2

Tableau V-1 : Paramètres thermodynamiques associés à la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion du PDMS et du PDMS/SiO₂(c) à 5 °C.min⁻¹

D'après les résultats obtenus en DSC à 5 °C.min⁻¹, le PDMS 100% amorphe présente une température de transition vitreuse localisée vers -125 °C tandis que sa cristallisation froide et sa fusion apparaissent respectivement vers -80 et -50 °C. Ces températures sont cohérentes avec les mesures de DMA réalisées dans le paragraphe V.3.1. Les faibles différences observées peuvent s'expliquer par la différence de vitesses de chauffe utilisées et par le fait que l'échantillon est soumis à une contrainte mécanique lors de l'analyse en DMA. Ainsi la mise en ordre des chaînes du polymère afin de réaliser la cristallisation est facilitée par les sollicitations mécaniques en traction de l'appareil. De ce fait

la cristallisation apparaît à des températures plus basses en DMA comparativement à la mesure de DSC pour laquelle la cristallisation est induite sans contraintes mécaniques.

Pour une vitesse de chauffe de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, les résultats mettent en avant la quasi-disparition de la cristallisation du PDMS alors que la cristallisation du PDMS/SiO₂(c) est toujours présente. Ce résultat important se justifie par le fait que la cristallisation n'a pas le temps de se réaliser en l'absence de silice. La présence des nanoparticules de silice dans le PDMS rend cependant possible une cristallisation partielle à cette même vitesse. De plus, il apparaît à $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ une superposition des signaux correspondant à la cristallisation et à la fusion. Dans ces conditions expérimentales, la fusion et la cristallisation ne sont plus séparées.

Les données de la Figure V-18 montrent que la transition vitreuse semble être peu affectée par l'insertion de silice.

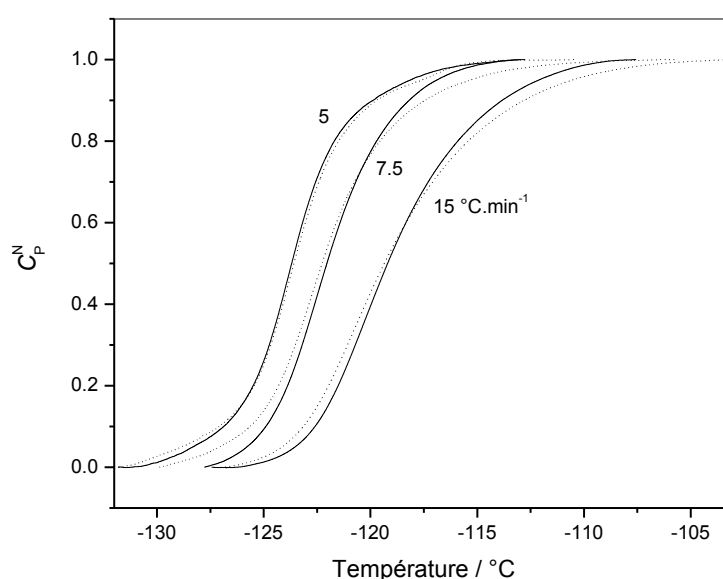


Figure V-18 : Variation de la capacité thermique normalisée (C_p^N) en fonction de la température (ligne : PDMS, points : PDMS/SiO₂(c)), à différentes vitesses de chauffe

En effet les courbes du PDMS se superposent aux courbes du PDMS/SiO₂(c). Toutes les courbes se déplacent vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffe augmente. Ce résultat montre alors que la transition vitreuse présente une dépendance en fonction de la vitesse de chauffe.

De par les mesures réalisées en DMA, nous avons identifié les températures des différentes transitions physiques caractéristiques du PDMS et du PDMS/SiO₂(c), plus particulièrement en distinguant la cristallisation à partir de l'état fondu et la cristallisation froide. Nous avons également mis en avant en DSC le fait que la transition vitreuse ne semble pas affectée par la présence de silice, contrairement à la cristallisation froide. Cependant, afin de mieux comprendre ces transitions, il est nécessaire de réaliser leur étude thermocinétique.

V.4. – Etude thermocinétique de la transition vitreuse

Les résultats qui vont suivre ont pour objectif d'étudier le comportement de la transition vitreuse à différentes vitesses de chauffe et en présence de silice. Après le calcul des énergies d'activation, nous allons également voir quelle est l'influence de la silice sur les paramètres thermo-physiques tels que la fraction de volume libre, le coefficient d'expansion thermique ou bien les volumes de réarrangement coopératif qui constituent la structure du polymère formé.

V.4.1 – Energie d'activation apparente de la transition vitreuse

Les méthodes isoconversionnelles ont été appliquées aux données de la Figure V-18 obtenues avec l'Équation 28 à partir des mesures du flux de chaleur en DSC sur des échantillons 100% amorphes (Figure V-17). Les valeurs de l'énergie d'activation apparente de la transition vitreuse sont alors tracées en fonction de α (Figure V-19). Ces valeurs d'énergies peuvent également être tracées en fonction de la température et sont présentées sur la Figure V-20. Les énergies ont été calculées à partir des mesures réalisées à des vitesses de chauffe variant de 5 à 15 K.min⁻¹.

D'après ces deux figures, il est possible de remarquer une diminution de la valeur de l'énergie avec l'augmentation de α et de T . Des résultats similaires ont été obtenus lors d'études précédentes dans lesquelles la diminution des valeurs de l'énergie fut justifiée par la nature coopérative des mouvements des segments de chaînes à la transition vitreuse.^{17,367} Dans les premiers stades de la transition vitreuse les valeurs de E_α sont fortes. Elles traduisent alors une énergie d'activation importante et cette barrière d'énergie correspond à l'énergie nécessaire à la mise en mouvement des chaînes dans l'état vitreux où la mobilité moléculaire est faible.

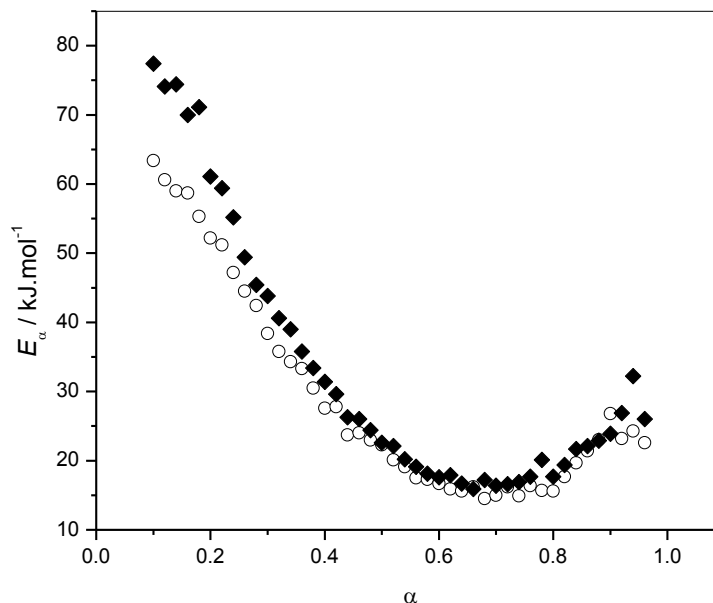


Figure V-19 : Dépendance des E_α de la transition vitreuse du PDMS (cercles) et du PDMS/SiO₂(c) (losanges) en fonction du degré d'avancement

Lorsque la température augmente les mouvements moléculaires sont facilités et la viscosité diminue. Il en résulte une diminution du degré de coopérativité nécessaire à l'observation de la transition vitreuse qui conduit à une diminution de E_α . La mise en mouvement des chaînes du polymère est alors plus facile à se réaliser.

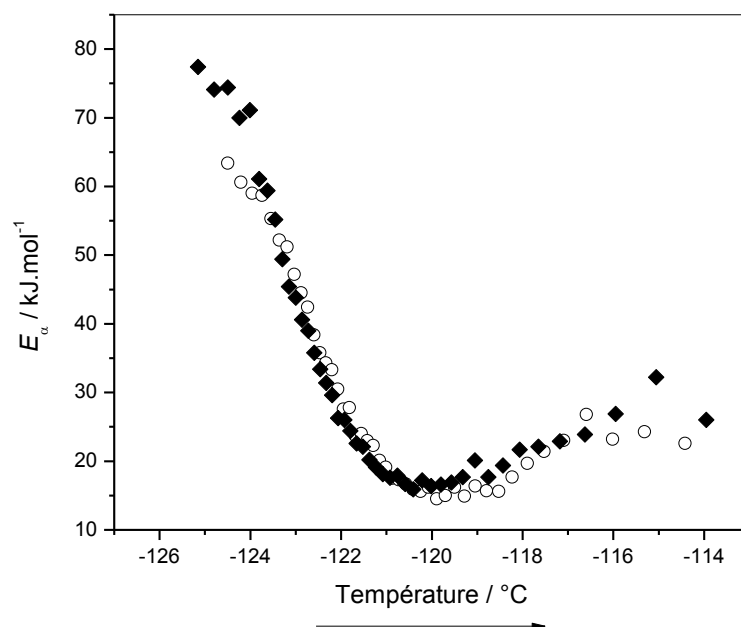


Figure V-20 : Dépendance des E_α de la transition vitreuse du PDMS (cercles) et du PDMS/SiO₂(c) (losanges) en fonction de la température

D'autre part, les différences d'énergie sont faibles entre le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) ce qui montre que les nanoparticules de silice ne modifient pas la cinétique de la transition vitreuse du PDMS ni les mécanismes de cette transition. Toutefois, au début de la transition (pour $\alpha < 0.3$ ou $T < -124$ °C) les énergies de la transition vitreuse du PDMS sont plus faibles que celles du PDMS/SiO₂(c). Ce résultat s'explique par la présence des nanoparticules de silice qui rendent la mise en mouvement des chaînes plus difficile à réaliser, en particulier dans un milieu complètement immobile (état vitreux).

V.4.2 – Etude du volume libre

V.4.2.1 – Théorie de William-Landel-Ferry

La mise en mouvement des chaînes d'un polymère peut être considérée en termes de diffusion car elle dépend de la longueur des chaînes et de la valeur de la friction existante entre les unités monomériques.³⁶⁸ Ainsi, la viscosité de ces unités monomériques conditionne la dépendance en température de la diffusion des chaînes. La fraction de volume libre et l'expansion thermique du volume libre de la matrice peut alors être décrite par le modèle de William-Landel-Ferry³⁴⁵ (Équation 41) et est associée au volume libre présent au sein du polymère.³⁶⁹

$$E = 2.303 R \left[\frac{c_1 c_2 T^2}{(c_2 + T - T_g)^2} \right] \quad \text{Équation 41}$$

Avec E l'énergie d'activation apparente, c_1 et c_2 les constantes liées à l'expansion de volume libre, R la constante des gaz et T_g la température de transition vitreuse. Selon une étude réalisée par Farzaneh et al.³⁷⁰ les constantes c_1 et c_2 peuvent être décrites selon les équations suivantes :

$$c_1 = B / 2.303 f_g \quad \text{Équation 42}$$

$$c_2 = f_g / \Delta\alpha \quad \text{Équation 43}$$

Où B est une constante dont la valeur est ≈ 1 , f_g la fraction de volume libre et $\Delta\alpha$ le coefficient d'expansion thermique du volume libre.

V.4.2.2 – Evaluation des paramètres f_g et $\Delta\alpha$

Les données de la Figure V-20 ont été utilisées pour calculer les paramètres de l'équation de Williams, Landel et Ferry (Figure V-21), et permettent d'accéder au paramètre de volume libre d'expansion. Les valeurs $c_1 = 0.40$ et $c_2 = 3.37$ sont obtenues pour le PDMS, ainsi que les valeurs $c_1 = 0.50$ $c_2 = 2.69$ pour le PDMS/SiO₂(c). Les équations permettent d'obtenir les valeurs $f_g = 1.09$ et $\Delta\alpha = 0.32 \text{ K}^{-1}$ pour le PDMS et $f_g = 0.87$ et $\Delta\alpha = 0.32 \text{ K}^{-1}$ pour le PDMS/SiO₂(c). La valeur de f_g est plus faible dans le cas du composite. Ce résultat montre que le volume libre est plus faible dans le PDMS/SiO₂(c) à cause de l'insertion des nanoparticules. La mobilité moléculaire est donc plus restreinte dans le cas du PDMS/SiO₂(c).

Ce résultat est en bon accord avec la valeur plus forte de l'énergie d'activation observée pour le nanocomposite dans l'état vitreux. Cependant la faible différence de valeur entre f_g et $\Delta\alpha$ des deux systèmes est corrélée avec le fait que les nanoparticules ne modifient pas de façon significative le comportement de la matrice de PDMS lors de la transition vitreuse. Cette dernière observation s'accorde avec les résultats obtenus à partir de la Figure V-19 et de la Figure V-20.

Le fait que les nanoparticules de silice ne modifient pas la transition vitreuse du PDMS peut être justifié par la structure interne de ce polymère. En effet, les longues chaînes qui le constituent sont peu perturbées par la silice qu'elles peuvent contourner et ainsi se propager dans l'espace libre. La probabilité qu'une chaîne de polymère soit stoppée par une nanoparticule lors de sa propagation est alors faible. De plus les faibles interactions qui existent entre la surface de la charge et la matrice (adsorption du PDMS sur la silice) n'entravent pas la mise en mouvement des chaînes.

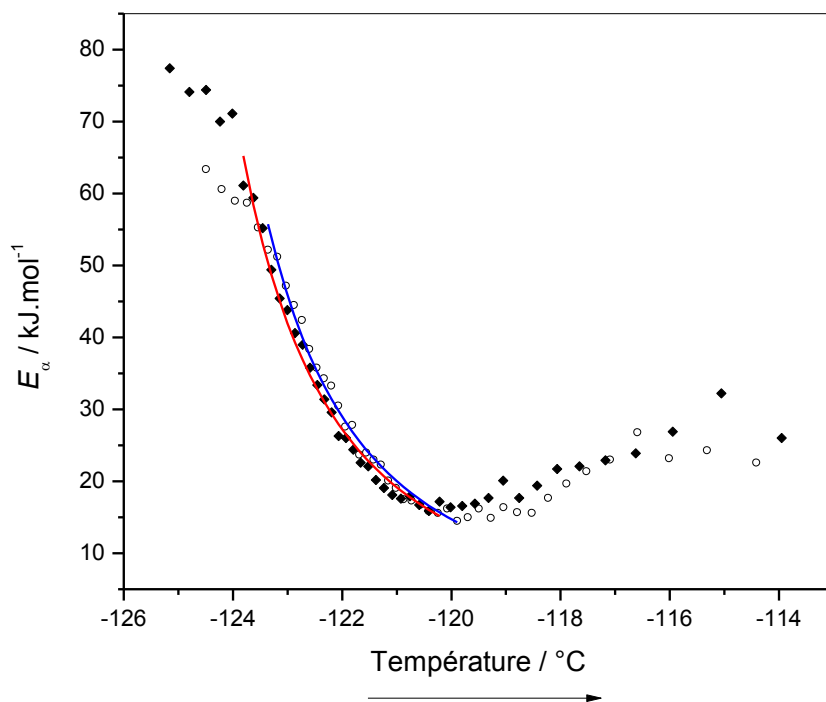


Figure V-21 : Ajustement de la dépendance des E_{α} de la transition vitreuse du PDMS (bleu) et du PDMS/SiO₂(c) (rouge) en fonction de la température par la théorie WLF

V.4.3 – Volumes de réarrangement coopératif

V.4.3.1 – Définition

Dans la phase amorphe des polymères semi-cristallins les mouvements des chaînes moléculaires d'une unité structurale ne sont possibles que si un certain nombre d'unités structurales voisines entrent également en mouvement. Les processus de relaxation qui apparaissent sont ainsi définis comme des phénomènes « coopératifs ». Cependant il subsiste une partie du système capable de changer sa configuration indépendamment de son environnement grâce à une fluctuation thermique suffisante. Elle est alors définie par la notion de région de réarrangement coopératif *CRR* (Figure V-22) établie par Adam et Gibbs.³⁷¹

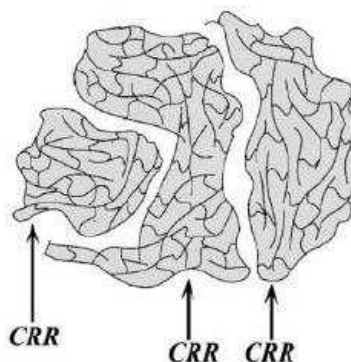


Figure V-22 : Volumes de réarrangement coopératifs au sein du polymère³⁷²

Le volume total d'un système considéré est alors divisé en volumes « d'Adam et Gibbs » qui présentent des grandeurs physiques et thermodynamiques (densité, entropie, énergie...) différentes pour chacun d'entre eux, plus particulièrement au niveau de leur taille, de leur T_g et de leur temps de relaxation. Chaque volume « d'Adam et Gibbs » se présente alors comme un système thermodynamique en équilibre métastable dont les variables présentent une distribution Gaussienne.

Le volume des régions de réarrangements coopératifs est déterminé selon la formule de fluctuation thermodynamique de Donth^{373,374} :

$$V_{cr} = \frac{k_B T_g^2 \Delta(C_V^{-1})}{\rho (\delta T)^2} \quad \text{Équation 44}$$

où k_b est la constante de Boltzmann, T_g la température de transition vitreuse mesurée au milieu de la variation sigmoïdale de ΔC_{p0} , ρ la densité du matériau, C_v la capacité thermique isochore. Dans cette expression, ΔC_V^{-1} est relié à ΔC_p^{-1} par le facteur de correction S :³⁷⁴

$$S = \frac{\Delta(C_V^{-1})}{\Delta(C_p^{-1})} = 0.74 \pm 0.22 \quad \text{Équation 45}$$

La partie imaginaire de la capacité thermique C_p'' déterminée par une mesure TMDSC ou TOPEM est ajustée à la fonction gaussienne ce qui permet de calculer la valeur de la fluctuation thermique δT :

$$C_p'' = y_o + \frac{A}{2\delta T \sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\left(\frac{T-T_w}{2\delta T}\right)^2\right) \quad \text{Équation 46}$$

Avec δT la dispersion du pic gaussien, T_w la température au maximum du pic de C_p'' , y_o et A des constantes.

Le nombre d'unités monomériques alors contenues dans le volume de réarrangement coopératif peut être calculé par :³⁷⁴

$$N = \frac{V_{cr} \rho N_A}{M_o} \quad \text{Équation 47}$$

Avec ρ la densité, N_A le nombre d'Avogadro et M_o la masse molaire d'une unité monomérique.

La racine cubique de V_{cr} permet d'accéder à la distance moyenne entre les différentes zones de mobilité qui constituent la structure hétérogène des polymères amorphes. Il s'agit alors d'une analyse spaciale des régions denses de cette structure ainsi que des zones de nanoconfinement. La valeur des V_{cr} est donc fortement dépendante de la structure du matériau étudié.

L'étude des volumes de réarrangement au sein des polymères suscite un grand intérêt dans la littérature scientifique^{371,375,376} En effet, Vyazovkin et al.¹⁷ ont démontré que la décroissance en énergie de la dépendance en température est liée à la diminution du degré de coopérativité de la transition vitreuse. La vitesse de cette diminution a elle-même été corrélée à la fragilité dynamique des systèmes vitrifiés.^{377,378}

V.4.3.2 – Caractérisation des matériaux par TOPEM

Dans le but de comprendre le comportement de la transition vitreuse en fonction de la fréquence, le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) ont été caractérisés par calorimétrie différentielle à modulation stochastique de température (TOPEM). Des échantillons de masse ~14 mg ont été placés dans des capsules en aluminium de 40 µL sous flux d'azote. La programmation en température s'étend de -150 à -110 °C avec une vitesse de 0.5 °C.min⁻¹. La largeur de l'impulsion est réglée à 40-80 s et l'amplitude est fixée à ±0.1 K.

Les résultats présentés sur la Figure V-23 mettent en avant le comportement de la transition vitreuse du PDMS en fonction des modulations stochastiques en températures auxquelles il est soumis. La mesure de C_p^* montre clairement le décalage de la T_g vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente. La transition vitreuse du PDMS est donc bien une transition qui dépend de la fréquence, elle peut donc bien être associée à une relaxation coopérative de type α . Ce décalage de la T_g s'explique par la perturbation imposée aux mouvements des chaînes du polymère qui est plus intense lorsque la fréquence de modulation en température est élevée. La mise en mouvement des chaînes nécessite alors plus d'énergie et apparaît vers les températures plus élevées.

Le même comportement est observé sur la Figure V-24, qui représente l'analyse en fréquence de la transition vitreuse du PDMS/SiO₂(c). Dans le cas du composite, la variation de C_p^* à la T_g est également décalée vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente. Cependant, les variations sont plus faibles que pour le PDMS. Ceci pourrait indiquer que les nanoparticules de silice modifient la mobilité moléculaire du PDMS lorsqu'il est sollicité sur des temps courts inférieurs aux temps caractéristiques de la T_g et le décalage de la courbe de C_p^* est alors moins prononcé.

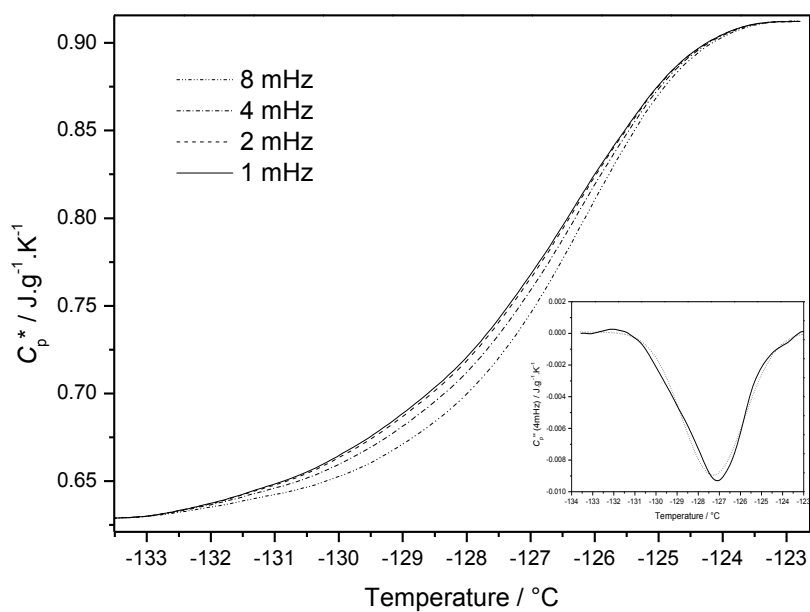


Figure V-23 : Variation du C_p^* du PDMS en fonction de la fréquence et régression du C_p'' (4 mHz) par la fonction gaussienne (insert)

L'approximation par la fonction de Gauss du C_p'' pour les deux matériaux est présentée dans la Figure V-23 et la Figure V-24.

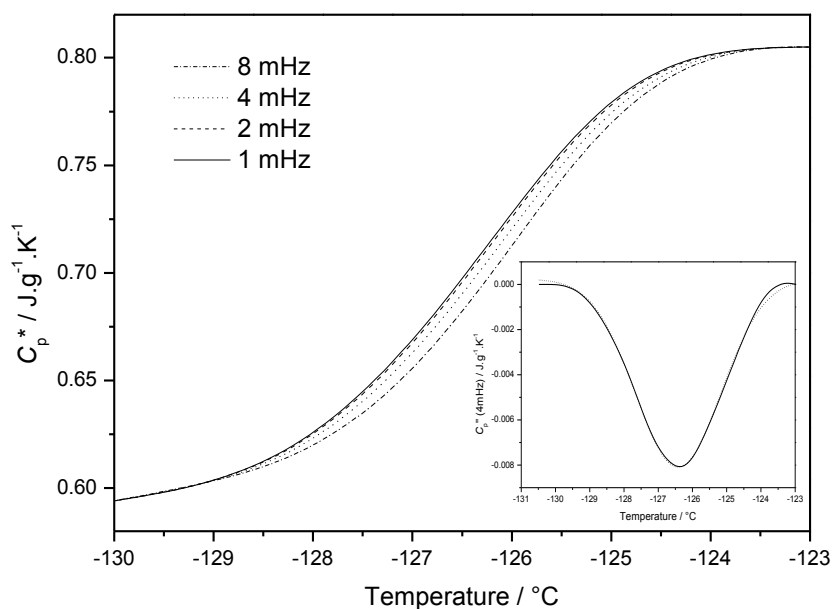


Figure V-24 : Variation du C_p^* du PDMS/SiO₂(c) en fonction de la fréquence et régression du C_p'' (4 mHz) par la fonction gaussienne (insert)

Il permet le calcul des V_{crr} et de N pour chacun des systèmes. Dans le cas du PDMS, le calcul conduit à $V_{\text{crr}} \sim 50 \text{ nm}^3$ et $N \sim 383$, tandis que pour le PDMS/SiO₂(c) le calcul conduit à $V_{\text{crr}} \sim 62 \text{ nm}^3$ et $N \sim 504$ (Tableau V-2).

	PDMS	PDMS/SiO ₂ (c)
$V_{\text{crr}} / \text{nm}^3$	50	62
$\Delta C_p^* / \text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0.283	0.234

Tableau V-2 : Valeurs des volumes de réarrangements coopératifs (V_{crr}) et de la variation de la capacité thermique complexe (ΔC_p^*) pour le PDMS et le PDMS/SiO₂(c)

D'après les données, il apparaît que l'insertion des nanoparticules de silice augmente légèrement la valeur du volume des régions qui se réarrangent de façon coopérative. Ce résultat indique que le nanoconfinement lié à la présence de la silice est précisément localisé en périphérie des nanoparticules et qu'il n'est pas distribué de façon homogène à l'intérieur du composite. Ceci semble en accord avec les observations mentionnées précédemment pour la dépendance en fréquence. La différence de valeur entre les V_{crr} calculés pour les deux systèmes met alors en évidence une différence de dynamique hétérogène entre le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) et se corrèle avec les valeurs de E_α qui reflètent une légère augmentation de la barrière d'énergie liée aux mouvements moléculaires. Cette augmentation simultanée de la valeur des V_{crr} et de l'énergie d'activation apparente a déjà été mise en avant par Vyazovkin et al.³⁷⁹ sur des nanocomposites PS-argile.

Une étude menée précédemment par Delpouve et al.³⁸⁰ met en avant la dépendance de phénomène de coopérativité en fonction de degré de cristallinité de l'échantillon pour l'acide polylactique. Elle montre que la cristallisation de ce polymère à partir de l'état fondu augmente le degré de cristallinité et entraîne alors une diminution du volume de réarrangement coopératif. D'autre part, les travaux de Saiter et al.³⁸¹ se concentrent sur la taille des CRR dans des échantillons de polyéthylène téréphtalate. Il apparaît alors que la présence des cristaux diminue de manière significative la taille des régions de réarrangements coopératifs dans la phase amorphe du matériau semi-cristallin, de par un effet de confinement et de par la présence de fractions rigides amorphes (RAF). Le calcul des V_{crr} réalisé ici est effectué sur des échantillons 100% amorphes. Il n'y a ainsi aucune interaction entre les domaines cristallisés avec ces V_{crr} , ce qui permet d'étudier uniquement l'effet induit par la silice. La variation des V_{crr} pour le système PDMS/SiO₂(c) comparé à son homologue non chargé n'est pas un cas isolé. En effet, une étude réalisée par Greco et al.³⁸² sur des nanocomposites thermoplastiques amorphes polyéthylène terephtalate et poly(cyclohexane-dimethanol terephtalate) met en lumière la variation de la taille des CRR avec l'insertion de montmorillonite. Enfin, les résultats de Chen et al.¹⁴⁰ sur des systèmes composés de polystyrène et d'argile affichent des valeurs proches de celles calculées ici. Ils confirment de plus que la taille des V_{crr} est directement liée à un effet de nanoconfinement.

La variation de capacité thermique complexe a également été calculée pour les deux matériaux dans l'intervalle de températures qui couvrent l'ensemble de la transition vitreuse. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-2. Il apparaît alors que le ΔC_p^* du PDMS/SiO₂(c) en présence de silice est plus faible que celui du PDMS non chargé. Cette tendance a déjà été observée dans des études précédentes.^{329,383} Ce résultat s'explique par

la présence d'une surface immobile autour des nanoparticules de silice. Cet effet est également lié à la réduction de la mobilité moléculaire par la silice lors de la transition vitreuse entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique. En effet la mobilité des chaînes du polymère en présence des nanoparticules de silice est restreinte (diminution du degré de liberté). Ce résultat est en accord avec les conclusions précédentes réalisées à partir des valeurs des V_{corr} et de E_{α} .

Les résultats précédents ont montré que la cinétique de transition vitreuse ne varie pas avec la présence des nanoparticules de silice. Cependant cette dernière entraîne une légère diminution de la fraction de volume libre. Elle entraîne également une augmentation de la taille des volumes de réarrangement coopératif. Si la silice n'induit que peu d'effet sur la transition vitreuse du PDMS au niveau macroscopique il est toutefois nécessaire de regarder plus en détail son influence sur la cristallisation.

V.5 – Etude thermocinétique de la cristallisation

Les investigations menées dans cette partie sont initialement conduites sur deux fronts. Premièrement il s'agit de déterminer l'influence des nanoparticules de silice sur la cristallisation à partir de l'état fondu puis dans un deuxième temps sur la cristallisation à partir de l'état vitreux (cristallisation froide). La perfection des cristaux formés sera estimée de par la détermination de la température de fusion à l'équilibre. Les énergies d'activation apparentes de la cristallisation seront ensuite calculées afin de déterminer la valeur des paramètres d'Hoffmann-Lauritzen. Ces derniers permettront alors d'étudier l'effet de la nucléation et de la diffusion sur la vitesse de croissance des cristaux.

V.5.1 – Evaluation de la température de fusion à l'équilibre

La température de fusion à l'équilibre est calculée à l'aide de la théorie d'Hoffmann-Weeks. Pour cela, la cristallisation isotherme du PDMS et du PDMS/SiO₂(c) a été réalisée à des températures (T_c) fixées -90, -85 et -80 °C. Pour chaque cristallisation isotherme, la température de fusion (T_m) est mesurée au chauffage à 20 K.min⁻¹. L'intersection du tracé de $T_m = f(T_c)$ avec la droite $T_m = T_c$ (Figure V-25) donne alors la valeur de T_m^0 égale à -44 °C (229 K) pour le PDMS et égale à -42 °C (231 K) pour le PDMS/SiO₂(c).

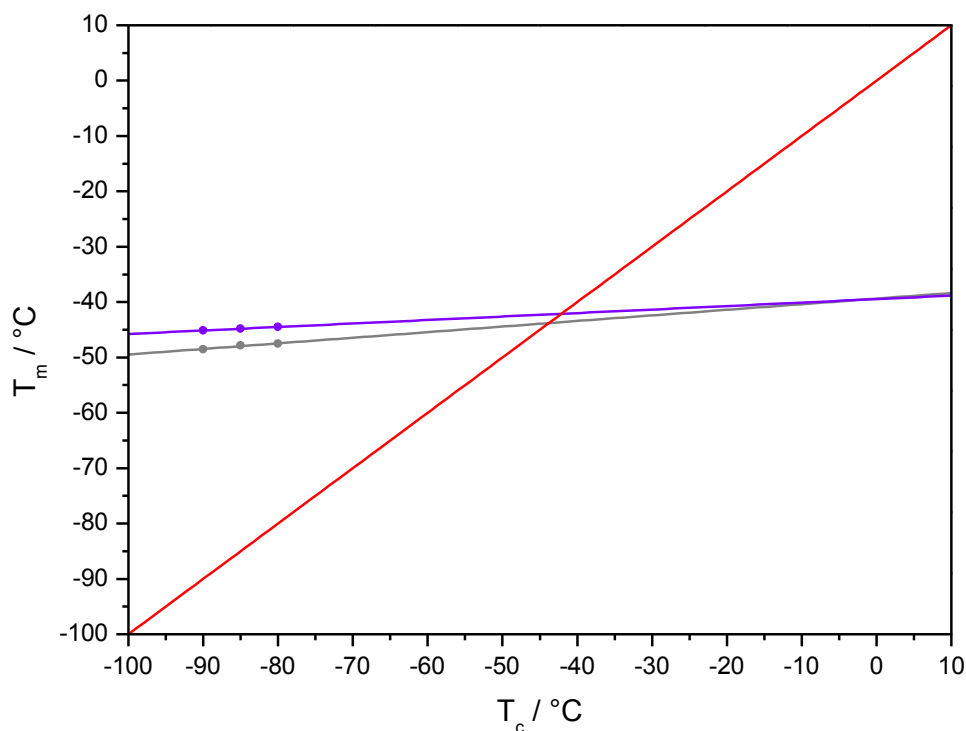


Figure V-25 : Evaluation de T_m^0 pour le PDMS (gris) et le PDMS/SiO₂(c) (violet) à l'intersection de la droite d'équation $T_m = T_c$ (rouge)

Le fait que la valeur de T_m^0 soit plus élevée dans le cas du nanocomposite montre que les cristaux formés sont plus stables en présence des nanoparticules de silice. Les nanoparticules ont donc pour effet de modifier légèrement la perfection des cristaux.

V.5.2 – Cristallisation à partir de l'état fondu

Les mesures de DSC qui permettent de suivre la cristallisation ont été réalisées sous flux d'azote (80 mL.min⁻¹) sur des échantillons de PDMS et PDMS/SiO₂(c) d'environ 4 mg placés dans des creusets de 40 µL scellés. La programmation en température est établie de 25 à -150 °C avec des vitesses de refroidissement à 5, 2 et 1 K.min⁻¹. Suite à chacune de ces vitesses, les échantillons sont chauffés à 10 K.min⁻¹ afin de mesurer leur fusion.

Le flux de chaleur mesuré en mode non-isotherme par DSC ainsi que les taux de cristallinité relatifs (α) obtenus par intégration des données DSC sont présentés Figure V-26 pour le PDMS.

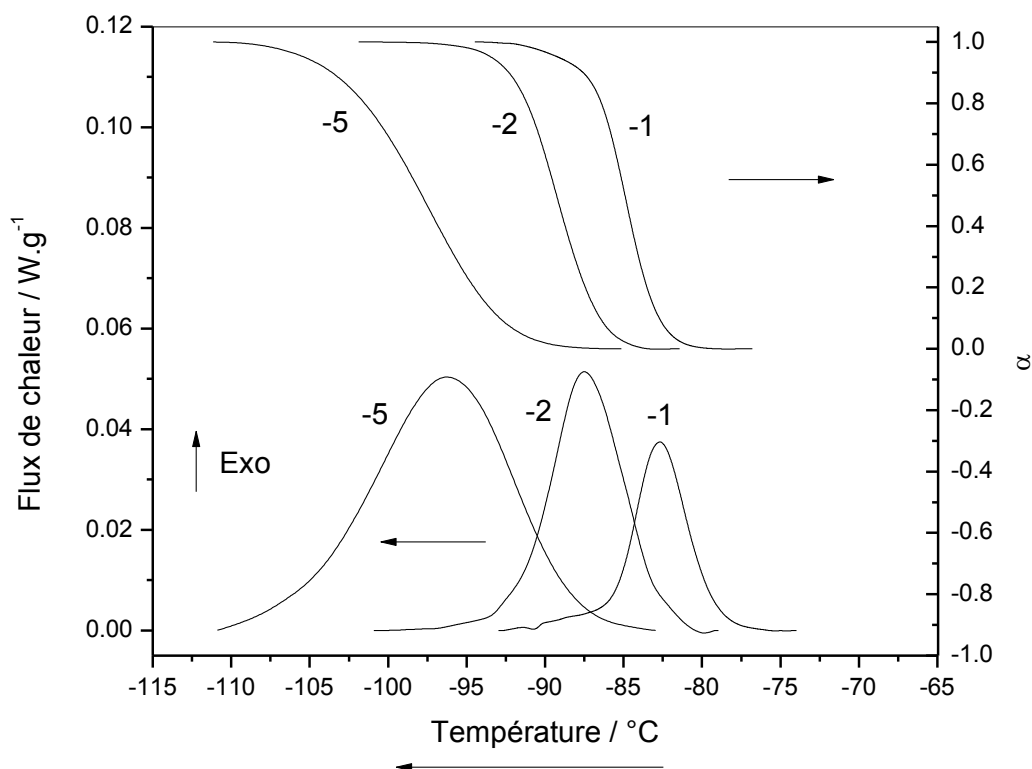


Figure V-26 : Thermogrammes et taux de cristallinité relatifs (α) du PDMS en fonction de la température obtenus à différentes vitesses de refroidissement ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)

Les paramètres thermodynamiques de la cristallisation du PDMS aux différentes vitesses de refroidissement sont inscrits dans le Tableau V-3 avec : T_1 la température à laquelle la transition devient significative, T_2 la température de fin de transition, T_c la température au sommet du pic de cristallisation, $\Delta_c H^\circ$ l'enthalpie de cristallisation, T_m la température au maximum du pic de fusion et $\Delta_m H^\circ$ l'enthalpie de fusion.

$\beta / \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta_c H^\circ / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta_m H^\circ / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
1	-74.0 ± 0.2	-93.0 ± 0.2	-82.7 ± 0.2	-9.98 ± 1.00	-49.1 ± 0.2	10.39 ± 1.00
2	-79.0 ± 0.2	-101.0 ± 0.2	-87.5 ± 0.2	-8.95 ± 1.00	-49.5 ± 0.2	9.46 ± 1.00
5	-83.0 ± 0.2	-111.0 ± 0.2	-96.3 ± 0.2	-6.66 ± 1.00	-50.0 ± 0.2	7.51 ± 1.00

Tableau V-3: Paramètres thermodynamiques de la cristallisation du PDMS à partir de l'état fondu et de la fusion au chauffage consécutif, β : vitesse de refroidissement

Le flux de chaleur mesuré en mode non-isotherme par DSC ainsi que les taux de cristallinité relatifs (α) obtenus par intégration des données DSC sont présentés Figure V-27 pour le PDMS/SiO₂(c).

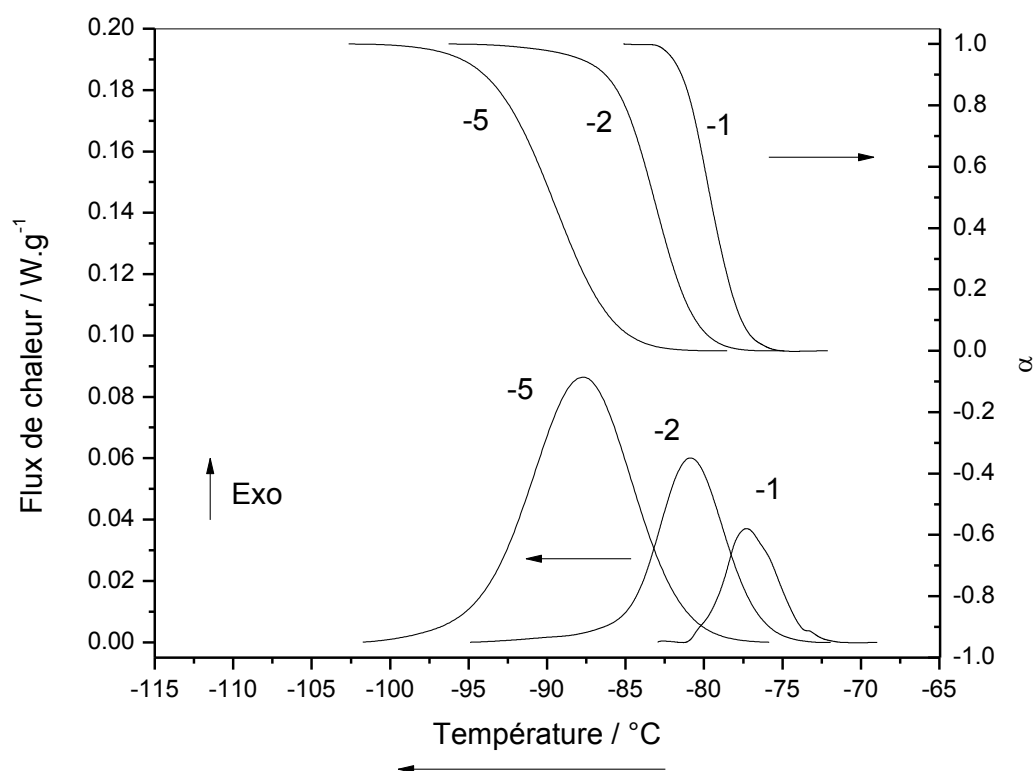


Figure V-27 : Thermogrammes et taux de cristallinité relatifs (α) du PDMS/SiO₂(c) en fonction de la température obtenus à différentes vitesses de refroidissement (K.min⁻¹)

Les paramètres thermodynamiques de la cristallisation du PDMS/SiO₂(c) aux différentes vitesses de refroidissement sont inscrits dans le Tableau V-4 avec : $T_{1(s)}$ la température à laquelle la transition devient significative, $T_{2(s)}$ la température de fin de transition, $T_{c(s)}$ la température au sommet du pic de cristallisation, $\Delta_c H^\circ$ l'enthalpie de cristallisation, $T_{m(s)}$ la température au sommet du pic de fusion et $\Delta_m H^\circ$ l'enthalpie de fusion.

$\beta / \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_{1(s)} / ^\circ\text{C}$	$T_{2(s)} / ^\circ\text{C}$	$T_{c(s)} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_c H^\circ / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{m(s)} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_m H^\circ / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
1	-69.0 ± 0.2	-83.0 ± 0.2	-77.3 ± 0.2	-9.78 ± 1.00	-45.9 ± 0.2	9.38 ± 1.00
2	-72.0 ± 0.2	-95.0 ± 0.2	-80.9 ± 0.2	-9.34 ± 1.00	-46.2 ± 0.2	9.41 ± 1.00
5	-76.0 ± 0.2	-102.0 ± 0.2	-87.7 ± 0.2	-9.44 ± 1.00	-46.7 ± 0.2	9.57 ± 1.00

Tableau V-4 : Paramètres thermodynamiques de la cristallisation du PDMS/SiO₂(c) à partir de l'état fondu et de la fusion au chauffage consécutif, β : vitesse de refroidissement

Effet de la vitesse de refroidissement

Selon la Figure V-26 et la Figure V-27, la cristallisation se déplace vers les basses températures lorsque la vitesse de refroidissement augmente. En effet, cette tendance est confirmée par le Tableau V-3 et le Tableau V-4 qui montrent que T_1 , T_2 et T_c sont plus

basses lorsque la vitesse de refroidissement (β) augmente. La cristallisation du PDMS est donc une transition dont le comportement varie en fonction de la vitesse de refroidissement employée. Pour une vitesse de refroidissement à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ la valeur de $\Delta_c H^\circ$ du PDMS est plus faible comparée aux deux autres vitesses. Ce résultat indique que la cristallisation ne se fait pas de la même manière que précédemment. Cette observation s'explique par le fait que la croissance cristalline est moins importante, car à cette vitesse la cristallisation apparaît à des températures proches de la transition vitreuse. La fin de la cristallisation est donc bloquée par le passage à l'état vitreux.

Ce résultat est corrélé avec la diminution de $\Delta_m H^\circ$ du PDMS lorsque β augmente. Ce résultat se corrobore également avec les températures de fusion qui diminuent avec la vitesse de refroidissement. Cet effet est lié à la perfection des cristaux qui diminue lorsque β augmente. En effet une forte vitesse de refroidissement conduit à des cristaux moins bien formés qui fondent à des températures plus faibles.

Effet de la silice

L'enthalpie est ici exprimée en Joules par gramme de PDMS. D'une manière générale, les paramètres $T_{1(s)}$, $T_{2(s)}$ et $T_{c(s)}$ ont une valeur plus élevée pour le PDMS/SiO₂(c). D'autre part, les enthalpies de cristallisation ($\Delta_c H^\circ$) aux différentes vitesses sont similaires pour le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) sauf pour $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. A cette vitesse, l'enthalpie de cristallisation du PDMS/SiO₂(c) est plus forte ce qui montre que les cristaux sont plus vite formés. D'après les observations réalisées ci-dessus, la silice entraîne une augmentation de la température de cristallisation au refroidissement. La largeur à mi-hauteur du pic de cristallisation du PDMS est différente de celle du PDMS/SiO₂(c), ce qui indique un changement de la cinétique de cristallisation avec les nanoparticules de silice. De plus les taux de cristallinité relatifs affichent une diminution du temps nécessaire pour réaliser cette transition. Les nanoparticules de silice agrégées employées ici ont donc un effet nucléant sur la cristallisation à partir de l'état fondu du PDMS.

Ce résultat est confirmé par les valeurs de $\Delta_m H^\circ$ à la vitesse de $-5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, supérieure à celle du PDMS à la même vitesse. Comparées au PDMS non chargé, les valeurs de $T_{m(s)}$ sont plus élevées ce qui indique que pour des même vitesses de refroidissement, des cristaux plus stables sont formés en présence de nanoparticules de silice.

Cette dernière observation se corrèle avec le flux de chaleur présenté sur la Figure V-28. Ce thermogramme correspond à la fusion des cristaux du PDMS et du PDMS/SiO₂(c) formés lors d'une vitesse de refroidissement à $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

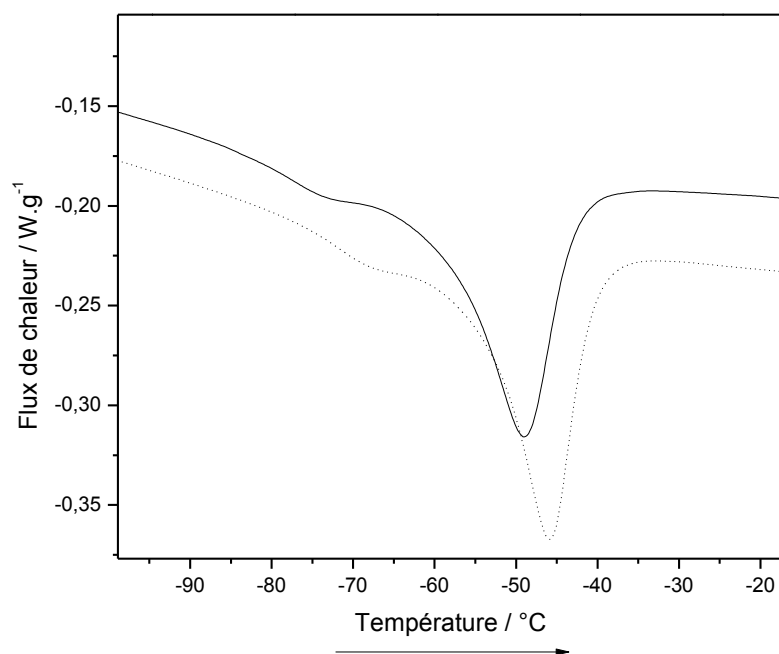


Figure V-28 : Thermogrammes DSC du PDMS (ligne) et du PDMS/SiO₂(c) (points) semi-cristallins lors de l'étape de chauffe (10 K.min⁻¹)

Il est important de noter pour les deux matériaux la présence d'un épaulement qui précède le pic de fusion. Cet épaulement apparaît à ~-70 °C pour le PDMS et à ~-65 °C pour le PDMS/SiO₂(c). Il correspondrait à la fusion des cristaux formés durant le processus de cristallisation secondaire. Le fait que l'épaulement apparaisse à de plus fortes températures pour le nanocomposite montre que les cristaux formés en présence de silice durant le processus de cristallisation secondaire sont plus stables que ceux du PDMS.

Ce résultat s'accorde avec l'épaulement situé après le pic de cristallisation du PDMS (Figure V-26) et du PDMS/SiO₂(c) (Figure V-27) lors du refroidissement à la vitesse de 1 K.min⁻¹.

V.5.3 – Cristallisation à partir de l'état vitreux

Lorsque le matériau est refroidi très rapidement, la cristallisation n'a pas le temps de se produire à partir de l'état fondu, c'est à dire lors du refroidissement. On obtient alors un matériau faiblement cristallin ou complètement amorphe. Ce phénomène, appelé également « trempe », peut se produire pour des vitesses allant de quelques dizaines de degrés par minute à plusieurs milliers de degrés par minute, selon le type de polymère étudié. Nous avons vu pour le PTFE que la cristallisation peut se produire même lorsque le polymère est refroidi à des vitesses très rapides (800 000 et 1.5 10⁶ K.s⁻¹ !). Si la cristallisation n'a pas eu lieu lors du refroidissement à partir du liquide, elle pourra se produire lors du chauffage, c'est à dire à partir de l'état vitreux (solide). Dans ce cas, on la nomme parfois cristallisation « froide » (ou "glass crystallization"), car le matériau cristallise à une température très inférieure à sa température de fusion/solidification.

Les mesures de DSC qui permettent d'étudier la cristallisation "froide" ont été réalisées sous flux d'azote ($80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) sur les mêmes échantillons PDMS et PDMS/SiO₂(c) d'environ 4 mg placés dans des creusets scellés de 40 μL . La programmation en température est établie de -150 à 10 °C avec des vitesses de chauffe de 1, 2 et 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

La Figure V-29 illustre le flux de chaleur normalisé mesuré en DSC pour le PDMS ainsi que les taux de cristallinité relatifs calculés après intégration des données DSC.

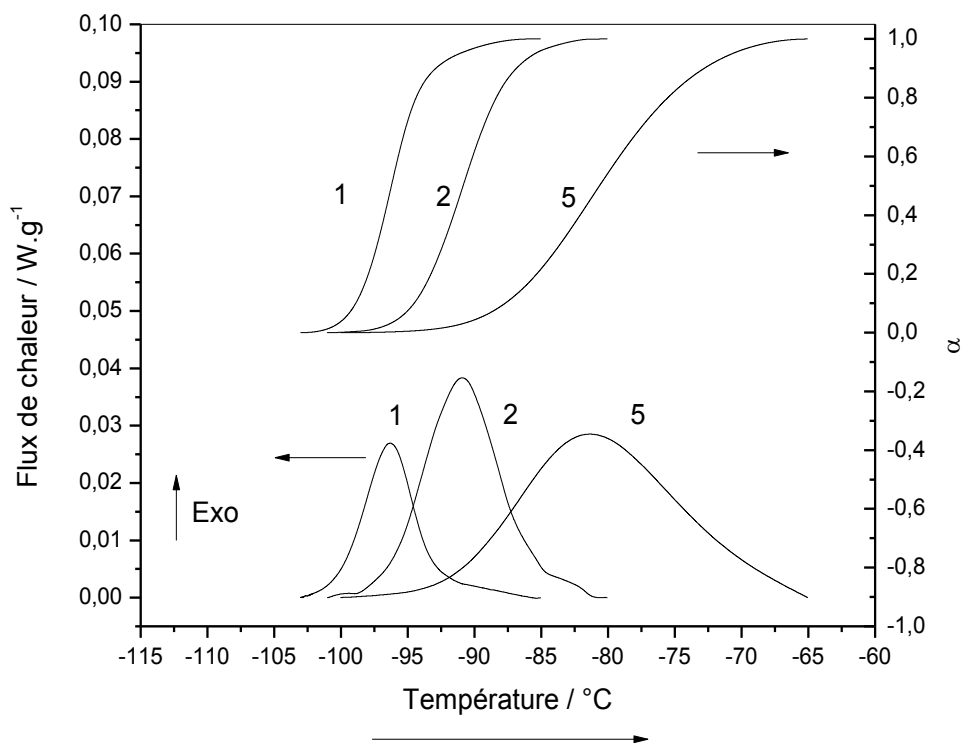


Figure V-29 : Thermogrammes et taux de cristallinité relatifs (α) du PDMS en fonction de la température obtenus à différentes vitesses de chauffe ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)

Les paramètres thermodynamiques de la cristallisation froide aux différentes vitesses de chauffe sont rassemblés dans le Tableau V-5 : T_1 la température à laquelle la transition devient significative, T_2 la température de fin de transition, T_c la température au sommet du pic de cristallisation, $\Delta_c H^\circ$ l'enthalpie de cristallisation, T_m la température au sommet du pic de fusion et $\Delta_m H^\circ$ l'enthalpie de fusion.

$\beta / \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta_c H^\circ / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta_m H^\circ / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
1	-103.0 ± 0.2	-85.0 ± 0.2	-96.3 ± 0.2	-8.12 ± 1.00	-51.8 ± 0.2	8.93 ± 1.00
2	-101.0 ± 0.2	-80.0 ± 0.2	-90.9 ± 0.2	-8.14 ± 1.00	-50.7 ± 0.2	9.37 ± 1.00
5	-100.0 ± 0.2	-65.0 ± 0.2	-80.7 ± 0.2	-4.95 ± 1.00	-49.3 ± 0.2	4.69 ± 1.00

Tableau V-5 : Paramètres thermodynamiques de la cristallisation froide du PDMS et de la fusion, β : vitesse de chauffe

De même pour le PDMS/SiO₂(c), le flux de chaleur mesuré en mode non-isotherme par DSC ainsi que les taux de cristallinité relatifs (α) obtenus par intégration des données DSC sont présentés Figure V-30.

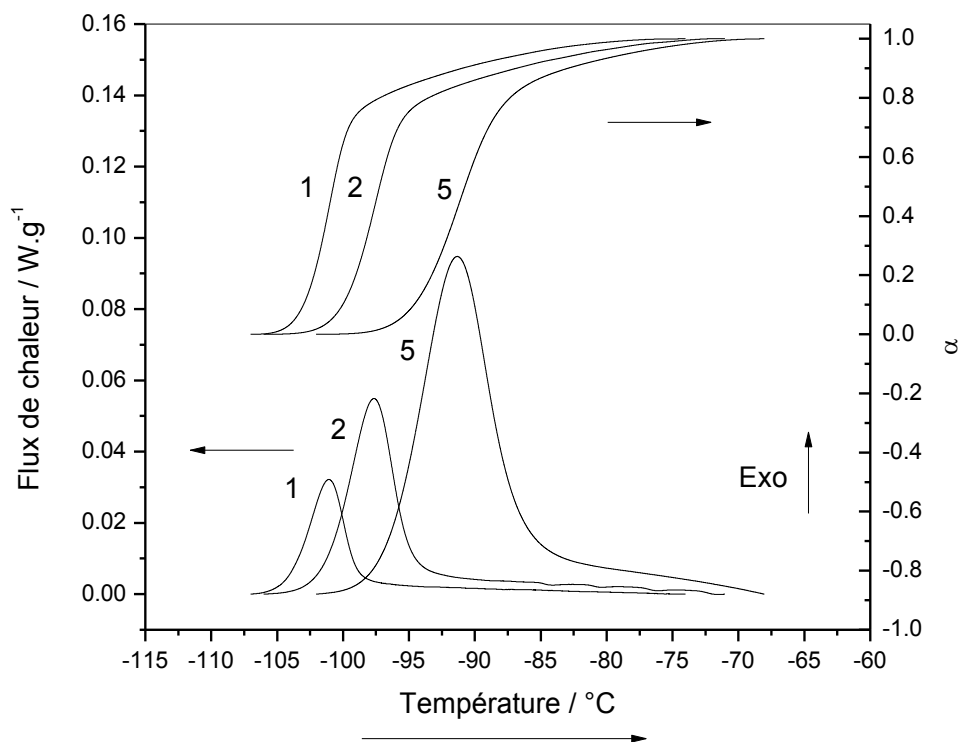


Figure V-30 : Thermogrammes et taux de cristallinité relatifs (α) du PDMS/SiO₂(c) en fonction de la température obtenus à différentes vitesses de chauffe (K.min⁻¹)

Les paramètres thermodynamiques de la cristallisation du PDMS/SiO₂(c) aux différentes vitesses de refroidissement sont inscrits dans le Tableau V-6 avec : $T_{1(s)}$ la température à laquelle la transition devient significative, $T_{2(s)}$ la température de fin de transition, $T_{c(s)}$ la température au sommet du pic de cristallisation, $\Delta_c H^\circ$ l'enthalpie de cristallisation, $T_{m(s)}$ la température au sommet du pic de fusion et $\Delta_m H^\circ$ l'enthalpie de fusion.

$\beta / \text{K.min}^{-1}$	$T_{1(s)} / ^\circ\text{C}$	$T_{2(s)} / ^\circ\text{C}$	$T_{c(s)} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_c H^\circ / \text{J.g}^{-1}$	$T_{m(s)} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_m H^\circ / \text{J.g}^{-1}$
1	-107.0 ± 0.2	-74.0 ± 0.2	-101.1 ± 0.2	-9.33 ± 1.00	-47.4 ± 0.2	9.50 ± 1.00
2	-106.0 ± 0.2	-71.0 ± 0.2	-97.7 ± 0.2	-9.83 ± 1.00	-48.0 ± 0.2	8.94 ± 1.00
5	-102.0 ± 0.2	-68.0 ± 0.2	-91.3 ± 0.2	-9.55 ± 1.00	-48.2 ± 0.2	8.62 ± 1.00

Tableau V-6 : Paramètres thermodynamiques de la cristallisation froide du PDMS/SiO₂(c) et de la fusion, β : vitesse de chauffe

Effet de la vitesse de chauffe

Selon les données de la Figure V-29 et de la Figure V-30, la cristallisation est décalée vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffe augmente. Le Tableau

V-5 et le Tableau V-6 permettent de corréler cette observation avec l'augmentation des valeurs de T_1 , T_2 et T_c lorsque β augmente. De plus les enthalpies de cristallisation ($\Delta_c H^\circ$) aux différentes vitesses sont assez proches pour le PDMS et le nanocomposite à l'exception de celle à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. La valeur d'enthalpie relevée à cette vitesse est la plus faible pour le PDMS. Elle est directement liée à un changement du mécanisme de cristallisation. Ce comportement s'explique par le fait que la cristallisation froide se réalise dans ce cas à des températures proches de la température de fusion du PDMS. La cristallisation froide du PDMS apparaît donc comme une transition dont le comportement varie également en fonction de la vitesse de chauffe employée.

Pour les deux types de cristallisations (à partir de l'état fondu et à partir de l'état vitreux) les T_m sont toujours inférieures à la valeur de $T_m^0 \sim -44 \text{ }^\circ\text{C}$ calculée dans le paragraphe V.5.1. En effet, les cristaux formés expérimentalement lors de la cristallisation des matériaux ne présentent pas la même structure qu'un cristal supposé parfait dont la température de fusion est T_m^0 . L'étalement de la fusion (voir Figure V-17) est ici caractéristique de la variété des structures des cristaux formés qui fondent alors à des températures différentes.

Effet de la silice

Contrairement à la cristallisation à partir de l'état fondu, les températures $T_{1(s)}$ et $T_{c(s)}$ de la cristallisation « froide » sont plus basses pour le PDMS/SiO₂(c). Cependant, la température de fin de cristallisation $T_{2(s)}$ a ici une valeur plus élevée dans le cas du nanocomposite. De même, la largeur à mi-hauteur du pic est également différente pour les deux échantillons. Ces deux paramètres mettent en avant une différence probable dans les mécanismes de cristallisation qui entrent en jeu. L'asymétrie présentée par le pic du PDMS/SiO₂(c) peut être expliquée par un ralentissement de la croissance cristalline et par l'apparition du phénomène de cristallisation secondaire. Ce résultat se corrobore avec l'épaule localisée à $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ sur la courbes des $\tan \delta$ (Figure V-10). En effet la silice favorise l'apparition d'un nombre élevé de noyaux et permet à la cristallisation primaire de se réaliser plus rapidement. Ainsi la cristallisation secondaire liée à la croissance cristalline est plus apparente en présence des nanoparticules. Ces observations devront être confirmées par l'étude cinétique.

Dans le cas du PDMS/SiO₂(c) le pic de cristallisation peut être divisé en deux parties. Dans un premier temps le sommet du pic est rapidement atteint, ce qui montre que la vitesse de cristallisation est élevée. Après ce maximum, la vitesse de cristallisation chute et un signal exothermique peu intense est toujours mesuré sur une période de temps longue. Ce comportement traduit un temps de réaction court pour atteindre le maximum de la vitesse de cristallisation suivi d'un temps de réaction long nécessaire pour achever complètement la cristallisation du matériau. D'après l'interprétation des résultats, la silice entraîne une diminution de la température à laquelle la cristallisation froide se réalise. De plus, selon les courbes des taux de cristallinité relatifs, il apparaît une diminution du temps nécessaire pour mener la transition à son terme. Les nanoparticules de silice agrégées favorisent alors également la cristallisation froide du PDMS.

La valeur de $\Delta_m H^\circ$ à la vitesse de $-5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ confirme ce résultat. En effet elle affiche une valeur supérieure à celle du PDMS pour la même vitesse. De la même manière que pour la cristallisation à partir de l'état fondu, les valeurs de la température de fusion du

PDMS/SiO₂(c) sont plus élevées que celle du PDMS. De ce fait, en comparant les résultats pour des mêmes vitesses de chauffe, des cristaux plus stables sont formés en présence de nanoparticules de silice.

V.5.4 – Energie d'activation apparente de la cristallisation

Les données DSC exploitées précédemment ont été traitées par les méthodes isoconversionnelles avancées et permettent d'obtenir la dépendance de l'énergie d'activation apparente E_α en fonction du taux de cristallinité relatif α (Figure V-31) et de la température T (Figure V-32). Les calculs ont été réalisés pour la cristallisation du PDMS et du PDMS/SiO₂(c) à partir de l'état fondu et à partir de l'état vitreux avec des mesures réalisées à des vitesses de refroidissement et de chauffe variant de 1 à 5 K.min⁻¹. Dans le cas de cette transition, l'énergie d'activation apparente E_α n'a pas la signification habituelle et ne correspond pas à la barrière d'énergie à franchir pour transformer les réactifs en produits. Ce paramètre représente dans ce cas, le coefficient de température de la loi d'Arrhenius si celle-ci est utilisée pour décrire la variation de la constante de vitesse avec la température.

E_α en fonction du taux de cristallinité relatif α

La Figure V-31, indique de par l'existence d'une dépendance de E_α en fonction de α la présence de mécanismes complexes mis en jeu dans les deux cristallisations. La courbe correspondant à la cristallisation à partir de l'état fondu affiche des valeurs négatives croissantes. Cette tendance s'accorde avec la théorie d'Hoffman-Lauritzen qui décrit dans cette région un comportement anti-arrhénien de la cristallisation à partir de l'état fondu.^{177,178,384} Elle s'explique par le fait que le contrôle par la nucléation diminue lorsque la température diminue (ce qui correspond à une vitesse de cristallisation croissante). Les valeurs des énergies d'activation apparentes sont d'autre part plus basses pour le PDMS/SiO₂(c) sur la gamme étudiée des α . Ce résultat sera interprété à l'aide de la dépendance de E_α en fonction de T .

Le comportement opposé est observé pour les données de cristallisation froide. Les valeurs des énergies apparaissent comme positives et décroissantes. Cette tendance s'accorde également avec la théorie d'Hoffman-Lauritzen et est associée au comportement arrhénien de la cristallisation froide. En effet, lorsque la température et le taux de cristallinité relatif augmentent le contrôle par la diffusion diminue, ce qui explique la diminution des E_α observée. Un saut d'énergie est d'autre part observé pour des valeurs de α comprises entre 0.7 et 0.8. Ce saut d'énergie est présent pour PDMS/SiO₂(c) mais absent pour le PDMS. Il se corrèle alors à la présence de l'effet exothermique peu intense observé après le pic de cristallisation sur la Figure V-30 et correspondrait au mécanisme de cristallisation secondaire. En effet, la cristallisation secondaire qui s'effectue entre les cristaux primaires est plus lente, et se corrèle bien à une augmentation de E_α . L'augmentation d'énergie pour les α très proches de 1 est attribuée à la superposition de la cristallisation froide et de la fusion à haute température. Cette superposition devient d'autant plus grande que la vitesse de chauffe augmente. De plus, cette augmentation d'énergie est plus prononcée dans le cas du PDMS/SiO₂(c). Contrairement à la cristallisation à partir de l'état fondu, les valeurs de l'énergie sont plus hautes pour le PDMS/SiO₂(c).

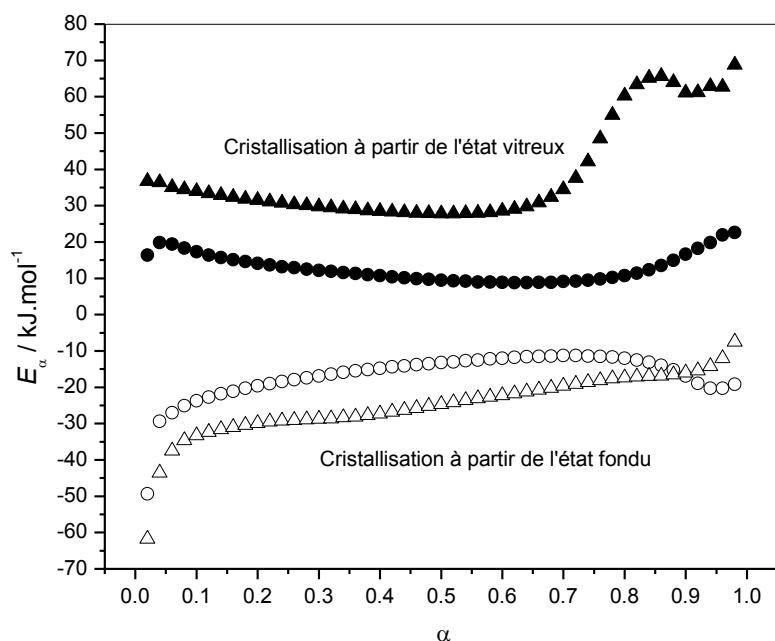


Figure V-31 : Dépendance des E_α de la cristallisation du PDMS (cercles) et du PDMS/SiO₂(c) (triangles) en fonction du taux de cristallinité

E_α en fonction de la température T

Les données de la Figure V-32 représentent la dépendance de E_α en fonction de la température pour le PDMS et le PDMS/SiO₂(c).

Pour la cristallisation à partir de l'état fondu, les deux matériaux présentent la même allure de la dépendance de E_α . Cependant les valeurs de l'énergie sont décalées vers les hautes températures dans le cas du nanocomposite. Ainsi, la silice joue le rôle d'agent de nucléation hétérogène. Elle est à l'origine de la formation des noyaux stables à plus haute température. La tendance inverse est observée lors de la cristallisation froide où la dépendance est décalée vers les basses températures pour le PDMS/SiO₂(c). Il apparaît clairement que l'augmentation des valeurs de l'énergie d'activation apparente à la fin de la cristallisation est plus prononcée dans le cas du nanocomposite. Ces valeurs correspondent alors au phénomène de cristallisation secondaire déjà évoqué. Dans le domaine de températures correspondant à la cristallisation à partir de l'état vitreux, la vitesse de cristallisation globale est contrôlée par la diffusion. Les données de DMA (paragraphe V.3.1) montrent des valeurs sensiblement identiques de E' pour le PDMS et le PDMS/SiO₂(c), ce qui indique que la diffusion des chaînes est identique pour les deux matériaux. Ainsi, la silice favoriserait la nucléation sans entraver la diffusion des chaînes de PDMS permettant à la cristallisation froide de s'amorcer à plus basse température.

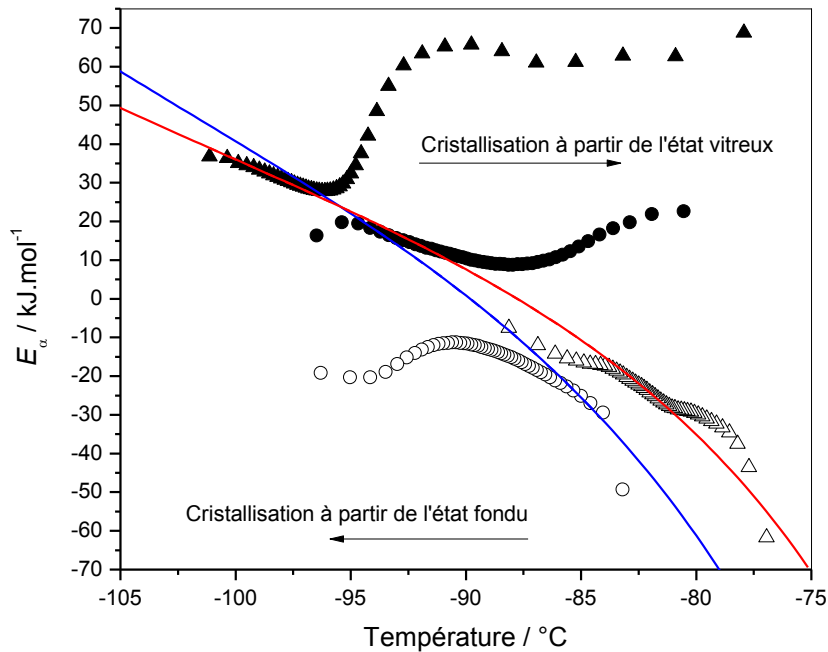


Figure V-32 : Dépendance des E_α de la cristallisation du PDMS (cercles) et du PDMS/SiO₂(c) (triangles) en fonction de la température et ajustement des données par la théorie d'Hoffman-Lauritzen (bleu : PDMS, rouge : PDMS/SiO₂(c))

V.5.5 – Evaluation des paramètres de l'équation d'Hoffmann-Lauritzen

Les paramètres de l'équation d'Hoffman-Lauritzen U^* et K_g peuvent être évalués à partir de la dépendance de l'énergie d'activation E_α exprimée en fonction de la température selon la méthode proposée par Vyazovkin et Sbirrazzuoli.¹⁷⁷

Le calcul a été réalisé pour les données obtenues avec le PDMS et avec le PDMS/SiO₂(c) lors de la cristallisation à partir de l'état fondu et lors de la cristallisation froide (Figure V-32). Les valeurs de T_m^0 calculées à partir de la Figure V-25 (229 K pour le PDMS et 231 K pour le PDMS/SiO₂(c)) ont été utilisées pour réaliser l'ajustement présenté Figure V-32.

La valeur de T_∞ est évaluée à ~ 118 K ($T_g - 30$ K) pour les deux matériaux. Selon le Tableau V-7, le calcul réalisé ci-dessus permet d'obtenir les valeurs $U^* = 7085$ J.mol⁻¹ et $K_g = 1.1 \times 10^5$ K² pour le PDMS, et $U^* = 5672$ J.mol⁻¹ et $K_g = 8.5 \times 10^4$ K² pour le PDMS/SiO₂(c) avec des intervalles de confiance (I_c) faibles.

Echantillon	$U^* / \text{J.mol}^{-1}$	$10^4 K_g / \text{K}^2$	$I_c (U^*) / \%$	$I_c (K_g) / \%$	r^2
PDMS	7085	11	< 2	< 3	0.996
PDMS/SiO ₂ (c)	5672	8.5	< 1	< 1	0.999

Tableau V-7 : Valeur des paramètres K_g et U^* du PDMS et du PDMS/SiO₂(c)

Au premier abord il est important de remarquer que les deux valeurs de U^* sont du même ordre de grandeur que la valeur universelle estimée à 6270 J.mol^{-1} . D'autre part les valeurs de U^* et K_g sont plus élevées pour le PDMS. Ce résultat indique que les paramètres relatifs à la nucléation (terme(K_g)) et à la diffusion (terme(U^*)) sont plus faibles pour le PDMS. Cela signifie que le contrôle par la nucléation qui apparaît au début de la cristallisation ainsi que le contrôle par la diffusion qui apparaît à la fin de la cristallisation est moins prononcé en présence des nanoparticules de silice. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse qu'en présence de silice, la nucléation est favorisée lors de la cristallisation à partir de l'état fondu, et la diffusion est favorisée lors de la cristallisation à partir de de l'état vitreux.

V.5.6 – Nucléation, diffusion et vitesse de croissance des cristaux

Les valeurs de U^* et K_g présentées dans la Tableau V-7 pour le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) ont été utilisées pour le tracé de $G/G_0 = f(T)$ représenté sur la Figure V-33.

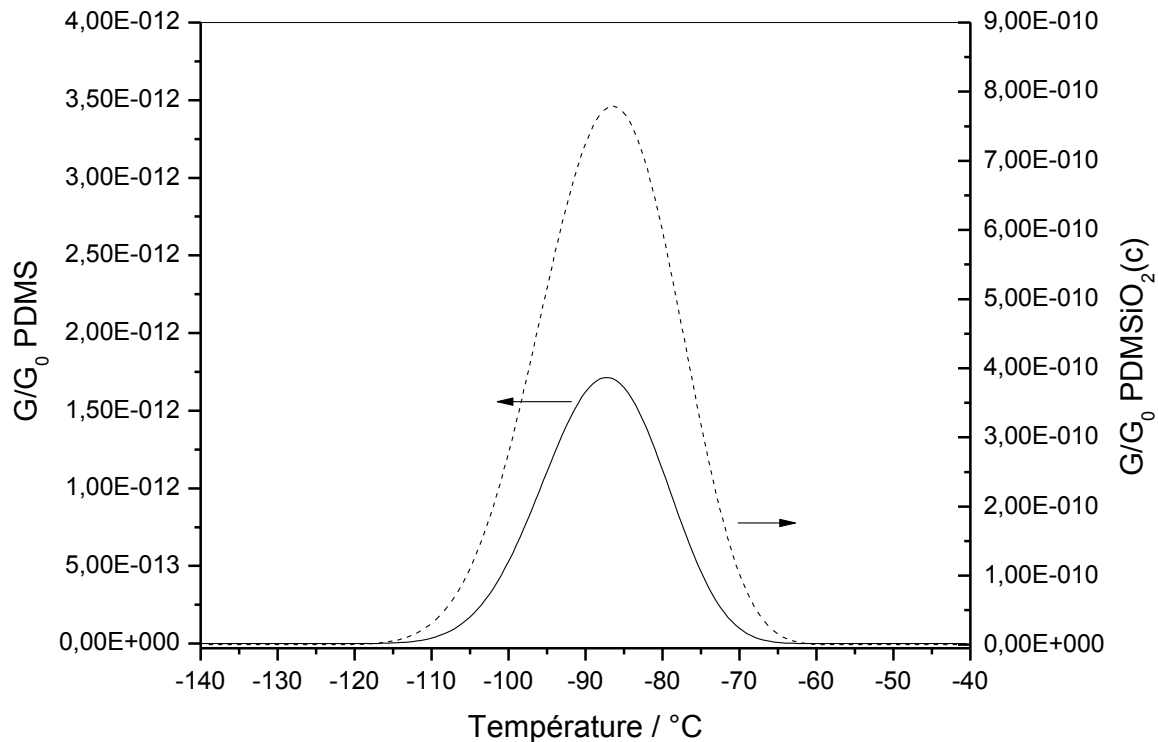


Figure V-33 : Evolution de la vitesse de croissance des cristaux (G/G_0) du PDMS (ligne) et du PDMS/SiO₂(c) (tirets) en fonction de la température

Les résultats montrent que pour le PDMS/SiO₂(c) la base du pic apparaît plus tôt lors du refroidissement. La croissance des cristaux est donc amorcée de façon plus précoce lors de l'insertion des nanoparticules de silice dans le PDMS, qui favorisent alors la cristallisation. Ceci est également vrai si l'on regarde cette courbe au chauffage en accord avec une cristallisation froide favorisée. Lors du refroidissement, le maximum de la vitesse de cristallisation est donc atteint plus rapidement avec l'insertion de silice dans le PDMS

($T_{\max(\text{PDMS})} = -87.5 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\max(\text{PDMS/SiO}_2(\text{c}))} = -86.5 \text{ }^\circ\text{C}$). De plus, le sommet du pic du composite affiche une valeur plus élevée ($G/G_0 \sim 8 \times 10^{-10}$) que celle du PDMS ($G/G_0 \sim 1.7 \times 10^{-12}$) avec une différence d'un facteur 470 entre les sommets des deux pics. Deux hypothèses peuvent alors être avancées : si G_0 possède la même valeur pour les deux systèmes on peut en déduire que la vitesse de croissance G est plus élevée pour le PDMS/SiO₂(c), cependant si la valeur de G_0 est différente pour les deux systèmes alors d'autres investigations sont nécessaires avant l'interprétation de ce résultat.

Les valeurs de la contribution de la diffusion et de la contribution de la nucléation en fonction de la température pour le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) sont représentées sur la Figure V-34.

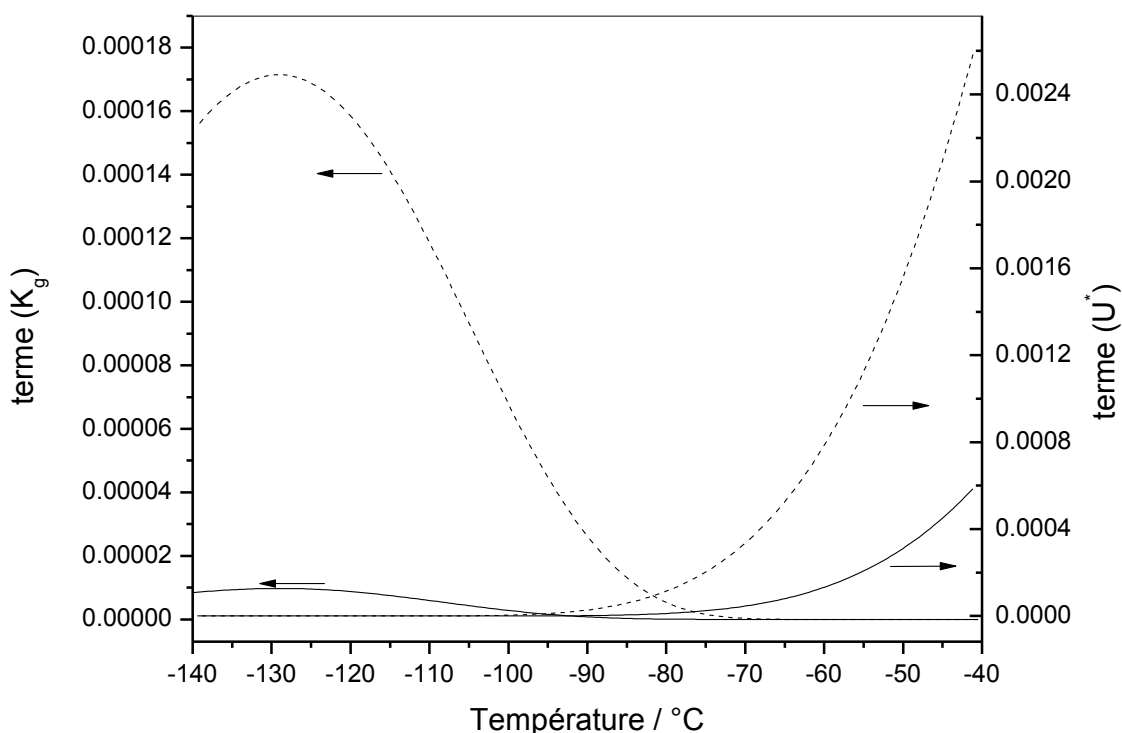


Figure V-34 : Contribution de la nucléation (terme(K_g)) et de la diffusion (terme(U^*)) en fonction de la température lors de la cristallisation du PDMS (ligne) et du PDMS/SiO₂(c) (tirets)

En observant les courbes des deux matériaux, il apparaît que la diffusion est limitante aux basses températures (proches de la T_g) tandis que la nucléation est limitante aux hautes températures (proches de T_m). La température relevée au croisement des courbes de contribution de U^* et K_g pour le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) se corrèle avec leurs valeurs de T_{\max} respectives observées sur la Figure V-33. Au-delà de T_{\max} la cristallisation adopte un comportement anti-arrhénien. Ce comportement est caractéristique de la cristallisation à partir de l'état fondu et se traduit par les valeurs négatives des énergies d'activation apparentes observées sur la Figure V-32. En dessous de T_{\max} la cristallisation adopte un comportement arrhénien. Ce comportement correspond à la cristallisation à partir de l'état

vitreux (cristallisation froide) se traduisant par des valeurs positives de l'énergie d'activation apparente constatées sur la Figure V-32.

D'autre part, il apparaît également que la valeur de la contribution de la nucléation et de la diffusion dans le processus de cristallisation est toujours plus forte en présence des nanoparticules de silice. L'augmentation des valeurs de terme (U^*) et terme (K_g) avec l'insertion de silice confirme alors que cette charge accélère la cristallisation, ce qui a déjà été évoqué à partir de l'interprétation de la Figure V-33. Ainsi, la cristallisation du PDMS est favorisée en présence de nanoparticules de silice.

La silice est connue pour son rôle d'agent nucléant. Nous constatons de plus dans le cas présent qu'elle n'entrave pas la diffusion des chaînes lors de la croissance cristalline. Ce résultat se démarque des travaux de Kalkar et al.³⁸⁵ sur la cristallisation isotherme du poly(butylène terephthalate) chargé en montmorillonite. En effet, son étude montre que la charge joue le rôle d'agent nucléant tout en s'opposant à la mise en forme des chaînes de la matrice qui ont pour but de former les faces des cristaux tridimensionnels. La diminution de la valeur de K_g observée dans le Tableau V-7 lors de l'insertion d'agents nucléants s'accorde avec la littérature. Kocic et al.³⁸⁶ ont démontré la même tendance du paramètre de nucléation dans le Polypropylène chargé avec des particules micrométriques de talc. Ils attribuent les variations de K_g d'une part à la quantité de charge introduite mais aussi à la distribution de la taille des particules qui existe dans un même échantillon. Dans notre étude, les variations de K_g ne peuvent pas être attribuées à la distribution de taille des nanoparticules de silice. En effet, nous travaillons ici à l'échelle nanométrique et la taille des nanoparticules apparaît comme monodisperse (Figure III-28) s'étalant sur un intervalle de longueur très faible. De plus, la structure en forme de chapelets (Figure III-29) permet de s'affranchir des différences de tailles entre les nanoparticules. D'autre part Nie et al.³⁸⁷ ont réalisé une étude de cristallisation isotherme qui met également en avant la diminution de K_g avec l'augmentation de la quantité de silice insérée dans le poly(ϵ -caprolactone). Cependant même si les valeurs de K_g sont du même ordre de grandeur que celles présentées dans le Tableau V-7, la silice utilisée dans cette étude est synthétisée in-situ par le procédé sol-gel et ne possède pas les mêmes caractéristiques morphologiques que la silice agrégée employée ici. Enfin, contrairement aux mesures de cristallisation isotherme réalisées précédemment, les mesures réalisées ici en mode non-isotherme permettent d'étudier simultanément l'influence de la silice sur K_g et U^* .

V.6 – Conclusion

Ce chapitre met en évidence le rôle de la silice sur la cinétique de transition vitreuse et de cristallisation du PDMS.

L'analyse isoconversionnelle avancée appliquée aux données de la transition vitreuse met en avant une diminution de l'énergie d'activation apparente. Cette tendance est associée à la notion de mouvements coopératifs des segments de chaînes. Le PDMS et le PDMS/SiO₂(c) affichent une cinétique de transition vitreuse identique. L'évaluation par DSC multi-fréquentielle à perturbation stochastique met en avant la dépendance en fréquence de la transition vitreuse qui est alors associée à une relaxation de type α à caractère coopératif. Les énergies d'activation apparentes calculées pour la transition vitreuse sont d'autre part légèrement supérieures dans le cas du nanocomposite, de même que la valeur des volumes de réarrangement coopératifs (V_{crit}). La variation de capacité thermique apparaît cependant

plus faible dans le cas du nanocomposite. Ce résultat souligne une variation de l'hétérogénéité dynamique en présence de silice et s'accorde avec l'augmentation de E_{α} observée. Elle traduit alors une barrière d'énergie plus forte des mouvements moléculaires dans le PDMS/SiO₂(c), où la silice réduit sensiblement la mobilité des chaînes dans l'état vitreux. L'insertion de silice a également entraîné une variation de la microstructure de par l'apparition de RAF en sa périphérie, mais aussi en induisant une diminution de la fraction de volume libre (f_g) sans pour autant changer la valeur du coefficient d'expansion thermique ($\Delta\alpha$).

Les paramètres cinétiques de la cristallisation obtenus montrent clairement que la silice favorise cette transition et joue le rôle d'agent nucléant. En effet, lors du refroidissement en présence de silice, l'apparition du pic de cristallisation à partir de l'état fondu se situe à de plus hautes températures. De plus, lors de la chauffe en présence des nanoparticules, l'apparition du pic de cristallisation froide se situe à de plus faibles températures. La silice est également à l'origine de l'apparition de la cristallisation secondaire, mise en évidence par DMA et DSC. Les paramètres de l'équation d'Hoffmann-Lauritzen ont été évalués à partir de la dépendance de E_{α} en fonction de T , issue des méthodes isoconversionnelles avancées. Les résultats sont en parfait accord avec la théorie d'Hoffmann-Lauritzen qui prédit un comportement anti-arrhénien de la cristallisation à partir de l'état fondu et un comportement arrhénien de la cristallisation froide. Les données montrent également que ces deux types de cristallisation présentent une dynamique similaire, bien que le mécanisme global de cristallisation soit différent entre le PDMS et le PDMS/SiO₂(c). Le contrôle par la nucléation au début de la transition ainsi que le contrôle par la diffusion en fin de transition est moins marqué pour le nanocomposite. De plus, les contributions de U^* et K_g en fonction de T montrent qu'en présence des nanoparticules de silice la diffusion est favorisée lors de la cristallisation froide et que la nucléation est favorisée lors de la cristallisation à partir de l'état fondu. Ainsi l'insertion de silice dans le PDMS favorise le processus de cristallisation.

Les résultats énoncés précédemment sont cohérents avec les mesures réalisées en DMA qui montrent que l'insertion de nanoparticules dans le PDMS ne modifie pas la cinétique de transition vitreuse tout en influençant fortement sa cinétique de cristallisation.

CHAPITRE VI :CONCLUSION GENERALE

L'élaboration de polymères nanocomposites et la compréhension des phénomènes thermomécaniques régissant leurs propriétés constituent une étape essentielle dans le développement de nouveaux matériaux hybrides. Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans ce contexte. Il a alors permis de mettre en avant l'influence de nanoparticules de silice sur les transitions physiques (transition vitreuse, cristallisation, fusion) et sur les transformations chimiques (polymérisation, dégradation) de matrices de nature différente. Les investigations ont été menées à l'aide de méthodes d'analyse thermiques conventionnelles (ATG, DSC, DMA) et atypiques (DSC multifréquence, FSC, UFSC). La démarche scientifique adoptée dans ce travail a également aidé à définir les pistes à suivre pour les études futures.

Beaucoup d'études présentes dans la littérature ont décrit l'influence des nanocharges sur les propriétés physico-chimiques des matrices polymères. Cependant, peu d'entre elles proposent une analyse de l'influence de la nanocharge sur la cinétique des transitions. L'objectif final, qui consiste en l'étude des transitions physiques dans les polymères nanocomposites a permis d'établir des conclusions pour trois matrices polymériques très différentes en terme de propriétés intrinsèques.

La première étape correspondait à l'étude de l'effet de la silice sur le comportement de l'alcool polyfurfurylique (PFA), un polymère thermodur 100% amorphe. Pour cela, il fut essentiel de comprendre les interactions qui existent entre la surface des nanoparticules et la matrice. En plus du rôle de renfort de la silice, il était également pertinent de déterminer si sa présence au sein de la matrice pouvait induire des changements dans les mécanismes du processus de polymérisation.

Les deux types de silices ($\text{SiO}_2(\text{s})$ et $\text{SiO}_2(\text{c})$) dispersées dans le PFA ont conduit toutes deux à une variation de ses propriétés thermomécaniques. La modification de surface employée pour $\text{SiO}_2(\text{s})$ a entraîné lors de son insertion dans la matrice (10% en masse) une **amélioration de la stabilité thermique** ainsi qu'une **augmentation de la T_g et du module élastique**. Des variations de propriétés thermomécaniques sont également observées lors de l'insertion de $\text{SiO}_2(\text{c})$ dans le PFA (5% en masse) au niveau de la stabilité thermique, de la T_g et du module élastique dans l'état vitreux et dans l'état caoutchoutique. D'autre part, il a été démontré que l'insertion de $\text{SiO}_2(\text{c})$ dans le monomère entraîne une **accélération du processus de polymérisation**. Ce résultat montre la présence de réactions de polymérisation dans le mélange FA/ $\text{SiO}_2(\text{c})$, même en l'absence du catalyseur (MA). Dans le cas d'un mélange combiné FA/ $\text{SiO}_2(\text{c})$ /MA, la silice favorise là aussi le processus de polymérisation.

La seconde étape était dédiée à l'étude de la **cristallisation du polytétrafluoroéthylène** (PTFE), un polymère thermoplastique fortement cristallin. L'analyse du comportement de cristallisation en présence de silice et avec l'utilisation de très grandes vitesses de refroidissement était nécessaire puisque le PTFE cristallise très rapidement. De ce fait, l'identification des mécanismes ainsi que de leur contribution dans la cristallisation de ce polymère et de son composite était l'élément clé de cette partie.

La cristallisation à partir de l'état fondu du PTFE a été étudiée sur une large gamme de vitesses de refroidissement grâce aux techniques de calorimétrie différentielle à balayage conventionnelle (DSC), rapide (FSC) et ultra-rapide (UFSC). La théorie d'Hoffman-Lauritzen

a été employée et le calcul des valeurs du paramètre K_g a révélé la présence d'une transition entre les régimes de cristallisation II et III.

L'effet des nanoparticules de silice sur la cristallisation du PTFE a clairement été mis en avant avec l'étude du PTFE/SiO₂(c)F. Bien que les deux matériaux présentent une température de fusion à l'équilibre identique ($T_m^0 \sim 324$ °C), les thermogrammes de calorimétrie différentielle ont montré que **la cristallisation du PTFE est favorisée ou défavorisée en présence de silice** selon la gamme de températures considérée. L'apparition de la transition entre les régimes de cristallisation II et III est toujours visible dans le cas du nanocomposite. Les valeurs du paramètre K_g montrent finalement que la nucléation des cristaux est favorisée en présence de silice pour des températures proches de la fusion. Ces résultats s'expliquent par la théorie de la nucléation hétérogène, dans laquelle les nanoparticules de silice jouent le rôle d'agent nucléant.

La troisième étape portait sur l'étude de la **transition vitreuse et cristallisation du polydiméthysiloxane** (PDMS) chargé en silice. Il s'agit d'une matrice présentant une fraction amorphe et une fraction cristallisable. Contrairement aux deux autres matrices, le PDMS est moins contraint. Ainsi, le but des investigations menées sur ce système était de déterminer l'effet de la silice à la fois sur la transition vitreuse et sur la cristallisation d'un même échantillon de PDMS. De la même manière que précédemment, une étude cinétique de ces deux transitions était indispensable à la bonne compréhension des mécanismes qui les caractérisent.

Les énergies d'activation apparentes calculées à partir des mesures DSC ont montré que **les transitions vitreuses du PDMS et du PDMS/SiO₂(c) présentent une cinétique identique**. L'évaluation de la T_g en fréquence par DMA a permis de révéler que cette transition est associée à une relaxation de type α présentant un caractère coopératif. Les expériences réalisées en TOPEM ont montré que la valeur des V_{crr} est légèrement supérieure lors de l'insertion de nanoparticules de silice SiO₂(c). D'autre part, les résultats obtenus en DSC ont montré que **la silice favorise les deux types de cristallisation**. Ces mêmes mesures ont mis en avant la présence d'un processus de cristallisation secondaire. La différence entre la température de fusion à l'équilibre du PDMS ($T_m^0 \sim -44$ °C) et celle du PDMS/SiO₂(c) ($T_m^0 \sim -42$ °C) montre une amélioration de la perfection des cristaux en présence des nanoparticules. L'évaluation des paramètres U^* , K_g a également montré que **la diffusion et la nucléation sont favorisées en présence des nanoparticules de silice**. La comparaison de l'ensemble des résultats obtenus pour ce polymère et son composite conduit alors à la conclusion que **les nanoparticules de silice n'ont aucun effet significatif sur sa cinétique de transition vitreuse mais influencent considérablement sa cinétique de cristallisation**.

L'ensemble des résultats énoncés ci-dessus montre ainsi que l'insertion des nanoparticules de silice au sein de matrices de nature différente ne conduit pas systématiquement à des variations identiques des transitions physiques (Figure VI-1). Les matrices utilisées dans cette étude se situent dans des domaines de mobilité "extrêmes". En effet, le PFA est une matrice contrainte avec peu de mobilité des chaînes et le PTFE présente des énergies de liaisons intenses ainsi qu'une cristallisation très rapide. Enfin, le PDMS se présente comme un polymère souple et peu contraint comparé aux deux matrices

précédentes. De ce fait, l'intérêt du travail réalisé ici réside dans les effets induits par les nanoparticules de silice dans ces matrices de structures très différentes.

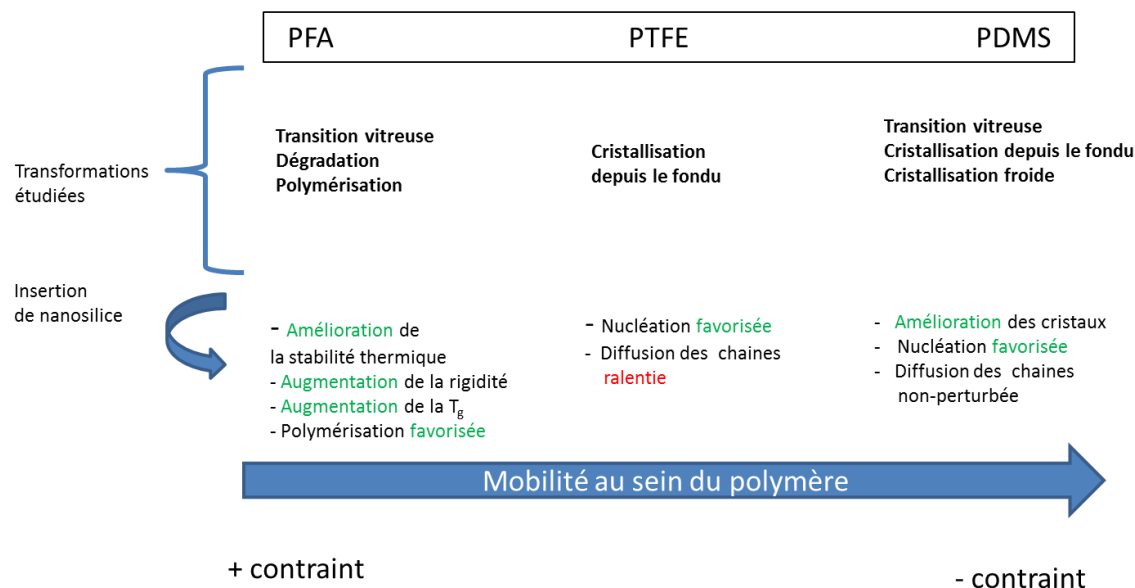


Figure VI-1 : Les différentes transitions physiques étudiées dans des matrices polymères de natures diverses

Le choix de la taille et de la morphologie de la silice apparaît comme un élément primordial. Il va conditionner l'évolution du comportement des transitions physiques et des propriétés du matériau. En effet, la taille nanométrique d'une charge confère de nouvelles propriétés à la matière. A cette échelle, le rapport qui existe entre les forces d'interaction de la matière (forces volumiques, forces de Van der Waals) est différent de celui apparaissant à l'échelle macroscopique. Ainsi, l'utilisation de la nanosilice présentée dans ce travail se justifie par cet état de fait mais aussi par l'augmentation du rapport surface spécifique / volume qui existe à cette échelle. D'un point de vue chimique, la silice sphérique élaborée selon le procédé de Stöber nécessite une modification de surface afin de la rendre compatible avec le PFA. La silice agrégée constitue un avantage comparé à la silice sphérique. En effet, sa plus grande surface spécifique et son nombre plus important de groupements hydroxyles permet de maximiser les interactions avec la matrice. Bien qu'elle nécessite également une modification de surface dans le cas du PTFE, elle peut être introduite dans le PDMS sans y avoir recours. Les résultats de cette étude ont ainsi montré que la nanosilice permet d'induire des effets sur la matrice polymère à la fois à l'échelle nanométrique, à l'échelle microscopique et même à l'échelle macroscopique.

L'effet de cette charge sur la transition vitreuse est plus marqué dans le cas d'un réseau thermodur tridimensionnel comme celui du PFA. Ce type de réseau présente une mobilité moléculaire déjà réduite qui est d'autant plus contrainte en présence des nanoparticules. Cet effet s'accompagne d'une variation des propriétés thermomécaniques telles que la stabilité thermique et la rigidité. La stabilité thermique est déjà importante dans le cas du PFA. C'est la raison pour laquelle ce type de polymère est adapté à des applications dans des conditions de hautes températures. Cependant, les nanoagrégats de silice n'influencent pas significativement la mise en mouvement des segments moléculaires

dans les matrices élastomériques souples telles que celle du PDMS, formées de chaînes longues.

D'une manière générale, la cristallisation est favorisée en présence de silice car cette dernière joue le rôle d'agent nucléant. Les matrices thermoplastiques fortement cristallines telles que le PTFE sont très employées. En effet, leur grand degré de cristallinité les rend plus résistantes aux attaques chimiques. Des contraintes topologiques fortes, induites par une matrice thermoplastique à chaînes rigides comme celle du PTFE formée d'atomes de fluor, constituent cependant une entrave à la diffusion des chaînes au cours de la cristallisation. Ce comportement s'oppose à celui d'une matrice élastomérique à chaînes souples comme dans le cas du PDMS pour laquelle la diffusion et la structure des chaînes n'est pas perturbée en présence de la silice. C'est la raison pour laquelle les matrices de type élastomérique affichent d'excellentes propriétés au niveau de leur élasticité.

Les propriétés macroscopiques d'un matériau sont intimement liées aux transitions physiques décrites ci-dessus, et à son comportement aux échelles inférieures (microscopique et nanométrique). À l'échelle microscopique, c'est l'organisation de la microstructure du matériau qui va définir les propriétés à l'échelle supérieure. À l'échelle nanométrique, c'est le degré de cristallinité d'un matériau qui conduit à une variation de ses propriétés macroscopiques. D'autres paramètres entrent en jeu à cette échelle comme la géométrie des cristallites ou des lamelles cristallines. Ce travail de thèse réalisé au laboratoire pendant trois ans participe à la compréhension au niveau microscopique et nanométrique des mécanismes qui régissent le comportement des transitions physiques dans les matériaux nanocomposites. Nous avons vu que l'insertion de la charge ne conduit pas à la variation d'une seule propriété mais d'un ensemble de propriétés, en fonction de la matrice considérée (Figure VI-1). La variation simultanée d'un ensemble de propriétés est notamment exploitée en industrie où le meilleur compromis est recherché en fonction des besoins. Pour cette raison, les perspectives qui s'ouvrent à ce travail sont multiples. Il s'agira de se concentrer principalement sur les propriétés mécaniques macroscopiques des nanocomposites considérés dans cette étude. Le but est alors de vérifier si les propriétés observées dans l'état microscopique sont transposables à l'échelle macroscopique. Ce dernier point constitue notamment un intérêt certain en industrie des matériaux polymères. De par la variation de la transition vitreuse (et donc du volume libre) en présence de silice, des tests mécaniques de rupture et de résistance thermique sur le PFA/silice devraient être réalisés. Il serait également nécessaire d'étudier l'influence du degré de cristallinité du PTFE/silice sur son énergie de surface. Enfin, l'étude de la résistance à l'élongation du PDMS/silice permettrait de corrélérer l'influence simultanée de la transition vitreuse et de la cristallisation sur ses propriétés mécaniques macroscopiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- ¹ <http://www.epsrc.ac.uk/research/ourportfolio/researchareas/Pages/polymer.aspx>, consulté le 29/10/2013
- ² Fontanille, M.; Gnanou, Y.; Chimie et Physico-chimie des polymères, 2nd Edition, Paris Dunod, **2010**.
- ³ Teixeira, S. S.; Dias, C. J.; Dionisio, M.; Costa, L. C., New method to analyze dielectric relaxation processes: a study on polymethacrylate series, *Polymer International* **2013**, Ahead of Print.
- ⁴ Rosner, P.; Hachenberg, J.; Samwer, K.; When, R.; Lunkenheimer, P.; Loidl, A., Comparison of mechanical and dielectric relaxation processes in laser-deposited poly(methyl methacrylate) films. *New Journal of Physics* **2006**, 8, 99–104.
- ⁵ Beiner, M., Relaxation in poly(alkyl methacrylate)s: crossover region and nanophase separation. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22, 869–895.
- ⁶ Montserrat, S., Measuring the glass transition of thermosets by alternating differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 59, 289-303.
- ⁷ Weyer, S.; Hensel, A.; Korus, J.; Donth, E.; Schick, C., Broad band heat capacity spectroscopy in the glass-transition region of polystyrene. *Thermochimica Acta* **1997**, 304/305, 251-255.
- ⁸ Hensel, A.; Schick, C., Relation between freezing-in due to linear cooling and the dynamic glass transition temperature by temperature-modulated DSC. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 235/237, 510-516.
- ⁹ Hutchinson, J. M., Characterising the glass transition and relaxation kinetics by conventional and temperature-modulated differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* **1998**, 324, (1-2), 165-174.
- ¹⁰ Tool, A. Q., Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *Journal of the American Ceramic Society* **1946**, 29, (9), 240-253.
- ¹¹ Narayanaswamy, O. S., A model of structural relaxation in glass. *Journal of the American Ceramic Society* **1971**, 54(10), 491-498.
- ¹² Moynihan, C. T.; Eastal, A. J.; Bolt, M. A.; Tucker, J., Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate. *Journal of the American Ceramic Society* **1976**, 59(1-2), 12-16.

-
- ¹³ Montserrat, S.; Calventus, Y.; Hutchinson, J. M., Effect of cooling rate and frequency on the calorimetric measurement of the glass transition. *Polymer* **2005**, 46(26), 12181-12189.
- ¹⁴ Hensel, A.; Dobbertin, J.; Schawe, J. E. K.; Boller, A.; Schick, C., Temperature modulated calorimetry and dielectric spectroscopy in the glass transition region of polymers. *Journal of Thermal Analysis* **1996**, 46(3-4), 936-954.
- ¹⁵ Weyer, S.; Merzlyakov, M.; Schick, C., Application of an extended Tool-Narayanaswamy-Moynihan model: Part 1. Description of vitrification and complex heat capacity measured by temperature-modulated DSC. *Thermochimica Acta* **2001**, 377(1-2), 85-96.
- ¹⁶ Weyer, S.; Huth, H.; Schick, C., Application of an extended Tool-Narayanaswamy-Moynihan model. Part 2. Frequency and cooling rate dependence of glass transition from temperature modulated DSC. *Polymer* **2005**, 46(26), 12240-12246.
- ¹⁷ Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; Dranca, I., Variation of the effective activation energy throughout the glass transition. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25(19), 1708-1713.
- ¹⁸ Debenedetti, P. G.; *Metastable liquids*. Princeton, Princeton University Press, **1996**.
- ¹⁹ Schmelzer, J.; Ropke, G.; Mahnke, R., *Aggregation phenomena in complex systems*, Weinheim, Wiley-VCH, **1999**.
- ²⁰ <http://volga.eng.yale.edu/>, consulté le 22/10/2013.
- ²¹ Armitstead, K.; Goldbeck-Wood, G., Polymer crystallization theories. *Advances in Polymer Science* **1992**, 100, 219-312.
- ²² P.J. Barham: 'Crystallization and Morphology of Semicrystalline Polymers'. In: *Materials Science and Technology*, Vol. 12, ed. by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (VCH-Verlag, Weinheim **1993**) pp. 153-212
- ²³ Boyer, S. A. E.; Robinson, P.; Ganet, P.; Melis, J.-P.; Haudin, J.-M., Crystallization of polypropylene at high cooling rates: microscopic and calorimetric studies. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 125, 4219–4232.
- ²⁴ Sarrabi, S.; Boyer, S. A. E.; Lacrampe, M.-F.; Krawczak, P.; Tcharkhtchi, A., Metallocene polypropylene crystallization kinetic during cooling in rotational molding thermal condition. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130(1), 222-233.
- ²⁵ Rozanski, A.; Monasse, B.; Szkudlarek, E.; Pawlak, A.; Piorkowska, E.; Galeski, A.; Haudin, J.M., Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite. *European Polymer Journal* **2009**, 45, 88–101.

-
- ²⁶ Zhang, X.-Y.; Fevotte, G.; Zhong, L.; Qian, G.; Zhou, X.-G.; Yuan, W.-K., Crystallization of zinc lactate in presence of malic acid. *Journal of Crystal Growth* **2010**, 312, 2747–2755.
- ²⁷ Nagy, Z. K.; Fevotte, G.; Kramerd, H.; Simon, L. L., Recent advances in the monitoring, modelling and control of crystallization systems. *Chemical Engineering Research and Design* **2013**, Ahead of print.
- ²⁸ Fevotte, G.; Gherras, N.; Moutte, J., Batch cooling solution crystallization of ammonium oxalate in the presence of impurities: study of solubility, supersaturation, and steady-state Inhibition. *Crystal Growth & Design* **2013**, 13, 2737–2748.
- ²⁹ Schultz, J. M., Self-generated fields and polymer crystallization, *Macromolecules* **2012**, 45, 6299–6323.
- ³⁰ Li, L.; Chan, C.-M.; Li, J.-X.; Ng, K.-M.; Yeung, K.-L.; Weng, L.-T., A direct observation of nuclei and the development of lamellae in polymer spherulites. *Macromolecules* **1999**, 32, 8240-8242.
- ³¹ Vasco, G. J.; Beekmans, L. G. M.; Pearce, R.; Trifonova, D.; Varga, J., From microns to nanometers: morphology development in semicrystalline polymers by scanning force microscopy. *Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics* **1999**, 38(5-6), 491-503.
- ³² Szkudlarek, E.; Piorkowska, E.; Boyer, S.A.E.; Haudin, J.M.; Gadzinowska, K., Nonisothermal shear-induced crystallization of polypropylene-based composite materials with montmorillonite. *European Polymer Journal* **2013**, 49, 2109–2119.
- ³³ Piorkowska, E.; Billon, N.; Haudin, J. M.; Gadzinowska, K., Spherulitic structure development during crystallization in confined space II. Effect of spherulite nucleation at borders. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 97, 2319–2329.
- ³⁴ Wang, Z.-G.; Hsiao, B. S.; Sauer, B. B.; Kampert W. G., The nature of secondary crystallization in poly(ethylene terephthalate). *Polymer* **1999**, 40, 4615-4627.
- ³⁵ Kolb, R.; Wutz, C.; Stribeck, N.; Von Krosigk, G.; Riekkel, C., Investigation of secondary crystallization of polymers by means of microbeam X-Ray scattering. *Polymer* **2001**, 42, 5257-5266.
- ³⁶ Caillet, A.; Rivoire, A.; Galvan, J. M.; Puel, F.; Fevotte, G., Crystallization of monohydrate Citric Acid. 1. In situ monitoring through the joint use of Raman spectroscopy and image analysis. *Crystal Growth & Design* **2007**, 7(10), 2080-2087.
- ³⁷ Stevens, S. J.; Hand, R. J.; Sharp, J. H. Polymorphism of silica. *Journal of Materials Science* **1997**, 32(11), 2929-2935.

-
- ³⁸ Keskar, N. R.; Chelikowsky, J. R., Structural properties of nine silica polymorphs. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1992**, 46(1), 1-13.
- ³⁹ Encyclopaedia universalis. 20. Corpus Rhéologie-silicates, Volume 21, pages 5-11, Paris, **1995**.
- ⁴⁰ Fenner, C. N., The stability relations of the silica minerals. *American Journal of Science* **1913**, 36, 331-384.
- ⁴¹ Gabsi Wolf, N., Etude et modélisation de la précipitation de la silice selon le procédé Stöber en phase homogène et en émulsion. Thèse Génie des procédés et des produits, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, **2007**.
- ⁴² Zhang, J.; Guo, Z.; Zhi, X.; Tang, H., Surface modification of ultrafine precipitated silica with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane in carbonization process. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, 418, 174-179.
- ⁴³ Rager, B.; Krysztafkiewicz, A., Effect of electrolytes and surfactants on physicochemical properties and porous structure of hydrated silicas. *Colloid Surfaces A* **1997**, 125, 121–130.
- ⁴⁴ Zhou, L. Y.; Yin, L. S.; Zhou, K. S.; Hu, Z. W.; Kong, D. M.; Zhao, X. W., Recent developments in silica research: preparation, surface modification and application. *Materials Review* **2001**, 17, 56–59.
- ⁴⁵ Schilde, C.; Gothsch, T.; Quarch, K., Effect of important precipitation process parameters on the redispersion process and the micromechanical properties of precipitated silica. *Chemical Engineering and Technology* **2009**, 32, 1078–1087.
- ⁴⁶ Ma, X. K.; Lee, N. H.; Oh, H. J.; Kim, J. W.; Rhee, C. K.; Park, K. S.; Kim, S. J., Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant. *Colloid Surfaces A* **2010**, 358, 172–176.
- ⁴⁷ Costa, G.; Dondero, G.; Falqui, L.; Castellano, M.; Turturro, A.; Valenti, B., Investigation into the interactions between filler and elastomers used for tyre production. *Macromolecular Symposia* **2003**, 193, 195-207.
- ⁴⁸ Jesionowski, T.; Krysztafkiewicz, A., Comparison of the techniques used to modify amorphous hydrated silicas. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 277, 45–57.
- ⁴⁹ Jesionowski, T.; Krysztafkiewicz, A., Surface preparation of the hydrophilic hydrophobic silica particles. *Colloid Surfaces A* **2002**, 207, 49–58.
- ⁵⁰ Liu, P.; Wang, Q. S.; Li, X., Investigation of the stages of water and OH groups on the surface of silica. *Colloid Surfaces A* **2009**, 334, 112–115.

-
- ⁵¹ Meixner, D. L.; Dyer, P. N., Influence of sol–gel synthesis parameters on the microstructure of particulate silica xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1999**, 14, 223–232.
- ⁵² Fidalgo, A.; Ilharco, L. M., The influence of the wet gels processing on the structure and properties of silica xerogels. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 84, 229–235.
- ⁵³ Brinker, C. J.; Scherer G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York, Academic, **1990**.
- ⁵⁴ Stöber W.; Fink A.; Bohn E.; Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloïd and interface science*, **1968**, 26, 62-69.
- ⁵⁵ Zhang, J. H.; Zhan, P.; Wang, Z. L.; Zhang, W. Y.; Ming, N. B. Preparation of monodisperse silica particles with controllable size and shape. *Journal of Materials Research* **2003**, 18, 649–653.
- ⁵⁶ Bogush, G. H.; Tracy, M. A.; Zukoski, C. F.; Preparation of monodisperse silice particles : control of size and mass fraction. *Journal of non-crystalline solids*, **1988**, 104, 95-106.
- ⁵⁷ Yong, H. H.; Woo, N. S.; Hong, S.-A.; Kook, L. W., Studies of the chemical kinetics on the vapor phase axial deposition method. *Journal of non-crystalline Solids* **1995**, 188, 3, 275-284.
- ⁵⁸ Sanada, K.; Shiota, T.; Inada, K., Studies of the chemical kinetics on the vapor phase axial deposition method. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 188(3), 275-8.
- ⁵⁹ Gun'ko, V. M.; Mironyuk, I. F.; Zarko, V. I.; Turov, V. V.; Voronin, E. F.; Pakhlov, E. M.; Goncharuk, E. V.; Leboda, R.; Skubiszewska-Zieba, J.; Janusz, W.; Chibowski, S.; Levchuk, Y. N., Klyueva, A. V., Fumed Silicas Possessing Different Morphology and Hydrophilicity. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 242, 90–103.
- ⁶⁰ Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, Chichester, Wiley, **1979**.
- ⁶¹ Zhang, D.; Maa, Y.; Feng, H.; Wang, Y.; Hao Y., Preparation and characterization of the carbon–Microsilica composite sorbent. *Advanced Powder Technology* **2012**, 23(2), 215-219.
- ⁶² Zhu, H.; Zhu, L.; Wang,, L., Research on Fe(III) removal in industrial microsilica. *Industrial Mineral Processing* **2008**, 12, 15–17.
- ⁶³ Chung, D., Review: improving cement-based materials by using Microsilica. *Journal of Materials Science* **2002**, 37, 673–682.

-
- ⁶⁴ Demir, I.; Baspinar, M. S., Effect of Microsilica and expanded perlite addition on the technical properties of the fly ash–lime–gypsum mixture. *Construction and Building Materials* **2008**, *22*, 1299–1304.
- ⁶⁵ Jada, A.; Lang, J.; Candau, S.-J.; Zana, R., Structure and dynamics of water-in-oil microemulsions. *Colloids and Surfaces* **1989**, *38*, 251–261.
- ⁶⁶ Schulman, J. H.; Stoeckenius, W.; Prince, L. M.; *Journal of Physical Chemistry* **1959**, *63* 1677-1680.
- ⁶⁷ Esquena, J.; Pons, R.; Azemar, N.; Caelles, J.; Solans, C. Preparation of monodisperse silica particles in emulsion media. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, *123-124*, 575-586
- ⁶⁸ Esquena, J.; Solans, C., Phase changes during silica particle formation in water-in-oil emulsions. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *183-185*, 533-540.
- ⁶⁹ Abarkan, I.; Doussineau, T.; Smaïhi, M., *Polyhedron* **2006**, *25*, 1763–1770.
- ⁷⁰ Asaro, F.; Benedetti, A.; Savko N.; Pellizer, G., Inverse Nonionic Microemulsion Studied by Means of ¹H, ¹³C, and PGSTE NMR during Silica Nanoparticle Synthesis. *Langmuir* **2012**, *25*, 3224–3231.
- ⁷¹ Venditti, F.; Angelico, R.; Palazzo, G.; Colafemmina, G.; Ceglie, A.; Lopez, F., Preparation of nanosize silica in reverse micelles: Ethanol produced during TEOS hydrolysis affects the microemulsion structure. *Langmuir* **2007**, *23*, 10063–10068.
- ⁷² Wang, W.; Fu, X.; Tang, J.; Jiang, L., Preparation of submicron spherical particles of silica by the water-in-oil microemulsion method. *Colloids and Surfaces A*, **1993**, *81*, 177–180.
- ⁷³ Lopez-Quintela, M. A., Sythesis of nanomaterials in microemulsion : formation mechanisms and growth control. *Current opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, (2), 137-144.
- ⁷⁴ Han, Y.; Jiang, J.; Lee, S.S.; Ying, J. Y., Reverse microemulsion-mediated synthesis of silica-coated gold and silver nanoparticles. *Langmuir* **2008**, *24*, (11), 5842-5848.
- ⁷⁵ Ebelmen, M., *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. Annales de Chimie Physique* **1846**, *16*, 129.
- ⁷⁶ Ebelmen, M., Sur l'hyalite artificielle et l'hydrphane. *Comptes rendus de l'académie des Sciences* **1847**, *25*, 854-856.

-
- ⁷⁷ Graham, T., On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1864**, 17, 318.
- ⁷⁸ Boye, F. C.; Post, H. W., Silico-organic compounds. XXIV. Hydrolysis and disproportionation of 1- and 2-(chloroethyl)trialkoxysilanes. *Journal of Organic Chemistry* **1952**, 17, 1389-1392.
- ⁷⁹ Hench, L. L.; West, J. K., The sol-Gel Process. *Chemical Reviews*, **1990**, 90, 33-72.
- ⁸⁰ Roy, D. M.; Roy, R., An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. *American Mineralogist*. **1954**, 39, 957-975.
- ⁸¹ Roy, R., Aids in hydrothermal experimentation. II. Methods of making mixtures for both "dry" and "wet" phase equilibrium studies. *Journal of the American Ceramic Society* **1956**, 39, 145.
- ⁸² Roy, R., Gel route to homogeneous glass preparation. *Journal of the American Ceramic Society* **1969**, 52(6), 344.
- ⁸³ McCarthy, G. J.; Roy, R.; McKay, J. M., Low-temperature glass fabrication from noncrystalline silicas. *Journal of the American Ceramic Society* **1971**, 54, 637.
- ⁸⁴ Klemperer, W. G.; Ramamurthi, S. D. In *Better Ceramics Through Chemistry* ZZ& Brinker, C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R., Eds.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA, **1988**; Vol. 121, Klemperer, W. 8.;
- ⁸⁵ Venkateswara, R. A.; Bhagat, S. D., Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid-base) sol-gel process. *Solid State Sciences* **2004**, 6(9), 945-952.
- ⁸⁶ Pajonk, G. M., Some applications of silica aerogels, *Colloid and Polymer Science* **2003**, 281(7), 637-651.
- ⁸⁷ Avadhani, C.; Chujo, Y.; Kuraoka, K.; Yazawa, T., Polyamide-silica gel hybrids containing metal salts. Preparation via the sol-gel reaction. *Polymer Bulletin* **1997**, 38(5), 501-508.
- ⁸⁸ Wang, S.; Ahmad, Z.; Mark, J. E., A polyamide-silica composite prepared by the sol-gel process. *Polymer Bulletin* **1993**, 31(3), 323-330.
- ⁸⁹ Fennouh, S.; Guyon, S.; Livage, J.; Roux, C., Sol-gel entrapment of *Escherichia coli*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2000**, 19(1/2/3), 647-649.
- ⁹⁰ Brandhuber, D.; Torma, V.; Raab, C.; Peterlik, H.; Kulak, A.; Huesing, N., Glycol-modified silanes in the synthesis of mesoscopically organized silica monoliths with hierarchical porosity. *Chemistry of Materials* **2005**, 17(16), 4262-4271.

-
- ⁹¹ Kolbe, Georg, Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure. Ph.D. Thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany, **1956**.
- ⁹² Santamaria, R.; Diego, A.; Pallavidino, L.; Garrone, E.; Geobaldo, F.; Descrovi, E.; Chiodoni, A.; Giorgis, F., A version of Stober synthesis enabling the facile prediction of silica nanospheres size for the fabrication of opal photonic crystals. *Journal of Nanoparticle Research*, **2008**, 1225-1229.
- ⁹³ Chen, S.; Osaka, A.; Hayakawa, S.; Tsuru, K.; Fujii, E.; Kawabata, K., Microstructure evolution in Stober-type silica nanoparticles and their in vitro apatite deposition. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, 48, 322-335.
- ⁹⁴ Tan, B.; Rankin, S. E., Dual Latex/Surfactant templating of hollow spherical silica particles with ordered mesoporous shells. *Langmuir* **2005**, 21, 8180-8187.
- ⁹⁵ Trinh, T. T.; Jansen, A. P. J.; Van Santen, R. A., Mechanism of oligomerization reactions of silica. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 23099-23106.
- ⁹⁶ Schaefer, D. W.; and Justice, R. S., How nano are nanocomposites? *Macromolecules* **2007**, 40(24), 8501-8517.
- ⁹⁷ Zou, H.; Wu, S.; Shen, J.; Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews* (Washington, DC, United States) **2008**, 108(9), 3893-3957.
- ⁹⁸ Bhowmick, A. K.; Bhattacharya, M.; Mitra, S.; Kumar, K. Dinesh; Maji, P. K.; Choudhury, A.; George, J. J.; Basak, G. C.; Morphology–property relationship in rubber-based nanocomposites: some recent developments. *Advances in Polymer Science* **2011**, 239 (Advanced Rubber Composites), 1-84.
- ⁹⁹ Guigo, N.; Mija, A.; Zavaglia, R.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N., New insights on the thermal degradation pathways of neat poly(furfuryl alcohol) and poly(furfuryl alcohol)/SiO₂ hybrid materials. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94(6), 908-913.
- ¹⁰⁰ Alzina, C.; Sbirrazzuoli, N.; Mija, A., Epoxy-amine based nanocomposites reinforced by silica nanoparticles. Relationships between morphologic aspects, cure kinetics, and thermal properties. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115(46), 22789-22795.
- ¹⁰¹ Huang, S. L.; Chin, W. K.; Yang, W. P., Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethylmethacrylate)(PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethyloxysilane (TEOS) with PHEMA. *Polymer* **2005**, 46, 1865–1877.

-
- ¹⁰² Lua, A. C.; Shen, Y., Preparation and characterization of polyimide-silica composite membranes and their derived carbon-silica composite membranes for gas separation. *Chemical Engineering Journal* **2013**, 220, 441-451.
- ¹⁰³ Kashiwagi, T.; Morgan, A. B.; Antonucci, J. M.; VanLandingham, M. R.; Harris, R. H., Jr.; Awad, W. H.; Shields, J. R. Thermal and flammability properties of a silica poly(methylmethacrylate) nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89(8), 2072-2078.
- ¹⁰⁴ Fukuda, T.; Fujii, S.; Nakamura, Y.; Sasaki, M., Mechanical properties of silica particle-filled styrene-butadiene rubber composites containing polysulfide-type silane coupling agents: Influence of loading method of silane. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, DOI: 10.1002/APP.39175211.
- ¹⁰⁵ Xu, G. C.; Li, A. Y.; De Zhang, L.; Wu, G. S.; Yuan, X. Y.; Xie, T., Synthesis and characterization of silica nanocomposite in situ photopolymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 90(3), 837-840.
- ¹⁰⁶ Berriot, J.; Lequeux, F.; Monnerie, L.; Montes, H.; Long, D.; Sotta, P. Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a ¹H NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, 307-310, 719-724
- ¹⁰⁷ Sunkara, H. B.; Jethmalani, J. M.; Ford, W. T., Composite of colloidal crystals of silica in poly(methyl methacrylate). *Chemistry of Materials* **1994**, 6(4), 362-364.
- ¹⁰⁸ Moll, J., Kumar, S. K., Glass Transitions in Highly Attractive Highly Filled Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* **2012**, 45, 1131-1135.
- ¹⁰⁹ Sargsyan, A.; Tonoyan, A.; Davtyan, S.; Schick, C., The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data. *European Polymer Journal* **2007**, 43(8), 3113-3127.
- ¹¹⁰ Bansal, A.; Yang, H. C.; Li, C. Z.; Benicewicz, R. C.; Kumar, S. K.; Schadler, L. S. J., Controlling the thermomechanical properties of polymer nanocomposites by tailoring the polymer-particle interface. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006**, 44(20), 2944-2950.
- ¹¹¹ Sen, S.; Xie, Y.; Bansal, A.; Yang, H.; Cho, K.; Schadler, L. S.; Kumar, S. K., Equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films: effect of processing conditions and molecular origins of observed behavior. *European Physical Journal: Special Topics* **2007**, 141, 161-165.
- ¹¹² Yen, C.-T., Chen, W.-C.; Liaw, D.-J.; Lu, H.-Y., Synthesis and properties of new polyimide-silica hybrid films through both intrachain and interchain bonding. *Polymer* **2003**, 44(23), 7079-7087.

-
- ¹¹³ Jain, S.; Goossens, H.; van Duin, M.; Lemstra, P., Effect of in situ prepared silica nanoparticles on non-isothermal crystallization of polypropylene. *Polymer* **2005**, 46(20), 8805-8818.
- ¹¹⁴ Rosso, P.; Ye, L.; Friedrich, K.; Sprenger, S. A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100(3), 1849-1855
- ¹¹⁵ Kang, S.; Hong, S. I.; Choe, C. R.; Park, M.; Rim, S.; Kim, J., Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process. *Polymer* **2000**, 42(3), 879-887.
- ¹¹⁶ Merkel, T. C.; He, Z.; Pinnau, I.; Freeman, B. D.; Meakin, P.; Hill, A. J., Sorption and transport in Poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) containing nanoscale fumed silica. *Macromolecules* **2003**, 36(22), 8406-8414.
- ¹¹⁷ Liu, Y. L.; Hsu, C. Y.; Hsu, K. Y. Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles. *Polymer* **2005**, 46, 1851–1856.
- ¹¹⁸ Blagojevic, S. L.; Buhin, Z.; Igrec, I., Influence of silica nanofiller on the isothermal crystallization and melting of polyurethane elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 129(3), 1466-1475.
- ¹¹⁹ Peng, Z.; Kong, L. X.; Li, S.-D., Non-isothermal crystallization kinetics of self-assembled polyvinylalcohol/silica nano-composite. *Polymer* **2005**, 46(6), 1949-1955
- ¹²⁰ Qian, J.; He, P., Non-isothermal crystallization of HDPE/nano-SiO₂ composite. *Journal of Materials Science* **2003**, 38(11), 2299-2304.
- ¹²¹ Guo, Q.; Wang, T., Influence of SiO₂ pore structure on phase change enthalpy of shape-stabilized polyethylene glycol/silica composites. *Journal of Materials Science* **2013**, 48(10), 3716-3721.
- ¹²² Mathot, V. B. F., Calorimetry and thermal analysis of polymers. Carl Hanser Verlag: Munich, **1994**; p 369.
- ¹²³ Fronea, A. N., Berlioz, S.; Chailan, J.-F.; Panaitescua, D. M., Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites. *Carbohydrate Polymers* **2013**, 91, 377–384.
- ¹²⁴ Onard, S.; Martin, I.; Chailan, J.-F.; Crespy, A.; Carriere, P.; Nanostructuring in thin epoxyamine films inducing controlled specific phase etherification: Effect on the glass transition temperatures. *Macromolecules* **2011**, 44, 3485–3493.

-
- ¹²⁵ Dasriaux, M.; Castagnet, S.; Thilly, L.; Chocinski-Arnault, L.; Boyer, S. A. E., Evolution of the amorphous fraction of PEEK during annealing at atmospheric and high pressure above the glass transition temperature. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130(2), 1148-1157.
- ¹²⁶ Claudy, P., *Analyse Thermique Différentielle*. Lavoisier, Tec et Doc, **2005**.
- ¹²⁷ Reading, M., Modulated differential scanning calorimetry - a new way forward in materials characterization. *Trends in Polymer Science* **1993**, 1(8), 248-253.
- ¹²⁸ Hutchinson, J., Studying the glass transition by DSC and TMDSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2003**, 72(2), 619-629.
- ¹²⁹ Wunderlich, B., The glass transition of polymer crystals. *Thermochimica Acta* **2006**, 446, (1-2), 128-134.
- ¹³⁰ Schawe, J.; Bergmann, E.; Winter, W., A method for analysis of the measured curves of TMDSC investigation in the melting region of polymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1998**, 54(2), 565-576.
- ¹³¹ Scherrenberg, R.; Mathot, V.; Van Hemelrijck, A., The practical applicability of TMDSC to polymeric systems. *Thermochimica Acta* **1999**, 330(1-2), 3-19.
- ¹³² Höhne, G. W. H., Temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC) in the region of phase transitions. Part 1: theoretical considerations. *Thermochimica Acta* **1999**, 330(1-2), 45-54.
- ¹³³ Van-Assche, G.; Verdonck, E.; Mele, B. V., TMDSC and dynamic rheometry, gelation, vitrification and autoacceleration in the cure of an unsaturated polyester resin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 59(1), 305-318.
- ¹³⁴ Toda, A.; Arita, T.; Hikosaka, M., Kinetic response of an epoxy thermosetting system observed by TMDSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 60(3), 821-827.
- ¹³⁵ Sbirrazzuoli, N.; Vyazovkin, S.; Mititelu, A.; Sladic, C.; Vincent, L., A study of epoxy-amine cure kinetics by combining isoconversional analysis with temperature modulated DSC and dynamic rheometry. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204(15), 1815-1821.
- ¹³⁶ Schawe, J. E. K.; Hütter, T.; Heitz, C.; Alig, I.; Lellinger, D., Stochastic temperature modulation: a new technique in temperature-modulated DSC. *Thermochimica Acta* **2006**, 446(1-2), 147-155.
- ¹³⁷ Fraga, I.; Montserrat, S.; Hutchinson, J., TOPEM, a new temperature modulated DSC technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2007**, 87(1), 119-124.

-
- ¹³⁸ Chen, K.; Harris, K.; Vyazovkin, S., Tacticity as a factor contributing to the thermal stability of polystyrene. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208(23), 2525-2532.
- ¹³⁹ Vyazovkin, S.; Chen, K., Increase in effective activation energy during physical aging of a glass. *Chemical Physics Letters* **2007**, 448(4-6), 203-207.
- ¹⁴⁰ Chen, K.; Wilkie, C. A.; Vyazovkin, S., Nanoconfinement Revealed in Degradation and Relaxation Studies of Two Structurally Different Polystyrene-Clay Systems. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111(44), 12685-12692.
- ¹⁴¹ Mathot, V.; Pyda, M.; Pijpers, T.; Vanden Poel, G.; van de Kerkhof, E.; van Herwaarden, S.; van Herwaarden, F.; Leenaers, A., The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers. *Thermochimica Acta* **2011**, 522, 36-45.
- ¹⁴² van Herwaarden, S.; Iervolino, E.; van Herwaarden, F.; Wijffels, T.; Leenaers, A.; Mathot, V., Design, performance and analysis of thermal lag of the UFS1 twin-calorimeter chip for fast scanning calorimetry using the Mettler-Toledo Flash DSC 1. *Thermochimica Acta* **2011**, 522, 46-52.
- ¹⁴³ Guigo, N.; Sbirrazzuoli, N.; Vyazovkin, S., Atypical gelation in gelatin solutions probed by ultra-fast calorimetry. *Soft Matter* **2012**, 8(27), 7116-7121.
- ¹⁴⁴ Bosq, N.; Guigo, N.; Zhuravlev, E.; Sbirrazzuoli, N., Nonisothermal crystallization of Polytetrafluoroethylene in a wide range of cooling rates. *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, 117, 3407-3415.
- ¹⁴⁵ Zhuravlev, E.; Schick, C., Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 1. The device. *Thermochimica Acta* **2010**, 505, 1-13.
- ¹⁴⁶ Zhuravlev, E.; Schick, C., Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 2. Heat capacity analysis. *Thermochimica Acta* **2010**, 505, 14-21.
- ¹⁴⁷ Kelley, S. S.; Rials, T. G.; Glasser, W. G., Relaxation behaviour of the amorphous components of wood. *Journal of Materials Science* **1987**, 22(2), 617-624.
- ¹⁴⁸ Vyazovkin, S.; Dranca, I., Physical stability and relaxation of amorphous indomethacin. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 18637-18644
- ¹⁴⁹ Kumar, R.; Barakat, M. A.; Daza, Y. A.; Woodcock, H. L.; Kuhn, J. N., EDTA functionalized silica for removal of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 408, 200-205.

-
- ¹⁵⁰ Guo, L.; Lei, H.; Zheng, J.; Huang, G.; Li, G., Synthesis of nanosilica-based immobile antioxidant and its antioxidative efficiency in SBR composites. *Polymer Composites* **2013**, Ahead of Print.
- ¹⁵¹ Zhang, L.; Zhou, G.; Zhao, M., Preparation and characterization of SiO₂-PMMA with different shell thickness using AGET ATRP. *Advanced Materials Research* (Durnten-Zurich, Switzerland) **2013**, 634-638, 1951-1954.
- ¹⁵² Hodge, I. M.; Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1994**, 169(3), 211-266.
- ¹⁵³ Friedman, H. L., Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry-application to a phenolic resin. *Journal of Polymer Science* **1964**, 6, 183-195.
- ¹⁵⁴ Ozawa, T., Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis* **1970**, 2(3), 301-324.
- ¹⁵⁵ Flynn, J. H.; Wall, L. A., A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1966**, 4(5), 323-328.
- ¹⁵⁶ Sbirrazzuoli, N.; Girault, Y.; Élégant, L., Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3 - Peak maximum evolution methods and isoconversional methods. *Thermochimica Acta* **1997**, 293(1-2), 25-37.
- ¹⁵⁷ Sbirrazzuoli, N.; Girault, Y.; Elégant, L., Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 1. Application to single-peak methods: Freeman-Carroll, Ellerstein, Achar-Brindley-Sharp and multiple linear regression methods. *Thermochimica Acta* **1995**, 260, 147-164.
- ¹⁵⁸ Vyazovkin, S., Advanced isoconversional method. *Journal of Thermal Analysis* **1997**, 49, 1493-1499.
- ¹⁵⁹ Vyazovkin, S., Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *Journal of Computational Chemistry* **1997**, 18, 393-402.
- ¹⁶⁰ Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; Isoconversional method to explore the mechanism and kinetics of multi-step epoxy cures. *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, 20(7), 387-389.
- ¹⁶¹ Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27, 1515-1532.

-
- ¹⁶² Sbirrazzuoli, N., Is the Friedman method applicable to transformations with temperature dependent reaction heat? *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, 1592-1597.
- ¹⁶³ Sbirrazzuoli, N., Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions $f(\alpha)$ or $G(\alpha)$ that describe the reaction mechanism in a model-free way. *Thermochimica Acta* **2013**, 564, 59-69.
- ¹⁶⁴ Sbirrazzuoli, N.; Vincent, L.; Vyazovkin, S., Comparison of several computational procedures for evaluating the kinetics of thermally stimulated condensed phase reactions. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2000**, 54(1), 53-60.
- ¹⁶⁵ Sbirrazzuoli, N.; Vyazovkin, S., Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data. *Thermochimica Acta* **2002**, 388(1-2), 289-298.
- ¹⁶⁶ Sbirrazzuoli, N.; Mititelu-Mija, A.; Vincent, L.; Alzina, C., Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures. *Thermochimica Acta* **2006**, 447, 167-177.
- ¹⁶⁷ Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry. *Macromolecules* **1996**, 29(6), 1867-1873.
- ¹⁶⁸ Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Effect of viscosity on the kinetics of initial cure stages. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201(2), 199-203.
- ¹⁶⁹ Hoffman, J. D.; Weeks, J.J., Melting process and equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *Journal of Research National Bureau of Standards* **1962**, 66(A), 13-28.
- ¹⁷⁰ Franck, F. C.; Tosi, M., On the Theory of Polymer Crystallization. *Proceedings of the Royal Society London A* **1961**, 263, 323-339.
- ¹⁷¹ Price, F. P., Markoff chain model for growth of polymer single crystals. *Journal of Chemical Physics* **1961**, 35, 1884-1892.
- ¹⁷² Gornick, F.; Hoffman, J. D., Nucleation in polymers. *Industrial and Engineering Chemistry* **1966**, 58(2), 41-43.
- ¹⁷³ Keller, A., A note on single crystals in polymers : evidence for a folded chain configuration. *Philosophical Magazine* **1957**, 2, 1171-1175.
- ¹⁷⁴ Till, P. H., The growth of single crystals of linear polyethylene. *Journal of Polymer Science* **1957**, 24, 301-307.
- ¹⁷⁵ Hoffman, J. D.; Miller, R. L., Response to criticism of nucleation theory as applied to crystallization of lamellar polymers. *Macromolecules* **1989**, 22, 3502-3505.

-
- ¹⁷⁶ Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I. *Treatise on Solid State Chemistry*; N. B. Hannay ed.; Plenum: NY, **1976**; Vol. 3.
- ¹⁷⁷ Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Isoconversional approach to evaluating the hoffman–lauritzen parameters (U^* and K_g) from the overall rates of nonisothermal crystallization. *Macromolecular Rapid Communication* **2004**, *25*, 733-738.
- ¹⁷⁸ Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Isoconversional analysis of calorimetric data on nonisothermal crystallization of a polymer melt. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*(3), 882-888.
- ¹⁷⁹ Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Estimating the activation energy for nonisothermal crystallization of polymer melts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2003**, *72*(2), 681-686.
- ¹⁸⁰ Hüttermann, A.; Mai, C.; Kharazipour, A., Modification of lignin for the production of new compounded materials. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2001**, *55*, (4), 387-384.
- ¹⁸¹ Villas-Boas, S.G.; Esposito, E.; Matos de Mendonca, M., Hemicellulose bioconversion. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* **2003**, *19*, 461-467.
- ¹⁸² Sun, R.C.; Tomkinson, J.; Ma, P.L.; Liang, S.F., Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatment. *Carbohydrate Polymers* **2000**, *42*(2), 111-122.
- ¹⁸³ Keegstra, K.; Talmadge, K.W.; Bauer, W.D.; Albersheim, Peter, Structure of plant cell walls. III. Model of the walls of suspension-cultured sycamore cells based on the interconnections of the macromolecular components. *Plant Physiology* **1973**, *51*(1), 188-196.
- ¹⁸⁴ Hespell, R. B., Extraction and Characterization of Hemicellulose from the Corn Fiber Produced by Corn Wet-Milling Processes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1998**, *46*(7), 2615-2619.
- ¹⁸⁵ Sun, J. X.; Sun, X. F.; Sun, R. C.; Su, Y. Q., Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* **2004**, *56*(2), 195-204.
- ¹⁸⁶ Saha Badal C., Hemicellulose bioconversion. *Journal of industrial microbiology & biotechnology* **2003**, *30*(5), 279-291.
- ¹⁸⁷ Seiboth, B.; Metz, B., Fungal arabinan and L-arabinose metabolism. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2011**, *89*(6), 1665-167.
- ¹⁸⁸ Piro, G.; Dalessandro, G., Cell-wall biosynthesis in differentiating cells of pine root tips.

Phytochemistry **1998**, 47(7), 1201-1206.

¹⁸⁹ Ye, Z.-H.; York, W. S.; Darvill, A. G., Important new players in secondary wall synthesis. *Trends in Plant Science* **2006**, 11(4), 162-164.

¹⁹⁰ Gandini, A., Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress. *Journal of Polymer Chemistry* **2010**, 1(3), 245-251.

¹⁹¹ Carrasco, F.; Roy, C., Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. *Wood Science and Technology* **1992**, 26(3), 189-208.

¹⁹² Mansilla, H.D.; Baeza, J.; Urzúa, S.; Maturana, G.; Villaseñor, J.; Durán, N., Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: Evaluation of furfural production. *Bioresource Technology* **1998**, 66(3), 189-193.

¹⁹³ Moreau, C.; Durand, R.; Peyron, D.; Duhamet, J.; Rivalier, P., Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts. *Industrial Crops and Products* **1998**, 7(2,3), 95-99.

¹⁹⁴ Parpot, P.; Bettencourt, A. P.; Chamoulaud, G.; Kokoh, K. B.; Belgsir, E. M., Electrochemical investigations of the oxidation-reduction of furfural in aqueous medium: Application to electrosynthesis. *Electrochimica Acta* **2004**, 49(3), 397-403.

¹⁹⁵ Gutiérrez, T.; Buszko, M.; Ingram, L.; Preston, J., Reduction of furfural to furfuryl alcohol by ethanologenic strains of bacteria and its effect on ethanol production from xylose. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2002**, 98-100(1), 327-340.

¹⁹⁶ Dunlop, A. P.; Peters, F.N., The Furans. American Chemical Society, Washington **1953**; p 800.

¹⁹⁷ Morawski, P.; Letcher, T.M.; Naicker, P.K.; Domanska, U., Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of (Furfuryl Alcohol + an Aromatic Hydrocarbon + an Alkane) at T = 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2002**, 47(6), 1453-1456.

¹⁹⁸ Dao, L. T.; Zavarin, E., Chemically activated furfuryl alcohol-based wood adhesives. Part 1. The role of furfuryl alcohol. *Holzforschung* **1996**, 50(5), 470-476.

¹⁹⁹ Toriz, G.; Arvidsson, R.; Westin, M.; Gatenholm, P., Novel cellulose ester-poly(furfuryl alcohol)-flax fiber biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 88(2), 337-345.

²⁰⁰ Mckillip, W. J., Chemistry of furan polymers. ACS Symposium Series **1989**, 385, 408-423.

²⁰¹ Sugama, T.; Kukacka, L. E., Effect of zinc-levulinic acid chelate compounds formed in furfuryl alcohol polymer concrete. *Journal of Materials Science* **1982**, 17(7), 2067-2076.

-
- ²⁰² Varbanov, S.; Borissov, G., Furfuryl-containing tertiary phosphine oxides and polymers based on some of them. *European Polymer Journal* **1984**, 20(2), 185-189.
- ²⁰³ Oliva-Teles, M. T.; Delerue-Matos, C.; Alvim-Ferraz, M. C. M., Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques. *Analytica Chimica Acta* **2005**, 537(1-2), 47-51.
- ²⁰⁴ Schmitt, C. R., Polyfurfuryl alcohol resins. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **1974**, 3(2), 121-158.
- ²⁰⁵ Zheng, H.-Y.; Zhu, Y.-L.; Teng, B.-T.; Bai, Z.-Q.; Zhang, C.-H.; Xiang, H.-W.; Li, Y.-W., Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 246(1-2), 18-23.
- ²⁰⁶ Zarbin, A. J. G.; Bertholdo, R.; Oliveira, M. A. F. C., Preparation, characterization and pyrolysis of poly(furfuryl alcohol)/porous silica glass nanocomposites: novel route to carbon template. *Carbon* **2002**, 40(13), 2413-2422.
- ²⁰⁷ Gaefke, C. B.; Botelho, E. C.; Ferreira, N. G.; Rezende, M. C., Effect of furfuryl alcohol addition on the cure of furfuryl alcohol resin used in the glassy carbon manufacture. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 106(4), 2274-2281.
- ²⁰⁸ Sujatha, P. S., Monitoring cytotoxic potentials of furfuryl alcohol and 2-furyl methyl ketone in mice. *Food and Chemical Toxicology* **2008**, 46(1), 286-292.
- ²⁰⁹ Savolainen, H.; Pfäffli, P., Neurotoxicity of furfuryl alcohol vapor in prolonged inhalation exposure. *Environmental Research* **1983**, 31(2), 420-427.
- ²¹⁰ Wang, H.; Yao, J., Use of Poly(furfuryl alcohol) in the fabrication of nanostructured carbons and nanocomposites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, 6393-6404.
- ²¹¹ Yin, X.; Wang, J.; Chu, N.; Yang, J.; Lu, J.; Zhang, Y.; Yin, D., Zeolite L/carbon nanocomposite membranes on the porous alumina tubes and their gas separation properties. *Journal of Membrane Science* **2010**, 348, 181-189.
- ²¹² Guan, C.; Zhang, X.; Wang, K.; Yang, C., Investigation of H₂ storage in a templated carbon derived from zeolite Y and PFA. *Separation and Purification Technology* **2009**, 66, 565-569.
- ²¹³ Huanting Wang, Limin Huang, Brett A. Holmberg and Yushan Yan, Nanostructured zeolite 4A molecular sieving air separation membranes. *Chemical Communications*, **2002**, 1708-1709.

-
- ²¹⁴ Moreau, C.; Belgacem, M. N.; Gandini, A., Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers. *Topics in Catalysis* **2004**, 27, (1), 11-30.
- ²¹⁵ Choura, M.; Belgacem, N. M.; Gandini, A., Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking. *Macromolecules* **1996**, 29(11), 3839-3850.
- ²¹⁶ Gandini, A.; Belgacem, M. N., Furans in polymer chemistry. *Progress in Polymer Science* **1997**, 22, (6), 1203-1379.
- ²¹⁷ Chuang, I. S.; Maciel, G. E.; Myers, G. E., Carbon-13 NMR study of curing in furfuryl alcohol resins. *Macromolecules* **1984**, 17, (5), 1087-1090.
- ²¹⁸ Mokoena, T. T.; Ddamba, W. A. A.; Keikotlhaile, B. M., Gel permeation chromatography study of the kinetics of condensation of furfuryl alcohol in THF solution. *South African Journal of Chemistry* **1999**, 52(2/3), 73-78.
- ²¹⁹ Wewerka, E. M., An investigation of the polymerization of furfuryl alcohol with gel permeation chromatography. *Journal of Applied Polymer Science* **1968**, 12, (7), 1671-1681.
- ²²⁰ Milkovic, J.; Myers, G. E.; Young, R. A., Interpretation of curing mechanism of furfuryl alcohol resins. *Cellulose Chemistry and Technology* **1979**, 13(5), 651-672.
- ²²¹ Principe, M.; Ortiz, P.; Martínez, R., An NMR study of poly(furfuryl alcohol) prepared with p-toluenesulphonic acid. *Polymer International* **1999**, 48(8), 637-641.
- ²²² Philippou, J. L.; Zavarin, E., Differential scanning calorimetric and infra-red spectroscopic studies of interactions between lignocellulosic materials, hydrogen peroxide, and furfuryl alcohol. *Holzforchung* **1984**, 38(3), 119-126.
- ²²³ González, R.; Martínez, R.; Ortiz, P., Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions. *Die Makromolekulare Chemie* **1992**, 193(1), 1-9.
- ²²⁴ González, R.; Rieumont, J.; Figueroa, J.M.; Siller, J.; González, H., Kinetics of furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene dichloride. *European Polymer Journal* **2002**, 38(2), 281-286.
- ²²⁵ González, R.; Figueroa, J. M.; González, H., Furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene chloride. *European Polymer Journal* **2002**, 38(2), 287-297.
- ²²⁶ Guigo, N., Biomass based materials: polymers, composites and nano-hybrids from furfuryl alcohol and lignin. Ph.D. Thesis of Chemistry, University of Nice-Sophia Antipolis, France **2008**.

-
- ²²⁷ Zavaglia, R., Nouveaux matériaux biosourcés. Etude et élaboration de nanocomposites à partir de PolyAlcool Furfurylique. Thèse de chimie, Université de Nice-Sophia Antipolis, France **2011**.
- ²²⁸ Zavaglia, R.; Guigo, N.; Sbirrazzuoli, N.; Mija, A.; Vincent, L., Complex Kinetic Pathway of Furfuryl Alcohol Polymerization Catalyzed by Green Montmorillonite Clays. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116(28), 8259-8268.
- ²²⁹ Guigo, N.; Vincent, L.; Mija, A.; Sbirrazzuoli, N.; Hoydonckx, H., Study of reactions mechanisms in furfuryl alcohol polymerization. Abstracts of Papers, 233rd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, March 25-29, **2007** (2007), CELL-170.
- ²³⁰ Grund, S.; Kempe, P.; Baumann, G.; Seifert, A.; Spange, S., Nanocomposites Prepared by Twin Polymerization of a Single-Source Monomer. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 628-632.
- ²³¹ Spange, S.; Muller, H.; Jäger, C.; Bellmann, C., Fabrication of Carbon/Silica Hybrid Materials Using Cationic Polymerization and the Sol-Gel Process. *Macromolecular Symposia* **2002**, 177, 111-124.
- ²³² Kawashima, D.; Aihara, T.; Kobayashi, Y.; Kyotani, T.; Tomita, A., Preparation of mesoporous carbon from organic polymer/silica nanocomposite. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 3397-3401.
- ²³³ Guigo, N.; Mija, A.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N., Eco-friendly composite resins based on renewable biomass resources: Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets. *European Polymer Journal* **2010**, 46, 1016-1023
- ²³⁴ Pranger, L.A.; Nunnery, G.A.; Tannenbaum, R., Mechanism of the nanoparticle-catalyzed polymerization of furfuryl alcohol and the thermal and mechanical properties of the resulting nanocomposites. *Composites: Part B* **2012**, 43, 1139-1146
- ²³⁵ Delville, M-H.; Gailhanou, H.; Nozawa, K.; Panniza, P.; Delville, J-P., Croissance de nano-et microparticules de silice : suivi cinétique. Fonctionnalisation et applications. *Materiaux*, **2002**.
- ²³⁶ Alzina, C., Nouvelles formulations industrielles à base de résine époxyde pour la fabrication de composites et de nanocomposites. Thèse de Chimie, Université de Nice-Sophia Antipolis, **2009**.
- ²³⁷ Bella, R.; Fenouillot, F.; Cassagnau, P.; Falk, L., Characterization and modelling of diffusion and reaction of low molecular weight reactants in molten polymer. *Science Direct* **2007**, 48, 6902-6912.

-
- ²³⁸ Zhang, Q.; Huang, R.; Guo, L-H., One-step and high-density protein immobilization on epoxysilane-modified silica nanoparticles. *Chinese Science Bulletin* **2009**, 54, 15.
- ²³⁹ Madathingal, R. R.; Wunder, S. L., Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) on SiO₂ nanoparticles as a function of SiO₂ size and silanol density. *Thermochimica Acta* **2011**, 526, 83-89.
- ²⁴⁰ Kim, S. Y.; Kim, B. H.; Yang, K. S.; Kim, K. Y., The formation of silica nanoparticles on the polyacrylonitrile-based carbon nanofibers by graphene via electrospinning *Materials Letters* **2012**, 71, 74–77.
- ²⁴¹ Wang, T. L.; Yang, C. H.; Shieh, Y. T.; Yeh, A. C., Synthesis and properties of conducting organic/inorganic polyurethane hybrids, *European Polymer Journal* **2009**, 45, 387–397.
- ²⁴² Ogura K.; Nakaoka K.; Nakayama M.; Kobayashi M.; Fujii A. Thermogravimetry/mass spectrometry of urease-immobilized sol-gel silica and the application of such a urease-modified electrode to the potentiometric determination of urea. *Analytica chimica acta* **1999**, 384, 219-225.
- ²⁴³ Benesi H. A.; Jones A. C.; An infrared study of the water-silica gel system. *Journal of Physical chemistry*, **1959**, 63, 179-182.
- ²⁴⁴ Xie , X. Q.; Ranade, S. V.; DiBenedetto, A. T., A solid state NMR study of polycarbonate oligomer grafted onto the surface of amorphous silica. *Polymer* **1999**, 40, 6297–6306.
- ²⁴⁵ Kashiwagi, T; Morgan, A. B.; Antonucci, J M.; VanLandingham, M. R.; Harris, R. H., Jr.; Awad, W. H.; Shields, J. R., Thermal and flammability properties of a silica-poly(methylmethacrylate) nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 89, 2072-2078.
- ²⁴⁶ Pranger, L.; Tannenbaum, R., Biobased nanocomposites prepared by in situ polymerization of furfuryl alcohol with cellulose whiskers or montmorillonite clay, *Macromolecules* **2008**, 41, 8682-8687.
- ²⁴⁷ Runt, J.; Jin, L.; Talibuddin, J.; Crystalline Homopolymer-Copolymer Blends : Poly(tetrafluoroethylene) -Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoroalkylvinyl ether). *Macromolecules* **1995**, 28, 2781-2786.
- ²⁴⁸ Bazgir, A.; Katbab, A. A.; Nazockdast, H.; Silica-reinforced dynamically vulcanized ethylene – propylene – diene Monomer / polypropylene thermoplastic elastomers: morphology, rheology, and dynamic mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 92, 2000–2007.
- ²⁴⁹ Frone, A. N., Berlioz, S.; Chailan, J.-F., Panaitescu, D. M, Donescu, D., Cellulose fiber-reinforced polylactic acid. *Polymer Composites* **2011**, 32(6), 976-985.

-
- ²⁵⁰ Mallarino, S.; Chailan, J.F.; Vernet, J. L., Interphase investigation in glass fibre composites by micro-thermal analysis. *Composites: Part A* **2005**, 36, 1300–1306.
- ²⁵¹ Iler; R. K., *The Chemistry of Silica*. John Wiley, New York, **1979**.
- ²⁵² Parneix, C.; Persello, J.; Schwein, R.; Cabane, B., How do colloidal aggregates yield to compressive stress?. *Langmuir* **2009**, 25(8), 4692-4707.
- ²⁵³ Cristea, M.; Ionita, D.; Simionescu, B. C., A new insight in the dynamo-mechanical behavior of poly(ethylene terephthalate). *European Polymer Journal* **2010**, 46, 2005–2012.
- ²⁵⁴ Wang, Y.-B.; Huang, Z.-X.; Shi, M.-X.; Qiang, H.; Lian-meng, Z., Research on damping properties of flexible epoxy composites. *Wuhan Ligong Daxue Xuebao* **2007**, 29(8), 14-18.
- ²⁵⁵ Alzina, C.; Sbirrazzuoli, N.; Mija, A., Hybrid Nanocomposites: Advanced Nonlinear Method for Calculating Key Kinetic Parameters of Complex Cure Kinetics. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114, 12480–12487.
- ²⁵⁶ Milkovic, J.; Myers, G. E.; Young, R. A., Interpretation of curing mechanisms of furfuryl alcohol resins. *Cellulose Chemistry and Technology*, **1979**, 13, 651–672.
- ²⁵⁷ Guigo, N.; Mija, A.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N., Chemorheological analysis and model-free kinetics of acid catalysed furfuryl alcohol polymerization. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 5359-5366.
- ²⁵⁸ Cott, D. J.; Ziegler, K. J.; Owens, V. P.; Glennon, J. D.; Graham, A. E.; Holmes, J. D., Diels-Alder reactions between maleic anhydride and furan derivatives in supercritical CO₂. *Green Chemistry* **2005**, 7, (2), 105-110.
- ²⁵⁹ Bibiao, J.; Jianjun, H.; Wenyun, W.; Luxia, J.; Xinxian, C., Synthesis and properties of novel polybismaleimide oligomers. *European Polymer Journal* **2001**, 37, (3), 463-470.
- ²⁶⁰ Avalos, M.; Babiano, R.; Bravo, J. L.; Cintas, P.; Jimenez, J. L.; Palacios, J. C.; Silva, M. A., Computational studies on the BF₃-catalyzed cycloaddition of furan with methyl vinyl ketone: a new look at lewis acid catalysis. *Journal of Organic Chemistry* **2000**, 65, (20), 6613-6619.
- ²⁶¹ Plunkett, R. J., in *High Performance Polymers : Their Origin and Development*. Elsevier, New York **1986**, p. 261-266.
- ²⁶² Sperati, C. A., in *High Performance Polymers : Their Origin and Development*. Elsevier, New York **1986**, p. 267-278.
- ²⁶³ Wall, L. A. ; *Fluoropolymers*, Wiley-Interscience, New York **1972**.

-
- ²⁶⁴ Banks, R. W.; Smart, B. E.; Tatlow, J. C., *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, Plenum Press, New York **1994**.
- ²⁶⁵ Biswas, S. K.; Vijayan, K., Friction and wear of PTFE. *Wear* **1992**, 158, 193–211.
- ²⁶⁶ Sperati, C. A.; Starkweather Jr., H. W., Fluorine-containing polymers. II. Polytetrafluoroethylene. *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung* **1961**, 2/4, 465-495.
- ²⁶⁷ Sheratt, S.; in *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Ed., vol 9 (R. E. Kirk and D. F. Othmer, eds.), Wiley Interscience, New York **1966**, pp. 805-831.
- ²⁶⁸ Blanchet, T. A., Polytetrafluoroethylene. *Plastics Engineering (New York)* **1997**, 41, 981-1000.
- ²⁶⁹ Sung, D. J.; Moon, D. J.; Lee, Y. J.; Hong, S.-I., Catalytic pyrolysis of difluorochloromethane to produce tetrafluoroethylene, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2004**, 2, No pp. given.
- ²⁷⁰ Grundke, K.; Augsburg, A., On the determination of the surface energetics of porous polymer materials. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2000**, 14, 765-775.
- ²⁷¹ Starov, V. M.; Kosvintsev, S. R.; Velardey, M. G., Spreading of surfactant solutions over hydrophobic substrates. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 227, 185–190.
- ²⁷² Miller, J. D.; Veeramasuneni, S.; Drelich, J.; Yalamanchili, M. R., Yamauchi, Effect of roughness as determined by atomic force microscopy on the wetting properties of PTFE thin films. *Polymer Engineering and Science* **1996**, 36(14), 1849-1855.
- ²⁷³ Price, D. M.; Jarrat, M., Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites. *Thermochimica Acta* **2002**, 111, 231-236.
- ²⁷⁴ Wunderlich B., *Macromolecular Physics, Vol. 3 : Crystal Melting*, Academic Press, New York **1980**, p. 48.
- ²⁷⁵ Wang, X. Q.; Chen, D. R.; Han, J. C.; Du, S. Y., Crystallization Behavior of Polytetrafluoroethylene (PTFE). *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 83, 990-996.
- ²⁷⁶ Borkar, S.; Gu, B.; Dirmyer, M.; Delicado, R.; Sen, A.; Jackson, B. R.; Badding, J. V., Polytetrafluoroethylene nano/microfibers by jet blowing. *Polymer* **2006**, 47, 8337-8343.
- ²⁷⁷ Nakajima, N.; Stark, C. F.; Kim, Y. J., Extrusion rheology of lubricated polytetrafluoroethylene. *Transactions of the Society of Rheology* **1972**, 16(4), 761-776.

-
- ²⁷⁸ Ochoa, I.; Hatzikiriakos, S. G., Paste extrusion of polytetrafluoroethylene (PTFE): Surface tension and viscosity effects. *Powder Technology* **2005**, 153(2), 108-118.
- ²⁷⁹ Bassett, D. C.; Davitt, R., On crystallization phenomena in polytetrafluoroethylene. *Polymer* **1974**, 15, 721.
- ²⁸⁰ Ferry, L.; Vigier, G.; Vassoille, R.; Bessede, J. L., Study of polytetrafluoroethylene crystallization. *Acta Polymerica* **1995**, 46(4), 300-306.
- ²⁸¹ Pucciariello, R.; Mancusi, C., On crystallization kinetics of Polytetrafluoroethylene. *Annals of the New York Academy of Science* **1999**, 879, 280-283.
- ²⁸² Lambrigger, M., Polymer crystallization kinetics, master quotients, master curves and Nakamura-Ozawa-equations of iPP and PTFE. *Polymer Engineering and Science* **2004**, 44, 2194-2202.
- ²⁸³ Blumm, J.; Lindemann, A.; Meyer, M.; Strasser, C., Characterisation of PTFE using advanced thermal analysis techniques. *International Journal of Thermophysics* **2010**, 31, 1919-1927.
- ²⁸⁴ Villani, V.; A study on the thermal behavior and structural characteristics of poly(tetrafluoroethylene). *Thermochimica Acta* **1990** 162(1), 189-193.
- ²⁸⁵ Seo, Y., Nonisothermal crystallization kinetics of polytetrafluoroethylene. *Journal of Polymer Engineering and Science* **2000**, 40(6), 1293-1297.
- ²⁸⁶ Kostov, G.; Charadjiev, P.; Popov, A., Microscopic and thermophysical studies of polymerization-filled polytetrafluoroethylene. *European Polymer Journal* **1993**, 29, 1025-1029.
- ²⁸⁷ Lau, S. F.; Wesson, J. P.; Wunderlich, B., Glass transition of polytetrafluoroethylene. *Macromolecules* **1984**, 17(5), 1102-1104.
- ²⁸⁸ Klason, C.; Kubat, J.; De Ruvo, A., Radiometric investigations on thermal expansion and transitions in polymers. *Rheologica Acta* **1967**, 6(4), 390-396.
- ²⁸⁹ Boyer, R. F., Multiple transitions in semi-crystalline polymers. *Plastics & Polymers* **1973**, 41(152), 71-78.
- ²⁹⁰ Steere, R. C., Detection of polymer transitions by measurement of thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science* **1966**, 10(11), 1673-1678.
- ²⁹¹ Bharathibai, J. B.; Kumar, V. D., Fabrication of superhydrophobic nanocomposite coatings using polytetrafluoroethylene and silica nanoparticles. *ISRN Nanotechnology Volume* **2011**, Article ID 803910, 6 pages.

-
- ²⁹² Beckford, S.; Wang, Y. A.; Zou, M., Wear-Resistant PTFE/SiO₂ nanoparticle composite films. *Tribology Transactions* **2011**, 849-858.
- ²⁹³ Chen, Y.-C.; Lin, H.-C.; Lee, Y.-D., Preparation and properties of silylated PTFE/SiO₂ organic-inorganic hybrids via sol-gel process. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* **2004**, 1789-1807.
- ²⁹⁴ Silvestre, C.; Cimmino, S.; Duraccio, D.; Schick, C., Isothermal crystallization of isotactic poly(propylene) studied by superfast calorimetry. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, 28, 875-881.
- ²⁹⁵ Mileva, D.; Androsch, R., Effect of co-unit type in random propylene copolymers on the kinetics of mesophase formation and crystallization. *Colloid and Polymer Science* **2012**, 290, 465-471.
- ²⁹⁶ Zhuravlev, E.; Schmelzer, J. W. P.; Wunderlich, B.; Schick, C, Kinetics of nucleation and crystallization in poly(ϵ -caprolactone) (PCL). *Polymer* **2011**, 52, 1983-1997.
- ²⁹⁷ Wurm, A.; Zhuravlev, E.; Eckstein, K.; Jehnichen, D.; Pospiech, D.; Androsch, R.; Wunderlich, B.; Schick, C, Crystallization and homogeneous nucleation kinetics of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with different molar masses. *Macromolecules* **2012**, 45, 3816-3828.
- ²⁹⁸ Kolesov, I.; Mileva, D.; Androsch, R.; Schick, C., Structure formation of polyamide 6 from the glassy state by fast scanning chip calorimetry. *Polymer* **2011**, 52, 5156-5165.
- ²⁹⁹ Minakov, A. A.; Van Herwaarden, A. W.; Wien, W.; Wurm, A.; Schick, C., Advanced nonadiabatic ultrafast nanocalorimetry and superheating phenomenon in linear polymers. *Thermochimica Acta* **2007**, 461, 96-106.
- ³⁰⁰ Minakov, A.; Wurm, A.; Schick, C., Superheating in linear polymers studied by ultrafast nanocalorimetry. *European Physical Journal E Soft Matter* **2007**, 23, 43-53.
- ³⁰¹ Ozawa, T., Nonisothermal crystallization of poly(tetrafluoroethylene). *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1984**, 57, 952-955.
- ³⁰² Wang, Z.-C.; Kou, K.-C.; Chao, M.; Bi, H.; Yan, L.-K., Nonisothermal crystallization kinetics of polytetrafluoroethylene/solid glass microsphere composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 117, 1218-1226.
- ³⁰³ Gradys, A.; Sajkiewicz, P.; Minakov, A. A.; Adamovsky, S.; Schick, C.; Hashimoto, T.; Saijo, K., Crystallization of polypropylene at various cooling rates. *Materials Science and Engineering: A* **2005**, 413-414, 442-446.

-
- ³⁰⁴ Bunn, C. W.; Cobbold, A. J.; Palmer, R. P., Fine structure of poly(tetrafluoroethylene). *Journal of Polymer Science* **1958**, 28, 365-376.
- ³⁰⁵ Rahl, F. J.; Evanc, M. A.; Fredericks, R. J.; Reimschuessel, A. C., Morphology of emulsion-grade poly(tetrafluoroethylene). *Journal of Polymer Science, Part A-2* **1972**, 10(7), 1337-1349.
- ³⁰⁶ Khatipov, S. A.; Serov, S. A.; Sadovskaya, N. V.; Konova, E. M., Morphology of polytetrafluoroethylene before and after irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **2012**, 81, 256-263.
- ³⁰⁷ Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S.; Bikiaris, D. N., Crystallization kinetics of biodegradable poly(butylene succinate) under isothermal and non-isothermal conditions. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, 1250-1264.
- ³⁰⁸ Ma, W.; Wang, X.; Zhang, J. J. Crystallization kinetics of poly(vinylidene fluoride)/MMT, SiO₂, CaCO₃, or PTFE nanocomposite by differential scanning calorimeter. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2011**, 103, 319-327.
- ³⁰⁹ Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I., In *Treatise on Solid State Chemistry*. Plenum Press, New York **1976**; Vol. 3, Chapter 7.
- ³¹⁰ Oshima, A.; Ikeda, S.; Seguchi, T.; Tabata, Y., Change of molecular motion of polytetrafluoroethylene (PTFE) by radiation induced crosslinking. *Radiation Physics and Chemistry* **1997**, 49, 581-588.
- ³¹¹ Sauer, J. A.; Kline, D. E., Dynamic mechanical properties of polystyrene, polyethylene, and poly(tetrafluoroethylene) at low temperatures. *Journal of Polymer Science* **1955**, 18, 491-495.
- ³¹² Cheng, S. Z. D.; Janimak, J. J.; Zhang, A.; Cheng, H. N., Regime transitions in fractions of isotactic polypropylene. *Macromolecules* **1990**, 23(1), 298-303.
- ³¹³ Gan, Z.; Abe, H.; Doi, Y., Biodegradable poly(ethylene succinate) (PES). 1. Crystal growth kinetics and morphology. *Biomacromolecules* **2000**, 1, 704-712.
- ³¹⁴ Roitman, D. B.; Marand, H.; Miller, R. L.; Hoffman, J. D., Kinetics of crystallization and morphology of poly(pivalolactone): regime II → III transition and nucleation constants. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93, 6919-6926.
- ³¹⁵ Vyazovkin, S.; Dranca, I., Isoconversional analysis of combined melt and glass crystallization data. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207(1), 20-25.
- ³¹⁶ Hartmeyer, G.; Marichal, C.; Lebeau, B.; Caullet, P.; Hernandez, J., Fluorination of silica nanoparticles by aqueous NH₄F solutions. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 6634-

6644.

³¹⁷ Barabash, R. M.; Zaitsev, V. N.; Kovalchuk, T. V.; Sfihi, H.; Fraissard, J., Low-temperature fluorination of silica by a nonaqueous solution of NH₄F. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, 4497-4505.

³¹⁸ Lataste, E.; Legein, C.; Body, M.; Buzaré, J.Y.; Tressaud, A.; Demourgues, A., Highly fluorinated silica obtained by direct F₂-gas fluorination: stability and unprecedented fluorosilicate species revealed by solid state NMR investigations. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 18652-18660.

³¹⁹ Kuwahara, Y.; Maki, K.; Matsumura, Y.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Yamashita, H., Hydrophobic modification of a mesoporous silica surface using a fluorine-containing silylation agent and its application as an advantageous host material for TiO₂ photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 1152-1159.

³²⁰ Pillin, I., Etude cinétique de la cristallisation du poly(butylène téréphtalate) dans différentes formulations : influence des additifs et des autres polymères. Thèse de Chimie, Université de Bretagne Sud, France **2001**.

³²¹ Yilgor, E.; Eynur, T.; Kosak, C.; Bilgin, S.; Yilgor, I.; Malay, O.; Menciloglu, Y.; Wilkes, G. L., Fumed silica filled poly(dimethylsiloxane urea) segmented copolymers: Preparation and properties. *Polymer* **2011**, 52, 4189-4198.

³²² Noll, W.; Chemistry and Technology of Silicones. In: Butts M, Cella J, Wood CD, Gillette G, Kerboua R, Leman J, Lewis L, Rubinsztajn S, Schattenmann F, Stein J, Wicht D, Rajaraman S, Wengrovius J, editors. Silicones. New York : Academic Press; **1968**. doi:10.1002/0471238961.1909120918090308.a01.pub2. Kirk Othmer Enc. Chem. Tech.

³²³ Wang, S. B.; Mark, J. E., In-situ precipitation of reinforcing titania fillers. *Polymer Bulletin* **1987**, 17, 271.

³²⁴ Parkhurst, C. S.; Doyle, W. F.; Silverman, L. A.; Singh, S.; Andersen, M. P.; McClurg, D.; Wnek, G. E.; Uhlmann, D. R., *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1986**, 73, 769.

³²⁵ Taylor-Smith, E.; Choi, K. M. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1999**, 576, 433-438.

³²⁶ Julian, B.; Gervais, C.; Condoncillo, E.; Escibano, P.; Babonneau, F.; Sanchez, C., Synthesis and characterization of transparent PDMS-metal Oxo based organic-inorganic nanocomposites. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3026-3034.

³²⁷ Paul, D. R.; Mark, J. E., Fillers for polysiloxane ("silicone") elastomers. *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 893-901.

-
- ³²⁸ Schroeder, M. J., Roland, C. M., Segmental relaxation in end-linked Poly(dimethylsiloxane) networks. *Macromolecules* **2002**, 35, 2676-2681.
- ³²⁹ Fragiadakis, D.; Pissis, P., Glass transition and segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites studied by various techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, 353, 4344–4352.
- ³³⁰ Tsagaropoulos, G.; Eisenberg, A., Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers. *Macromolecules* **1995**, 28, 6067-6077.
- ³³¹ Kirst, K. U.; Kremer, F.; Litvinov, V. M., Broad-band dielectric spectroscopy of the molecular dynamics of bulk and adsorbed poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules* **1993**, 26, 975-980.
- ³³² Litvinov, V.; Spiess, H. W. Proton NMR study of molecular motions in polydimethylsiloxane and its mixtures with Aerosils, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1991**, 192, 3005-3019.
- ³³³ Arrighi, V.; McEwen, I.; Qian, H.; Prieto, M., The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller. *Polymer* **2003**, 44, 6259-6266.
- ³³⁴ Matejka, L.; Dukh, O.; Kolarik, J., Reinforcement of crosslinked rubbery epoxies by in situ formed silica. *Polymer* **2000**, 41, 1449-1459.
- ³³⁵ Arrighi, V.; Higgins, J.; Burgess, A.; Floudas, G., Local dynamics of poly(dimethyl siloxane) in the presence of reinforcing filler particles. *Polymer* **1998**, 39, 6369-6376.
- ³³⁶ Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F.; Long, D.; Sotta, P., Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers. *Macromolecules* **2002**, 35, 9756-9762.
- ³³⁷ Winberg, P.; Eldrup, M.; Maurer, F., Nanoscopic properties of silica filled polydimethylsiloxane by means of positron annihilation lifetime spectroscopy. *Polymer* **2004**, 45, 8253-8264.
- ³³⁸ Lund, R.; Alegria, A.; Goitandia, L.; Colmenero, J.; Gonzalez, M. A.; Lindner, P.; Dynamical and structural aspects of the cold crystallization of poly(dimethylsiloxane) (PDMS), *Macromolecules* **2008**, 41, 1364-1376.
- ³³⁹ Dollase, T., Wilhelm, M.; Spiess, H.W.; Effect of interfaces on the crystallization behavior of PDMS. *Interface Science* **2003** 11, 199–209.
- ³⁴⁰ Dollase, T.; Spiess, H. W.; Gottlieb, M.; Yerushalmi-Rozen, R., Crystallization of PDMS: the effect of physical and chemical crosslinks. *Europhysics Letter* **2002**, 60, 390–396.

-
- ³⁴¹ Heck, B.; Hugel, T.; Iijima, M.; Strobl, G., Steps in the formation of the partially crystalline state. *Polymer* **2000**, 41, 8839-8848.
- ³⁴² Olmsted P. D., Poon W. C. K., McLeish T. C. B., Terrill N. J. and Ryan A. J., Spinodal-assisted crystallization in polymer melts. *Physical Review Letter* **1998**, 81, 373-376.
- ³⁴³ Strobl, G., From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: a major route followed in polymer crystallization?. *European Physical Journal*. **2000**, 3, 165-183.
- ³⁴⁴ Terrill, N. J.; Fairclough, P. A.; Towns-Andrews, E.; Komanschek, B. U.; Young, R. J.; Ryan, A. J., Density fluctuations: nucleation event in isotactic polypropylene crystallization. *Polymer* **1998**, 39, 2381-2385.
- ³⁴⁵ Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, New York, **1980**.
- ³⁴⁶ Graessley, W. W., Molecular Theories for entangled linear, branched and network polymer systems. *Advances in Polymer Science* **1982**, 47, 67-117.
- ³⁴⁷ Binder, K; Fried, H., Microphase separation in asymmetric diblock melts: a monte carlo simulation. *Macromolecules* **1993**, 26, 6878-6883.
- ³⁴⁸ Murat, M.; Grest, G. S.; Kremer, K., Statics and dynamics of symmetric diblock copolymers: a molecular dynamics simulation. *Macromolecules* **1999**, 32, 595-609.
- ³⁴⁹ Baschnagel, J.; Binder, K., On the Influence of hard walls on structural properties in polymer glass simulation. *Macromolecules* **1995**, 28, 6808-6818.
- ³⁵⁰ Starr, F. W.; Schroder, T. B.; Glotzer, S. C., Effects of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films. *Physical Review E* **2001**, 64, 051503-1.
- ³⁵¹ Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Graessley, W. W., Chain dimensions and entanglement spacings in dense macromolecular systems. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, 37, 1023-1033.
- ³⁵² Rathgeber, S.; Willner, L.; Richter, D.; Brulet, A.; Farago, B.; Appel, M.; Fleischer, G., Polymer dynamics in bimodal polyethylene melts: a study with neutron spin-echo spectroscopy and pulsed field gradient nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical Physics* **1999**, 110, 10171-10187.
- ³⁵³ Cohen-Addad, J. P., Method of measurement of nonzero average dipolar spin coupling in molten polymers. *Journal of Chemical Physics* **1975**, 63, 4880-4885.

-
- ³⁵⁴ English, A. D.; Inglefield, P. T.; Jones, A. A.; Zhu, Y., Polymer segmental dynamics and entanglement constrains. *Polymer* **1998**, 39, 309-313.
- ³⁵⁵ Graf, R.; Rheuer, A.; Spiess, H. W., Chain-Order Effects in Polymer Melts Probed by ¹H Double-Quantum NMR Spectroscopy. *Physical Review Letters* **1998**, 80, 5738-5741.
- ³⁵⁶ Aranguren, M., Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing. *Polymer* **1998**, 39, 4897-4903.
- ³⁵⁷ Abbasi, F.; Mirzadeh, H.; Katbab, A.-A., Bulk and surface modification of silicone rubber for biomedical applications. *Polymer International* **2002**, 51,882–888.
- ³⁵⁸ Vidal, F.; Fichet, O.; Laskar, J.; Teyssie, D., Polysiloxane–Cellulose acetate butyrate cellulose interpenetrating polymers networks close to true IPNs on a large composition range. Part II. *Polymer* **2006**, 47, 3747–3753.
- ³⁵⁹ Menczel, J.; Wunderlich, B., Heat capacity hysteresis of semicrystalline macromolecular glasses. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* **1981**, 19(5), 261-264.
- ³⁶⁰ Schick, C.; Wurm, A.; Merzliakov, M., Crystallization of polymers and the rigid amorphous fraction studied by the temperature-modulated techniques TMDSC and TMDMA. *ASTM Special Technical Publication Journal* **2001**, STP 1402 (Materials Characterization by Dynamic and Modulated Thermal Analytical Techniques), 32-46.
- ³⁶¹ Righetti, M. C.; Tombari, E., Crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in poly(L-lactic acid) by TMDSC. *Thermochimica Acta* **2011**, 522, 118-127.
- ³⁶² Miwa, Y.; Drews, A. R.; Schlick, S., Detection of the direct effect of clay on polymer dynamics: the case of spin-labeled poly(methyl acrylate)/clay nanocomposites studied by ESR, XRD, and DSC. *Macromolecules* **2006**, 39, 3304–3311.
- ³⁶³ Lee, D. C.; Jang, L. W., Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 61, 1117–1122.
- ³⁶⁴ Vieweg, S.; Unger, R.; Hempel, E.; Donth, E., Kinetic structure of glass transition in polymer interfaces between filler and SBR matrix. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 235, 470–475.
- ³⁶⁵ Tsagaropoulos, G.; Eisenberg, A., Direct observation of two glass transitions in silica-filled polymers. implications for the morphology of random ionomers. *Macromolecules* **1995**, 28, 396–398.
- ³⁶⁶ Fragiadakis, D.; Pissis, P.; Bokobza, L., Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites. *Polymer* **2005**, 46, 6001–6008.

-
- ³⁶⁷ Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; Dranca, I., Variation in activation energy of the glass transition for polymers of different dynamic fragility. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, 1126-1130.
- ³⁶⁸ Wu, J.; Tomba, J. P.; Winnik, M. A.; Farwaha, R.; Rademacher, J., Temperature dependence of polymer diffusion in Poly(vinylacetate-co-dibutyl maleate) latex films. *Macromolecules* **2004**, 37, 2299-2306.
- ³⁶⁹ Tung, W.-S.; Clarke, N.; Composto, R. J.; Winey, K. I., Temperature dependence of polymer diffusion in MWCNT/PS nanocomposites, *Macromolecules* **2013**, 46, 2317–2322.
- ³⁷⁰ Farzaneh, S.; Tcharkhtchi, A., *International Journal of Polymer Science* **2011**, 2011, Article ID 427095, 5 pages.
- ³⁷¹ Adam, G.; Gibbs, J. H., On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The journal of chemical physics* **1965**, 43, 139-146.
- ³⁷² Pistor, V.; Soares, B. G.; Mauler, R. S., Influence of different concentrations of N-phenylaminopropyl - POSS on the thermodynamic fragility of the cured epoxy resin. *Polymer* **2013**, 54(9), 2292-2298.
- ³⁷³ Donth, E., Characteristic length of the glass transition. *Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics* **1996**, 34, (17), 2881-2892.
- ³⁷⁴ Hempel, E.; Hempel, G.; Hensel, A.; Schick, C.; Donth, E., Characteristic length of dynamic glass transition near T_g for a wide assortment of glass-forming substances. *Journal of Physical Chemistry part B* **2000**, 104 (11), 2460-2466.
- ³⁷⁵ Delpouve, N.; Saiter, A.; Mano, J. F.; Dargent E., Cooperative region size in semi-crystalline poly(L-lactic acid). *Polymer* **2008**, 49, 3130-3135.
- ³⁷⁶ Arabeche, K.; Delbreilh, L.; Adhikari, R.; Michler, G.H.; Hiltner, A.; Baer, E.; Saiter, J.-M., Study of the cooperativity at the glass transition temperature in PC/PMMA multilayered films: Influence of thickness reduction from macro- to nanoscale. *Polymer* **2012**, 1355-1361.
- ³⁷⁷ Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; Dranca, I., Variation in activation energy of the glass transition for polymers of different dynamic fragility. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207(13), 1126-1130.
- ³⁷⁸ Guigo, N.; Mija, A.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N., Molecular mobility and relaxation process of isolated lignin studied by multifrequency calorimetric experiments. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11(8), 1227-1236.
- ³⁷⁹ Vyazovkin, S.; Dranca, I., A DSC study of α - and β - relaxations in a PS-clay system. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108(32), 11981-11987.

-
- ³⁸⁰ Delpouve, N.; Saiter, A.; Dargent, E., Cooperativity length evolution during crystallization of poly(lactic acid). *European Polymer Journal* **2011**, 47, 2414–2423.
- ³⁸¹ Saiter, A.; Dargent, E.; Saiter, J.M.; Grenet, J., Average size of cooperative rearranging regions and fragility in a drawn poly(ethylene terephthalate) at the glass transition. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354, 345–349.
- ³⁸² Greco, A.; Gennaro, R.; Rizzo, M., Glass transition and cooperative rearranging regions in amorphous thermoplastic nanocomposites. *Polymer International* **2012**, 61, 1326–1333.
- ³⁸³ Bershtein, V. A.; Egorova, L. M.; Yakushev, P. N.; Pissis, P.; Sysel, P.; Brozova, L., Molecular dynamics in nanostructured polyimide–silica hybrid materials and their thermal stability. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2002**, 40, 1056–1069.
- ³⁸⁴ Vyazovkin, S.; Stone, J.; Sbirrazzuoli, N., Hoffman-Lauritzen parameters for non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene oxide) melts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2005**, 80, 177–180.
- ³⁸⁵ Kalkar, A. K., Deshpande, V. D.; Vatsaraj, B. S., Poly(butylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites : effect of montmorillonite on the morphology, crystalline structure, isothermal crystallization kinetics and mechanical properties. *Thermochimica Acta* **2013**, 568, 74 – 94.
- ³⁸⁶ Kocic, N.; Kretschmer, K.; Bastian, M.; Heidemeyer, P., The influence of talc as a nucleation agent on the nonisothermal crystallization and morphology of isotactic polypropylene: the application of the Lauritzen–Hoffmann, Avrami, and Ozawa theories. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 126, 1207–1217.
- ³⁸⁷ Nie, K.; Zheng, S.; Lu, F.; Zhu, Q., Inorganic–organic hybrids involving Poly(ϵ -caprolactone) and silica network: hydrogen-bonding interactions and isothermal crystallization kinetics. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2005**, 43, 2594–2603.



ANNEXES

PUBLICATIONS

1 - Bosq, N.; Guigo, N.; Zhuravlev, E.; Sbirrazzuoli, N., Nonisothermal crystallization of Polytetrafluoroethylene in a wide range of cooling rates, *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, 117, 3407–3415.

Abstract : Compared to other semicrystalline polymers, PTFE demonstrates a very fast crystallization process on cooling. This study explores for the first time the nonisothermal PTFE ultrafast crystallization under tremendously fast cooling rates (up to $800\,000\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$) achieved by using fast scanning calorimetry (FSC) and ultra-fast scanning calorimetry (UFSC). Regular DSC was also used to get crystallization at slower rates. The data obtained on a wide range of cooling rates (over 8 orders of magnitudes) help to get new knowledge about crystallization kinetics of PTFE. Both FSC and UFSC data show that it is impossible to bypass the crystallization and thus to reach a metastable glassy state even for the fastest cooling rate employed ($800\,000\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$). The crystals formed under such conditions are slightly less stable than those produced under slower cooling rates, as reflected by a shift of the melting peak to lower temperature. The difference in crystal morphologies was confirmed by SEM observations. The variation of the effective activation energy (E_a) with the relative extent of crystallization reveals that PTFE crystallization follows a transition from regime II to regime III around $315\text{--}312\text{ }^\circ\text{C}$. Corroborated temperature dependences of E_a obtained respectively for crystallizations under slow and fast cooling rates were combined and fitted to the theoretical dependence of the growth rate derived from the Hoffman–Lauritzen theory.

2 - Bosq, N.; Guigo, N.; Persello, J.; Sbirrazzuoli, N., Crystallization and glass transition kinetics of PDMS and PDMS silica nanocomposites. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, soumise.

Abstract : Thermodynamic and kinetic parameters of crystallization of PDMS and PDMS silica nanocomposites from the melt and from the glass have been studied by various thermoanalytical techniques. Hoffman-Lauritzen parameters have been evaluated. The influence of silica on the melt and glass crystallization is highlighted. Glass transition kinetics revealed a significant decrease of the apparent activation energy that has been interpreted in terms of cooperative motion of the chain segments. The frequency dependence of the glass transition can be associated to a cooperatively α -relaxation. The volume of the cooperative rearranging regions (V_{CRR}) at the glass transition has been compared to that of PDMS nanocomposites. Results obtained from thermomechanical analysis corroborate the observations that addition of silica does not significantly change the glass transition kinetics, while it plays an important role on crystallization kinetics.

3 - Bosq, N.; Guigo, N.; Sbirrazzuoli, N., Elaboration and characterization of a novel biobased PFA/silica nanocomposites, en fin de rédaction.

Abstract : The modified PFA via silica nanoparticle insertion was studied under different experimental conditions. In the key step, thermal and mechanical properties variations of the material (thermal stability, vitrification) were closely correlated with the type of the silica nanoparticles employed. To reach the results, thermal analytical method were conducted such as TGA, DSC or DMA. Moreover, the silica nanoparticles modifications were put in relief from TGA and FTIR, focusing on the characteristic bands of new chemical groups located at their periphery. Other investigations were done about the amount of functional groups grafted onto the silica, and about the interplay between the nanoparticles and the FA made matrix that confirm the modification of silica. Their morphology and dispersion into the polymer has been shown by TEM measurements. Most of chemical reactants used to create the final material are bio-based.

CONFERENCES

1 - N. Bosq, R. Zavaglia, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli, A. Mija, L. Vincent. Nanocomposites hybrides biosourcés obtenus par incorporation de silice fonctionnalisée. 11^{ème} Journée du G.F.P. Méditerranée, 14 septembre **2011**, Sophia-Antipolis, FRANCE.

2 - N. Bosq, N. Guigo, J. Persello, N. Sbirrazzuoli. Elaboration and characterization of a novel biobased poly(furfuryl alcohol)/silica nanocomposite. MFMS, July 16th **2013**, Bangkok, THAILAND.

3 - N. Bosq, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli. Crystallization behaviour of PTFE over very large cooling rate domains. MFMS, July 16th **2013**, Bangkok, THAILAND.



RESUME

Le but de ce travail est de comprendre l'influence des nanoparticules de silice sur les transitions physiques de matrices polymères de nature différente : l'alcool polyfurfurylique (PFA), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le polydiméthylsiloxane (PDMS). Pour cela, les techniques d'analyse thermique conventionnelles (ATG, DSC, DMA) ont été couplées à des techniques atypiques (DSC multifréquence, FSC, UFSC).

Dans le cas du PFA, les nanoparticules de silice ont entraîné une augmentation de la T_g ainsi qu'une amélioration des propriétés thermomécaniques. En outre, il a été démontré que la seule présence de silice suffit à favoriser les mécanismes de polymérisation. La cristallisation du PTFE à partir de l'état fondu a été étudiée pour la première fois sur une gamme de vitesse de refroidissement très large (jusqu'à $800\,000\text{ K.s}^{-1}$). L'effet nucléant des nanoparticules de silice a également été mis en avant à faibles vitesses de refroidissement lors de l'étude de la cristallisation du PTFE chargé. Cependant, il s'est avéré qu'elle ralentit également la diffusion des chaînes dans le milieu pour certaines vitesses. L'influence des nanoparticules de silice sur la transition vitreuse et la cristallisation du PDMS a finalement été étudiée. Les résultats ont montré que la silice n'induit pas d'effet significatif sur la transition vitreuse. D'autre part, la silice influence fortement la cinétique de cristallisation. Cet effet a été directement lié au fait que la silice favorise la nucléation sans influencer la diffusion des chaînes.

Mots clés : nanocomposite, alcool polyfurfurylique, polytétrafluoroéthylène, polydiméthylsiloxane, silice, transition vitreuse, cristallisation, analyse thermique, cinétique.

ABSTRACT

The aim of this work is to understand the influence of silica nanoparticles on the physical transitions of different polymer matrix : polyfurfuryl alcohol (PFA), polydimethylsiloxane (PDMS) and polytetrafluoroethylene (PTFE). Thus, the conventional thermal analysis techniques (TGA, DSC, DMTA) were employed in correlation with atypical techniques (multifrequency DSC, FSC, UFSC).

In the case of PFA, the silica nanoparticles led to an increase of the T_g and of the thermomechanical properties. Besides, it was demonstrated that the presence of silica is enough to realise faster the polymerization process. The crystallization from the melt of PTFE was investigated for the first time on a very large range of cooling rates (untill $800\,000\text{ K.s}^{-1}$). The enhancement of the nucleation process at slow cooling rates due to the silica nanoparticles has been put in relief with the study of filled PTFE crystallization. Yet, it has been shown that it slows down the diffusion of the chains through the medium for some of the cooling rates. The influence of silica nanoparticles on PDMS glass transition and crystallization was finally studied. The silica nanoparticles don't induce any significative effect on the glass transition. It appeared that the nanoparticles strongly influence the crystallization kinetics. This effect is linked to the enhancement of nucleation process by silica without any effect on chain diffusion.

Key words : nanocomposite, polyfurfuryl alcohol, polytetrafluoroethylene, polydimethylsiloxane, silica, glass transition, crystallization, thermal analysis, kinetics.