



HAL
open science

Mouvements moléculaires de copolymères statistiques aux interfaces de nanoparticules de silice

Florence Lim

► **To cite this version:**

Florence Lim. Mouvements moléculaires de copolymères statistiques aux interfaces de nanoparticules de silice. Matériaux. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS286 . tel-04565601

HAL Id: tel-04565601

<https://theses.hal.science/tel-04565601>

Submitted on 2 May 2024

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.

Sorbonne Université

École doctorale n° 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)

Thèse de doctorat de Chimie et Physique-Chimie des Matériaux

Présentée par **Florence LIM**

Mouvements moléculaires de copolymères statistiques aux interfaces de nanoparticules de silice

Soutenue publiquement le *18 octobre 2023*

Devant un jury composé de :

Cédric LORTHIOIR	Chargé de recherche (LCMCP)	Directeur de thèse
Isabelle ROYAUD	Professeure des universités (IJL)	Rapportrice
Jens DITTMER	Professeur des universités (IMMM)	Rapporteur
Hendrik MEYER	Directeur de recherche (ICS)	Président du jury
Simone NAPOLITANO	Professeur des universités (ULB)	Examineur

À mes grands-parents,

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du Jury, aux Pr. Isabelle Royaud et Jens Dittmer, rapporteurs de la thèse, au Pr. Simone Napolitano, examinateur de la thèse et au Dr. Hendrik Meyer, président du jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail de thèse. Merci pour le temps consacré à la lecture de ce manuscrit, l'ensemble des remarques pertinentes ainsi que la discussion durant la soutenance de thèse que j'ai beaucoup appréciée.

De chaleureux remerciements vont à mon directeur de thèse, Cédric Lorthioir pour sa bienveillance et sa disponibilité tout au long de ces trois riches années. Sa confiance en moi m'a permis de gagner en assurance et d'explorer plusieurs séquences de RMN. De nombreux résultats et d'échanges/débats intéressants en ont découlé et je me suis vue progressivement gagner en autonomie!

Un grand merci à Christian Bonhomme et François Ribot pour m'avoir acceptée et accueillie au sein du LCMCP. Leur réactivité, bienveillance et leur sens de l'organisation ont été essentiels pour le bon déroulement de cette thèse. Merci également à Hélène Gervais, Corinne Pozzo di Borgo ainsi qu'à Diana Lesueur sans qui le laboratoire ne pourrait pas tourner.

Ces trois années de thèse m'ont aussi permis de rencontrer de belles personnes. Notamment à travers les nombreux passages de doctorant(e)s/post-doctorants au bureau "nourriture"! Un gâteau scope respecté avec une incertitude de plus ou moins 2 mois (allant parfois jusqu'à 1 année...) et des sorties pour découvrir de nouveaux restaurants. Cette quantité de nourriture a été compensée par des sorties plus sportives avec la découverte d'une nouvelle passion pour l'escalade! Un grand merci donc à Agathe, Léna, Milad, Adeline, Morgan, Kethso, Rémi, Elie, Pierre, Jamal, Navid, Ryma, Edouard, Viviane, Mariette, Aurélien, Laurence. Je n'oublie pas non plus les rencontres faites lors d'une conférence à Prague : Gianmarco, Ania et Ana qui ont mené à de belles amitiés et quelques sorties "détente".

Je remercie aussi mes amis proches, qui ont été d'un soutien incommensurable particulièrement pendant ces trois années. Je me sens aujourd'hui très chanceuse d'être si bien entourée. À nos prochaines vacances et aventures ensemble!

Également merci à mes parents et mes soeurs d'avoir été présents à ma soutenance de thèse. Votre présence pour m'encourager ce jour-là, qui clôture en fait mes années d'étude, m'a réellement fait plaisir. Pour finir, je souhaite remercier William pour m'avoir poussée à continuer, à me dépasser lorsque je ne voyais pas le bout du tunnel et pour les nombreuses tisanes que tu m'as faites pendant la période de rédaction de ma thèse.

Table des matières

Remerciements	iii
Introduction	i
I Bibliographie	1
I.1 Les nanocomposites à matrice polymère	1
I.1.1 Les charges inorganiques : nanoparticules de silice et d'argile, nature chimique des surfaces et état d'agrégation dans une matrice polymère	2
I.1.2 Effet de la dispersion des charges inorganiques sur le renfort du module de Young	4
I.1.3 À la recherche d'un agent compatibilisant les charges et la matrice polymère	5
I.1.3.1 Modification des charges inorganiques	5
I.1.3.2 Mélange d'homopolymères et "mélange-maître"	8
I.1.3.3 Copolymères à blocs	9
I.1.4 Influence de la microstructure des copolymères sur le renfort du module de conservation : vers l'utilisation de copolymères statistiques .	12
I.1.5 Résumé	16
I.2 Étude de la dynamique segmentaire des chaînes de polymères au sein de nanocomposites	16
I.2.1 La transition vitreuse de polymère : généralités	17
I.2.2 Étude de la transition vitreuse de chaînes de polymère au sein de nanocomposite	18
I.2.3 Adsorption des chaînes de polymères à la surface des nanoparticules	20
I.2.3.1 Étude de l'interphase : existence d'une couche vitreuse	20

I.2.3.2	Étude de la dynamique aux interfaces organique-inorganique et existence d'un gradient de mobilité	22
I.2.3.3	Caractéristiques de la couche vitreuse.	27
I.3	Problématique	30
II	Les bases de la RMN en phase solide et séquences d'impulsions	33
II.1	Introduction : notions de base de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .	33
II.1.1	Interactions du spin nucléaire avec un champ permanent \vec{B}_0	33
II.1.2	Expériences de RMN	37
II.1.3	Déplacement chimique	40
II.1.4	Couplage scalaire nJ	41
II.1.5	Interactions subies par les spins nucléaires en milieu anisotrope : cas de la RMN en phase solide	42
II.2	Étude de l'organisation en masse des nanoparticules et des chaînes de po- lymères	43
II.2.1	Détermination du coefficient de diffusion de spin 1H	44
II.2.2	Mesure du signal de relaxation longitudinal 1H : expérience d'inversion- récupération	45
II.2.3	Mesure du signal de relaxation longitudinal 1H via ^{13}C et via ^{29}Si . .	46
II.3	Étude de la dynamique des segments de chaînes des copolymères au sein des nanocomposites	47
II.3.1	Magic-Sandwich Echo (MSE 1H)	47
II.3.2	Echo de Hahn 1H	49
II.3.3	Détermination du couplage dipolaire 1H - ^{13}C	50
II.4	Description de l'interface organique-inorganique : conformation et distri- bution des segments de chaînes autour des nanoparticules inorganiques . .	51
II.4.1	Mesure de montée des cohérences à deux quanta (DQ 1H)	51
II.4.2	Corrélation 2D 1H - 1H (FSLG/MAS)	55
II.5	Équipements	57
III	Matériaux	59
III.1	Systèmes	59
III.1.1	Caractérisation des polymères et copolymères étudiés	60

III.1.2	Caractérisation des nanoparticules de silice : les LUDOX®	63
III.2	Méthode de préparation des nanocomposites	69
III.3	Reproductibilité : Influence de l'eau sur la dynamique segmentaire des chaînes de polymères et copolymères	74
III.3.1	Détermination de la quantité d'eau par ATG	74
III.3.2	Étude du signal de relaxation transverse $T_2(^1\text{H})$	75
IV	Description de l'organisation en phase solide	81
IV.1	Étude de l'organisation en phase solide par SAXS	81
IV.2	Mesure directe du signal de relaxation longitudinale ^1H	90
IV.3	Mesures indirectes des temps de relaxation longitudinale ^1H	99
IV.3.1	Mesures indirectes de $T_1(^1\text{H})$ en rotation à l'angle magique (MAS) . .	100
IV.3.2	Mesures de $T_1(^1\text{H})$ via ^{13}C	104
IV.3.3	Mesures de $T_1(^1\text{H})$ via ^{29}Si	110
IV.4	En conclusion	113
V	Dynamique des segments de chaînes de copolymères en présence de silice	115
V.1	Introduction	115
V.2	Influence des unités PG sur la transition vitreuse	116
V.2.1	Mobilité des chaînes de polymère en présence de NPs de silice	116
V.2.2	Étude de la transition vitreuse par RMN ^1H en phase solide	125
V.2.3	Étude de la transition vitreuse par RMN ^{13}C en phase solide	131
V.3	Mise en évidence d'un gradient de mobilité	143
V.3.1	Introduction	143
V.3.2	Dynamique aux interfaces organique-inorganique : existence d'une « couche vitreuse »	144
V.3.2.1	Fonction d'ajustement du signal $I_{MSE}(t)$ et composante inter- médiaire	144
V.3.2.2	Évolution de $I_{MSE}(t)$ en fonction de la température : exemple du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000	153
V.3.2.3	Influence de la proportion d'unités PG sur la dynamique seg- mentaire au sein des nanocomposites	165

V.3.3	Dynamique segmentaire des unités plus éloignées de la surface des nanoparticules	174
V.3.4	Dynamique hétérogène des segments de chaînes de copolymères : étude du couplage dipolaire D_{CH}	177
V.4	Conclusion	188
VI	Description des interfaces	191
VI.1	Introduction	191
VI.2	Utilisation d'expériences de type Goldman-Shen	192
VI.3	Utilisation de corrélations 2D ^1H - ^1H FSLG/MAS	200
VI.3.1	Expériences réalisées à 300 MHz	201
VI.3.2	Filtrer la contribution de la partie rigide : écho de Hahn	205
VI.3.3	Expériences réalisées à haut champ, 700 MHz : gain en résolution spectrale	208
VI.3.4	Influence de la proportion d'unités PG du copolymère sur la distribution des unités EG et PG aux interfaces au sein des nanocomposites	210
VI.4	Conclusion	214
VII	Influence de l'architecture du copolymère sur la dynamique segmentaire	217
VII.1	Introduction	217
VII.2	Influence de l'architecture du copolymère sur l'organisation des nanoparticules de silice	218
VII.3	Dynamique des segments de chaînes de tribloc en présence de silice	219
VII.3.1	Transition vitreuse	219
VII.3.2	Existence d'une couche vitreuse et gradient de mobilité	223
VII.4	Description des interfaces	225
VII.5	Conclusions	229
VIII	Discussion : mise en relation de la dynamique des chaînes avec le comportement mécanique des nanocomposites	231
VIII.1	Préparation des échantillons	231
VIII.2	Renfort du module de conservation	232
VIII.3	Étude de la relaxation α associée à la transition vitreuse.	234

VIII.4 Conclusion	235
Conclusions	237
Perspectives	243
Bibliographie	245
Résumé / Abstract	253

Introduction

Les composites à base de polymères et de nanoparticules de silice constituent une classe importante de matériaux polymères. Dans ces systèmes, un renfort de certaines propriétés mécaniques telles que le module d'Young peut être obtenu. La dynamique des chaînes de polymères aux interfaces avec les particules de silice est l'un des mécanismes responsables de ce renfort, comme le montrent des travaux récents portant sur des nanocomposites à base d'homopolymères de poly(éthylène glycol) [1-6]. La dynamique des chaînes de polymères au sein des nanocomposites dépend, entre autres, des interactions entre les charges inorganiques et des polymères et par conséquent, de leurs natures.

De nombreux polymères de commodité sont hydrophobes. Cependant, les charges inorganiques telles que les nanoparticules de silice ou d'argile possèdent une surface recouverte de groupements silanols et sont donc hydrophiles. Leurs utilisations dans des matrices polymères hydrophobes ont soulevé la nécessité de trouver des agents compatibilisants pour avoir des interactions attractives entre la matrice et ces charges inorganiques. On peut citer, dans la littérature, plusieurs types d'agents compatibilisants tels que les sels d'ammonium quaternaire [7-10] dans le cas des argiles mais aussi les "mélange-maîtres", les mélanges d'homopolymères ou les copolymères à blocs [11-13]. Cependant, l'utilisation de copolymères statistiques, possédant deux types d'unités de répétition ayant des affinités différentes avec la surface des charges inorganiques a été très peu étudiée. La microstructure d'un copolymère (statistique ou à blocs), a-t-elle une influence sur le renfort du module de conservation du matériau final?

À ce jour, seuls quelques travaux théoriques et de simulation [6, 14] ont été consacrés aux nanocomposites dont la matrice correspond à un copolymère statistique et, plus précisément, à l'influence de la présence de deux types d'unités sur le comportement mécanique du nanocomposite. L'objectif de ce travail est donc de décrire les propriétés locales des chaînes de copolymères aux interfaces des nanoparticules de silice au sein de nanocomposite chargé en nanoparticules de silice dont la surface est hydrophile. Les copolymères étudiés par la suite sont composés d'unités hydrophiles (EG), ayant des interactions attractives avec la surface des

silices, et d'unités hydrophobes (PG). Cette description inclut l'arrangement des NPs au sein des matrices copolymères, la concentration locale des unités PG et EG ainsi que la dynamique des segments de chaîne aux interfaces. L'influence de la microstructure des copolymères sur les propriétés locales précédemment mentionnées se fera en étudiant le tribloc P(EG-*b*-PG-*b*-EG) ainsi que des copolymères statistiques P(EG-*ran*-PG). L'influence des unités PG, moins hydrophiles que les unités EG, sur ces mêmes propriétés se fera en étudiant deux copolymères statistiques P(EG-*ran*-PG) ayant une proportion d'unités PG différente. L'objectif à long terme de ces travaux est d'établir les liens entre ces informations obtenues à l'échelle locale et le comportement mécanique de ces nanocomposites.

La RMN ^1H et ^{13}C en phase solide s'avère être une méthode adaptée à l'étude de la dynamique et de l'organisation locale des unités de répétition. D'une part, l'étude du signal de relaxation obtenu par des expériences de RMN solide permet de distinguer des populations de segments de chaînes ayant des mobilités différentes. Comme ces études [1, 2, 5] sur un nanocomposite à base d'homopolymère PEG mettant en évidence la présence d'une "**couche vitreuse**" correspondant à des unités de répétition EG adsorbées et gelées à la surface des nanoparticules de silice ainsi que la présence d'un gradient de mobilité des segments de chaînes de polymères plus loin des interfaces. D'autre part, des expériences de corrélations à deux dimensions nous donnent des informations quant à la distribution des unités EG et PG aux interfaces et permettront de nous positionner par rapport aux conclusions faites [15] sur la présence d'une succession de couches composées d'unités EG/PG/EG dans des systèmes triblocs. Cette dernière description nous permettra aussi de voir si la distribution des unités EG et PG ont une influence sur le module de conservation comme stipulé dans cet article [14].

Cette étude sera faite en grande partie par des expériences de RMN solide ainsi que des tests mécaniques et suivra les axes suivants :

- Organisation en phase solide (Chapitre IV) :

L'étude de l'organisation des nanoparticules et des chaînes de (co)polymères permettra de déterminer l'influence de la composition du (co)polymère sur la formation de domaines essentiellement composés de nanoparticules de silice et de domaines présentant des chaînes de (co)polymères aux interfaces. Pour cela, des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et de RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si en phase solide ont été réalisées.

- Dynamique des segments de chaînes au sein des nanocomposites (Chapitre V) :

Des expériences de RMN ^1H et ^{13}C en phase solide permettront, dans un premier temps, d'étudier la dynamique aux interfaces et de conclure sur la présence d'une "couche vitreuse" aux interfaces ainsi qu'un gradient de mobilité au sein des chaînes de (co)polymères. Cette étude sera réalisée sur des nanocomposites avec un taux de charge de 80 vol% car les chaînes de (co)polymères (de PEG et de P(EG-*ran*-PG)) y sont rendues amorphes à cette concentration en silice. Un nanocomposite de référence à base de PEG3000 sera préparé et étudié afin de déterminer l'influence des unités PG sur la dynamique segmentaire. Cette comparaison permet d'affirmer que la présence d'unités PG ne modifie pas la présence d'une couche vitreuse et a pour effet de ralentir la dynamique des segments de chaînes des copolymères et de créer un gradient de mobilité plus large.

- Description des interfaces (Chapitre VI) :

La description des interfaces permet d'étudier la conformation des segments de chaînes adsorbées sur les surfaces de silice ainsi que de décrire la concentration des unités EG et PG en fonction de la distance par rapport à la surface de silice. Des expériences de RMN en phase solide permettront de conclure sur la présence d'unité PG au sein de la couche vitreuse dont une épaisseur inférieure à 1 nm a été estimée [6]. La présence d'unités PG au sein de cette couche vitreuse est en accord avec les conclusions au Chapitre V, montrant une meilleure affinité des chaînes de copolymères avec la surface des nanoparticules de silice.

- Influence de l'architecture du copolymère sur la dynamique segmentaire (Chapitre VII) :

Dans ce chapitre, l'étude de l'influence de l'architecture du copolymère sur la dynamique segmentaire a été réalisée en comparant deux nanocomposites dont la matrice correspond au copolymère statistique P(EG-*ran*-PG) ou au tribloc P(EG-*b*-PG-*b*-EG) possédant tous les deux environ 50 mol% d'unités PG. Nous avons notamment étudié les caractéristiques de la transition vitreuse ainsi que du profil de concentration des unités EG et PG dans l'interphase.

- Comportement mécanique (Chapitre VIII) :

Enfin, une tentative de faire le lien entre les propriétés locales de dynamique et d'organisation des segments de chaînes aux interfaces avec le renfort des modules de conservation et de perte sera faite. Les tests mécaniques ont été réalisés en flexion encastrée.

Chapitre I

Bibliographie

I.1 Les nanocomposites à matrice polymère

Les polymères sont une famille de matériaux utilisés dans l'industrie. Ces matériaux possèdent cependant une résistance à la fracture plus faible que d'autres matériaux inorganiques. Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques telles que le module de Young, des polymères, des charges inorganiques y sont incorporées telles que des nanoparticules de silice ou des feuillets d'argiles. Une meilleure description de l'organisation en masse des nanoparticules et des interactions aux interfaces organique-inorganique est nécessaire pour mieux comprendre le mécanisme de renfort par les charges inorganiques.

Les nanoparticules inorganiques présentées lors de cette étude bibliographique sont les nanoparticules de silice et de feuillets d'argiles. L'ajout de ces charges inorganiques dans une matrice polymère nécessite parfois de trouver un agent compatibilisant favorisant les interactions charges-matrice polymère et pouvant permettre un renfort plus important qu'en l'absence de charges de propriétés mécaniques telles que le module de conservation. Les agents compatibilisants doivent donc présenter à la fois des interactions attractives avec la surface des charges inorganiques et être compatibles avec la matrice polymère. De ce fait, l'utilisation de copolymères à blocs, composé d'un bloc présentant des interactions attractives avec la surface des charges et d'un bloc présentant une bonne affinité avec la matrice a été explorée [9, 10, 12, 16].

Des études théoriques, travaux analytiques et de simulations numériques [6, 14, 17], ont montré que la microstructure des copolymères joue un rôle sur le renfort du module de conservation. En outre, Trazkovich, A. J. *et al.* [14] montrent que le renfort du module de conservation local avec un copolymère statistique est semblable au renfort obtenu à l'aide un copolymère

à blocs de même composition et degré de polymérisation. La synthèse de copolymères statistiques peut être plus aisée en comparaison de celle de copolymères à blocs de même composition. Cependant, excepté ces résultats de simulations numériques, il n'existe pas d'étude reliant les propriétés locales telles que l'organisation en masse des nanoparticules, la dynamique segmentaire aux interfaces organique-inorganique au comportement de nanocomposites dont la matrice correspond à un copolymère statistique.

La dynamique segmentaire des chaînes d'homopolymères a été notamment étudiée par spectroscopie diélectrique [6, 18-26] et par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [1-5, 27-29]. Plus particulièrement, les expériences de RMN en phase solide ont permis de décrire la dynamique segmentaire de chaînes d'homopolymères au sein des nanocomposites en mettant en évidence l'existence d'une "couche vitreuse" [1, 2, 4, 5, 27] composée d'unités de répétition immobilisées à la surface des nanoparticules. Cette couche vitreuse est responsable de l'observation d'un gradient de mobilité segmentaire. Les nanocomposites à matrice polymère sont riches en hydrogène (^1H), carbone (^{13}C) et silicium (^{29}Si) aussi bien que des expériences de corrélation hétéronucléaire et de diffusion de spin ^1H permettent de décrire l'organisation et l'évolution de la concentration des unités de répétition aux interfaces [12, 30-32].

I.1.1 Les charges inorganiques : nanoparticules de silice et d'argile, nature chimique des surfaces et état d'agrégation dans une matrice polymère

Les nanoparticules de silice et d'argiles sont utilisées industriellement comme charges renforçantes. Les nanoparticules de silice peuvent être synthétisées par voie sol-gel en suivant le procédé Stöber dit classique [33-35], permettant de synthétiser des particules entre 50 à 2000 nm. Pour la synthèse de nanoparticules de diamètre inférieur à 50 nm, Yokoi, T. *et al.* [36, 37] ont développé un procédé de synthèse en utilisant un mélange d'acides aminés, la L-Lysine, la D-Lysine et La L-Arginine. La stabilisation des nanoparticules de silice de diamètre inférieur à < 50 nm est réalisée par adsorption de ces acides aminés à la surface des nanoparticules de silice par liaisons H. Ces procédés de chimie douce sont couramment utilisés pour la synthèse de nanoparticules de silice. Quant aux nanoparticules d'argiles, elles sont obtenues par broyage fin d'argile naturelle afin d'obtenir des nanoparticules de tailles similaires à celles obtenues pour la silice.

Ces deux types de charges inorganiques possèdent toutes deux des groupements silanols en surface. Ces derniers peuvent être de plusieurs types, comme le montre la Figure I.1. Ces silanols permettent de former des liaisons hydrogènes avec les chaînes de polymère. Elles diffèrent cependant par leur forme : les nanoparticules de silice sont des sphères (charges tridimensionnelles) tandis que les argiles se présentent sous forme de feuillets (charges bidimensionnelles). Cependant, si le rayon de giration des chaînes de polymères est petit devant le diamètre des nanoparticules, la surface des nanoparticules sera perçue comme plane (objet à 2 dimensions) vis-à-vis de la chaîne. L'adsorption des chaînes de polymères sur des surfaces planes est cependant entropiquement moins favorable car elle nécessite que les chaînes de polymère épousent la surface plane. Au contraire, si le rayon de giration des chaînes de polymères est suffisamment grand par rapport au diamètre de la nanoparticule de silice, les chaînes observeront une surface courbée au niveau de laquelle l'adsorption est plus favorable.

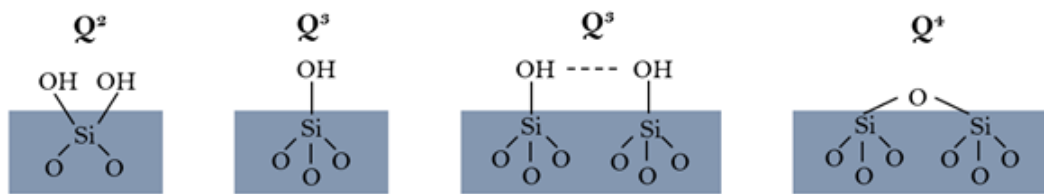


FIGURE I.1 – Groupements silanols à la surface des nanoparticules de silice (sites Q², Q³ et Q⁴) et d'argiles (sites Q³ et Q⁴).

Du fait de leur taille nanométrique, les nanoparticules possèdent une surface spécifique très élevée. Pour des charges sphériques telles que les nanoparticules de silice, cette surface spécifique (exprimée en m²/g) peut être déterminée à l'aide de l'équation I.1 en utilisant la masse volumique $\rho_{SiO_2} = 2.2 \text{ g/cm}^3$ et le diamètre \varnothing de la nanoparticule. Par exemple, pour une nanoparticule de diamètre 15 nm, la surface spécifique S_{spe} vaut 182 m²/g si les nanoparticules ne forment pas d'agrégats au sein de la matrice. Enfin, la densité de groupements silanols à la surface des nanoparticules de silice a été déterminée par des analyses thermogravimétriques [38, 39] et une densité entre 4 et 6 groupements OH/nm² a été trouvée. Une moyenne de 5 OH/nm² sera choisie pour les prochains calculs.

$$S_{spe} = \frac{6}{\rho_{SiO_2} \times \varnothing_{SiO_2}} \quad (I.1)$$

I.1.2 Effet de la dispersion des charges inorganiques sur le renfort du module de Young

Les interactions charge-charge et charge-polymère constituent un facteur majeur influençant la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice polymère. Dans le cas des nanoparticules de silice et d'argiles, la surface ornée de groupements silanols est hydrophile. Aussi, des interactions attractives peuvent être formées avec des polymères hydrophiles et si ces interactions sont suffisamment fortes en comparaison des interactions charge-charge, alors une dispersion homogène des charges au sein de la matrice sera favorisée. La Figure I.2 montre différents états de dispersion des nanoparticules de silice et d'argiles au sein d'une matrice polymère.

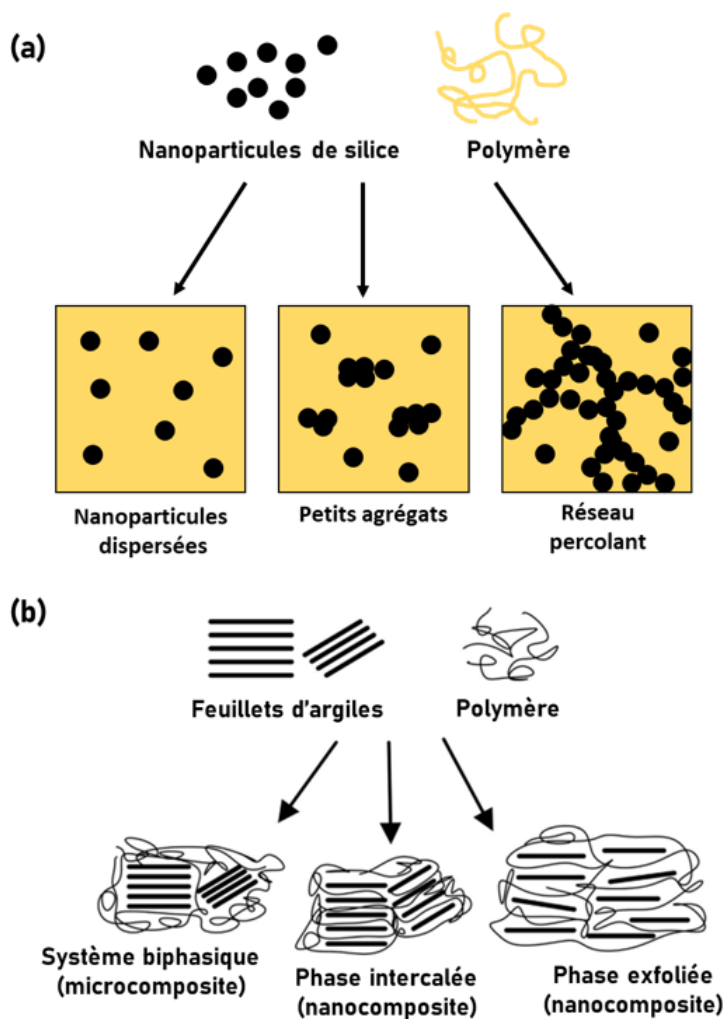


FIGURE I.2 – Les différents états de dispersion des nanoparticules de silice et d'argiles (adaptée de [40]) au sein de nanocomposites à matrice polymère.

Au cours des deux dernières décennies, un intérêt scientifique considérable s'est porté vers les nanocomposites à matrice polymère. Les premières recherches se sont concentrées sur la préparation et la caractérisation de leurs propriétés mécaniques et rhéologiques (module de Young, viscosité, conduction électrique...) en considérant l'état de dispersion des charges comme critère de qualité pour obtenir le renfort des polymères. Toutefois, une dispersion homogène des charges n'est pas une garantie pour obtenir ce renfort [3, 41-48]. Pour des concentrations en dessous du seuil de percolation, un comportement associé à la présence de ponts vitreux a été observé pour des nanocomposites PMMA/SiO₂ et PS/SiO₂ [44, 49]. Pour des concentrations au-dessus du seuil de percolation, un réseau de nanoparticules de silice a été observé pour les polymères PMMA et PS, conduisant à un renfort du module de conservation [45].

Afin d'améliorer les interactions particule-polymère et ainsi, favoriser la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice polymère, l'utilisation d'agents compatibilisants a été proposée.

I.1.3 À la recherche d'un agent compatibilisant les charges et la matrice polymère

I.1.3.1 Modification des charges inorganiques

Utilisation de sels d'ammonium quaternaire

Les sels d'ammonium quaternaire fonctionnalisés sont utilisés comme agent compatibilisant car ils permettent d'agrandir l'espace inter-feuillet (gap de Van der Waals), d'épaisseur de 1 nm environ. Pour cela, les cations échangeables qui logent dans les espaces inter-feuillets sont échangés par les sels d'ammonium quaternaire fonctionnalisés par des chaînes alkyles plus ou moins longues. L'ajout de ces sels d'ammonium peut permettre l'exfoliation partielle ou totale des feuillets [7-10].

La longueur des chaînes alkyles ainsi que le nombre de chaînes liées à l'azote du sel peuvent être variés pour obtenir l'espacement inter-plaquettaire souhaité. Par exemple, Zhang, W. *et al.* [10] ont étudié plusieurs sels d'ammonium quaternaire, notamment en variant le nombre de chaînes longues liées à l'azote du sel. Ils étudient les argiles organo-modifiées en diffraction des rayons X (DRX) et observent un décalage des pics de diffraction vers les grandes valeurs

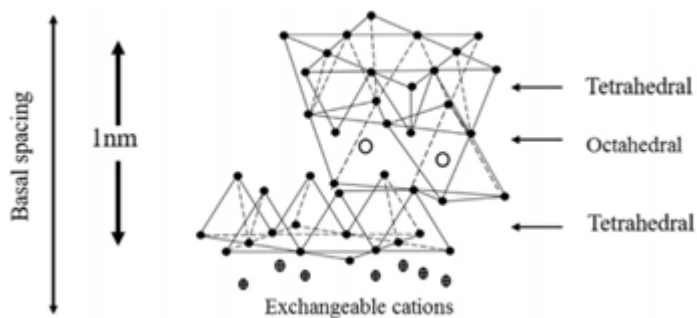


FIGURE I.3 – Représentation et composition de feuillet d'argiles.

de 2θ lorsque le nombre de substitutions des sels d'ammonium quaternaire augmente. Ces charges sont introduites dans une matrice d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) (28 wt% d'unités VA) dont les unités VA hydrophiles interagissent avec les silanols des feuillets d'argiles. Des images de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) montrent que l'exfoliation complète des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère est obtenue avec des sels d'ammonium trisubstitués.

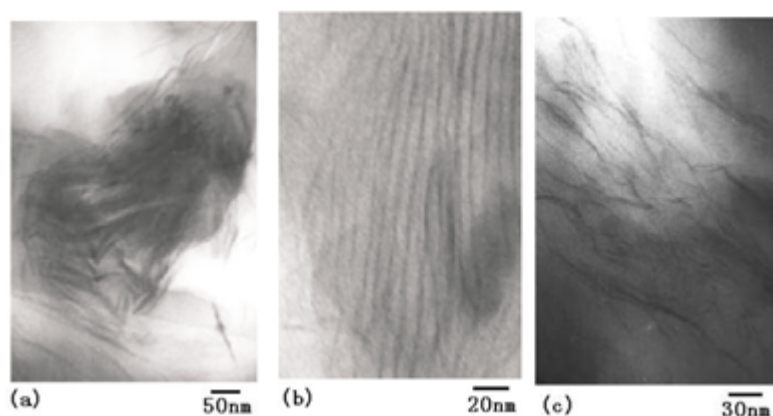


FIGURE I.4 – Images HRTEM des nanocomposites à base d'EVA ayant des sels ammoniums quaternaires modifiés : (a) mono-substitués, (b) bi-substitués et (c) tri-substitués. Adapté de l'article [10].

Cependant, les sels d'ammonium quaternaire présentent une mauvaise tenue thermique. Barbosa, R. et al. [50] ont montré dans leur étude basée sur la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) que les sels d'ammonium quaternaire se dégradent au-dessus de 180 °C. Cette température de dégradation peut être contraignante pour la mise en forme des matériaux à matrice polymère qui peut avoir lieu à des températures supérieures à 180 °C pour des polymères tels que le polyéthylène, polypropylène isotactique ou certains polyamides par exemple. Bien que l'utilisation de sels d'ammonium quaternaire améliore la dispersion de charges telles que les argiles, leur faible stabilité thermique n'est pas

adaptée pour tous les polymères.

Fonctionnalisation des nanoparticules de silice

La surface des nanoparticules de silice est recouverte de groupement silanols et est donc hydrophile. La fonctionnalisation des nanoparticules de silice permet d'ajouter des fonctions pouvant développer des interactions attractives avec la matrice polymère [51-53]. Cette stratégie est utilisée notamment pour rendre la surface des nanoparticules hydrophobes et ainsi les rendre compatibles avec des polymères de commodité hydrophobes. Dans le cas du polyimide, afin de faciliter la dispersion de nanoparticules de silice au sein de ce polymère, Kim, Y. *et al.* [51] ont greffé de la (3-triméthoxysilylpropyl)diéthylènetriamine à la surface de ces dernières puis les ont fait réagir avec de l'anhydride phtalique (Figure I.5). Ainsi, les greffons possèdent une structure chimique semblable à celle du polymère (présence des fonctions anhydride et amine) et peuvent ainsi former des interactions attractives avec ce dernier.

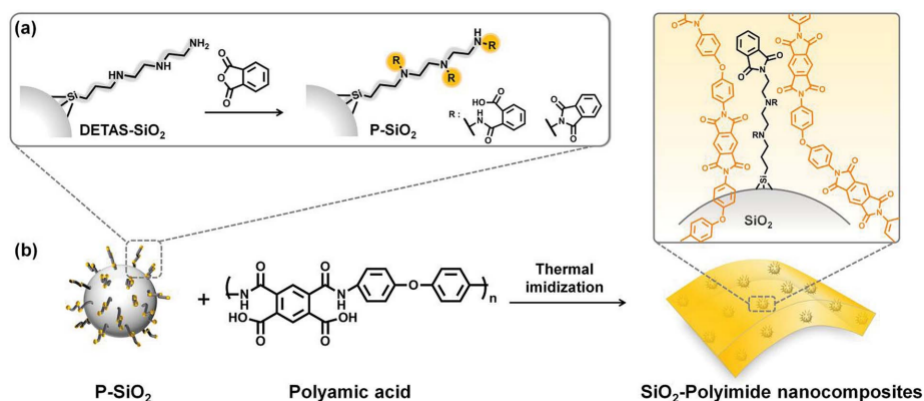


FIGURE I.5 – Illustration schématique des nanoparticules de silice modifiées par des chaînes (3-triméthoxysilylpropyl)diéthylènetriamine dans une matrice polyimide. Tiré de [51].

Des images obtenues par TEM des nanoparticules de silice modifiées au sein de la matrice de type polyimide, reportées sur la Figure I.6 (a) et (b), montrent qu'ils obtiennent une dispersion homogène des nanoparticules pour une concentration de silice de 5 et 10 wt%. En outre, les auteurs parviennent à obtenir un renfort de la dureté ainsi que du module de conservation, mesurés par des expériences de nano-indentation, lorsque la concentration de silice augmente de 0 wt% à 20 wt% (Figure I.6 (c)).

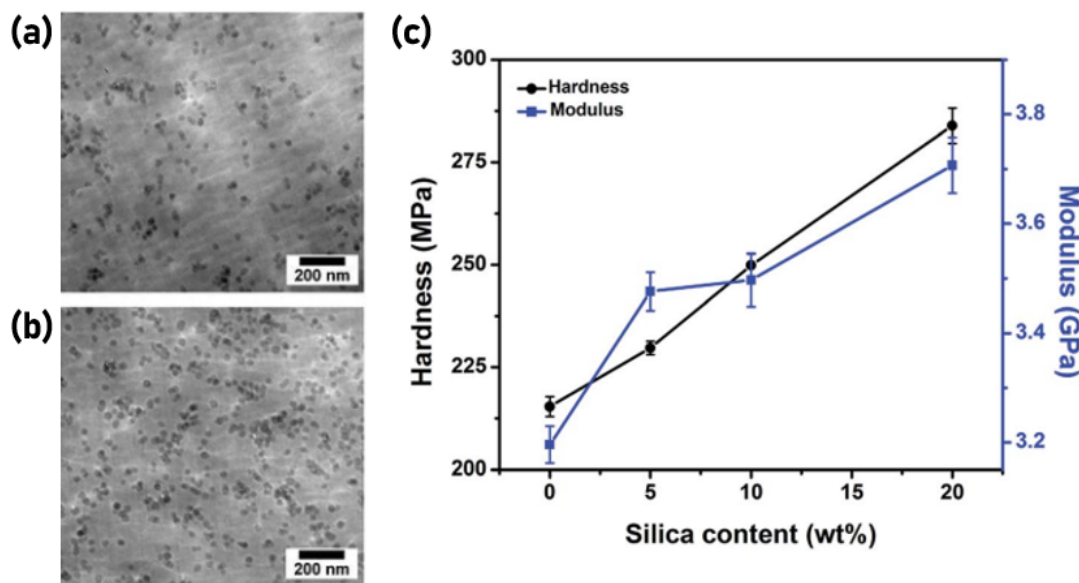


FIGURE I.6 – Dureté et module de conservation en fonction de la concentration en silice modifiée, obtenus par nano-indentation. Issue de la référence [51].

I.1.3.2 Mélange d'homopolymères et "mélange-maître"

Les mélanges d'homopolymères sont composés d'un homopolymère possédant une meilleure affinité chimique avec les charges que le polymère auquel il est ajouté. Les études de Entezam, M. et al. [54, 55] montrent que l'immiscibilité de deux homopolymères (PP/PET) jouent un rôle important sur l'arrangement des nanoparticules d'argile au sein du nanocomposite. Ils ont pu déterminer par des images TEM que la présence des feuillets d'argiles est exclusivement dans la phase du PET dans les mélanges PP/PET même lorsque le mélange est riche en unités PP (90 PP : 10 PET) comme le montre la Figure I.7. La dispersion non homogène des nanoparticules de silice dans le mélange PP :PET implique que le module de Young mesuré pour le mélange riche en unités PP (90 PP : 10 PET) ne présente qu'un faible renfort.

Lorsque les deux homopolymères sont immiscibles, la fonctionnalisation des nanoparticules est une solution pour obtenir une dispersion homogène des charges au sein du mélange [56-58].

Une méthode repose sur l'utilisation de ce qui est couramment appelé un "mélange-maître", c'est-à-dire le mélange de deux homopolymères de même nature, mais dont l'un est modifié par l'ajout de greffons. Cette méthode permet d'obtenir une dispersion des nanoparticules de silices ou d'argiles plus homogènes au sein de nanocomposites dont la matrice polymère est hydrophobe [59-65].

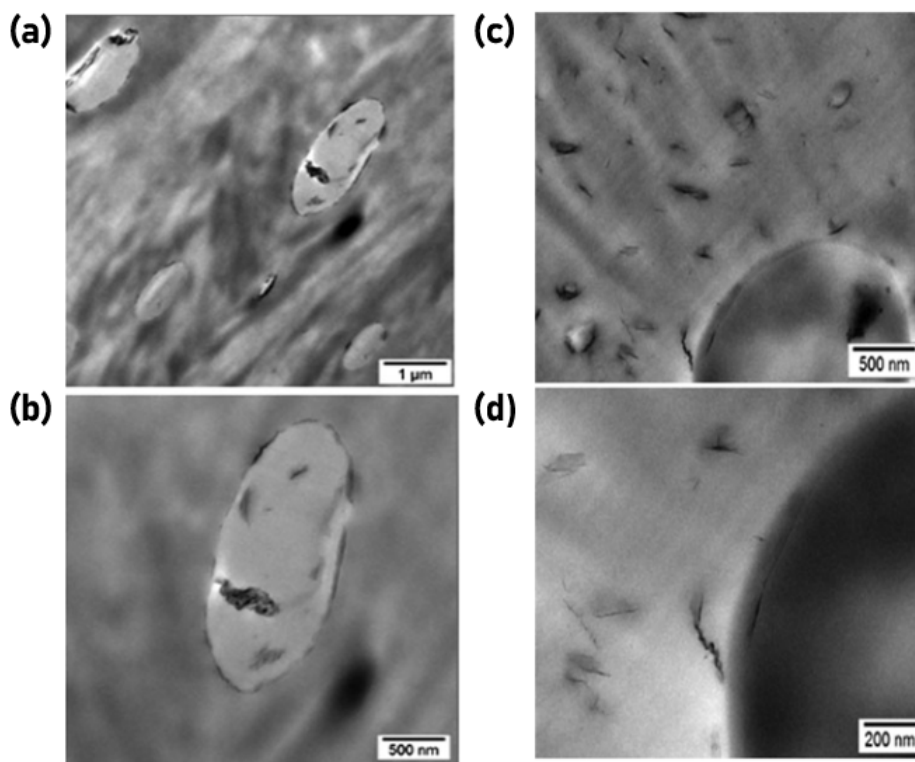


FIGURE I.7 – Images TEM (a) et (b) du mélange 90 PP : 10 PET ainsi que (c) et (d) du mélange 10 PP : 90 PET en présence de 1 wt% de nanoparticules d'argiles (cloisite).

Des auteurs ont étudié une série de nanocomposites à base de polypropylène isotactique (iPP) et de nanoparticules de silice [59-61]. Le polypropylène étant hydrophobe, ils utilisent le poly(propylène-g-anhydride maléique) (PP-g-MA) comme agent compatibilisant. Les greffons composés de groupements d'anhydride maléique peuvent former des liaisons hydrogènes avec les silanols à la surface de la silice, tandis que la chaîne principale composée d'unités PP est compatible avec la matrice d'iPP.

Les images TEM obtenues pour ces "mélange-maîtres", reportées sur la Figure I.8 (a) et (b), montrent que l'agrégation des nanoparticules de silice diminue avec l'augmentation de la concentration de l'agent compatibilisant PP-g-MA. En parallèle, un renfort de la résistance à la rupture (Figure I.8 (c)) et du module de Young (Figure I.8 (d)) sont observés.

I.1.3.3 Copolymères à blocs

Plus récemment, des groupes se sont intéressés à l'utilisation de copolymères à blocs comme agents compatibilisants. Ces copolymères sont choisis de façon à ce que l'un des blocs développe des interactions favorables avec la surface des charges inorganiques [11-13]. Des études

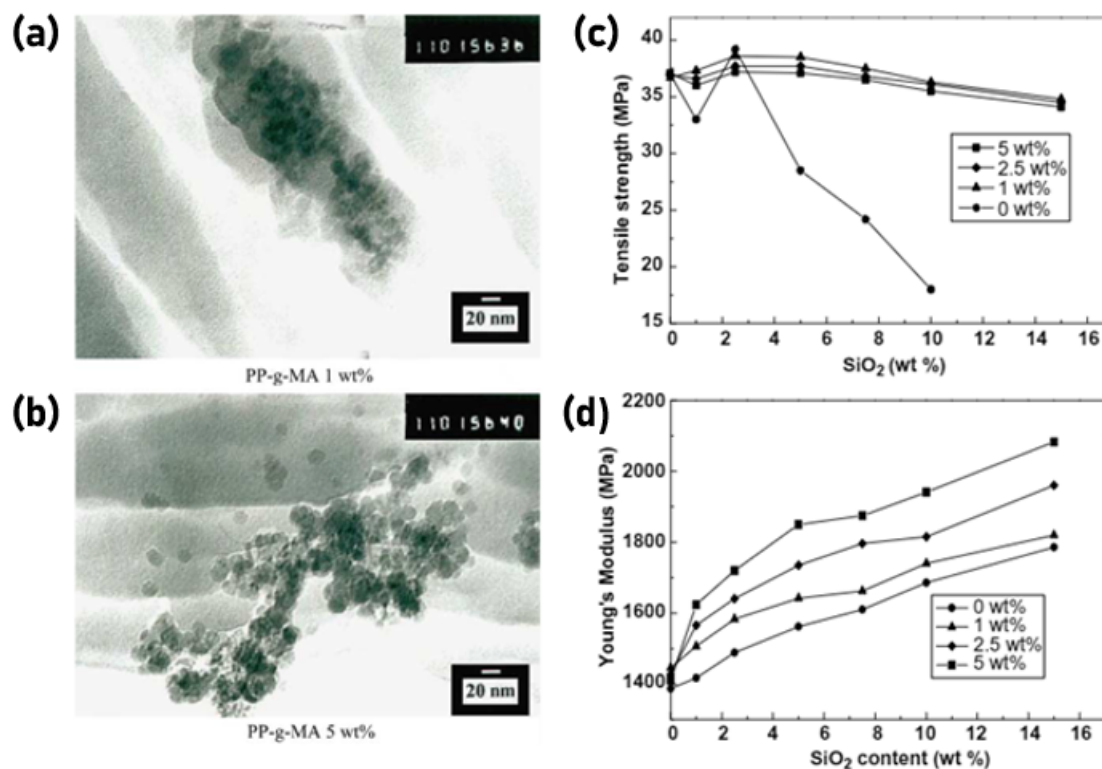


FIGURE I.8 – (a) et (b) Images TEM des nanocomposite iPP/SiO₂ (95/5) wt% en présence d'agent compatibilisant PP-g-MA; (c) et (d) tests de résistance à la traction et mesures du module de Young pour ces mêmes systèmes. Adaptée de l'article [59].

ont montré que les chaînes de PEO s'intercalent dans les feuillets des nanoparticules d'argiles non modifiées [66, 67]. Hou, S. *et al.* [12] ont donc étudié l'intercalation de deux diblocs PS-*b*-PEO entre les feuillets des nanoparticules d'hectorite. Les deux PS-*b*-PEO possèdent un bloc PEO de masse molaire similaire, de 7 et 8.4 kg/mol, tandis que la masse molaire du bloc PS est de 3.6 contre 30 kg/mol, respectivement. Cette étude avait pour but de déterminer si le bloc PEO permettrait l'intercalation du bloc PS et si la longueur du bloc hydrophobe, PS, favorise/défavorise l'intercalation du dibloc entre les feuillets d'argiles.

Les diffractogrammes obtenus par des expériences de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD), reportés sur la Figure I.9, montrent que la distance inter-plaquettaire augmente en présence des diblocs PS-*b*-PEO. Toutefois, pour le PS-*b*-PEO possédant le bloc PS de masse molaire égale à 30 kg/mol, le pic de diffraction est moins intense et plus large que celui dont le bloc PS est plus court. Ce résultat indique une structure intercalée plus ordonnée pour ce dernier.

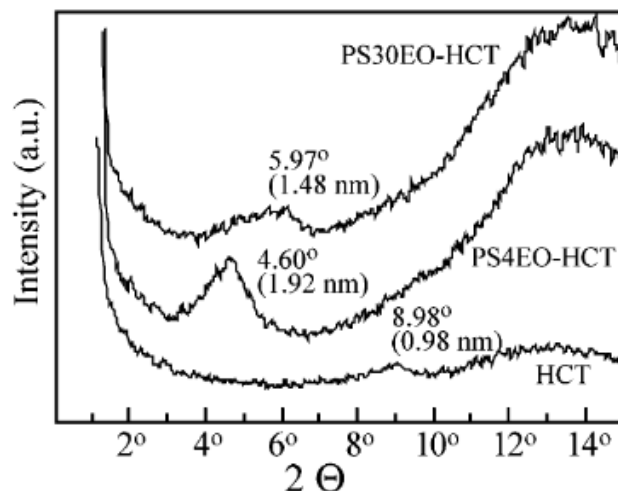


FIGURE I.9 – Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (WAXD) des nanocomposites PS-*b*-PEO/Hectorite. Issue de la référence [12].

À l'aide d'expériences de RMN du solide de corrélation 2D hétéronucléaire ^1H - ^{29}Si ou ^1H - ^{13}C , Hou, S. *et al.* [12] montrent que le bloc PEO des chaînes de diblocs sont intercalés entre les feuillets mais que la proportion de chaînes intercalées diminue lorsque la longueur du bloc PS augmente. L'augmentation de la proportion d'unités hydrophobes diminue donc l'intercalation du bloc PEO des chaînes de PS-*b*-PEO au sein des feuillets d'hectorite. En outre, les blocs de PEO ne permettent pas l'intercalation des blocs PS. La Figure I.10 (a) et (b) montre une représentation de l'intercalation des chaînes dont le bloc PS est court et la Figure I.10 (c) et (d) montre celle des chaînes dont le bloc PS est plus long.

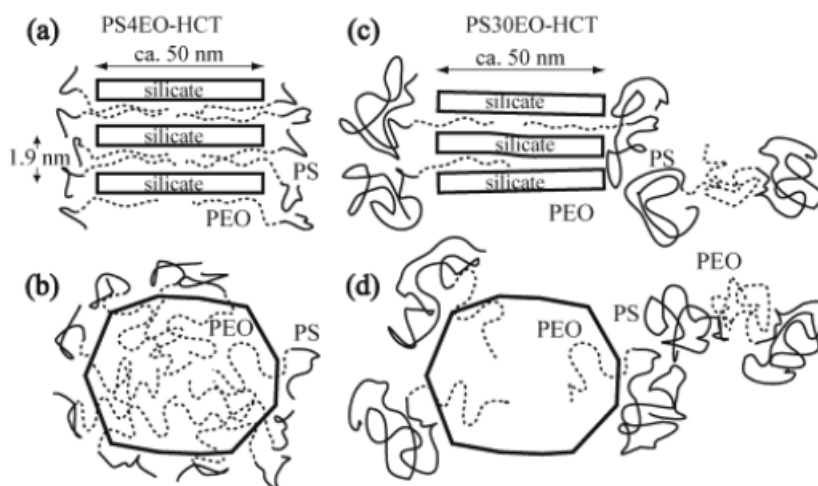


FIGURE I.10 – Représentation schématique de l'intercalation des chaînes de PS-*b*-PEO entre les feuillets d'argiles. Issue de la référence [12].

I.1.4 Influence de la microstructure des copolymères sur le renfort du module de conservation : vers l'utilisation de copolymères statistiques

Enfin, peu d'études ont été réalisées sur l'utilisation de copolymères statistiques comme agents compatibilisants. Récemment, des travaux de simulation numérique montrent que le renfort du module de conservation locale obtenu à l'aide d'un copolymère statistique peut égaler celui obtenu avec un copolymère à blocs de même degré de polymérisation et de même composition [14].

Les copolymères à blocs et statistiques diffèrent par leur microstructure. La question qui peut alors se poser est celle de l'influence de la microstructure du copolymère sur les propriétés mécaniques du nanocomposite. Trazkovich, A. J. *et al.* [14] ont réalisé une étude simulation numérique pour déterminer l'influence de la microstructure des copolymères sur le module de Young de nanocomposites à base de nanoparticules. Ils simulent une sphère représentant une nanoparticule, entourée de chaînes de copolymère à blocs ou statistique. Ces copolymères possèdent un même degré de polymérisation et sont composés d'unités, notées B et représentées en rouge, présentant une meilleure affinité avec la nanoparticule en comparaison des autres unités composant le copolymère, notées A (Figure I.11).

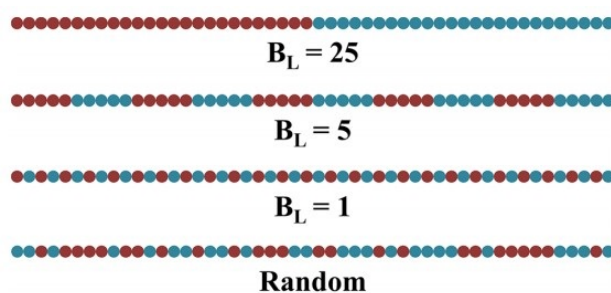


FIGURE I.11 – Représentation des copolymères à blocs et statistiques utilisés pour simuler l'adsorption des chaînes sur une nanoparticule inorganique. Les unités en rouge possèdent des interactions plus favorables avec la nanoparticule comparées aux unités en bleu.

Les fonctions de corrélation sous contrainte mécanique ("Stress Autocorrelation Functions" en anglais, noté SACF) sont calculées à l'aide de simulation de dynamique moléculaire à grains grossiers ("coarsed-grained" en anglais). La dynamique moléculaire est une technique de simulation numérique qui modélise le mouvement et le comportement des molécules au fil du temps et les simulations à grains grossiers consistent à simuler plusieurs atomes regroupés

en "grains" pour réduire la complexité et permettre des simulations plus rapides. Une fois les SACF déterminées, les modules de conservation (G') et de perte (G'') peuvent être déterminés à l'aide de la formule :

$$G'(\omega) + iG''(\omega) = i\omega \frac{V}{k_B T} \int_0^{+\infty} \langle \sigma(0)\sigma(t) \rangle dt \quad (\text{I.2})$$

où $\sigma(t)$ correspond à la contrainte à un temps t , $\langle \sigma(0)\sigma(t) \rangle$ la SACF, V le volume du système et $k_B T$ l'énergie thermique du système.

Cependant, les SACF sont généralement utilisées pour déterminer le comportement mécanique du "bulk". Trazkovich, A. J. *et al.* ont proposé une méthode afin de calculer la valeur des modules de conservation et de perte locale. Cette méthode consiste à moyenner les SACF de monomères au sein d'une sphère de simulation de rayon d , exprimée en unité de longueur réduite σ . Le centre de ces sphères correspond à celui d'une nanoparticule. Ainsi, ils estiment des valeurs de modules, de conservation et de perte locales, pour des sphères de diamètres différents.

Les auteurs ont ensuite étudié l'évolution de $\tan(\delta)$, qui est le rapport de G'' sur G' et correspond au facteur de perte, en fonction de la fréquence angulaire. Un pic de dissipation est observé sur l'évolution de $\tan(\delta)(\omega)$ qui s'accompagne d'une diminution du module de conservation. Les auteurs attribuent ce pic de dissipation à un processus d'adsorption/désorption des unités B de la surface de la nanoparticule. Ce pic de dissipation est observé pour l'homopolymère à base d'unités B mais pas pour l'homopolymère à base d'unités A (Figure I.12(b)). L'amplitude de ce pic de dissipation est par ailleurs d'autant plus grande qu'il existe d'échanges d'unités B par adsorption/désorption à la surface.

Ils étudient ensuite l'évolution de la valeur de $\tan(\delta)(\omega = 9 \text{ rad}/\tau)$ en fonction de la sphère d'étude, c'est-à-dire en fonction de la distance d à la nanoparticule (Figure I.12). Une diminution de $\tan(\delta)(\omega = 9 \text{ rad}/\tau)$ est observée lorsque d augmente. Ce résultat indique que plus la sphère de simulation est grande, moins le pic de dissipation est intense car elle comporte, en valeur relative, une proportion de plus en plus petite d'échanges d'unités B à la surface. Dans un second temps, les valeurs de $\tan(\delta)(\omega = 9 \text{ rad}/\tau)$ obtenues pour une distance d fixe, mais des

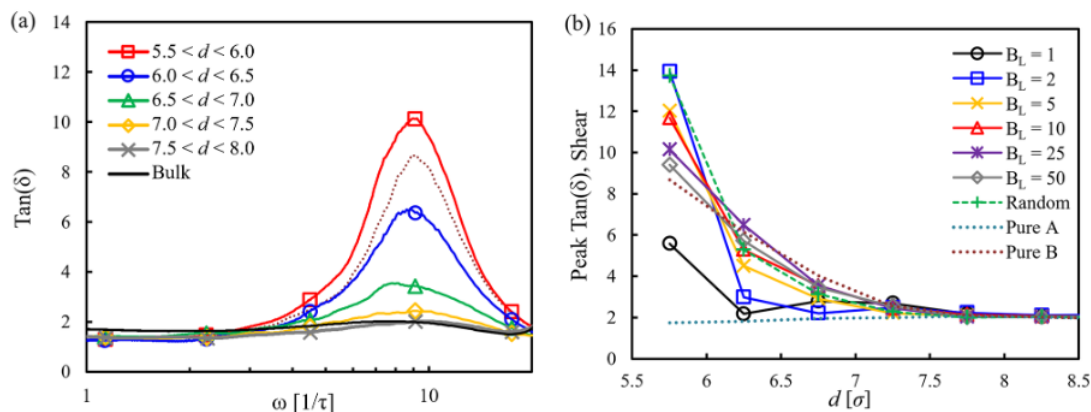


FIGURE I.12 – Représentation de $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence de cisaillement pour le copolymère correspondant à $B_L = 25$ (a) et de $\tan(\delta)(\omega = 9 \text{ rad}/\tau)$ en fonction de d pour différents copolymères associés à des valeurs de B_L (b).

microstructures différentes pour les copolymères, sont reportées au niveau de la Figure I.12(b). Dans la première sphère de simulation, c'est-à-dire pour d compris entre 5.5σ et 6.0σ , $\tan(\delta)(\omega = 9 \text{ rad}/\tau)$ diminue lorsque B_L augmente sauf pour $B_L = 1$. Lorsqu'on se place dans la deuxième sphère de simulation, cette tendance s'inverse : $\tan(\delta)(\omega = 9 \text{ rad}/\tau)$ augmente lorsque B_L croît.

Les auteurs expliquent cette inversion de tendance en étudiant l'évolution de la concentration locale en unités B en fonction de la distance par rapport à la nanoparticule. Le pic de dissipation est proportionnel aux échanges d'unités B à la surface. Dans la seconde sphère de simulation, la concentration en unités B est d'autant plus élevée que le degré de polymérisation des blocs est grand. C'est pourquoi, des valeurs de $\tan(\delta)(\omega = 9 \text{ rad}/\tau)$ plus élevées sont obtenues pour des copolymères associés à des valeurs élevées de B_L .

Toutefois, la tendance inverse observée dans la première sphère de simulation est expliquée par le profil de concentration des unités B au voisinage de la nanoparticule. Dans cette sphère de simulation, qui est la région la plus proche de la nanoparticule, la concentration locale en unités B est très élevée. Cette zone dominée par les unités B est voisine d'une zone riche en unités A. Plus le degré de polymérisation des blocs augmente (valeurs de B_L élevée), plus la zone dominée par les unités B est large. De ce fait, la concentration en unités B décroît plus lentement avec la distance d . Comme précisé précédemment, le pic de dissipation est lié aux phénomènes d'adsorption/désorption des unités B à la surface, nécessitant la présence d'unités B aux alentours pour pouvoir effectuer cet échange. Par ailleurs, l'échange avec une unité A est peu favorable au plan thermodynamique car les unités A présentant des interactions

plus faibles avec la nanoparticule. Lorsque le profil de concentration locale en unités B et A est abrupt, elle a un impact significatif sur la mobilité (processus d'échange) des monomères B proches de la su pour les copolymères $B_L = 2$. Les valeurs de $\tan(\delta)$ ($\omega = 9 \text{ rad}/\tau$) obtenues sont d'autant plus élevées que le profil de concentration locale en unités B et A est abrupt.

Pour vérifier cette hypothèse, Trazkovich, A. J. *et al.* ont simulé d'autres types de chaînes de copolymères : les copolymères à blocs B_E dont l'architecture est représentée sur la Figure I.13. Ces derniers sont construits pour permettre d'obtenir une décroissance de la concentration des unités B plus abrupte en fonction de la distance avec la nanoparticule que celle des copolymères de type B_L . Les résultats déterminés pour les systèmes B_E sont reportés sur la Figure I.14 et montrent qu'une décroissance abrupte de la concentration en unités B augmente l'amplitude du pic de dissipation : $\tan(\delta)$ à $\omega = 9 \text{ rad}/\tau$ est 200 fois supérieur pour $B_E = 2$ que la valeur obtenue pour $B_L = 2$.

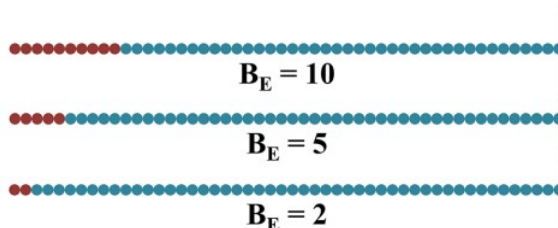


FIGURE I.13 – Représentation des copolymères à blocs B_E .

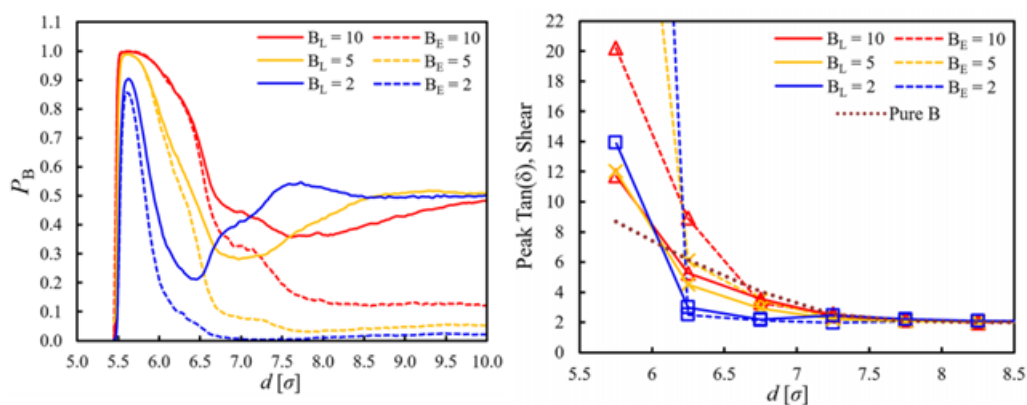


FIGURE I.14 – (a) Comparaison de l'évolution de la concentration locale P_B en unités B en fonction de d pour les copolymères définis par B_L ou B_E ; (b) Maximum de $\tan(\delta)$ en fonction de d pour ces mêmes copolymères.

De cette étude, il ressort que varier la microstructure du copolymère constitue un moyen de moduler le comportement visco-élastique du matériau obtenu. Cette étude constitue une

première tentative de mise en relation de la microstructure du copolymère avec les propriétés mécaniques de nanocomposites à base de copolymères statistiques et à blocs.

I.1.5 Résumé

En résumé, de nombreux agents compatibilisants introduits lors de la conception de nanocomposites à matrice polymère présentant une faible affinité avec les charges ont été étudiés dans la littérature. Leur influence sur la dispersion des nanoparticules ainsi que sur les propriétés mécaniques (dureté, module de conservation, résistance à la traction) a été étudiée. Ces études ont été réalisées dans le but d'obtenir une meilleure dispersion des nanoparticules dans la matrice comparée à celle obtenue sans agent compatibilisant.

Cependant, certains groupes montrent que la formation d'un réseau percolant ou de ponts vitreux [43-47] permet également d'obtenir le renfort du module de conservation. Trazkovich, A. J. *et al.* [14] ont montré par ailleurs que les propriétés locales, telles que les interactions attractives copolymère/charge ainsi que l'évolution de la concentration des unités présentant une bonne affinité avec les charges en fonction de la distance par rapport à ces dernières, ont une forte influence sur le module de conservation. Ces premiers résultats de simulation numérique sont importants et nous incitent à étudier les propriétés locales précédemment citées, aux interfaces organique-inorganique de nanocomposites à matrice polymère.

I.2 Étude de la dynamique segmentaire des chaînes de polymères au sein de nanocomposites

L'ajout de charges inorganiques a une influence sur la transition vitreuse des polymères [68-72] et, par conséquent, sur la dynamique segmentaire. L'étude des mouvements de réorientation des segments de chaînes aux interfaces en présence de charges inorganiques peut donc être intéressante pour comprendre le processus de renfort du module de conservation du nanocomposite.

I.2.1 La transition vitreuse de polymère : généralités

La relaxation des modes α de polymères est liée aux mouvements moléculaires via des processus coopératifs. La structure des polymères amorphes offre de nombreux degrés de liberté, notamment lorsque les chaînes de polymères ne sont pas enchevêtrées. Lorsqu'un polymère amorphe est refroidi, il évolue vers l'état vitreux. Ce dernier changement est appelé transition vitreuse et est caractérisée par une température dite de transition vitreuse. Au-delà de cette température, les polymères amorphes ont un comportement de fluides visqueux tandis qu'en dessous de celle-ci, les polymères ont un comportement de solide élastique. La viscosité des chaînes de polymères augmente considérablement à l'approche de la transition vitreuse. Ce changement existe pour les polymères totalement amorphes mais aussi pour la phase amorphe des polymères semi-cristallins.

La température de transition vitreuse thermique, notée T_g , est différenciée de la température de transition vitreuse dynamique, notée T_α . La valeur de T_g dépend de la vitesse de refroidissement : des vitesses de refroidissement plus élevées (plus lentes) entraînent des valeurs de T_g plus élevées (plus basses). La mesure de grandeurs thermodynamiques telles que la chaleur spécifique (C_p) (équation I.3) et le coefficient de dilatation thermique (α) (équation I.4) constitue un moyen de déterminer T_g .

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{I.3})$$

$$\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{I.4})$$

Différentes méthodes de mesures de la transition vitreuse peuvent être classées en deux catégories pour déterminer d'une part, la T_g , parmi lesquelles la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) peut être citée et d'autre part, la T_α , pour laquelle des mesures de rhéologie, d'analyse mécanique dynamique ainsi que de spectroscopie diélectriques peuvent être envisagées.

I.2.2 Étude de la transition vitreuse de chaînes de polymère au sein de nanocomposite

La transition vitreuse d'un polymère peut être modifiée par l'incorporation de nanoparticules inorganiques. Des études expérimentales ainsi que des travaux de simulations numériques montrent que les interactions entre la matrice polymère et les charges inorganiques modifient la valeur de T_g en comparaison de celle obtenue pour le polymère seul.

Pazmiño, B. A. *et al.* [68, 69] ont étudié l'influence sur la valeur de T_g de l'augmentation de la proportion de nanoparticules ϕ allant de 0.02 à 0.15, dispersées de façon homogène dans une matrice polymère amorphe présentant des interactions attractives ou répulsives vis-à-vis des nanoparticules. Cette étude a été réalisée à l'aide de calculs numériques en isolant uniquement les contributions des interactions aux interfaces et les effets de confinement, c'est-à-dire l'effet de la diminution de la distance entre nanoparticules sur les degrés de liberté des mouvements de réorientation des segments de chaînes de polymères. D'autres paramètres, tels que les enchevêtrements éventuels des chaînes [41, 73] peuvent également avoir un effet sur la transition vitreuse, mais ne sont pas abordés dans leur étude.

Pour les systèmes chaînes de polymère/nanoparticules présentant des interactions attractives, Pazmiño, B. A. *et al.* ont montré que le temps de corrélation τ des mouvements segmentaires augmente avec la proportion de nanoparticules, ce qui traduit un ralentissement des mouvements de réorientation associés à la relaxation α . La détermination de T_g en fonction de la proportion de silice, notée ϕ_{silice} , montre une augmentation de T_g avec ϕ_{silice} (Figure I.15). Cette augmentation signifie que la dynamique segmentaire des chaînes est ralentie par la présence de nanoparticules, c'est-à-dire qu'il faut apporter davantage d'énergie au système de chaînes étudié pour activer la mobilité segmentaire à une fréquence de mesure donnée.

Cependant, ces deux figures montrent aussi que les systèmes chaînes de polymère/nanoparticules présentant des interactions répulsives se comportent différemment lorsque la proportion de nanoparticules augmente. Le temps de relaxation τ semble indépendant de ϕ_{silice} tandis qu'une faible diminution de T_g pour ces systèmes est néanmoins observée. Les charges dans les systèmes présentant des interactions répulsives ont donc pour effet de diminuer T_g , c'est-à-dire qu'elles augmentent la mobilité segmentaire des chaînes de polymères. Cette augmentation

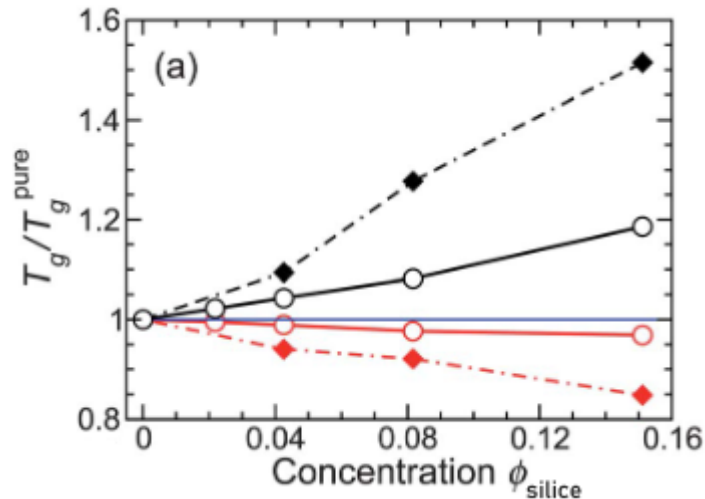


FIGURE I.15 – Évolution de T_g normalisée par la valeur obtenue pour le polymère seul, T_g^{pure} , en fonction de ϕ_{silice} pour des nanocomposites possédant des interactions attractives (en noir) et des interactions répulsives (en rouge). Adaptée de la référence [69].

semble néanmoins plus modérée (diminution plus faible de la valeur de T_g) en comparaison du ralentissement observé, à taux de charge identique, dans les systèmes possédant des interactions attractives. Une autre étude par simulations numériques menée par Hagita, H. *et al.* [70] complète ces résultats en montrant que l'arrangement des nanoparticules au sein de la matrice polymère joue aussi un rôle sur la valeur de T_g : un arrangement aléatoire des nanoparticules aura tendance à augmenter (diminuer) plus fortement T_g pour les systèmes présentant des interactions attractives (répulsives).

De plus, T_g n'augmente pas obligatoirement de manière proportionnelle à la proportion de nanoparticules de silice au sein de la matrice polymère [71, 72]. Moll, J. *et al.* ont étudié des systèmes à base de P2VP ($M_w = 100$ kg/mol), PEMA (250 kg/mol) ou PMMA (75 kg/mol) et de particules de silice (diamètre de 14 nm). Ces polymères présentent tous des interactions attractives avec la silice. Pourtant, une augmentation de T_g de 10 °C seulement est obtenue par DSC pour une proportion de nanoparticules de silice évoluant de 0 wt% à 62.5 wt% tandis qu'une augmentation de plusieurs dizaines de degrés était attendue. Cette différence serait due à l'adsorption des segments de chaînes à la surface des nanoparticules de silice. Par des expériences de spectroscopie infrarouge, les auteurs ont pu estimer une densité de liaisons hydrogène de 1.5 à 2 liaisons/nm² pour les systèmes P2VP/SiO₂, PMMA/SiO₂ ou PEMA/SiO₂, respectivement. L'adsorption des segments de chaînes par physisorption est irréversible [74, 75], mais l'énergie associée à cette interaction a été estimée à 10 - 15 kT/nm². L'adsorption irréversible

des segments de chaînes aurait pour conséquence que les autres chaînes de polymères n'interagissent plus ou peu avec la surface des nanoparticules. De ce fait, la valeur de T_g mesurée par DSC est proche de celle des polymères P2VP, PMMA ou PEMA seuls. La dynamique des segments de chaînes adsorbés relaxent à des fréquences différentes de celles associées aux portions de chaînes contribuant au thermogramme de DSC n'est ainsi pas détectée.

En définitive, les interactions, attractives ou répulsives, entre les chaînes de polymères et la surface des nanoparticules jouent un rôle important sur la transition vitreuse. Ces interactions peuvent conduire à l'immobilisation des segments de chaînes aux interfaces et la mobilité de ces chaînes n'est pas aisément observable par les expériences de DSC. Il a été reporté que les segments de chaînes immobilisés, formant ainsi une "couche vitreuse", peuvent avoir une influence sur les propriétés mécaniques telles que le renfort du module de Young ou du module de conservation [76-78]. L'étude de la dynamique des portions de chaînes immobilisées a donc suscité un grand intérêt pour la compréhension du renfort des nanocomposites à matrice polymère.

I.2.3 Adsorption des chaînes de polymères à la surface des nanoparticules

I.2.3.1 Étude de l'interphase : existence d'une couche vitreuse

La mobilité des segments de chaînes adsorbés à la surface des nanoparticules de silice est différente de celle des mêmes chaînes de polymère, considérées en masse ("bulk"), et constitue ce qui est appelée l'**interphase**. L'étude de la dynamique au sein de celle-ci a nécessité l'utilisation de méthodes d'analyse telle que la spectroscopie diélectrique, la rhéologie, la diffusion des neutrons ainsi que la résonance magnétique nucléaire (RMN). Le temps de vie des liaisons formées aux interfaces par les interactions entre les portions de chaînes de polymères et les groupements silanols peut être suffisamment long en comparaison du temps caractéristique de l'expérience utilisée. Dans ce cas, les portions de chaînes aux interfaces sont dites gelées ou encore immobilisées et constituent une **couche morte** ou **couche vitreuse** à la surface des nanoparticules. Les techniques de caractérisation citées précédemment ont permis de mettre en évidence l'existence d'une **couche vitreuse** dans le cas d'homopolymères hydrophiles [1-5, 23, 29, 79-84] et hydrophobes [18-20, 24, 26, 27, 76, 85, 86]. Les polymères hydrophobes cités précédemment présentent des groupements pouvant participer à la formation de liaisons hydrogène

[87] avec les silanols. Toutefois, aucune couche vitreuse n'a été détectée pour des polymères hydrophobes tels que le polystyrène avec des nanoparticules de silice [44, 45].

Au contraire, Mortezaei, M. *et al.* [88] ont montré un renfort du module de conservation qui serait dû à l'existence d'une couche de segments de chaînes immobilisés, pour des nanocomposites polystyrène/silice. Leurs résultats s'appuient sur des expériences de rhéologie qui indiquent le déplacement de la valeur de T_α vers les plus hautes températures (à fréquence fixe), c'est-à-dire le ralentissement de la dynamique segmentaire lorsque la proportion de silice augmente.

Des groupes ont étudié des nanocomposites avec des nanoparticules dont la surface a été modifiée par fonctionnalisation ou calcination pour les rendre hydrophobes [4, 5, 24, 84]. Ces études montrent qu'avec des nanoparticules de silice non modifiées, présentant des groupements silanols à la surface, une couche vitreuse est observée. Cependant, cette dernière n'est plus détectée pour les nanocomposites avec des nanoparticules de silice hydrophobes pour la même matrice polymère considérée. Lin, Y. *et al.* [24] expliquent ces résultats par l'étude des interactions polymères/silice en analysant les spectres infrarouges obtenus pour les nanocomposites comportant des nanoparticules hydrophiles et hydrophobes. Comme le montre la Figure I.16, aucune bande d'absorbance correspondant aux groupements carbonyles liés n'est observé dans le cas des systèmes avec les nanoparticules hydrophobes. Les carbonyles liés correspondent aux unités en interaction directe avec les groupements silanols. En l'absence de ce type d'interaction, aucune couche vitreuse n'est détectée.

Ce même groupe a réalisé des expériences de spectroscopie diélectrique mesurant $\tan(\delta)$ en fonction de la température pour des nanocomposites possédant des nanoparticules non calcinées et calcinées (Figure I.17). La Figure I.17 (a) montre que dans le cas des nanoparticules calcinées, le pic associé à T_α est décalé vers les hautes températures lorsque ϕ_{silice} augmente tandis que son amplitude semble diminuer. Ces deux résultats diffèrent de ceux obtenus pour les nanoparticules non calcinées, pour lesquelles seul un élargissement du pic est observé. Ces résultats montrent que lorsque aucune interaction directe entre les unités de répétition et les silanols n'existe, seuls des effets de confinement par la diminution de la distance entre nanoparticules lorsque ϕ_{silice} augmente auront pour effet de ralentir la dynamique segmentaire. Ce dernier se traduit par une augmentation de T_α , également observé par Mortezaei, M. *et al.* [88],

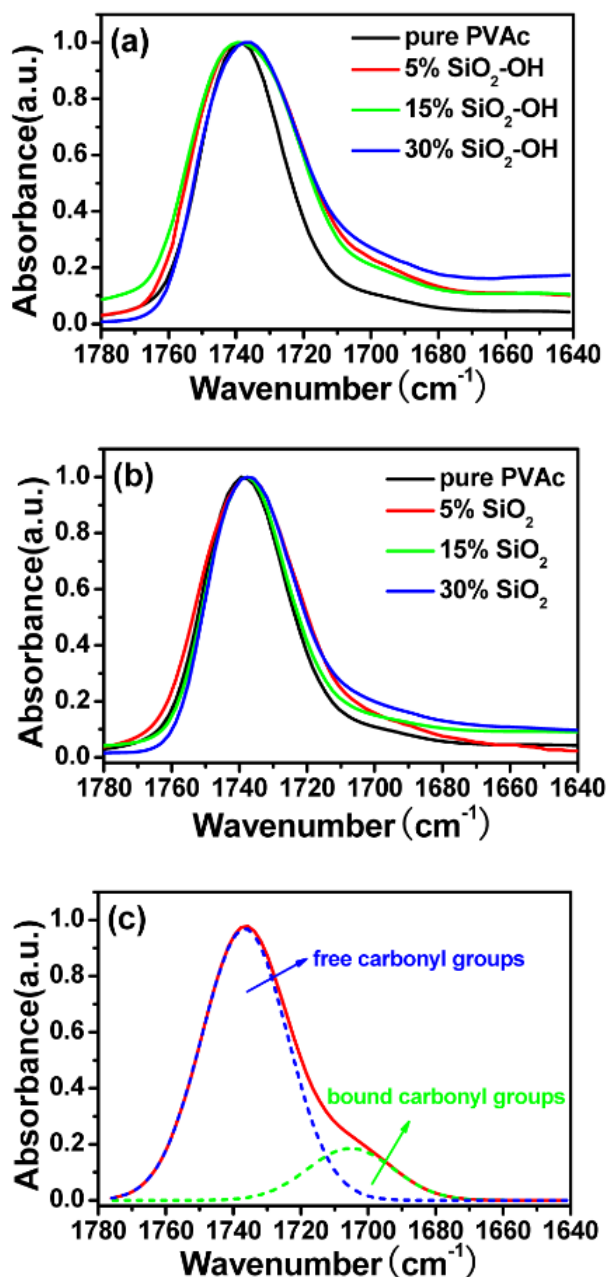


FIGURE I.16 – Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des nanocomposites à base de nanoparticules de silice (a) non calcinées (notées SiO₂-OH) et (b) calcinées (notées SiO₂) dont la matrice correspond au PVAc. Issue de la référence [24].

mais n'est aucunement dû à la présence d'une couche vitreuse.

I.2.3.2 Étude de la dynamique aux interfaces organique-inorganique et existence d'un gradient de mobilité

L'existence d'unités de répétition dites "gelées" qui agissent comme des points d'ancrage (contrainte topologique) le long des chaînes de polymères, impacte la dynamique segmentaire

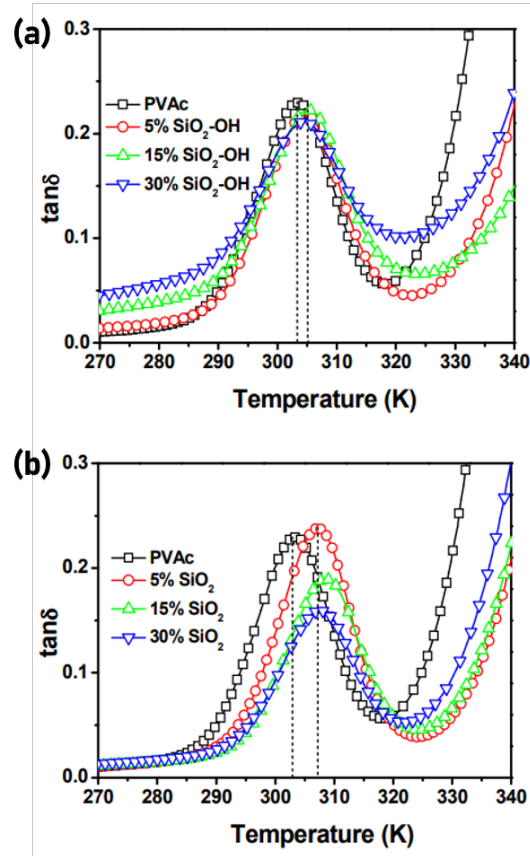


FIGURE I.17 – Évolution avec la température de $\tan(\delta)$ mesurée pour les nanocomposites à base de PVAc et de nanoparticules de silice (a) non-calcinées et (b) calcinées. Ces mesures ont été réalisées à une fréquence de 10 Hz et une vitesse de chauffe de 3 °C/min. Issues de la référence [24].

des unités voisines de celles gelées. Les unités immobilisées entraînent donc un gradient de mobilité le long des chaînes. La description de ce gradient de mobilité a été reportée, par exemple, pour des nanocomposites PEA/SiO₂ [27], PEO/SiO₂ [1-5] et PV2P/SiO₂ [29] sur la base d'expériences de RMN du solide.

L'étude de la dynamique segmentaire des chaînes de polymères aux interfaces avec des nanoparticules de silice a été conduite en analysant le signal de relaxation transverse des protons de ces chaînes en RMN du solide (RMN ¹H). Ce signal de relaxation peut être ajusté par une ou plusieurs composantes de relaxation, qui peuvent être décrites par une fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), correspondant à une exponentielle modifiée de la forme suivante :

$$f(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{T_2}\right)^\beta\right) \quad (\text{I.5})$$

Cette fonction permet d'obtenir un temps de relaxation T_2 . Pour une valeur de β comprise

entre 0 et 1, l'exponentielle est dite **étirée** tandis qu'elle est dite **compressée** pour une valeur comprise entre 1 et 2. Lorsque l'exposant β vaut deux, l'exponentielle correspond à une fonction gaussienne permettant de décrire le signal de relaxation transverse ^1H des unités de répétition immobilisées ou présentant des mouvements de réorientation anisotropes, au voisinage de la surface des nanoparticules de silice.

Pour les systèmes polymère/SiO₂ cités précédemment, l'existence d'unités de répétition immobilisées mène à une dynamique segmentaire hétérogène et l'ajustement du signal de relaxation transverse ^1H des nanocomposites a nécessité la somme de trois fonctions de type KWW :

$$\frac{I(t)}{I(t=0)} = f_r \times \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2,r}}\right)^2\right) + f_i \times \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2,i}}\right)^{\beta_i}\right) + f_m \times \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2,m}}\right)^{\beta_m}\right) \quad (\text{I.6})$$

$I(t)$ l'intensité du signal de relaxation transverse ^1H normée par $I(t=0)$. f_r représente la fraction d'unités de répétition immobilisées; f_i , la fraction d'unités de répétition présentant une mobilité intermédiaire et f_m , la fraction d'unités les plus mobiles. Les valeurs de T_2 sont apparentes, car l'exposant traduit l'étendue de la distribution de T_2 . La valeur moyenne de T_2 , notée $\langle T_2 \rangle$, se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$\langle T_2 \rangle = \frac{T_2}{\beta} \times \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (\text{I.7})$$

Les valeurs de T_2 permettent de caractériser la fréquence caractéristique et l'amplitude des mouvements de réorientation des segments de chaînes des différentes fractions. Des mouvements de réorientation dits "lents" et/ou de faible amplitude caractérisent les unités dites "immobilisées" ou "gelées" (temps caractéristique de l'ordre de la dizaine de microsecondes), tandis que des mouvements de réorientation rapides et de plus grande amplitude caractérisent les unités dites "mobiles".

Un exemple de description du signal de relaxation transverse ^1H obtenu par RMN du solide, à 70 °C, pour un nanocomposite à base de chaînes de PEO ($M_w = 2 \text{ kg/mol}$) et $\phi_{\text{silice}} = 0.13$ [5] est reporté sur la Figure I.18. Sur la Figure I.18, la décomposition du signal de relaxation transverse ^1H , noté FID, en trois composantes de relaxation montre la contribution des unités de répétition immobilisées (courbe en vert), des unités de mobilité intermédiaire (courbe

en kaki) et des unités plus mobiles (courbe en bleu). Dans cet exemple, la fraction d'unités de répétition dites "rigides" ainsi que celles dites "intermédiaires" ne représentent qu'un faible pourcentage (environ 4%) du nombre total des unités de répétition. Ce résultat montre que l'ajustement des signaux de relaxation par trois composantes peut être délicat, lorsque la proportion d'au moins une des trois populations d'unités de répétition est faible.

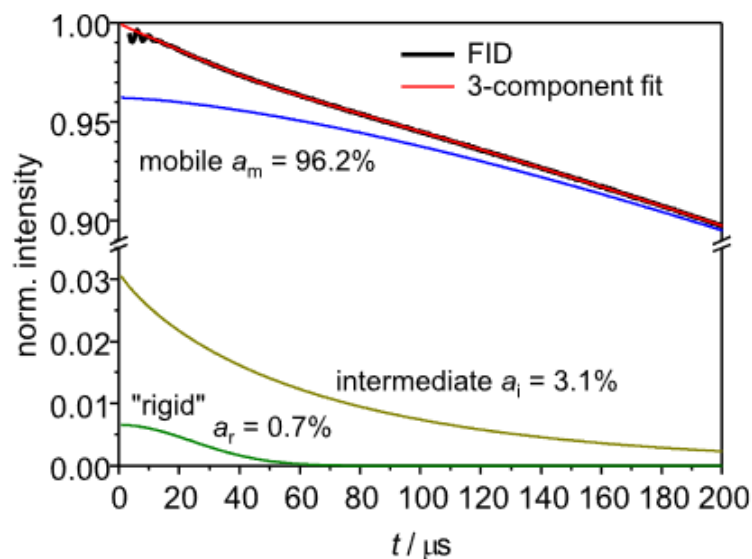


FIGURE I.18 – Signal de relaxation transverse ^1H , noté FID, obtenu à $70\text{ }^\circ\text{C}$ pour un nanocomposite à base de PEO ($M_w = 2\text{ kg/mol}$) et $\phi_{\text{silice}} = 0.13$. Les courbes en bleu, kaki et vert représentent la contribution des unités plus mobiles, de celles de mobilité intermédiaire et de celles "immobilisées", respectivement. Issue de la référence [5]

D'autres expériences complémentaires de RMN du solide permettent d'isoler la contribution des unités rigides et celles mobiles, ce qui permet de déterminer séparément les paramètres (T_2, β) décrivant leur forme. Ces derniers sont ensuite imposés lors de l'ajustement de la fonction de relaxation complète. une telle approche permet de limiter le nombre de paramètres variables au niveau de l'équation I.6. Il en résulte une plus grande précision sur les valeurs des paramètres d'ajustement obtenues.

Un exemple de cette approche est reporté sur la Figure I.19 pour un nanocomposite à base de PEG ($M_w = 20\text{ kg/mol}$) et $\phi_{\text{silice}} = 0.4$ considéré à $70\text{ }^\circ\text{C}$. La Figure I.19(a) montre le signal de relaxation transverse ^1H après sélection de la contribution correspondant aux unités rigides ("DQ-filtered", en bleu) et de celui déterminé après sélection de la fraction d'unités plus mobiles ("MP-filtered", en kaki). La nécessité d'introduire une composante intermédiaire de relaxation

est illustrée sur la Figure I.19(b), qui montre en effet un meilleur ajustement lorsque le signal est décrit par trois composantes (tirets en kaki) en comparaison d'un ajustement à l'aide de deux composantes (points en bleu).

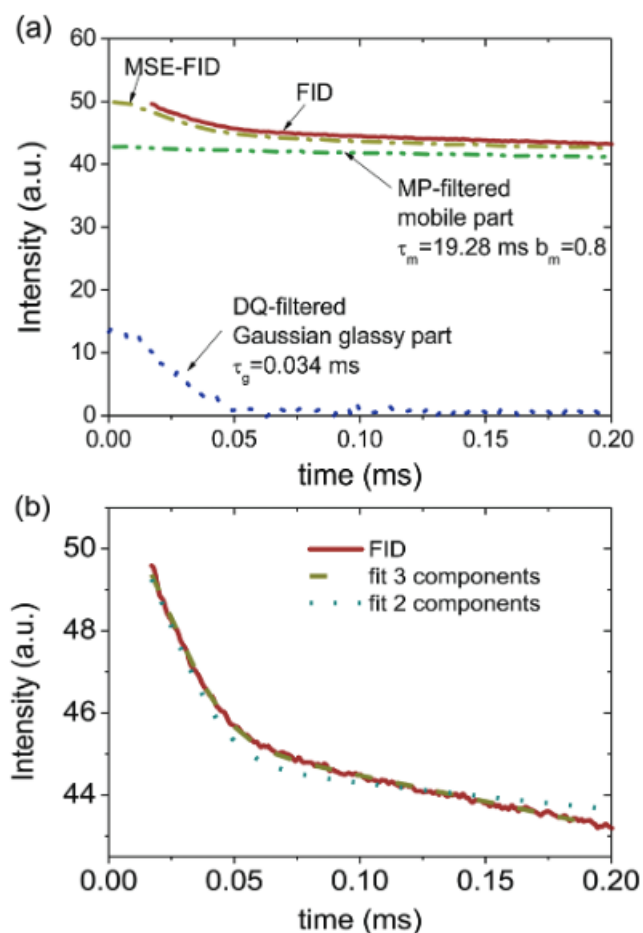


FIGURE I.19 – (a) Signaux de relaxation transverse ^1H , notés FID et MSE-FID, obtenu à $70\text{ }^\circ\text{C}$ pour un nanocomposite à base de PEO ($M_w = 20\text{ kg/mol}$) et $\phi_{\text{silice}} = 0.40$. La contribution, déterminée expérimentalement, des unités plus mobiles est représentée en vert tandis que celle mesurée pour les unités immobilisées est représentée en bleu. (b) Comparaison d'un ajustement à deux ou trois composantes de relaxation. Issue de la référence [1].

Cette description à trois composantes montre qu'il existe un gradient de mobilité qui est représenté, de façon schématique, par deux ou trois groupes d'unités de répétition de mobilité distincte. Par ailleurs, d'autres groupes ont décrit le gradient de mobilité d'une manière différente. Cette description repose sur une représentation "continue" de l'interphase [27, 29, 85, 86] : la distribution de la dynamique segmentaire est traduite par un gradient de T_g , dont la valeur est en fonction de la distance, notée h , par rapport à la surface de la nanoparticule. Plus quantitativement, l'évolution de T_g , décrit par Keddie, J. L. *et al.* [89], est supposé de la forme :

$$T_g(h) = T_g^\infty [1 + (\frac{\delta}{h})^\beta] \quad (I.8)$$

où T_g^∞ correspond à la température de transition vitreuse du polymère seul; δ représente la longueur caractéristique sur laquelle s'étend le gradient de T_g β est un exposant traduisant plutôt la forme de ce gradient.

Enfin, des auteurs [4] ont questionné l'appellation "**couche vitreuse**" car cela sous-entend que les segments de chaînes à la surface des nanoparticules de silice sont complètement immobiles et ne présentent aucun mouvement de réorientation segmentaire. Par ailleurs, Golitsyn, Y. *et al.* ont précisé que le terme "vitreux" prêtait à confusion car les segments de chaînes immobilisés à la surface des nanoparticules possèdent une dynamique interne de faible amplitude et ne sont effectivement pas statiques au plan de la dynamique. Ce résultat découle de la comparaison des valeurs de $T_{2,r}$ de l'équation I.6 obtenues par l'ajustement des fonctions de relaxation transverse ^1H obtenues, expérimentalement, par RMN du solide. La valeur de $T_{2,r}$ est égale à $35 \mu\text{s}$ dans le cas des systèmes PEG/SiO₂ [1, 5] à 70 °C, c'est-à-dire supérieure à $T_{2,statique}$ qui est égale à $10 \mu\text{s}$. De plus, il est important de préciser que des unités de répétition considérées comme "gelées" dans le cadre d'expériences dont le temps caractéristique est de l'ordre de la dizaine de microsecondes n'empêche pas que ces chaînes présentent tout de même des mouvements sur des échelles de temps plus longues.

I.2.3.3 Caractéristiques de la couche vitreuse.

D'après les considérations précédentes, l'existence de la couche vitreuse repose donc sur la présence d'interactions attractives fortes entre la matrice polymère et les nanoparticules de silice. Cette couche vitreuse est caractérisée par plusieurs propriétés telles que son épaisseur ou bien la fraction d'unités de répétition la constituant. De nombreux facteurs propres au nanocomposite (taille des nanoparticules, leur proportion, la masse molaire des polymères), mais aussi au mode de préparation des nanocomposites (température, humidité, solvant) jouent un rôle sur les caractéristiques de la couche vitreuse.

Détermination de l'épaisseur de la couche vitreuse.

En phase solide, Moll, J. *et al.* [72] ont estimé l'épaisseur de la couche vitreuse pour des nanocomposites P2VP, PMMA et PEMA avec des nanoparticules de silice. Cette estimation a été obtenue à l'aide des mesures de variation de la capacité calorifique, ΔC_p , liée à la transition vitreuse, en fonction de la fraction massique de nanoparticules de silice (Figure I.20). L'évolution de $\Delta C_p(\text{nanocomposite})/\Delta C_p(\text{pure})$ avec la fraction massique devrait être linéaire et de pente -1. Par conséquent, $\Delta C_p(\text{sample})/\Delta C_p(\text{pure})$ devrait atteindre 0 en l'absence de couche vitreuse. Une pente différente de -1 est observée pour ces nanocomposites, résultat interprété comme traduisant l'existence d'une couche vitreuse. En exploitant la différence entre les pentes mesurées et la pente attendue de -1, les auteurs déterminent une épaisseur de couche vitreuse égale à 0.8 nm (± 0.6 nm).

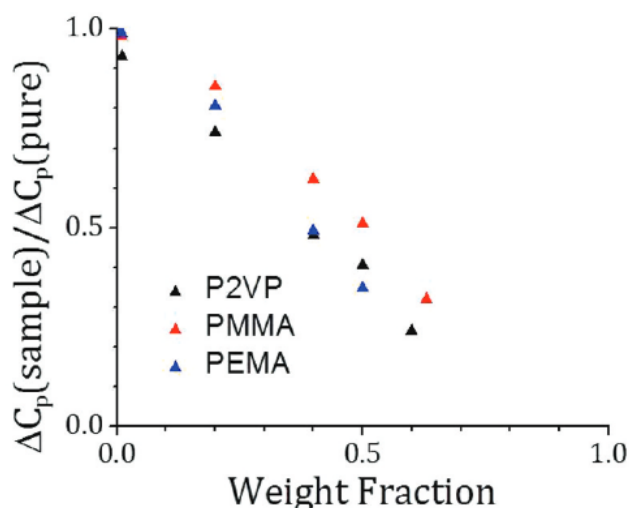


FIGURE I.20 – Variation de la capacité calorifique normalisée par celle du polymère seul en fonction de la fraction massique de nanoparticules de silice. Issue de la référence [72].

Une autre manière de déterminer l'épaisseur de la couche vitreuse est basée sur l'étude du signal de relaxation transverse ^1H obtenu par RMN du solide [85, 86]. Le principe consiste à déterminer la fraction d'unités de répétition participant directement à la couche vitreuse f_r et à celle associée à la couche de mobilité intermédiaire f_i à l'aide du signal de relaxation transverse ^1H . L'épaisseur de la couche vitreuse est alors calculée à l'aide de l'équation I.9.

$$\delta = \frac{d}{2} \left[\left(\frac{f_r + f_i}{\phi_{\text{silice}}} + 1 \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (\text{I.9})$$

Une épaisseur de 0.5 à 3 nm a été déterminée pour des nanocomposites à base de PEO(M_w

= 2 kg/mol) et de nanoparticules de 12.8 nm [1, 3, 5]. D'autre part, Berriot, J. *et al.* montrent que l'épaisseur de cette couche dépend de la température pour les nanocomposites PEA/SiO₂.

Influence du solvant choisi pour la préparation des nanocomposites.

Oh, S. M. *et al.* ont étudié des nanocomposites à base de chaînes de PEG ($M_w = 0.4$ et 20 kg/mol) et de nanoparticules de silice (diamètre 37 nm). Les nanocomposites sont préparés par voie solvant, lequel est évaporé à 70 °C sous vide. Les différents solvants utilisés sont l'eau et l'éthanol.

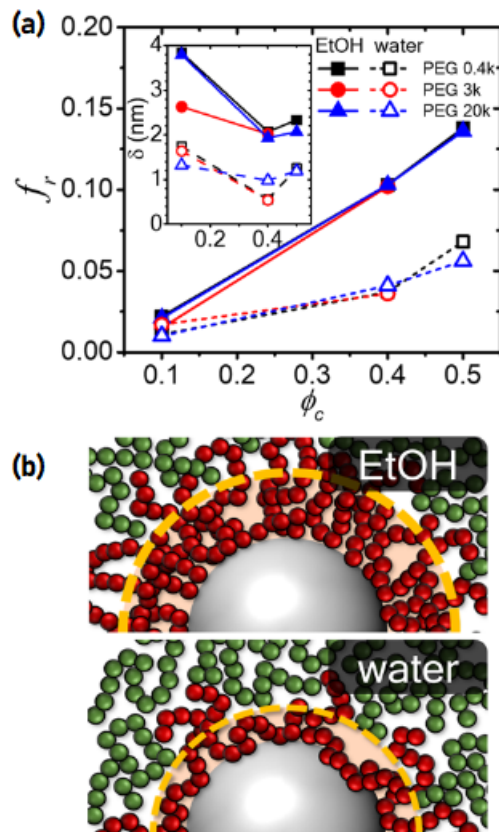


FIGURE I.21 – Évolution de la fraction d'unités de répétition immobilisées, f_r , en fonction de la fraction de silice, notée ϕ_c pour des nanocomposites à base de PEG. Issue de la référence [3].

Les mesures du signal de relaxation transverse ¹H par RMN du solide des nanocomposites à base de PEG de $M_w = 0.4$ kg/mol et $\phi_{silice} = 0.5$, préparés dans l'eau ou dans l'éthanol, ont permis de déterminer l'épaisseur de la couche vitreuse (Figure I.21). Cette épaisseur s'avère

presque deux fois plus élevée dans le cas du nanocomposite préparé dans l'éthanol. Cette différence significative n'est pas due à une vitesse d'évaporation inégale entre l'eau et l'éthanol. En effet, les auteurs de ces travaux ont obtenu des résultats similaires lorsqu'ils changent la température et la pression pour obtenir une vitesse d'évaporation égale pour les deux solvants. Cette différence est donc attribuée à des interactions plus favorables entre PEG et silice qu'entre PEG et éthanol tandis que pour les nanocomposites préparés dans l'eau, les interactions entre PEG et eau seraient plus favorables que celles entre PEG et silice.

Le changement de solvant utilisé pour la préparation des nanocomposite peut par conséquent conduire à l'immobilisation d'une fraction plus élevée d'unités de répétition à la surface des nanoparticules de silice. Ce résultat met en garde pour la comparaison des épaisseurs de couche vitreuse mesurées pour des nanocomposites obtenus selon différentes méthodes de préparation.

I.3 Problématique

L'examen de la littérature relative aux nanocomposites à matrice polymère montre que le processus de renfort de leur module élastique n'est pas pleinement compris. L'utilisation de charges inorganiques de types nanoparticules de silice ou d'argiles, dont la surface est hydrophile, dans des matrices polymères hydrophobes a soulevé la nécessité de trouver des agents compatibilisants pour avoir des interactions attractives entre la matrice et ces charges inorganiques. Récemment, quelques travaux portant sur l'utilisation de copolymères à blocs comme agent compatibilisant ont montré qu'un renfort du module de conservation peut être obtenu. Toutefois, seuls quelques travaux de simulation numérique [6, 14] ont été consacrés aux nanocomposites dont la matrice correspond à un copolymère statistique et, plus précisément, à l'influence de la présence de deux types d'unités sur le comportement mécanique du nanocomposite. D'un point de vue expérimental, le lien entre la microstructure des copolymères et le comportement mécanique du nanocomposite reste à être démontré.

Des travaux ont montré que la dynamique des chaînes de polymères aux interfaces avec les particules de silice est l'un des mécanismes responsables de ce renfort, comme le montrent des travaux récents portant sur des nanocomposites à base d'homopolymères [3, 24]. En outre,

l'existence d'une **couche vitreuse** a été observée pour certains nanocomposites polymères/silice. Cette couche vitreuse correspond aux unités de répétition "immobilisées" sur la surface des nanoparticules sur l'échelle de temps caractéristique de l'expérience. L'immobilisation de segments de chaînes entraîne la formation d'un gradient de mobilité segmentaire autour des nanoparticules de silice. Quel rôle peut jouer la couche vitreuse ainsi que le gradient de mobilité segmentaire sur le renfort du module élastique ?

L'objectif de ce travail est donc de décrire les propriétés locales des chaînes de copolymères aux interfaces des nanoparticules de silice au sein de nanocomposite chargé en nanoparticules de silice dont la surface est hydrophile. Les copolymères étudiés par la suite sont composés d'unités hydrophiles (EG), ayant des interactions attractives avec la surface des silices, et d'unités hydrophobes (PG). Cette description inclut la dynamique des segments de chaîne aux interfaces et l'évolution de la concentration locale des unités PG et EG en fonction de la distance par rapport à la surface des nanoparticules. L'objectif à long terme de ces travaux est d'établir les liens entre ces informations obtenues à l'échelle locale et le comportement mécanique de ces nanocomposites. D'une part, l'influence des unités PG, moins hydrophiles que les unités EG, sur ces propriétés locales citées précédemment se fera en étudiant deux copolymères statistiques P(EG-*ran*-PG) ayant une proportion d'unités PG différente. D'autre part, celle de la microstructure des copolymères se fera en comparant les résultats obtenus pour le tribloc P(EG-*b*-PG-*b*-EG) avec ceux obtenus pour les copolymères statistiques P(EG-*ran*-PG).

La RMN ^1H et ^{13}C en phase solide s'avère être une méthode adaptée à l'étude de la dynamique et de l'organisation locale des unités de répétition. D'une part, l'étude du signal de relaxation obtenu par des expériences de RMN solide permet de distinguer des populations de segments de chaînes ayant des mobilités différentes. D'autre part, des expériences de corrélations à deux dimensions nous donnent des informations quant au profil de concentration des unités EG et PG aux interfaces.

Chapitre II

Les bases de la RMN en phase solide et séquences d'impulsions

II.1 Introduction : notions de base de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

L'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) nous renseigne sur l'environnement des noyaux observés. Cette technique d'analyse est donc utile en sciences des matériaux pour étudier, par exemple, la nature des atomes voisins des noyaux étudiés, la structure ou encore les mouvements de réorientation (mobilité moléculaire).

Dans ce chapitre, les séquences d'impulsions utilisées pour l'étude des mouvements de réorientation des segments de chaînes de polymères, la conformation des chaînes, la distribution des unités de répétition proches des interfaces organique-inorganique ainsi que la microstructure des nanocomposites seront présentées. Pour aider à la compréhension de ces séquences d'impulsions, les notions de base de la RMN seront tout d'abord rappelées.

II.1.1 Interactions du spin nucléaire avec un champ permanent \vec{B}_0

Notions de spin nucléaire et moment magnétique associé

La structure électronique des atomes peut être décrite par 5 nombres quantiques :

- n : nombre quantique principal
- l : nombre quantique azimutal
- m : nombre quantique magnétique
- s : nombre quantique de spin d'un électron, sachant que chaque orbitale peut contenir un électron de spin positif ($+\frac{1}{2}$) et un deuxième électron de spin négatif ($-\frac{1}{2}$).

Le principe de Pauli stipule que deux électrons ne peuvent pas occuper simultanément le même état quantique. Deux électrons d'un même niveau d'énergie nucléaire, c'est-à-dire, possédant les mêmes nombres quantiques n et l , diffèrent donc par la valeur de leur moment magnétique de spin m_s . Tout comme les électrons, les protons et les neutrons possèdent aussi un spin. Certaines règles ont pu être écrites en considérant les différentes combinaisons de la parité du nombre de masse (**A**) ainsi que du nombre de protons (**Z**) pour déterminer la valeur du spin nucléaire I :

- Si **A** est impair : I est un demi-entier (1/2, 3/2, 5/2...) - Si **A** et **Z** sont pairs : I est nul (comme pour ^{12}C) - Si **A** est pair et **Z** impair : I est un entier (comme pour ^2H)

Seuls les noyaux ayant un moment magnétique non nul ie. $I \neq 0$ sont actifs en spectroscopie RMN et possèdent un moment magnétique $\vec{\nu}$. Plus précisément, ce dernier est lié à la charge du noyau dont la rotation induit un champ magnétique, associé à $\vec{\nu}$ s'écrivant :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (\text{II.1})$$

Le spin nucléaire I , le rapport gyromagnétique γ ainsi que l'abondance naturelle des noyaux utilisés au cours de cette thèse sont rappelés dans le Tableau II.1. Un rapport gyromagnétique positif signifie que le moment magnétique et le spin nucléaire sont parallèles tandis qu'un signe négatif traduit leur antiparallélisme. On rappelle que le rapport gyromagnétique γ peut s'exprimer comme tel : $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ avec μ_B étant le magnéton de Bohr.

Noyau	Spin Nucléaire I	γ ($\times 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$)	Abondance naturelle (%)
^1H	1/2	26,752	99.98
^{13}C	1/2	6.728	1.11
^{29}Si	1/2	-5.319	4.70

TABLE II.1 – Grandeurs caractéristiques des noyaux utilisés dans le cadre de ce travail.

Placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 , le moment magnétique $\vec{\nu}$ associés aux spins nucléaires du système s'aligne préférentiellement dans le même sens que le champ \vec{B}_0 ou dans un sens préférentiel inverse. L'alignement dans le même sens que le champ est plus favorable et le niveau d'énergie associé à cet état sera par conséquent plus bas que le niveau associé à l'état de spin $-\frac{1}{2}$. En présence d'un champ magnétique, il y a donc ce qu'on appelle *levée de dégénérescence* des niveaux d'énergie nucléaire en $2I + 1$ sous-niveaux d'énergie. Ainsi, pour le proton

(^1H) qui possède un spin nucléaire égal à $1/2$, il y aura levée de dégénérescence des niveaux d'énergie qui donnera lieu à deux sous-niveaux d'énergie. Le sous-niveau de plus basse énergie (niveau α) correspond aux spins dans l'état $m_j = +\frac{1}{2}$, dits "spins up", tandis que le niveau de plus haute énergie (niveau β) correspond aux spins dans l'état $m_j = -\frac{1}{2}$, dits "spins down" (Figure II.1). Cet effet est appelé **effet Zeeman**.

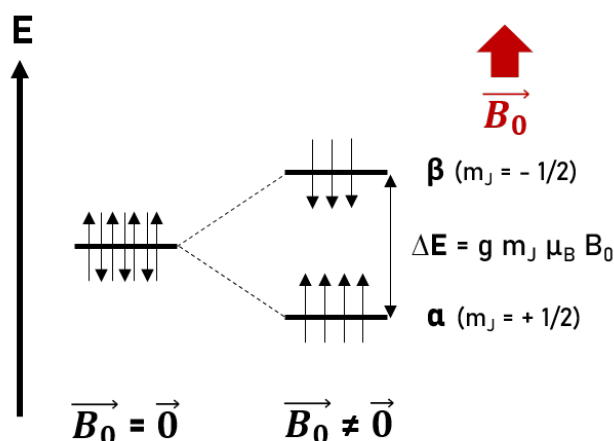


FIGURE II.1 – Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire en présence d'un champ magnétique externe \vec{B}_0 . Cette représentation est proposée dans le cas de spins nucléaires $1/2$.

Effet Zeeman normal

On parle d'effet Zeeman **normal** lorsque le moment cinétique de spin \vec{S} , qui est la somme de tous les spins s du noyau, est nul *ie.* $\vec{S} = \sum \vec{s}_i = 0$. Le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ n'est donc plus qu'égal à \vec{L} , le moment cinétique orbital total.

Dans une description semi-classique, une particule de charge e et de masse m_e orbitant autour d'un noyau possède un moment magnétique $\vec{\mu}$ relié au moment cinétique orbital de la particule l par la relation suivante :

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \times \vec{l} \quad (\text{II.2})$$

Soit :

$$\mu_J = \frac{e}{2m_e} \times |\vec{l}| \quad (\text{II.3})$$

Lorsque cette particule est plongée dans un champ magnétique \vec{B} , le moment magnétique de la particule interagit avec ce champ. L'énergie de cette interaction est la suivante :

$$H_{int} = -\vec{\mu} \vec{B} \quad (\text{II.4})$$

En développant, l'expression suivante est obtenue :

$$H_{int} = -\mu_J B \times \cos\theta \quad (\text{II.5})$$

Soit :

$$H_{int} = \frac{e}{2m_e} B |\vec{l}| \times \cos\theta \quad (\text{II.6})$$

Or $|\vec{l}| \times \cos\theta$ est une grandeur prenant les valeurs discrètes : $m_J \hbar$ avec $m_J \in [-J, -J+1, \dots, J-1, +J]$. Finalement, en introduisant par le magnéton de Bohr μ_B , l'expression suivante est obtenue :

$$H_{int} = m_J \mu_B B \quad (\text{II.7})$$

Lorsqu'un champ magnétique \vec{B} est appliqué, la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie et la décomposition en $2J + 1$ sous-niveaux d'énergie sont alors observée. La différence d'énergie entre ces sous-niveaux est égale à $\Delta E = \mu_B B$.

Effet Zeeman anomal

On parle d'effet Zeeman **anomal** lorsque $\vec{S} = \sum \vec{s}_i \neq 0$. Le moment cinétique total est donc égal à $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Dans ce cas-là, il existe un couplage entre le moment cinétique orbital total et le moment cinétique de spin. Le facteur de Landé g défini par l'équation II.8 traduit l'apparition de cette interaction et la différence d'énergie entre deux sous-niveaux consécutifs vaut $\Delta E = g \mu_B B$:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{II.8})$$

On remarque que si $S = 0$, $g = 1$ et la différence d'énergie déterminée entre sous-niveau pour un effet Zeeman **normal** est retrouvée.

II.1.2 Expériences de RMN

Sans champ magnétique ($\vec{B}_0 = \vec{0}$), les moments magnétiques portés par les spins ont une orientation aléatoire au sein de l'échantillon. L'aimantation macroscopique résultante est donc égale à 0. La présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 , provoque la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire, ce qui correspond à l'effet Zeeman. Les spins occupent les niveaux α et β et leurs populations suivent une distribution de Boltzmann (équation II.10). À température ambiante ($T = 297$ K) et pour des protons, le rapport $\frac{N_\alpha}{N_\beta}$ est égal à 1.00001. Il n'existe donc qu'une légère différence de population entre le niveau α et le niveau β qui conduit à une faible aimantation résultante, notée M_0 . On remarquera que plus le champ magnétique B_0 est élevé, plus ΔE est grand et le rapport $\frac{N_\alpha}{N_\beta}$ croît alors. Ainsi, le niveau α sera davantage peuplé comparé au niveau β et par conséquent l'aimantation résultante M_0 sera grande (équation II.12). Ainsi, une façon d'augmenter la sensibilité des expériences RMN est donc de réaliser des expériences à plus haut champ magnétique.

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{II.9})$$

$$\Delta E = \frac{h\gamma B_0}{2\pi} \quad (\text{II.10})$$

$$M_0 \propto N_\alpha - N_\beta \quad (\text{II.11})$$

$$\vec{M}_0 = \frac{N\gamma^2}{T} \times \vec{B}_0 \quad (\text{II.12})$$

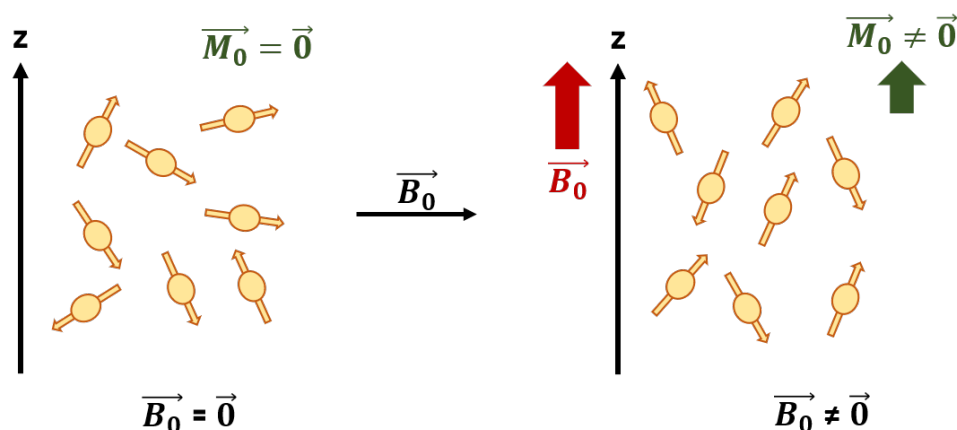


FIGURE II.2 – Orientation préférentielle des moments magnétiques associés aux spins nucléaires en présence d'un champ magnétique externe \vec{B}_0 conduisant à l'apparition d'une aimantation résultante \vec{M}_0 .

L'axe de rotation des spins n'est pas totalement parallèle à la direction du champ magnétique \vec{B}_0 . En effet, ces derniers précessent autour de ce champ avec une vitesse angulaire ω_0 égale à γB_0 . Cette vitesse angulaire est aussi appelée pulsation de Larmor (équation II.13). Dans ces conditions, l'aimantation M_0 est dans un état d'équilibre et est dirigée selon l'axe z , direction associée par convention au champ \vec{B}_0 . Les expériences de RMN consistent à placer le système de spins nucléaires hors équilibre. Dans ce cas, un changement de populations des sous-niveaux d'énergie des spins nucléaires est observé, en comparaison de celles définies à l'équilibre par la statistique de Boltzmann.

$$\frac{\omega_0}{2\pi} = \nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (\text{II.13})$$

Les impulsions : exemple de l'expérience de Simple Impulsion

Une façon d'amener le système de spins nucléaires hors de son état d'équilibre consiste à appliquer un second champ radiofréquence \vec{B}_1 , qu'on appelle aussi **impulsion**, pendant une durée τ de l'ordre de quelques microsecondes. Ce champ \vec{B}_1 est perpendiculaire au champ \vec{B}_0 et tourne autour de \vec{B}_0 à la vitesse angulaire $\omega_1 = \gamma \vec{B}_1$. L'aimantation à l'équilibre est alors soumise à un champ magnétique effectif (équation II.14). Pour réaliser les expériences de RMN, on se place généralement "à la résonance" c'est-à-dire que la vitesse angulaire de \vec{B}_1 est choisie égale à ω_0 , la vitesse angulaire de Larmor du champ \vec{B}_0 .

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}_1}{\gamma} \quad (\text{II.14})$$

À la résonance, $\vec{\omega}_1 = \vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0$. Sous ces conditions, le champ effectif peut alors se réécrire :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 - \vec{B}_0 = \vec{B}_1 \quad (\text{II.15})$$

L'expérience de Simple Impulsion, représentée en Figure II.3, est une expérience présentant une seule impulsion avant l'acquisition du signal. Cette impulsion est maintenue pendant un temps τ . L'aimantation \vec{M}_0 tourne alors autour de \vec{B}_1 à la vitesse angulaire $\omega = \gamma \times B_1$. La durée τ est choisie pour basculer l'aimantation de $\frac{\pi}{2}$ et donc lorsque $\gamma B_1 \tau = \frac{\pi}{2}$. On parle donc d'impulsion de 90° son effet est de basculer l'aimantation perpendiculairement à \vec{B}_0 .

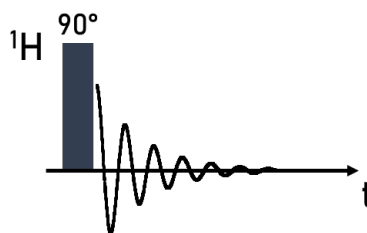
¹H - Simple Impulsion (OP)

FIGURE II.3 – Séquence d'impulsion correspondant à l'expérience de Simple Impulsion

Lorsque cette impulsion B_1 est arrêtée, l'aimantation M_0 retourne à son état d'équilibre en suivant un mouvement de précession libre autour de \vec{B}_0 , à la vitesse angulaire $\omega_0 = \gamma \times B_0$. Ce retour à l'équilibre est couplé aux phénomènes de *relaxation*.

La relaxation : retour à l'équilibre de l'aimantation

Le retour à l'équilibre de l'aimantation implique la combinaison des phénomènes de relaxation et de précession libre. Suite à l'application de l'impulsion 90° , les composantes de l'aimantation \vec{M}_0 sont $(0, M_0, 0)$ dans le repère (Ox, Oy, Oz) . Au cours du retour à l'équilibre de l'aimantation \vec{M} , cette dernière possède des composantes non nulles selon les axes (Ox) , (Oy) et (Oz) *ie.* $M = (M_x(t), M_y(t), M_z(t))$. Dans le référentiel tournant avec la vitesse angulaire $\omega = \omega_0$, ce mouvement est décrit par les équations de Bloch suivantes :

$$\frac{d}{dt}M_x = -\frac{1}{T_2}M_x \quad (\text{II.16})$$

$$\frac{d}{dt}M_y = -\frac{1}{T_2}M_y \quad (\text{II.17})$$

$$\frac{d}{dt}M_z = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0) \quad (\text{II.18})$$

On appellera la **relaxation longitudinale**, la relaxation correspondant à l'augmentation de la composante selon l'axe (Oz) de l'aimantation. Elle résulte d'échanges d'énergie entre le système de spins et son environnement, aussi appelé le *réseau*. La relaxation longitudinale ou relaxation spin-réseau est due aux perturbations extérieures d'origine thermique (mouvements Brownien). La vitesse avec laquelle $M_z(t)$ retourne à M_0 est appelée temps de relaxation longitudinale et est notée T_1 . La résolution de l'équation de Bloch II.18 conduit à l'expression de

$M_z(t)$ donnée en équation II.19. Elle correspond donc à une exponentielle croissante représentée schématiquement sur la Figure (a) de II.4.

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (\text{II.19})$$

Quant à la **relaxation transverse**, elle correspond à la décroissance des composantes de l'aimantation selon les axes (Ox) et (Oy). Elle est due aux interactions magnétiques développées au sein du système de spins, c'est pourquoi la relaxation transverse est aussi appelée relaxation spin-spin. La vitesse avec laquelle $M_x(t)$ ou $M_y(t)$ retourne à M_0 est appelée temps de relaxation transverse et est notée T_2 . La résolution des équations de Bloch II.17 et II.18 pour les composantes M_x et M_y respectivement conduit aux expressions données en II.21 et II.21.

$$M_x(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (\text{II.20})$$

$$M_y(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (\text{II.21})$$

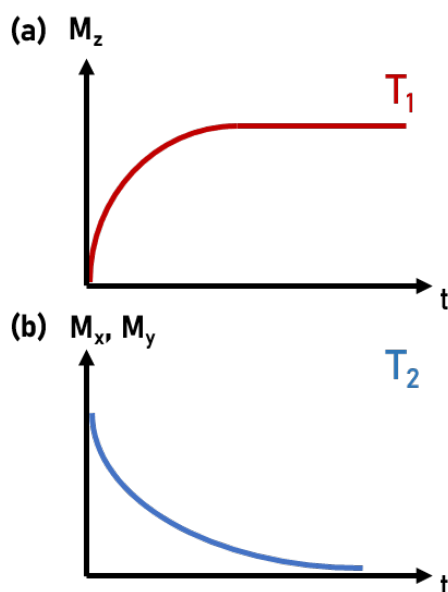


FIGURE II.4 – Représentation des courbes de relaxation longitudinale (T_1) et de relaxation transverse (T_2).

II.1.3 Déplacement chimique

Le signal de relaxation acquis lors d'une expérience RMN correspond à la somme des signaux générés par la relaxation des spins présentant un environnement chimique différent. La

présence d'atomes/groupements voisins modifie la densité électronique au site du spin considéré. Par exemple, dans le cas d'un proton (^1H) dans une molécule. Ce proton est relié chimiquement à des groupements qui peuvent avoir un effet électrodonneur ou électroattracteur du fait de leur nature, modifiant ainsi la densité électronique du proton considéré. Les groupements électrodonneurs auront un effet de blindage, c'est-à-dire qu'ils augmentent la densité électronique ce proton. À l'inverse, les groupements électroattracteurs auront un effet de déblindage. Le champ magnétique ressenti par ce proton est alors la superposition du champ B_0 et du champ local induit par ce changement de densité électronique. En conséquence, la fréquence de résonance d'un noyau donné est légèrement différente de la fréquence de Larmor, en fonction de son environnement chimique local. Le spectre RMN ^1H obtenu d'un composé possédera autant de massifs que de protons magnétiquement équivalents. Pour un noyau N, la fréquence de résonance est exprimée par la relation II.22 pour laquelle σ est appelée constante d'écran.

$$\nu_N = \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma) = \nu_0(1 - \sigma) \quad (\text{II.22})$$

En plus de l'environnement chimique, des couplages spin-spin sont présents. Ils peuvent être de deux types : les **couplages scalaires** qui correspondent aux interactions véhiculées par les électrons des liaisons et les **couplages dipolaires** qui correspondent aux interactions dipôle-dipôle.

II.1.4 Couplage scalaire ^nJ

L'effet seul de l'écrantage par l'environnement chimique sur le champ magnétique perçu par un noyau ne peut expliquer la multiplicité des massifs obtenus sur un spectre de RMN en solution. Des interactions plus fines entre les spins nucléaires ont lieu à travers les liaisons. Ces interactions sont appelées **couplage scalaire** et sont notées ^nJ où n correspond au nombre de liaisons séparant les deux spins entre lesquels l'interaction est envisagée. Le couplage entre un noyau A et un noyau X implique plusieurs combinaisons de spin *up* et spin *down* associé au noyau A et au noyau X, comme le montre la Figure II.5. La combinaison d'un spin *up* d'un noyau avec le spin *down* du second noyau ($\text{A}\downarrow\text{X}\uparrow$) stabilise la configuration électronique, ce qui provoque un abaissement de l'énergie de cette configuration. La formation de la combinaison spin *up* - spin *up* ($\text{A}\uparrow\text{X}\uparrow$) quant à elle déstabilise la configuration augmentant le niveau d'énergie correspondant à cette configuration. L'écart en fréquence entre les deux nouveaux pics est

égale à la constante de couplage ${}^n J_{AX}$, exprimée en Hz et est de l'ordre de la dizaine à la centaine de Hz. La multiplicité du pic résultant dépend du nombre de spins nucléaires voisins avec lequel un couplage scalaire peut être envisagé. Elle peut se calculer avec la relation : *multiplicité* = $2nI + 1$ où n est le nombre de voisin(s) magnétiquement équivalent(s), I leur spin nucléaire.

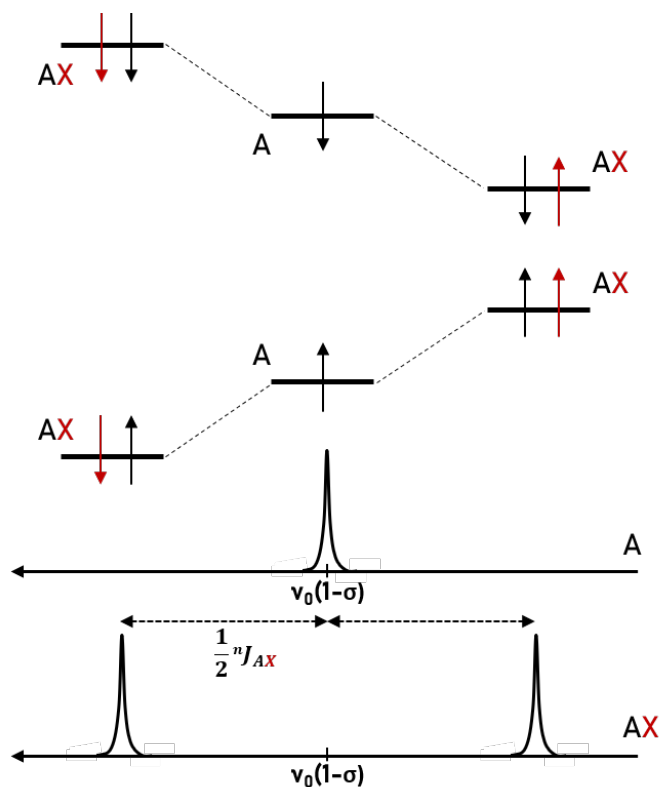


FIGURE II.5 – Effet des couplages scalaires ${}^n J_{AX}$ sur la fréquence de résonance d'un noyau A couplé à un noyau X, tous deux de spins 1/2.

II.1.5 Interactions subies par les spins nucléaires en milieu anisotrope : cas de la RMN en phase solide

Dans un solide, les molécules sont proches les unes à côté des autres. Cette organisation peut entraîner une organisation anisotrope des spins nucléaires au sein des échantillons et augmente le couplage dipolaire $D_{N,N'}$ qui est une interaction qui existe entre moments magnétiques. Le couplage dipolaire s'exprime tel que :

$$D_{N,N'} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar \gamma_N \gamma_{N'}}{r_{NN'}^3} \overline{(3\cos^2\theta - 1)} \quad (\text{II.23})$$

Ces couplages dipolaires sont donc de l'ordre de la centaine de Hz à quelques dizaines de kHz. Par conséquent, les interactions par couplage dipolaire dominant les interactions par couplage scalaire. La multiplicité des massifs observée due aux couplages scalaires est masquée par l'élargissement des pics induit par les couplages dipolaires.

La relation II.23 montre que le couplage dipolaire est inversement proportionnel au cube de la distance entre les deux noyaux couplés $r_{NN'}$ et dépend aussi de l'angle θ formé entre la direction reliant les deux spins et le champ magnétique \vec{B}_0 . La direction reliant les deux spins nucléaires mènent à une large distribution des valeurs de θ . Le pic résultant est donc élargi et sa largeur dépend de l'étendue de cette distribution. Pour des systèmes amorphes, il existe aussi une distribution de la distance $r_{NN'}$ conduisant à un élargissement supplémentaire des pics. L'effet de la distribution de l'angle θ ainsi que de la distance entre spins couplés $r_{NN'}$ sur la largeur du pic est schématisé sur la Figure II.6.

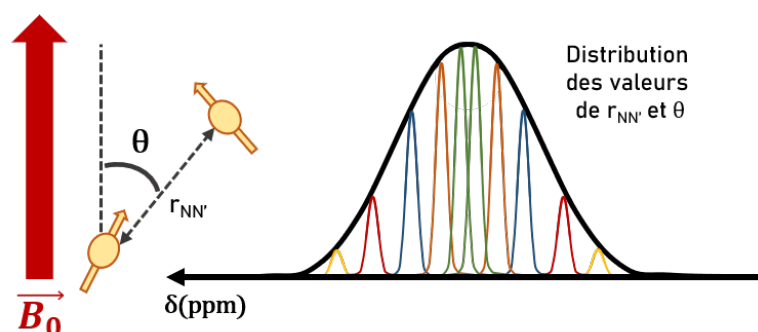


FIGURE II.6 – RMN en phase solide : élargissement des pics dû aux couplages dipolaires. Effet de la distribution des valeurs de $r_{NN'}$ et de θ sur l'allure d'un pic.

II.2 Étude de l'organisation en masse des nanoparticules et des chaînes de polymères

Le retour à l'équilibre de la composante M_z par l'intermédiaire de l'échange d'énergie entre le système de spin et son environnement est décrit par le temps de relaxation longitudinale, ou relaxation spin-réseau, noté T_1 .

Les fluctuations du champ magnétique ressenties par le noyau permettent aux spins nucléaires de transférer de leur aimantation aux autres spins nucléaires proches, appelés le réseau,

et de relaxer vers leur état d'équilibre. Il existe plusieurs mécanismes de transfert d'aimantation parmi lesquels existe la diffusion de spin. Le transfert d'aimantation par diffusion de spin se fait par interaction dipôle-dipôle, à travers l'espace, et leur force est inversement proportionnelle au cube de la distance entre les dipôles. La diffusion de spin est donc d'autant plus efficace que les dipôles sont proches. Les spins nucléaires des zones dont la densité d'aimantation est riche transfèrent leur aimantation vers des zones dont la densité d'aimantation est plus faible. Ensuite, le mouvement des molécules implique que le champ magnétique ressenti par un spin n'est jamais constant dans le temps, ce qui induit la relaxation des spins nucléaires jusqu'à atteindre leur état d'équilibre.

Dans un échantillon dans lequel tous les protons ont un même environnement, une seule valeur de $T_1(^1\text{H})$ est attendue. Dans un système hétérogène, c'est-à-dire dans lequel les protons ne possèdent pas tous le même environnement chimique, les transferts d'aimantation ne s'effectuent pas également dans l'ensemble de l'échantillon et plusieurs valeurs de $T_1(^1\text{H})$ peuvent être obtenues. Les expériences de mesures du signal de relaxation longitudinale ^1H permettent ainsi de connaître l'environnement chimique des protons. Ces expériences peuvent être envisagées pour étudier les hétérogénéités structurales et l'organisation des charges au sein des nanocomposites [90-92]. Dans ce chapitre, nous détaillerons des séquences d'impulsions permettant de mesurer le ou les temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$ selon plusieurs méthodes : une mesure directe de $T_1(^1\text{H})$ par acquisition directe du signal RMN ^1H , ou des mesures indirectes de $T_1(^1\text{H})$ par transfert d'aimantation des protons vers le carbone 13 ou le silicium 29.

II.2.1 Détermination du coefficient de diffusion de spin ^1H

Le coefficient de diffusion de spin ^1H a été déterminé de plusieurs manières dans la littérature [93-95]. Les valeurs de coefficient de diffusion de spin ^1H obtenues à l'aide des mesures de la largeur à mi-hauteur [93] sont surestimées pour des polymères présentant une dynamique segmentaire hétérogène. La méthode qui sera présentée dans cette étude est celle établie par Mellinger, F. *et al.* [94]. Ces auteurs déterminent le coefficient de diffusion de spin en utilisant la valeur du temps de relaxation transverse ^1H ($T_2(^1\text{H})$). Cette approche permet d'estimer la valeur du coefficient de diffusion de spin ^1H de manière précise.

Le coefficient de diffusion de spin ^1H , noté D , peut être déterminé selon la gamme de fréquence déterminée par les valeurs de T_2^{-1} , à l'aide des équations suivantes, déterminée par Mellinger, F. *et al.* [94] :

- Si $0 < T_2^{-1} < 1000$ Hz, alors

$$D(T_2^{-1}) = (8.2 \times 10^{-6} T_2^{-1.5} + 0.007) \text{ nm}^2/\text{ms} \quad (\text{II.24})$$

- Si $1000 < T_2^{-1} < 3500$ Hz, alors

$$D(T_2^{-1}) = (4.4 \times 10^{-4} T_2^{-1} + 0.26) \text{ nm}^2/\text{ms} \quad (\text{II.25})$$

II.2.2 Mesure du signal de relaxation longitudinal ^1H : expérience d'inversion-récupération

Une première impulsion de 180° permet de basculer l'aimantation de 180° : celle-ci se retrouve alors orientée selon $-z$. Il y a par la suite un temps d'évolution pendant lequel l'aimantation relaxe de $-z$ vers $+z$. Une impulsion 90° suivie d'une deuxième impulsion de 90° est appliquée de façon à un écho. Ces deux impulsions sont espacées d'un délai τ que l'on optimisera pour détecter le sommet de l'écho en début d'acquisition. Le délai τ' doit être choisi très court, de l'ordre de $0.1 \mu\text{s}$ afin de détecter le sommet de l'écho. Cette séquence, appelée expérience d'**inversion-récupération** est décrite sur la Figure II.7.

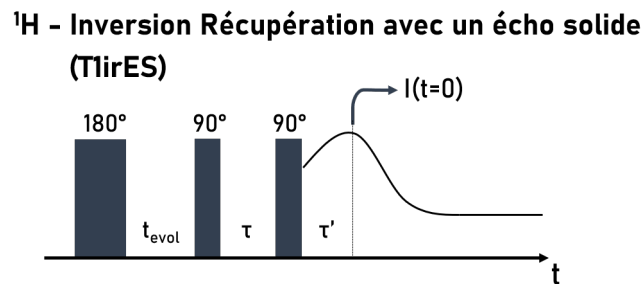


FIGURE II.7 – Séquence d'impulsions utilisée pour la mesure de $T_1(^1\text{H})$. L'écho solide permet de récupérer la composante de relaxation transverse ^1H .

Lors du temps d'évolution, noté t_{evol} , l'aimantation au sein de l'échantillon est équilibrée par diffusion de spins ^1H par transfert d'aimantation des zones dont la densité d'aimantation est riche vers des zones dont la densité d'aimantation est plus faible. La taille des domaines ℓ

dans lesquels la diffusion de spins opère dépend du coefficient de diffusion de spins ^1H et est estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$\ell = \sqrt{6 D t_{SD}} \quad (\text{II.26})$$

La relaxation longitudinale correspond au retour de l'aimantation M_z à la valeur M_0 selon l'axe (Oz) et ce retour à l'équilibre thermodynamique est décrit, dans le cas d'une expérience d'inversion-récupération, par l'équation :

$$M_z = M_0(1 - 2 \exp(-\frac{t_{evol}}{T_1})) \quad (\text{II.27})$$

Une série de signaux de relaxation transverse ^1H est obtenue à l'aide de la séquence d'inversion récupération avec un écho solide en augmentant le temps t_{evol} entre la première impulsion de 180° et la première impulsion de 90° (voir Figure II.7). La fonction de relaxation longitudinale ^1H est obtenue en traçant l'intensité au sommet de l'écho, $I(t=0)$ en fonction de t_{evol} . L'ajustement de cette fonction de relaxation longitudinale ^1H par l'équation II.27 permet de tracer la fonction suivante avec les paramètres d'ajustement (M_0 et C) :

$$\frac{M_0 - M_z}{2 M_0} = \exp(-\frac{t_{evol}}{T_1}) \quad (\text{II.28})$$

La courbe obtenue par l'équation II.28 permet d'extraire le(s) valeur(s) de $T_1(^1\text{H})$.

II.2.3 Mesure du signal de relaxation longitudinal ^1H via ^{13}C et via ^{29}Si

Les expériences de **mesure indirecte** du signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ se font par l'acquisition du signal RMN ^{13}C ou ^{29}Si , c'est-à-dire que l'aimantation des protons sera transférée, par polarisation croisée, aux carbones 13 ou silicium 29 et l'acquisition du signal se fera par ces noyaux. La séquence d'impulsions permettant de réaliser cette expérience est décrite sur la Figure II.8. Sur le canal du proton, le début de la séquence d'impulsions est identique à celle d'une expérience "Inversion-Récupération", décrite précédemment. Cependant, l'acquisition après l'impulsion de 90° ne s'effectue pas sur le canal du proton : à ce niveau, l'aimantation est transférée du proton au carbone 13 (ou silicium 29) par polarisation croisée (bloc CP) et l'enregistrement du signal se fait sur le canal du carbone 13 (ou du silicium 29). Un découplage $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ est appliqué simultanément sur le canal proton. Le signal obtenu par le carbone 13 (ou

silicium 29) juste après la fin du transfert d'aimantation est proportionnel au signal du proton, juste avant le transfert.

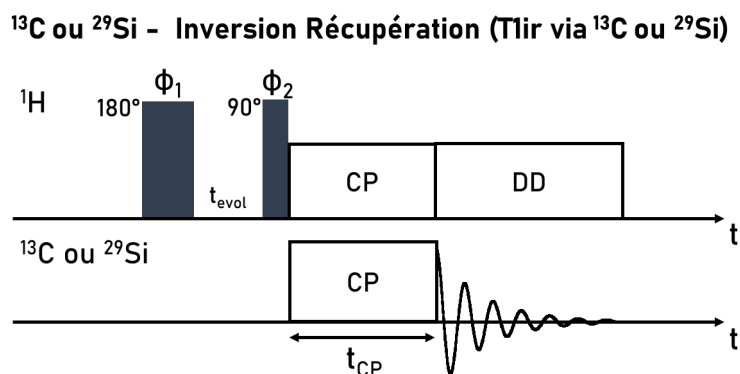


FIGURE II.8 – Séquence d’impulsions pour la mesure du $T_1(^1\text{H})$ via le ^{13}C ou le ^{29}Si

Cette expérience est réalisée en rotation (MAS) ce qui permet de résoudre les carbones 13 (silicium 29). Plusieurs temps d’évolution, t_{evol} , sont étudiés et un spectre RMN ^{13}C (^{29}Si) est obtenu pour chaque valeur de t_{evol} . La courbe de relaxation longitudinale ^1H est obtenue en traçant l’amplitude ou l’intensité des massifs correspondant aux différents carbones 13 (silicium 29) en fonction de t_{evol} . L’ajustement de cette fonction de relaxation longitudinale ^1H permet de déterminer la ou les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ mesurée(s) indirectement via le ^{13}C (^{29}Si).

II.3 Étude de la dynamique des segments de chaînes des copolymères au sein des nanocomposites

II.3.1 Magic-Sandwich Echo (MSE ^1H)

La séquence d’impulsions appelée "*Magic-Sandwich Echo*" (^1H MSE) permet de refocaliser le couplage dipolaire ^1H - ^1H [96]. Les protons statiques, d’un point de vue de la dynamique, possèdent un couplage dipolaire élevé et sont impliqués dans la chute rapide du signal de relaxation transverse ^1H sur les 20 premières μs . Cependant, un temps mort propre à la sonde empêche la mesure d’une partie du signal en dessous généralement de 10-15 μs . L’information sur les protons ayant un fort couplage dipolaire est donc perdue lorsque la mesure du signal de relaxation transverse ^1H est réalisée par une séquence avec une seule impulsion.

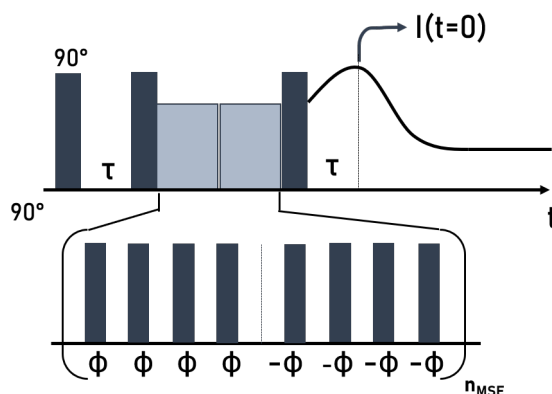
^1H - Magic Sandwich Echo (^1H MSE)

FIGURE II.9 – Séquence d'impulsions du Magic-Sandwich Echo

La séquence de MSE ^1H permet de s'affranchir de ce temps mort. Elle est composée de 2 impulsions 90° ayant la même phase et deux blocs de 4 impulsions 90° en "sandwich" entre les deux premières impulsions. Les impulsions du premier bloc de 4 impulsions possèdent la même phase et qui est inversée dans le deuxième bloc de 4 impulsions. Cette succession d'impulsions permet de refocaliser le couplage dipolaire. Le sandwich d'impulsions est suivi d'une impulsion de 90° permettant de créer un écho, amenant ainsi le début du signal en dehors de la durée de temps mort comme schématisé sur la Figure II.9. En prenant le sommet de l'écho comme intensité initiale $I(t=0)$ on obtient le signal de relaxation transverse ^1H complet. Le principe est semblable à la séquence d'écho solide, cependant, le sandwich d'impulsions est plus efficace pour refocaliser le couplage dipolaire présent dans des polymères [28, 97]. Par ailleurs, la séquence ^1H MSE peut être utilisé comme filtre- T_2 en augmentant la valeur de l'incrément n_{MSE} .

Afin de limiter l'effet de l'inhomogénéité du champ magnétique \vec{B}_1 , le choix de centrer l'échantillon dans le rotor est souvent réalisé. Pour cela, des rotors de type 'CRAMPS' possédant un fond prérempli en ZrO_2 sont utilisés ou à défaut d'en posséder, un rotor peut être prérempli en mettant du PTFE. Les shims sont aussi vérifiés avant chaque série d'expériences MSE. La séquence de MSE ^1H est composée de 11 impulsions et la forme carrée de chaque impulsion n'est pas parfaite, c'est-à-dire que lorsque l'impulsion est arrêtée, le champ appliqué \vec{B}_1 diminue progressivement et non immédiatement. Le choix de centrer l'échantillon permet aussi d'avoir une quantité plus petite d'échantillon et donc un t_{90} plus court pour une même puissance d'irradiation comparé au t_{90} pour un rotor plein.

La limite de la séquence d'impulsions ^1H MSE est qu'elle ne corrige pas l'inhomogénéité du champ magnétique et au-delà de $200 \mu\text{s}$, cet effet n'est plus négligeable sur le signal de relaxation transverse ^1H mesuré par MSE ^1H .

II.3.2 Echo de Hahn ^1H

La séquence d'impulsions d'écho de Hahn a été utilisée dans le but d'étudier le signal de relaxation transverse ^1H relaxant au-delà de $200 \mu\text{s}$.

Les échanges d'énergie entre spins causant des fluctuations locales du champ magnétique, a pour conséquence que les spins relaxent à des vitesses de précession différentes dans le plan (Oxy). L'inhomogénéité du champ magnétique B_0 participe également à ce déphasage. Le signal de relaxation transverse ^1H , affecté par l'inhomogénéité du champ, relaxe plus rapidement et est caractérisé par un temps de relaxation T_2^* plus court que T_2 .

La séquence d'écho de Hahn ^1H permet de corriger l'inhomogénéité du champ et d'obtenir la ou les valeur(s) de T_2 . Cette séquence est composée d'une première impulsion de 90° permettant de basculer l'aimantation selon la direction $+y$. Cette première impulsion suivie d'un temps d'évolution τ des spins, puis d'une impulsion 180° inversant l'aimantation de π . L'impulsion de 180° permet de compenser le déphasage des vitesses de précession des moments magnétiques associés aux spins. Le moment magnétique associé aux spins arrive simultanément en $-y$ et forment un écho après un délai τ suivant l'impulsion de 180° . La séquence est présentée en Figure II.10 et une schématisation de l'évolution des spins est représentée sur la Figure II.11.

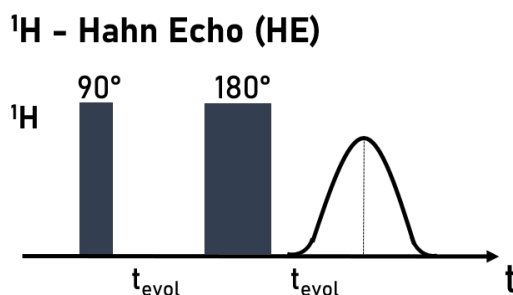


FIGURE II.10 – Séquence d'impulsions de l'expérience d'écho de Hahn

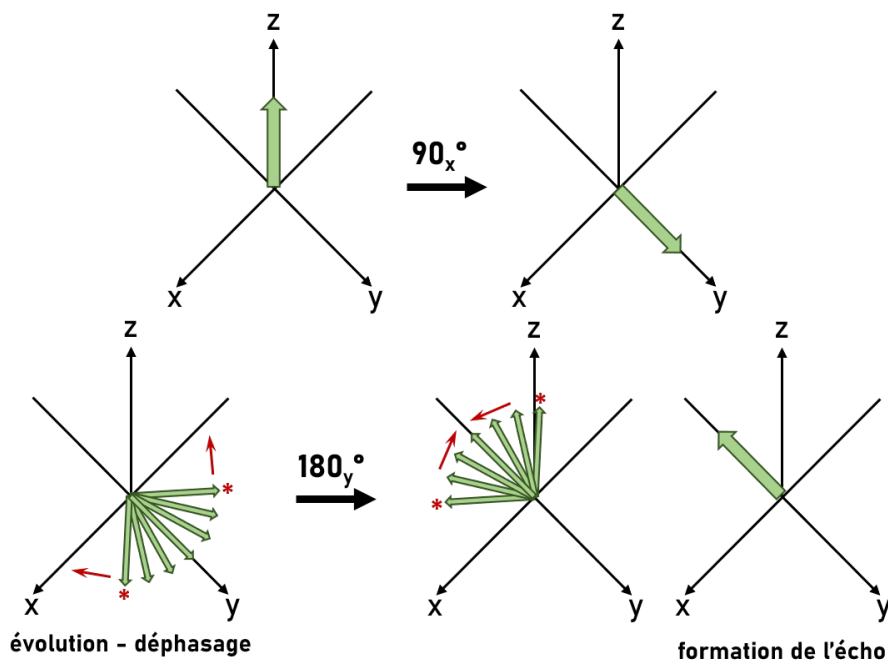


FIGURE II.11 – Schématisation de l'évolution des spins lors de la séquence d'impulsions d'écho de Hahn

En faisant varier le délai τ , l'intensité de l'écho diminue due à la relaxation en $T_2(^1\text{H})$. Ainsi, en traçant l'évolution de l'intensité au sommet de l'écho en fonction de $2 \times \tau$, la fonction de relaxation transverse ^1H est obtenue. Si le système ne possède qu'une seule valeur de T_2 , alors l'ajustement à la fonction de relaxation transverse ^1H pourra se faire en utilisant une seule exponentielle. Les systèmes au sein desquels la mobilité des segments de chaînes de polymère est plus distribuée, l'ajustement requiert deux exponentielles ou une exponentielle étirée.

II.3.3 Détermination du couplage dipolaire ^1H - ^{13}C

Les spectres RMN ^{13}C peuvent être obtenus en polarisation directe ou en polarisation croisée, notées DP et CP, respectivement, par la suite. Toutefois, l'abondance naturelle du ^{13}C est d'environ 1 % et son rapport gyromagnétique est 4 fois plus faible que celui du proton. La sensibilité d'une expérience ^{13}C réalisée en DP est donc relativement faible en comparaison à celle d'une expérience ^1H . Les expériences de CP $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ tire profit de l'abondance du proton : l'aimantation du proton est transférée au carbone 13 par polarisation croisée. Pour effectuer ce transfert, l'aimantation du proton suite à l'impulsion de 90° est verrouillée en appliquant un champ radiofréquence $\overrightarrow{B_{1,(H)}}$ sur le canal du proton, et un second champ est appliqué simultanément sur le canal du carbone 13, noté $\overrightarrow{B_{1,(C)}}$. Afin que ce transfert puisse être réalisé, les

champs appliqués doivent remplir la condition de Hartmann-Hahn suivante [98] :

$$\gamma_H B_{1,(H)} = \gamma_C B_{1,(C)} + n \times v_r \quad (\text{II.29})$$

dans laquelle n est un entier relatif et v_r est la vitesse de rotation de l'échantillon. Cette séquence d'impulsions est représentée en Figure II.12. Lors de l'acquisition sur le canal du carbone 13, un découplage (noté DD sur la figure) hétéronucléaire ^1H - ^{13}C est appliqué. Le temps de relaxation longitudinale ^1H $T_1(^1\text{H})$ est plus court que $T_1(^{13}\text{C})$ ce qui permet de répéter les scans à des intervalles plus courts : la durée des expériences en est réduite.

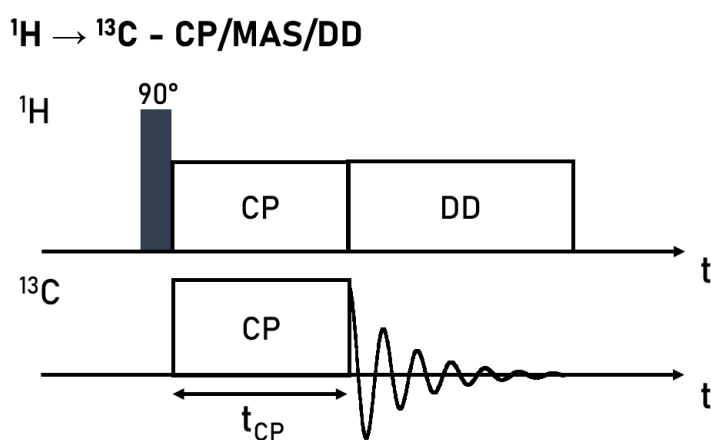


FIGURE II.12 – Séquence d'impulsions $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS/DD

II.4 Description de l'interface organique-inorganique : conformation et distribution des segments de chaînes autour des nanoparticules inorganiques

II.4.1 Mesure de montée des cohérences à deux quanta (DQ ^1H)

Utilisation du schéma d'excitation des cohérences DQ de Baum et Pines améliorée par K. Saalwächter

Baum et Pines ont d'abord proposé une séquence d'impulsions permettant d'obtenir le signal des cohérences à deux quanta (DQ) [99] consistant en un premier bloc d'excitation de ces cohérences puis d'un second bloc de reconversion. Le bloc de reconversion permet de convertir les cohérences DQ en un signal correspondant aux cohérences à un quantum (SQ) qui sera

ensuite détecté. Le schéma d'excitation des cohérences DQ, amélioré par K. Saalwächter [100, 101], est représenté sur la Figure II.13.

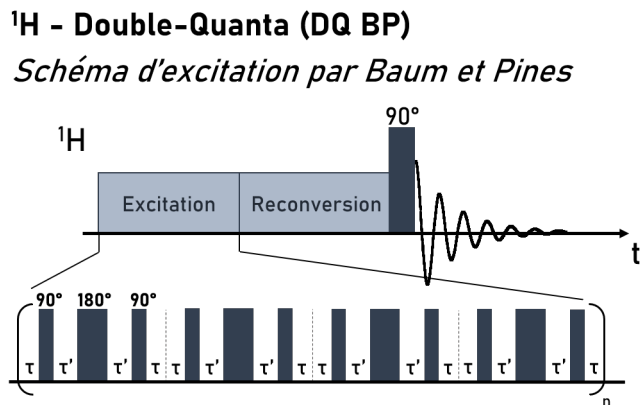


FIGURE II.13 – Séquence d'impulsions de montée des cohérences à Double Quanta suivant le modèle de Baum/Pines pour le bloc d'excitation des cohérences.

En augmentant l'incrément n , c'est-à-dire le nombre de fois que les blocs d'excitation et de reconversion sont répétés, la relaxation du signal en $T_2(^1\text{H})$ correspondant aux cohérences DQ lorsque de la durée d'excitation, notée t_{DQ} par la suite, augmente ($S_{DQ} = f(t_{DQ})$) peut être suivi. Pour un même incrément n , un changement de phase permet d'obtenir le signal de relaxation transverse ^1H correspondant à la contribution des cohérences d'ordre supérieure, c'est-à-dire les $4n$, mais aussi des protons dont le couplage dipolaire est moyenné par des mouvements isotropes. L'évolution de l'intensité de ces espèces en fonction de t_{DQ} produit le signal de relaxation transverse ^1H de référence, noté S_{REF} .

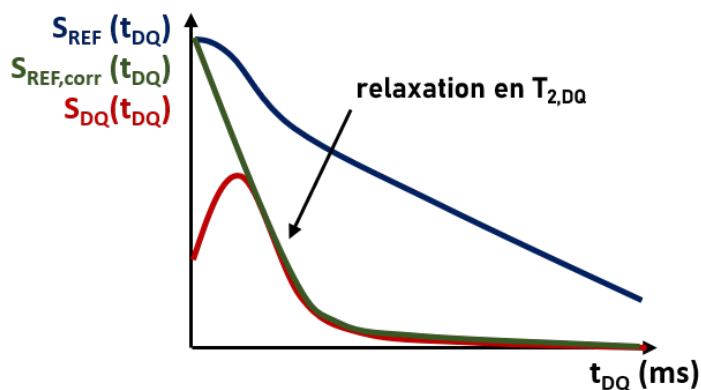


FIGURE II.14 – Schéma des signaux S_{REF} , S_{DQ} et $S_{REF,corr}$ en fonction de t_{DQ} .

S_{REF} contient alors des informations sur la dynamique des espèces anisotropes ($T_{2,DQ}$) ainsi

que de celle des espèces isotropes caractérisées par la relaxation en $T_2(^1\text{H})$. La soustraction successive de la ou des contribution(s) des espèces isotropes au signal S_{REF} permet d'obtenir le signal $S_{REF,corr}$, comprenant seulement la contribution des espèces anisotropes, caractérisé par le temps $T_{2,DQ}$. Les signaux $S_{REF}(t_{DQ})$, $S_{REF,corr}(t_{DQ})$ et $S_{DQ}(t_{DQ})$ sont représentés sur la Figure II.14.

Le signal S_{DQ} est ensuite normé par $S_{REF,corr}$ pour obtenir la courbe de montée des cohérences DQ, notée $n_{DQ}(t_{DQ})$, comme le montre la Figure II.15. $n_{DQ}(t_{DQ})$ n'est gouverné que par le couplage dipolaire $^1\text{H}-^1\text{H}$ résiduel (D_{res}).

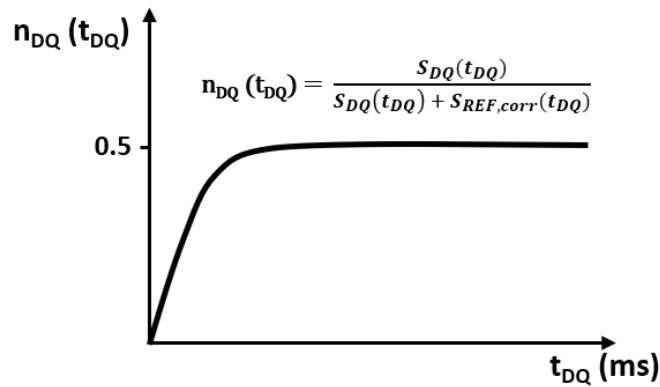


FIGURE II.15 – Schéma de la montée des cohérences à deux quanta, n_{DQ} , en fonction de t_{DQ} .

L'ajustement de $n_{DQ}(t_{DQ})$ par l'équation II.30 [102, 103] permet d'obtenir la valeur de D_{res} .

$$n_{DQ}(t_{DQ}) = C \times 0,5 \times (1 - \exp(-(\frac{2}{5}) \times t_{DQ}^2 \times D_1^2)) \quad (\text{II.30})$$

L'utilisation de l'équation II.30 suggère qu'il n'existe qu'une seule valeur de D_{res} . Deux valeurs distinctes de D_{res} peuvent aussi être mesurées. Dans ce cas, l'ajustement se fera avec la somme deux fois la fonction II.30. Dans le cas où la distribution de D_{res} est très hétérogène, une distribution gaussienne (équation II.32) ou une distribution lognormale (équation II.33) peut être introduite pour déterminer D_{res} [104, 105].

$$\int_0^{D_{statique}} P(D_{res}) \times n_{DQ}(t_{DQ}, D_{res}) dD_{res} \quad (\text{II.31})$$

$$P(D_{res}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \times \exp\left(-\frac{(D_{res} - D_{med})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{II.32})$$

$$P(D_{res}) = \frac{1}{D_{res}\sigma\sqrt{2\pi}} \times \exp\left(-\frac{(\ln(D_{res}) - D_{med})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{II.33})$$

Outre la détermination du D_{res} , les expériences de DQ BP (^1H) permettent aussi d'étudier la conformation des chaînes adsorbées sur les nanoparticules de silice. Lorsqu'une chaîne de polymère s'adsorbe, certaines unités de répétition adoptent une conformation dite en **train** tandis que les unités voisines à ces premières forment des **queues** ou des **boucles**. Lorsque la distance entre nanoparticules est suffisamment petite pour que des unités de répétition d'une même chaîne de polymère s'adsorbent sur deux nanoparticules différentes, des 'ponts' sont créés entre ces deux nanoparticules. Les unités de répétition en conformation train, boucle et pont présentent donc des mouvements de réorientation anisotropes dus aux interactions avec la surface de silice. Lors des expériences de montée des cohérences à 2 quanta (DQ ^1H), les protons des espèces en conformation train, boucle et pont contribuent au signal DQ, noté S_{DQ} . L'acquisition de ce signal via le schéma d'excitation des cohérences DQ proposé par Baum et Pines n'autorise que des temps d'excitation t_{DQ} supérieurs à 100 μs (et donc seules les cohérences des espèces anisotropes en conformation boucle et pont n'ont pas encore relaxé et sont détectées. Après correction du signal S_{REF} et ajustement de la courbe de montée des cohérentes à deux quanta n_{DQ} , la fraction d'espèces anisotropes ainsi que le couplage résiduel D_{HH} qui leur est associé peuvent être extraits.

Utilisation du schéma d'excitation des cohérences DQ 5 impulsions

Le schéma d'excitation précédent est composé de 12 impulsions et est donc assez longue. De ce fait, le premier temps t_{DQ} accessible est d'environ 50 μs . Cependant, les unités de répétition gelées ont, en partie ou totalement, relaxé lorsque $t_{DQ} > 50 \mu\text{s}$. L'utilisation d'une séquence d'impulsions plus courte, dites de **5 impulsions** représentée sur la Figure II.16 permet d'obtenir les cohérences à deux quanta pour des temps t_{DQ} inférieurs à 200 μs . Les deux premières impulsions de 90° permettent d'exciter les cohérences à deux quanta et les deux suivantes de les convertir en des cohérences à un quantum. Pour cette expérience, t_{SD} est fixe et égale à 2 μs et seul t_{SD} varie.

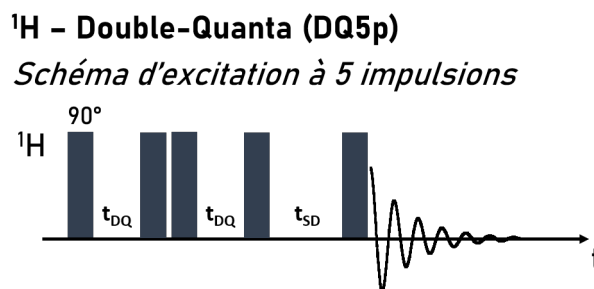


FIGURE II.16 – Séquence d'impulsions de montée des cohérences à Double Quanta suivant un modèle dit de 5 impulsions pour le bloc d'excitation des cohérences.

Cette séquence est utile pour étudier les unités de répétition rigide mais n'est pas efficace pour refocaliser les cohérences pour des temps d'excitation plus longs que $200 \mu\text{s}$ [101]. En outre, cette séquence d'impulsions ne permet pas d'obtenir le signal de référence de manière directe et un préfacteur de $3/2$ doit être appliqué à t_{DQ} afin de raccorder les courbes de montée des cohérences à deux quanta $n_{DQ}(t_{DQ})$ obtenues en utilisant le schéma d'excitation "5 impulsions" et "Baum/Pines".

II.4.2 Corrélation 2D ^1H - ^1H (FSLG/MAS)

Des expériences de corrélation 2D ^1H de type FSLG/MAS, aussi appelées CRAMPS, seront utilisées pour décrire le profil de concentration des unités de répétition en fonction de la distance par rapport à la surface des nanoparticules. Le schéma de cette séquence d'impulsions est représentée sur la Figure II.17.

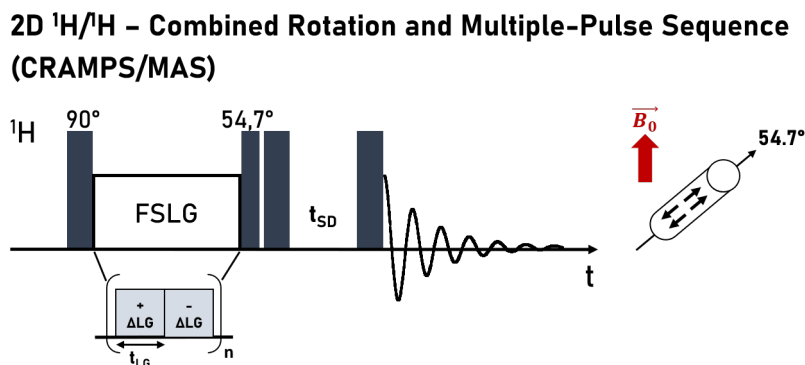


FIGURE II.17 – Séquence d'impulsions des expériences de corrélation 2D ^1H de type FSLG/MAS.

Il s'agit d'une expérience à 2 dimensions, dont la dimension directe correspond au spectre RMN 1D à la vitesse de rotation ν_r tandis que la dimension indirecte donne le spectre RMN ^1H à la vitesse de rotation ν_r et découplé des interactions ^1H - ^1H . La vitesse de rotation permet de moyenner la contribution spatiale de l'hamiltonien du couplage dipolaire homonucléaire ^1H . Le découplage homonucléaire ^1H permet d'effectuer une moyenne sur tous les états possibles dans lesquels les spins nucléaires peuvent se trouver. Cette moyenne vise à réduire les effets des interactions dipolaires ^1H entre les spins. Pour ce faire, une succession d'impulsions radiofréquence multiples périodiques est appliquée lors du découplage homonucléaire ^1H .

En particulier, le schéma de découplage utilisé dans ce travail est celui appelé "Lee Goldberg Frequency Switched" (FSLG). Cette méthode consiste à appliquer un champ radiofréquence hors résonance, incliné à l'angle magique par rapport à l'axe du champ magnétique \vec{B}_0 dans le but de moyenner les états de spins. La puissance de ces impulsions, notées ΔLG , est alors égale à :

$$\Delta LG = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \left(\frac{1}{4t_{90}} \right) \quad (\text{II.34})$$

Une irradiation périodique est appliquée par la succession de deux blocs $+\delta LG$ et $-\delta LG$, c'est-à-dire des impulsions de puissance de signe opposé pendant une même durée d'impulsion t_{LG} , comme le montre la Figure II.17. L'expression de t_{LG} est donnée par l'équation suivante :

$$t_{LG} = \frac{294}{360} \times \frac{1}{\nu_{RG}} \quad (\text{II.35})$$

Cette séquence s'avère être adaptée pour obtenir des spectres RMN ^1H découplé en proton pour l'étude de matériaux hybrides (organique-inorganique) [30, 32, 106].

En pratique, le couplage dipolaire ^1H - ^{13}C est plus faible que le couplage dipolaire ^1H - ^1H . Les hamiltoniens du couplage homonucléaire ^1H et hétéronucléaire sont identiques mis à part que le coefficient $\gamma_{^1\text{H}} \times \gamma_{^1\text{H}}$ du couplage dipolaire homonucléaire qui devient $\gamma_{^1\text{H}} \times \gamma_{^{13}\text{C}}$. L'optimisation des paramètres ΔLG et t_{LG} du schéma de découplage FSLG a donc été réalisée sur des échantillons d'adamantane en polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$.

II.5 Équipements

Dans le Chapitre I précédent, nous avons montré l'apport de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) pour étudier la dynamique ainsi que la conformation des chaînes de polymères au sein des nanocomposites à matrice polymère. Dans ce chapitre, les séquences d'impulsions utilisées au cours de cette étude ont été présentées dans l'ordre suivant :

- Séquences pour l'étude de l'organisation des nanoparticules au sein des nanocomposites : La RMN du solide permet d'étudier l'organisation des nanoparticules et de différencier des zones de compositions différentes en SiO_2 et (co)polymère. La quantification de la proportion en silice et en (co)polymères dans ces zones sera réalisée. Cette étude est complémentaire aux méthodes de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et de DSC.

- Séquences pour l'étude de la dynamique des segments de chaînes de polymères : Plusieurs séquences seront utilisées afin d'étudier la relaxation α , la dynamique des segments de chaînes aux interfaces mais aussi ceux plus éloignés des surfaces. L'existence d'**une couche vitreuse** au sein des nanocomposites ainsi que de l'influence des unités PG sur l'anisotropie des mouvements segmentaires seront donc discutés.

- Séquences pour la description des interfaces : Les résultats relatifs à la dynamique des segments de chaînes au sein des nanocomposites étudiés nous ont conduit à décrire les interfaces en considérant l'évolution de la concentration locale en unités EG et PG en fonction de la distance avec la silice. Plusieurs approches RMN ont été utilisées.

Cette étude a nécessité l'utilisation :

— d'un spectromètre de RMN en phase solide 300 MHz avec une console AVANCE III HD et deux sondes double résonance (^1H et X) : une sonde MAS 4 mm, de type VTN, principalement utilisée pour les mesures statiques à haute température, une sonde MAS 4 mm, de type DVT, pour les autres mesures. Une unité BCU-II nous a permis de réaliser les mesures jusqu'à 213K qui est la capacité minimum en température de l'unité BCU-II. La température

est contrôlée par un flux d'air comprimé ou bien d'azote pour éviter, par exemple, l'oxydation des (co)polymères étudiés à des températures d'expériences au-delà de 100°C. Avec les sondes VTN et DVT, des rotors de diamètre 4 mm en ZrO_2 et des bouchons en Kel-F ont été utilisés permettant d'atteindre une vitesse de rotation de 10 kHz.

— d'un spectromètre de RMN en phase solide 700 MHz avec une console AVANCE III et une sonde MAS 1.3 mm, de type VTN. La température est contrôlée par une unité BCU-Xtrem. Avec cette sonde, des rotors de diamètre 1.3 mm en ZrO_2 et des bouchons en Vespel SP-1 ont été utilisés permettant d'atteindre une vitesse de rotation de 60 kHz.

Chapitre III

Matériaux

III.1 Systèmes

Ce travail porte sur une classe particulière de nanocomposites, élaborés à partir de copolymères statistiques. Plus précisément, les systèmes étudiés sont des nanocomposites à base de poly(éthylène glycol-*ran*-propylène glycol), noté P(EG-*ran*-PG) par la suite, et de nanoparticules de silice. Ce copolymère statistique possède des unités hydrophiles EG et des unités PG moins hydrophiles que les unités EG. Afin d'étudier l'influence de la proportion en unités PG des copolymères sur les propriétés locales telles que la concentration locale en unités EG et PG ou encore la dynamique des segments aux interfaces, nous avons choisi deux P(EG-*ran*-PG) avec des ratios EG/PG de 80/20 mol% et 52/48 mol%.

Trazkovich, A. J. *et al* [14] ont montré que l'architecture de copolymères (à blocs et statistiques) composés d'unités A et B ayant des énergies d'interaction différentes avec la surface d'une nanoparticule joue un rôle important sur l'évolution de la concentration locale en unités A et B avec la distance aux surfaces. Ces expériences de simulation de $\tan(\delta)$ montrent qu'il y a un pic de dissipation visqueuse, traduisant une baisse du module de conservation, et qu'il associe au phénomène d'adsorption et désorption des unités ayant une meilleure affinité avec la surface de nanoparticule. Une diminution en concentration de ces unités aux interfaces impacte donc les processus d'adsorption et désorption sur les surfaces. En effet, pour exemple, une unité A présentant une énergie d'interaction supérieure à celle d'une unité B pour la surface de la nanoparticule, sera adsorbée sur celle-ci. La probabilité qu'une unité A puisse s'échanger avec une autre unité A dépend directement de la concentration en unité A au voisinage de l'interface et cette concentration dépend en partie de l'architecture du copolymère. Afin de corroborer les conclusions obtenues par simulation [14], nous nous proposons d'étudier des copolymères présentant des microstructures différentes : des copolymères statistiques mais aussi des copolymères à blocs. Ces copolymères sont constitués d'unités EG hydrophiles et d'unités

PG moins hydrophiles que les unités EG. C'est pourquoi l'adsorption de triblocs P(EG-*b*-PG-*b*-EG) (Pluronic®) sur des nanoparticules de silice sera aussi étudiée.

Ce chapitre "Systèmes et Matériaux" correspond à la caractérisation des copolymères statistiques P(EG-*ran*-PG) ainsi que du triblocs P(EG-*b*-PG-*b*-EG) d'une part et des nanoparticules de silice d'autre part. Des méthodes de caractérisation de l'architecture des copolymères ont été utilisées telles que la chromatographie à exclusion stérique (SEC) et la RMN en solution (^1H et ^{13}C). Les nanoparticules de silice seront caractérisées par SAXS.

III.1.1 Caractérisation des polymères et copolymères étudiés

Composition des (co)polymères étudiés

L'étude de la dynamique aux interfaces des nanocomposites à base de PEG a été largement traitée à la différence des nanocomposites à base de P(EG-*ran*-PG). Des nanocomposites de référence à base de PEG et de nanoparticules de silice seront préparés et étudiés par RMN en phase solide. Les résultats obtenus des expériences de RMN seront comparés à ceux de la littérature sur des systèmes PEG/SiO₂ similaires. Cette comparaison permettra la validation des méthodes d'ajustements et d'interprétation des expériences de RMN en phase solide.

Les copolymères statistiques ainsi que le PEG ont été obtenus auprès de Sigma Aldrich. Les masses molaires des polymères ont été choisies de façon à avoir un degré de polymérisation similaire entre tous les polymères et copolymères statistiques car ce dernier peut avoir une influence sur la dynamique des segments de chaînes dans le régime des faibles masses molaires [1, 2, 5]. Cependant, seul un copolymère statistique P(EG-*ran*-PG) de masse molaire $M_n = 2,500$ g/mol possédant 20 mol% d'unités PG et un autre possédant 49 mol% d'unités PG mais de masse molaire $M_n = 3,900$ g/mol étaient disponibles commercialement. Cette différence de 23 unités de répétition nous a semblé non négligeable et nous a poussé à étudier un autre nanocomposite à base de P(EG-*ran*-PG) de masse molaire 12,000 g/mol composé de 22 mol% d'unités PG. La différence du nombre d'unités de répétition en comparaison de RAN2500 s'élève à environ 200. Ce nanocomposite sera utilisé pour déterminer si le degré de polymérisation a, ou n'a pas, d'une influence majeure sur la dynamique segmentaire et sur la distribution des unités

EG et PG au sein du nanocomposite.

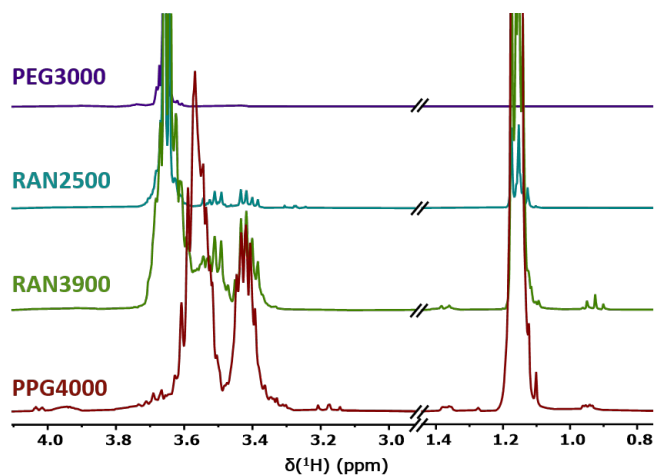


FIGURE III.1 – Comparaison des spectres RMN ^1H du PEG3000, PPG4000 et RAN2500 ainsi que du RAN3900 en solution dans le CDCl_3 à 300 MHz.

Le PEG ainsi que les copolymères statistiques ont été caractérisés sur une chaîne de Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) munie d'un détecteur réfractométrique (RI). Le tétrahydrofurane (THF) a été comme éluant. Une calibration réalisée avec des étalons polystyrène (PS) a été utilisée pour la détermination des masses molaires moyennes (M_n , M_w) et de la dispersité (\mathcal{D}) des échantillons. Les masses molaires seront donc données en équivalent PS.

Ces copolymères statistiques ont par ailleurs été caractérisés par RMN ^1H en solution. Les expériences de RMN ^1H en solution ont été réalisées dans des conditions quantitatives et permettent de déterminer leur composition en unités EG et PG. L'attribution des massifs correspondant aux protons des groupements CH, $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$ a été réalisée en comparant les spectres RMN ^1H du PEG, du PPG et des copolymères statistiques, comme présenté sur la Figure III.1. On remarque que les deux massifs correspondant aux groupements $-\text{CH}-$ et $-\text{CH}_2-$ du PG au sein du copolymère statistique RAN2500 sont décalés vers de plus faibles déplacements chimiques comparés au PPG4000. Plus précisément, ce décalage est de 0.05 ppm (15 Hz à 300 MHz) et 0.01 ppm (2-3 Hz à 300 MHz). Le déplacement chimique dépend de l'environnement des noyaux étudiés, ce décalage peut être dû à un environnement pour les groupements CH et $-\text{CH}_2-$ des unités de répétition PG au sein du copolymère statistique RAN2500. En effet, les unités PG au sein du PPG4000 ne sont entourées que d'unités PG tandis que dans le copolymère statistique, ces unités sont aussi entourées majoritairement d'unités EG. Les protons des unités

PG proches des unités EG sont donc plus blindés que s'ils se trouvaient proches d'autres unités PG. De la même façon, les groupements $-CH_2-$ des unités de répétition PG du RAN3900 ont un décalage de 0.05 ppm (15 Hz à 300 MHz) mais les groupements CH ne présentent pas de décalage de $\delta(^1H)$.

La composition n'est pas annoncée pour tous les copolymères. Seule la composition du RAN12k de 75 wt%(EG) et de 40 wt%(EG) pour le tribloc P(EG-*b*-PG-*b*-EG) a été reportée par Sigma Aldrich. Les caractéristiques de ces copolymères sont rassemblées dans le tableau III.1 et sont en bon accord avec la composition lorsqu'elle est annoncée par Sigma Aldrich.

La variation de la composition en unités PG dans les copolymères statistiques entraînent aussi une différence de distribution des unités PG à travers la chaîne de copolymère en accord avec le rapport de réactivité des unités EG et PG [107]. Sur les expériences de RMN 1H en phase liquide menées sur le RAN2500 ainsi que le RAN3900, le décalage en $\delta(^1H)$ des massifs correspondant aux groupements $-CH_2-$ et CH nous indique que ces deux copolymères ont bien un caractère statistique et non à bloc. Afin de quantifier et montrer que les copolymères RAN2500, RAN12k et RAN3900 ont bien une distribution statistique des unités de répétition EG et PG, des spectres de RMN (^{13}C) quantitatifs ont été réalisées afin de quantifier les différentes triades d'unités EG et PG [108]. Le schéma III.2 montre l'attribution des pics des spectres RMN ^{13}C des différentes triades et la proportion des triades au sein des copolymères statistiques étudiés est indiquée dans le Tableau III.2.

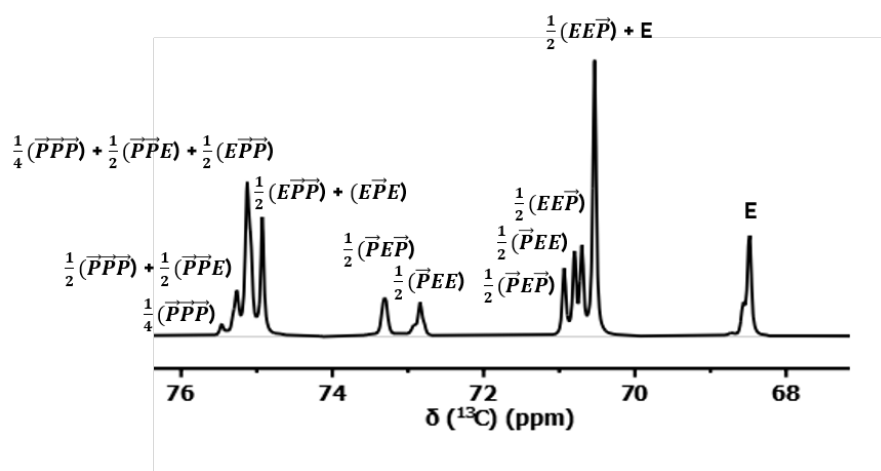


FIGURE III.2 – Spectre ^{13}C de RAN3900 dans $CDCl_3$: identification des triades

*Architecture des copolymères : utilisation des Pluronic® P(EG-*b*-PG-*b*-EG)*

Deux triblocs symétriques P(EG-*b*-PG-*b*-EG) sera utilisé pour étudier l'influence de l'architecture des copolymères sur les propriétés locales telles que la concentration des différentes unités en fonction de la distance par rapport aux nanoparticules de silice. L'étude de ces nanocomposites nous permettra d'une part de corroborer les résultats de simulation de [14] stipulant que l'architecture du copolymère possède une influence sur la concentration des unités A et B ainsi que sur $\tan\delta$ locale. Elle nous servira aussi pour voir l'influence de la microstructure sur d'autres propriétés aux interfaces telles que l'existence d'une couche "vitreuse" et la dynamique de réorientation des segments de chaînes (voir Chapitre VII).

De la même façon que pour les copolymères statistiques, ces deux triblocs ont été caractérisés par CES et RMN ^1H en phase liquide. La comparaison du spectre RMN ^1H du Pluronic® avec celui du PEG3000 d'un part et du PPG4000 d'autre part est donnée sur la Figure III.3. On peut voir que pour le Pluronic®, appelé "TB2900" par la suite, les massifs correspondant aux CH et $-\text{CH}_2-$ de TB2900 ne présentent pas de décalage en comparaison de celui des massifs du PPG4000. En effet, les unités de répétition PG au sein du TB2900 (P(EG-*b*-PG-*b*-EG) ne sont qu'entourées d'unités PG à l'exception des deux unités PG en extrémité du bloc central. Ces deux unités PG représentent 7% du total de 30 unités PG au sein du TB2900. Cette proportion d'unités PG proches d'unités EG semble être assez faible pour ne pas avoir contribué à une variation du déplacement chimique $\delta(^1\text{H})$ des massifs correspondants aux CH et $-\text{CH}_2-$. Cette observation permet aussi de confirmer que la variation du $\delta(^1\text{H})$ observée pour le RAN2500 est bien due à son architecture de copolymère statistique et de sa faible proportion d'unités PG.

Une composition de 40 wt%(EG) pour le tribloc P(EG-*b*-PG-*b*-EG) est attendue d'après les informations fournies par Sigma Aldrich. Les caractéristiques du tribloc sont rassemblées dans le tableau III.1 et sont en bon accord avec les compositions annoncées par Sigma Aldrich.

III.1.2 Caractérisation des nanoparticules de silice : les LUDOX®

Les nanoparticules de SiO_2 peuvent être synthétisées par voie sol-gel en suivant le procédé Stöber ou en utilisant un mélange d'acides aminés. Cependant, le procédé Stöber classique ne permet pas d'obtenir des nanoparticules de faibles diamètres ie. grande surface spécifique, et

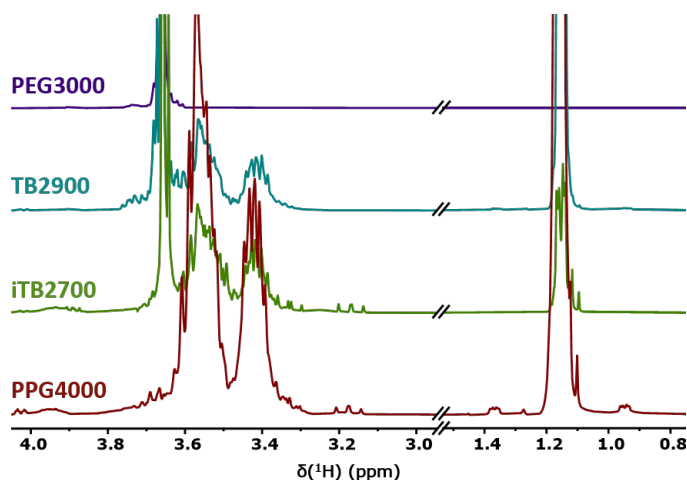


FIGURE III.3 – Comparaison des spectres RMN ^1H en solution du PEG3000, PPG4000 et TB2900 dans le CDCl_3 à 300MHz

l'utilisation d'acides aminés conduit à des nanoparticules avec des surfactants adsorbés à la surface des nanoparticules de silice. Une gamme de nanoparticules de SiO_2 commercialisées nommée LUDOX® couvre des tailles de nanoparticules allant de 7 nm à 25 nm et ne possèdent pas de surfactants adsorbés [109] sur les surfaces de nanoparticules de silice.

Trois lots de nanoparticules de type LUDOX® ont été utilisés au cours de cette thèse dont deux lots de LUDOX® HS40 de concentration 40 wt% dans H_2O et dont le diamètre des nanoparticules annoncé par le producteur est d'environ 12 nm. Le troisième lot de nanoparticules de silice utilisé sont les LUDOX® SM30 de concentration 30 wt% dans H_2O et dont le diamètre des nanoparticules donné par le constructeur est compris entre 7.0 et 8.5 nm. La caractérisation de ces nanoparticules a été réalisée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour connaître la taille et le taux d'agrégation.

Des solutions de nanoparticules de SiO_2 à 1 wt% sont préparées par dilution des lots de LUDOX® HS40 et SM30 reçus, sans modification préalable des lots. Les expériences de SAXS ont été réalisées sur un instrument Xeuss 2.0 de Xenocs avec l'aide du Dr. Clémence Le-Coeur du Laboratoire Léon Brillouin, CEA-Saclay. Le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel SasView. La densité de longueur de diffusion (SLD) de l'eau vaut $9.44 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ et celle de SiO_2 vaut $18.44 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$.

L'intensité de diffusion d'un échantillon, noté $I(q)$, obtenue par une expérience de SAXS

Polymères et copolymères	Masse molaire et (équivalent PS) indice de polymolécularité	Composition mol%(PG)	x = EG y = PG
PEG (PEG3000)	M_n 4,929 g/mol $\bar{D} = 1.05$	0	x = 68 y = 0
P(EG- <i>ran</i> -PG) (RAN2500)	M_n 3,864 g/mol $\bar{D} = 1.07$	20	x = 45 y = 11
P(EG- <i>ran</i> -PG) monobutyle (RAN3900)	M_n 8,634 g/mol $\bar{D} = 1.29$	48	x = 41 y = 38
P(EG- <i>ran</i> -PG) (RAN12k)	M_n 17,327 g/mol $\bar{D} = 1.25$	22	x = 203 y = 56
PPG (PPG4000)	M_n 4,171 g/mol $\bar{D} = 1.39$	100	x = 0 y = 72
P(EG- <i>b</i> -PG- <i>b</i> -EG) (TB2900)	M_n 4,091 g/mol $\bar{D} = 1.13$	52	x = 28 y = 30

TABLE III.1 – Tableau récapitulatif des polymères et copolymères utilisés caractérisés par CES et RMN ^1H pour l'étude de l'influence des unités PG et de l'architecture des copolymères sur les propriétés locales.

est décrite par un facteur de forme $P(q)$ et un facteur de structure $S(q)$ dont l'équation est la suivante : III.1. Pour une particule sphérique, le facteur de forme est décrit par l'équation III.2 où R est le rayon d'une particule diffusante.

$$I(q) = \Delta\rho^2 \phi_{particule} V_{particule} P(q) S(q) \quad (\text{III.1})$$

$$P(q) = 9 \left(\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (\text{III.2})$$

Les courbes d'intensité $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q obtenues pour deux lots de Ludox HS40, notés $\text{SiO}_2\text{_{HS1}}$ et $\text{SiO}_2\text{_{HS2}}$, sont reportées sur la Figure III.5. La courbe $I(q)$ du lot HS2 présente une oscillation plus prononcée que pour le lot HS1. Cette oscillation provient du facteur de forme composé d'une fonction sinus et cosinus. Cette fonction est déterminée pour une seule valeur de rayon. Cependant, en réalité, il existe une distribution de rayons des nanoparticules, caractérisé par la polydispersité (PDI). Le facteur de forme d'un échantillon

Triades	EEE	EE \vec{P}	\vec{P} EE	\vec{P} E \vec{P}	E \vec{P} E	E \vec{P} \vec{P}	\vec{P} \vec{P} E	\vec{P} \vec{P} \vec{P}
RAN2500	0.477	0.278	0.063	0.027	0.042	0.052	0.039	0.023
RAN3900	0.273	0.152	0.114	0.112	0.068	0.106	0.098	0.077
RAN12k	0.427	0.254	0.087	0.044	0.045	0.062	0.050	0.031

TABLE III.2 – Microstructure des copolymères statistiques : proportion des triades. E représente une unité EG et \vec{P} représente une unité PG

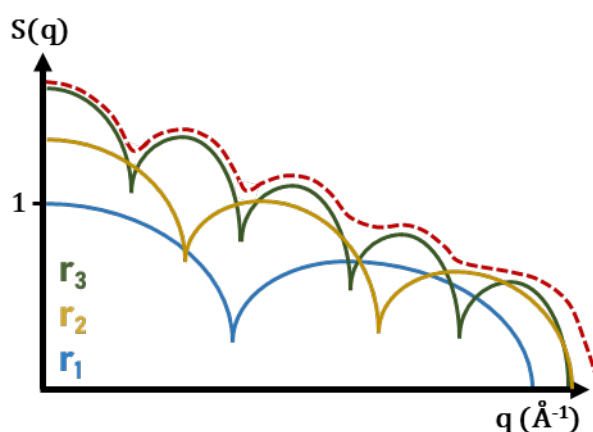


FIGURE III.4 – Effet de la polydispersité sur le facteur de forme $P(q)$: exemple avec trois valeurs de rayons $r_1 \neq r_2 \neq r_3$.

est donc la moyenne du facteur de forme correspondant à plusieurs rayons des nanoparticules (Figure III.4 explicative). Une oscillation moins marquée est donc synonyme d'une PDI plus grande. Une distribution log-normale a été choisie pour décrire la polydispersité de la taille des nanoparticules. L'ajustement des courbes $I(q)$ des lots HS1 et HS2 par le facteur de forme d'une particule sphérique est représenté en rouge sur la Figure III.5. On obtient une PDI de 0.21 et 0.15 pour les lots HS1 et HS2 respectivement. Ces valeurs sont bien en accord avec l'observation, l'ajustement de la courbe $I(q)$ dont l'oscillation est la moins prononcée donne bien la valeur de PDI plus élevée en comparant les deux échantillons. Un diamètre moyen de 11.2 nm et de 14.6 nm est obtenu pour les lots HS1 et HS2 respectivement.

Par ailleurs, les courbes $I(q)$ n'atteignent pas un plateau lorsque q tend vers 0 et une pente à partir de $q = 0 \text{ \AA}^{-1}$ jusqu'à environ $2.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ est observée. Cette pente révèle qu'il ne s'agit pas de nanoparticules isolées mais d'agrégat de nanoparticules indissociables. Une pente plus importante pour le lot HS1 que pour le lot HS2 est observée, signifiant que les nanoparticules de

silice du lot HS1 sont plus agrégées que dans le lot HS2. La comparaison entre la courbe expérimentale $I(q)$ et la courbe de l'ajustement nous permet de connaître le nombre d'agrégation N_{agg} . N_{agg} correspond donc au nombre de nanoparticules de SiO_2 au sein d'un agrégat. En connaissant $I(q)_{initial} = C \Delta\rho^2 M$ avec C la concentration, $\Delta\rho^2$ le contraste et M la masse de l'objet diffusant, le rapport $I(q)_{initial} / I(q)_{initial,ajustement}$ peut être simplifié et donne $M_{objet\ diffusant} / M_{unesphre}$. $M_{objet\ diffusant} / M_{une\ sphre}$ est égal au nombre d'agrégation N_{agg} . Dans le cas du lot SiO_2 _HS1, N_{agg} est égal à 3.4 et pour le lot HS2, N_{agg} vaut 1.5. Ceci signifie que le plus petit objet diffusant des échantillons du lot HS1 est composé de 3 à 4 nanoparticules de silice tandis qu'il n'est composé que de 1 à 2 nanoparticules pour le lot HS2.

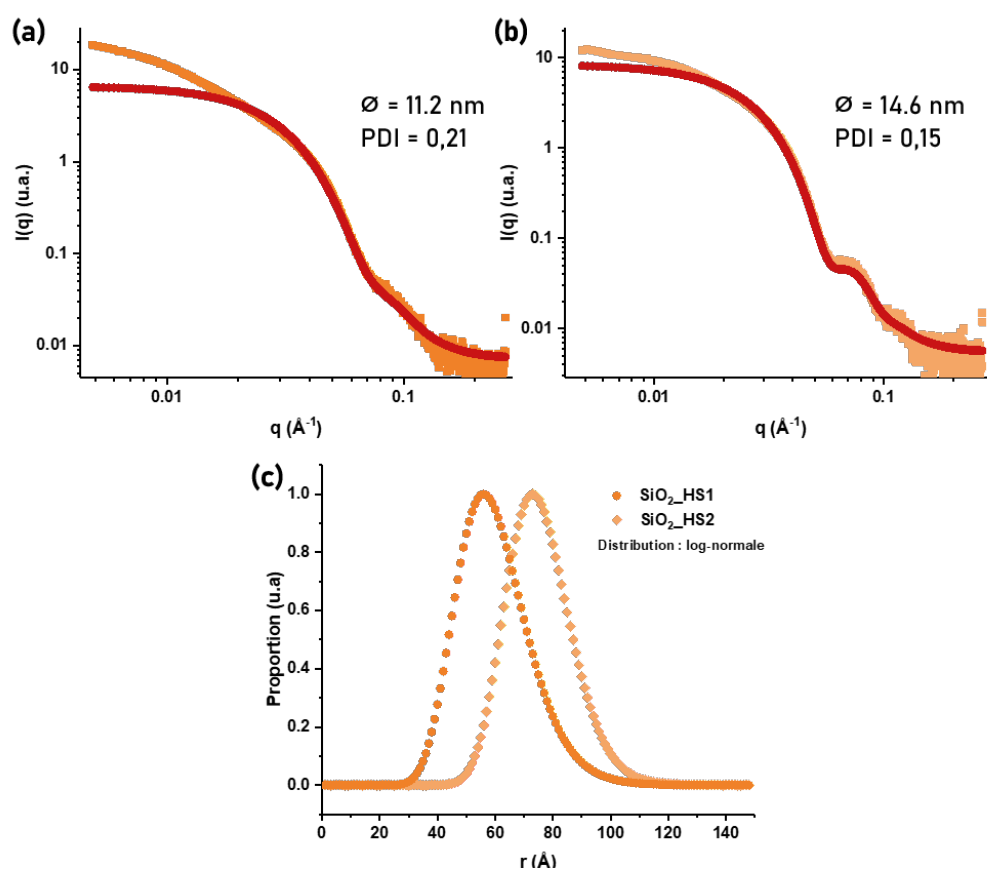


FIGURE III.5 – $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion pour les lots HS1 (a) et HS2 (b) dilués à 1 wt%. Les ajustements des points expérimentaux (en rouge) ont été réalisés en choisissant le modèle d'une sphère et une polydispersité dont la distribution est de type log-normale. La distribution du rayon des nanoparticules de silice HS1 et HS2 est représentée en (c).

Les expériences de SAXS ont aussi été réalisées sur des solutions non diluées, à 40 wt% afin de connaître l'état d'agrégation des agrégats de nanoparticules de SiO_2 lorsque celles-ci sont mises en contact des chaînes de polymères ou de copolymères. En divisant $I(q)$ par le facteur

de forme $P(q)$ obtenu par ajustement (courbe rouge sur la Figure III.5), on obtient le facteur de structure $S(q)$ que l'on a tracé en fonction du vecteur de diffusion q (Figure III.6). Sur cette figure, des pics de structure peuvent être observés. Ils traduisent l'existence d'une distance de corrélation entre objets diffusants, ici entre des agrégats de 3-4 (lot HS1) ou de 1-2 (lot HS2) nanoparticules de silice. Le vecteur de diffusion correspondant à ce pic de structure est noté q^* , nous permet de calculer l'état d'agrégation des agrégats E_{agg} de nanoparticules de SiO_2 par l'équation III.3 en connaissant la fraction volumique ϕ_{SiO_2} ainsi que le volume d'une seule nanoparticule de silice V_{SiO_2} . On obtient donc un E_{agg} de 1.9 et 1.7 pour les lots HS1 et HS2 respectivement. Ceci signifie qu'on a en moyenne 2 agrégats de 3-4 nanoparticules agrégées pour le lot HS1 et 2 agrégats de 1-2 nanoparticules pour le lot HS2.

$$E_{agg} = \left(\frac{2\pi}{q^*}\right)^3 \times \frac{\phi_{SiO_2}}{V_{SiO_2}} \quad (III.3)$$

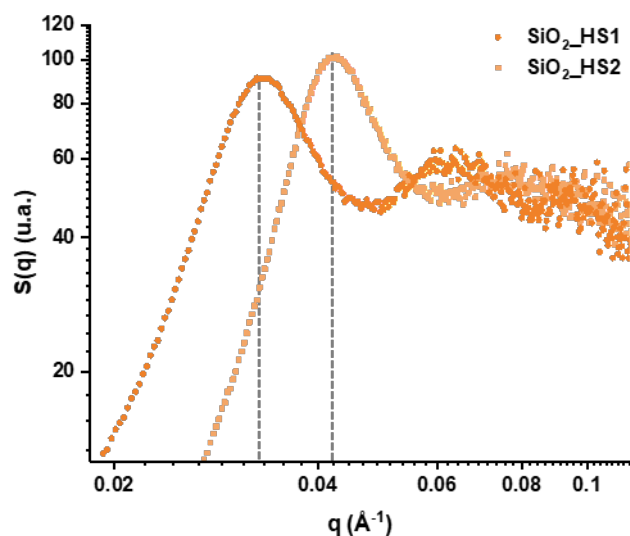


FIGURE III.6 – Facteur de structure $S(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q pour les solutions des lots HS1 et HS2 à 40 wt% dans H_2O .

Cette différence d'agrégation est certainement due à la différence de lot. On notera aussi que le lot SiO_2_HS1 a été conservé au réfrigérateur à $4^\circ C$ pendant environ une année au moment des expériences de SAXS et sorti du réfrigérateur par la suite.

III.2 Méthode de préparation des nanocomposites

Les propriétés locales telles que la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice polymère sont en partie influencées par le solvant dans lequel l'adsorption des chaînes de (co)polymères sur les nanoparticules se produit [3]. Ceci est dû aux interactions (co)polymère-solvant et particule-solvant qui ne sont pas les mêmes lorsque le solvant est changé. Le PEG est soluble dans l'eau à une concentration de 50g/L et les copolymères semblent aussi être solubles dans l'eau bien qu'ils soient plus hydrophobes par la présence d'unités PG. Le choix a donc été fait de choisir l'eau comme solvant pour la préparation des nanocomposites. De cette façon, les interactions particules-solvant sont semblables lors de la préparation des nanocomposites à base de PEG ou de copolymères. Seules les interactions (co)polymère-solvant sont modifiées, les copolymères statistiques possédant des unités PG moins hydrophiles que les unités EG, présentant donc des interactions moins attractives avec l'eau.

La préparation des nanocomposites a été réalisée par la méthode de dépôt/évaporation du solvant (Figure III.7). À température ambiante, l'évaporation de l'eau afin d'obtenir 2 g de nanocomposite peut durer 2 à 3 jours. L'évaporation de l'eau à 95 °C pour obtenir le nanocomposite a donc été envisagée. Le nanocomposite ainsi obtenu sera comparé à un autre nanocomposite de même composition mais obtenu par évaporation du solvant à température ambiante. De plus, lors de l'évaporation du solvant sur un support en verre, on peut observer la formation de lamelles (Figure III.8 (a)) tandis qu'on obtient plutôt une couche plus homogène sur un support en téflon (Figure III.8 (b) et (c)). Les bords de la solution déposée sur un support sont moins épais et donc l'évaporation est plus rapide dans cette zone. Il y a donc un gradient de départ du solvant des bords vers le cœur de la solution qui pourrait provoquer la formation de ces lamelles. Ceci conduit à une évaporation non homogène du solvant pouvant entraîner un gradient de concentration en nanoparticules de silice ou de polymères/copolymères au sein du nanocomposite obtenu.

Dans cette partie, trois nanocomposites à base de PEG3000 avec 80 vol% de nanoparticules de silice (lot SiO₂_HS1) ont été préparés pour observer l'influence de la température ainsi que de la nature du support sur la dispersion des particules de silice, la quantité d'eau adsorbée dans le nanocomposite et la dynamique des chaînes de PEG3000. Ces nanocomposites ont été

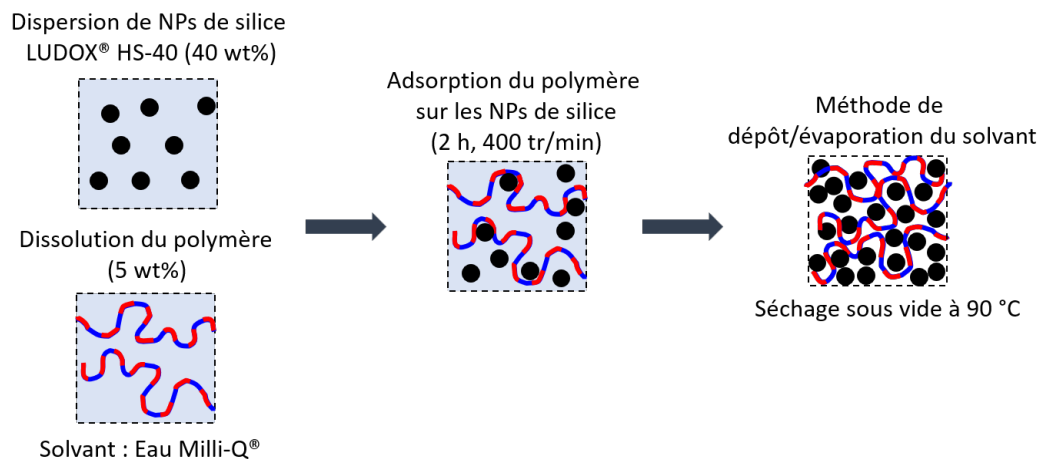


FIGURE III.7 – Représentation schématique de la voie de préparation des nanocomposites

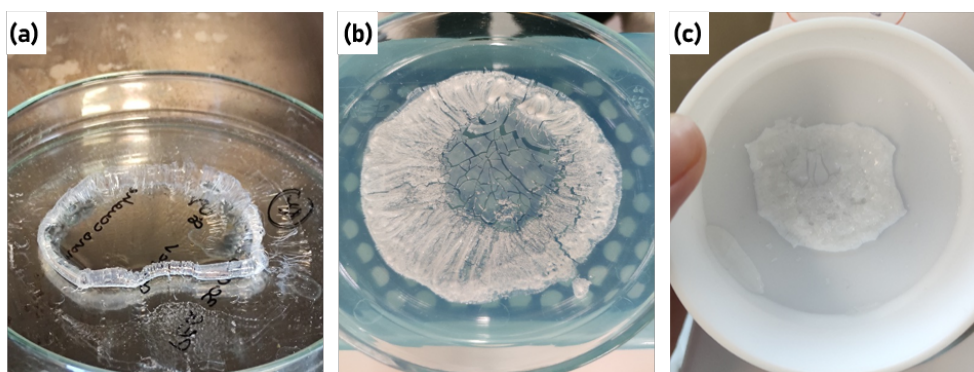


FIGURE III.8 – Images des nanocomposite (a) PEG3000 NC1, (b) PEG3000 NC2 et (c) PEG3000 NC3.

séchés dans une étuve sous vide à 40 °C avant d'être étudiés et seront notés de la façon suivante :

- PEG3000 NC1 : 95 °C, support en verre
- PEG3000 NC2 : 95 °C, support en téflon
- PEG3000 NC3 : 20 °C, support en téflon

La comparaison de PEG3000 NC1 avec PEG3000 NC2 permettra de voir l'influence de la nature du support et la comparaison de PEG3000 NC2 avec PEG3000 NC3 permettra d'étudier l'influence de la température sur l'organisation des nanoparticules et la dynamique des segments de chaînes au sein des nanocomposites.

Les expériences d'ATG permettent de déterminer la quantité d'eau adsorbée par le PEG

dans les nanocomposites (80/20) en analysant la perte de masse observée avant la dégradation du PEG. Le résultat de ces expériences sur les nanocomposites PEG3000 NC1 (en violet), PEG3000 NC2 (en bleu ciel) et PEG3000 NC3 (en bleu foncé) est reporté sur la Figure III.9. Une diminution de la masse mesurée jusqu'à atteindre un plateau à partir de 150 °C est observée. Cette diminution correspond à l'évaporation de l'eau adsorbée par les chaînes de PEG. Une perte d'eau de 3 wt% est estimée pour les trois nanocomposites. Une légère différence de moins d'1 wt% d'eau adsorbée par le PEG des nanocomposites préparés selon les trois méthodes montre que ni la température ni la nature du support n'a d'influence sur la quantité d'eau adsorbée. Cette différence de moins d'1 wt% peut constituer la barre d'erreur sur l'estimation de la quantité d'eau adsorbée.

À la suite du plateau, une chute de plus grande amplitude est observée et associée à la dégradation des chaînes de PEG. La température associée au début de la dégradation du PEG $T_{d,PEG}^0$ est égale à 305 °C. La masse mesurée atteint ensuite à nouveau un plateau car toutes les chaînes de PEG ont été dégradées et seule la silice dont la température de dégradation est au-delà de 1000 °C est présente. La différence de masse entre le début de la dégradation du PEG et le plateau permet d'obtenir la quantité de PEG introduit dans le nanocomposite. Par exemple, pour le PEG3000 NC1 (en bleu foncé), la valeur de la masse au second plateau est de 85 wt% et celle au début de la dégradation est de 97 wt% ce qui donne une différence de 12 wt%. En normalisant les masses cela donne une perte d'un peu plus de 12 wt% de PEG3000. En utilisant l'équation III.4, on obtient un pourcentage volumique de 20 vol% ce qui correspond bien à la quantité initialement introduite lors de la préparation des nanocomposites.

$$vol\% = \frac{wt\%}{wt\% + \left(\frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{PEG}}\right) \times (1 - wt\%)} \quad (III.4)$$

Quant à l'organisation en masse des nanoparticules au sein des nanocomposites, la comparaison des expériences de SAXS montre qu'il y a un pic au niveau du facteur de structure $S(q)$ ((b) Figure III.10) présents pour les trois nanocomposites étudiés. Ceci est dû à la formation de corrélations entre objets diffusants au sein du nanocomposite. On peut donc calculer une distance entre ces derniers en prenant le maximum de la courbe $S(q)$ du facteur de structure, obtenue après division de $I(q)$ par le facteur de forme $P(q)$. La distance caractéristique, noté d^* , entre deux objets diffusants est égale pour les nanocomposites PEG3000 NC1 et PEG3000

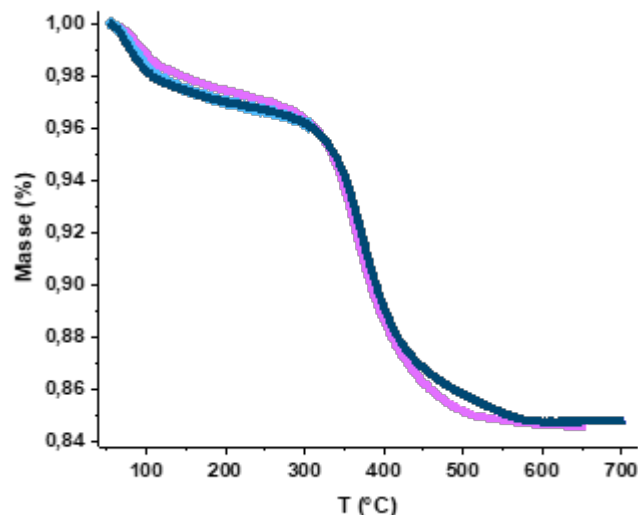


FIGURE III.9 – ATG des nanocomposites (80/20) à base de PEG préparés selon la voie NC1 (en violet), la voie NC2 (en bleu ciel) et la voie NC3 (en bleu foncé). La vitesse de chauffe est de 5 °C/min sous argon

NC2 et vaut 10.8 nm. La pente initiale des courbes $I(q)$ ((a) Figure III.10) entre 0.01 \AA^{-1} et 0.05 \AA^{-1} est semblable et montre que l'état d'agrégation des nanoparticules de silice dans les trois nanocomposites semble identique. Cette distance entre objets diffusants de 10.8 nm, plus petite que la taille des nanoparticules du lot de Ludox utilisé ($\text{SiO}_2\text{-HS1}$) qui est de 11.2 nm, traduit un très fort taux d'agrégation des nanoparticules de silice au sein des nanocomposites.

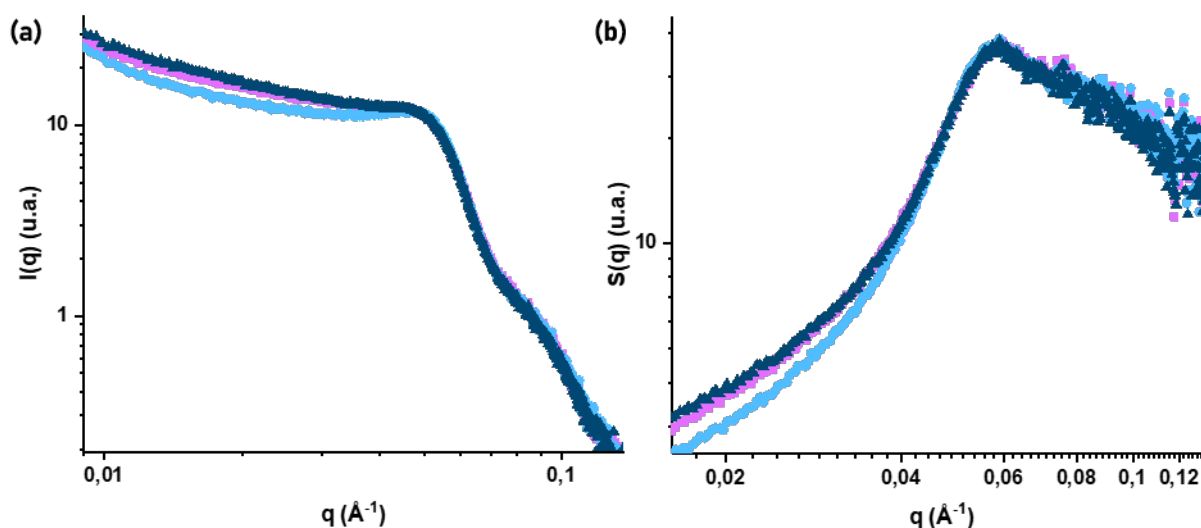


FIGURE III.10 – Comparaison des variations de (a) l'intensité diffusée $I(q)$ et (b) du facteur de structure $S(q)$ entre les nanocomposites PEG3000 NC1 (en violet), PEG3000 NC2 (en bleu ciel) et PEG3000 NC3 (en bleu foncé).

De manière qualitative, le signal de relaxation transverse ^1H obtenu par la séquence de

MSE ^1H (voir Chapitre II section II.3 pour l'explication de la séquence) possède une première composante qui décroît rapidement sur les premières μs puis est suivi par une relaxation plus lente. L'allure des courbes de relaxation transverse ^1H obtenues par MSE ^1H est semblable pour les trois nanocomposites (Figure III.11). Notamment, la première partie du signal de relaxation chute d'environ 10% du signal sur les 10 premières μs pour les trois nanocomposites. Une allure semblable des courbes de relaxation transverse traduit une dynamique segmentaire similaire des chaînes de PEG3000 au sein des nanocomposites PEG3000 NC1, PEG3000 NC2 et PEG3000 NC3. La nature du support ainsi que la température d'évaporation du solvant n'a donc aucun impact sur l'adsorption et la mobilité de la matrice de PEG chargée en nanoparticules de silice.

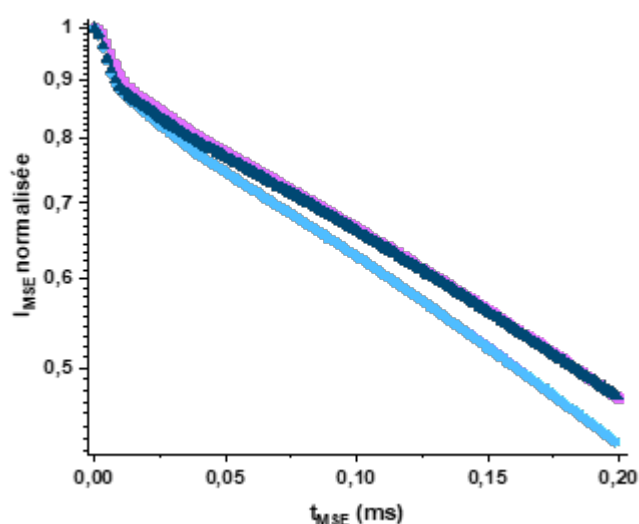


FIGURE III.11 – Comparaison du signal de relaxation transverse ^1H obtenu par MSE ^1H des nanocomposites PEG3000 NC1 (en violet), PEG3000 NC2 (en bleu ciel) et PEG3000 NC3 (en bleu foncé)

Pour conclure, la nature du support ainsi que la température à laquelle l'évaporation du solvant est conduite n'ont que peu d'impact sur la quantité d'eau adsorbée par le polymère au sein du nanocomposite. Les nanocomposites sont séchés sous vide à 40°C avant analyse. Cette étape est certainement importante pour effacer "l'historique thermique" des nanocomposites et permet d'avoir une quantité d'eau adsorbée égale pour les échantillons de même composition polymère/silice. Les expériences de SAXS montre que la distance entre nanoparticules est inférieure à la taille des nanocomposites et donc, traduit que les nanoparticules des nanocomposites avec 80 % de silice sont fortement agrégées. Il n'existe cependant pas de différence d'agrégation ou d'organisation en masse des nanoparticules entre le PEG3000 NC1, PEG3000 NC2 et PEG3000 NC3. De plus, les expériences de MSE ^1H montrent que la dynamique des chaînes

de PEG3000 n'est essentiellement pas impactée par ces paramètres de préparation. L'eau possède un effet plastifiant sur les chaînes de polymères. Les nanocomposites possèdent la même quantité d'eau d'après les expériences d'ATG et la même organisation d'après les analyses des expériences de SAXS, ce qui est cohérent avec le fait d'observer un comportement dynamique similaire pour les chaînes de PEG3000 au sein des nanocomposites.

III.3 Reproductibilité : Influence de l'eau sur la dynamique segmentaire des chaînes de polymères et copolymères

Des problèmes de reproductibilité ont été initialement rencontrés lors des mesures de relaxation transverse ^1H par RMN en phase solide. Le PEG, par son caractère hydrophile, est capable d'adsorber de l'eau. L'eau ayant un effet plastifiant, une variation de la quantité d'eau entre échantillons, a priori identiques, peut fortement affecter la dynamique segmentaire des chaînes de copolymères et, a fortiori, de ces chaînes au sein des nanocomposites. Afin d'approfondir ce point et de mieux contrôler nos conditions de mesures, la quantité d'eau dans les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 est déterminée, dans un premier temps, par ATG. Ensuite, des expériences de relaxation transverse ^1H par RMN en phase solide ont été réalisées pour mettre en évidence l'effet plastifiant sur la dynamique segmentaire des chaînes. Pour cela, le signal de relaxation transverse ^1H des échantillons anhydres, préalablement séchés sous vide et insérés dans le rotor en boîte à gants (BAG), est enregistré. Ces mêmes échantillons sont ensuite réhydratés à l'air libre pendant des durées variables et sont étudiés par RMN une nouvelle fois.

III.3.1 Détermination de la quantité d'eau par ATG

La quantité d'eau dans les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, de RAN2500 ainsi que de RAN3900 a été déterminée par ATG. Les expériences d'ATG ont été réalisées à une vitesse de chauffe de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et sous un flux d'argon. Les thermogrammes de ces nanocomposites sont reportés sur la Figure III.12.

La comparaison des thermogrammes ATG des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 et de RAN2500 montre que la quantité d'eau présente au sein de ces nanocomposites est d'environ 3 wt% et 2 wt% respectivement. La présence d'unités PG, moins hydrophiles que les unités EG, semble réduire légèrement la quantité d'eau adsorbée par les chaînes de copolymères

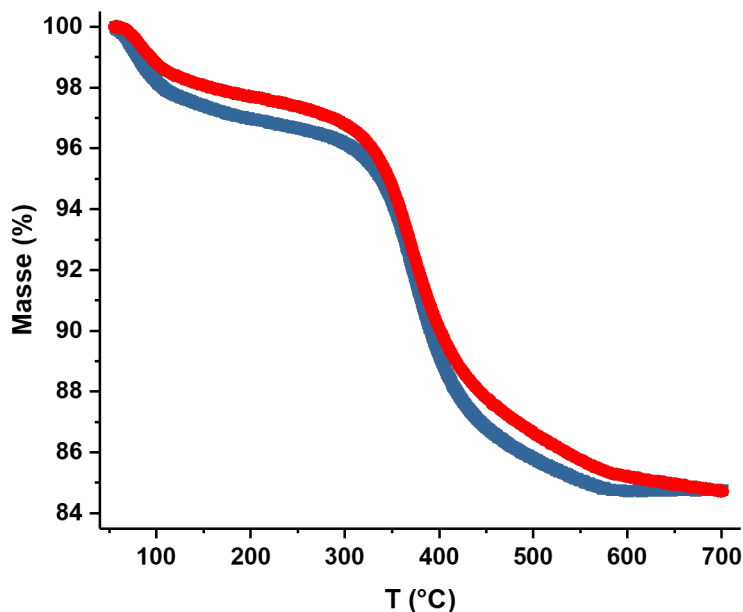


FIGURE III.12 – Thermogrammes ATG des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 (bleu) et de RAN2500 (rouge). La vitesse de chauffe est de + 5 °C/min depuis 60 °C jusqu'à 700 °C sous Argon.

comparée à la quantité d'eau adsorbée par le PEG. La barre d'erreur déterminée en comparant deux thermogrammes, obtenus sur deux lots de nanocomposites de même composition, est inférieure à 1 wt% ce qui est très faible. Par conséquent, la quantité d'eau adsorbée au sein des nanocomposites n'est pas significativement différente entre échantillons à base de copolymères et de PEG.

III.3.2 Étude du signal de relaxation transverse $T_2(^1\text{H})$

Afin d'étudier l'influence de l'eau sur la dynamique segmentaire des chaînes de PEG, le nanocomposite (80/20) à base de PEG a été séché sous vide à 70 °C dans une étuve en verre BUCHI. La partie en verre conservée sous vide a ensuite été transférée en boîte à gant (BAG). Le remplissage des rotors pour les expériences de RMN en phase solide a aussi été réalisé en BAG dans laquelle le taux d'humidité est inférieur à 0.6 ppm. L'environnement anhydre de la BAG prévient la réhydratation des échantillons lors du remplissage. Le rotor ainsi rempli est ensuite introduit dans un pilulier fermé par un bouchon et parafilmé avant sa sortie de la BAG pour assurer une meilleure étanchéité.

Les mesures du signal de relaxation transverse ^1H ont été réalisées en utilisant la séquence d'impulsions d'écho de Hahn (voir section II.10). L'expérience correspondant au nanocomposite (80/20) en sortie de BAG et donc, correspondant à l'échantillon anhydre, est présentée sur la Figure III.13. L'échantillon au sein du rotor a ensuite été vidé, exposé à l'air libre pendant des durées variables ($t_{\text{hydratation}}$) puis réintroduit dans le rotor fermé par un bouchon en Kel-F. Dans un premier temps, un suivi de l'évolution du spectre ^1H obtenu par une expérience de Simple impulsion est réalisé pour s'assurer que la dynamique des chaînes n'évolue pas pendant l'expérience d'écho de Hahn dont la durée est d'environ 30 min. La dynamique des chaînes est jugée à l'équilibre pendant le temps d'acquisition des expériences d'écho de Hahn lorsque les spectres ^1H obtenus par expérience de Simple Impulsion sont superposables avec un intervalle de 30 min entre les spectres. La Figure III.14 représente l'évolution du signal de relaxation ^1H mesuré après une valeur de $t_{\text{hydratation}}$ de 5 min, 1 h à 3 jours.

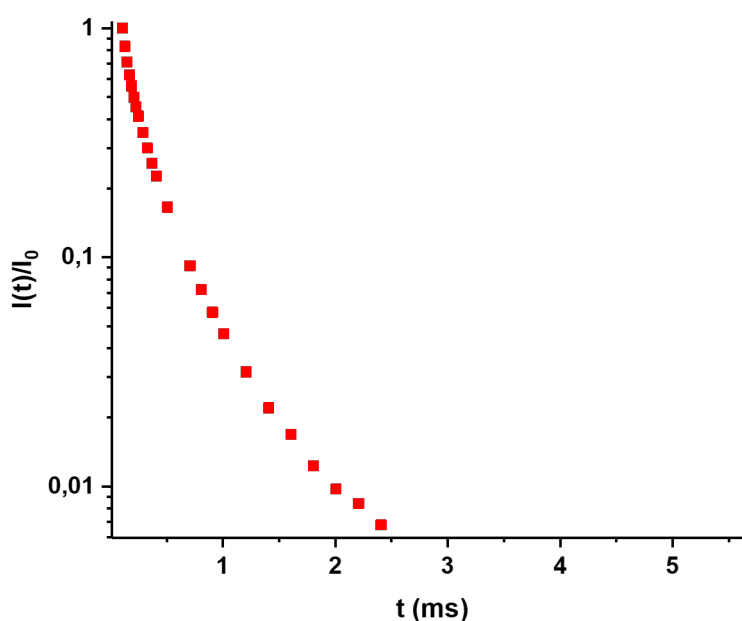


FIGURE III.13 – Signal de relaxation transverse ^1H du nanocomposite (80/20) à base de PEG mesuré à $T = 373$ K à l'aide d'une séquence d'écho de Hahn.

La Figure III.14 montre que le signal de relaxation transverse ^1H décroît plus lentement, c'est-à-dire que le temps de relaxation $T_2(^1\text{H})$ augmente lorsque $t_{\text{hydratation}}$ augmente. Cette évolution traduit le fait que la dynamique segmentaire devient plus rapide lorsque la proportion d'eau, bien que faible, augmente. La décroissance du signal de relaxation transverse nous permet d'obtenir le temps de relaxation $T_2(^1\text{H})$ en ajustant la fonction de relaxation par une

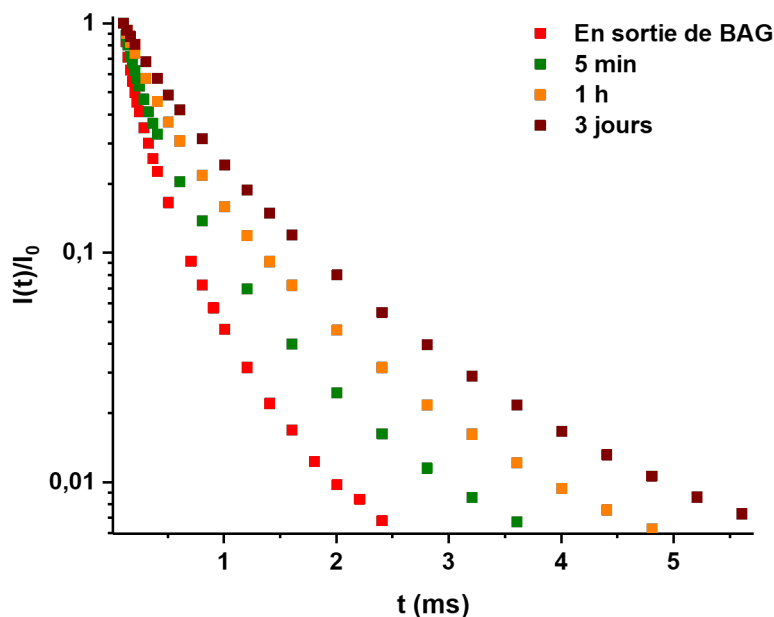


FIGURE III.14 – Évolution du signal de relaxation transverse ^1H mesuré à $T = 343 \text{ K}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG pour des temps de reprise en eau allant de la sortie de la BAG à 3 jours.

exponentielle lorsqu'il n'existe qu'une seule valeur de $T_2 (^1\text{H})$, ce qui est le cas des chaînes de polymères à l'état fondu, non enchevêtrées. Cependant, les chaînes de PEG3000 sont légèrement enchevêtrées. De plus, au sein des nanocomposites, les mouvements de réorientation des segments de chaînes sont plus hétérogènes que pour le PEG3000 seul, à l'état fondu. Ces hétérogénéités dynamiques peuvent être décrites par une fonction de relaxation transverse de type exponentielle étirée (équation III.6). Plus l'exposant β tend vers 0, plus la valeur de T_2 associée est distribuée. La valeur de β permet donc de quantifier le gradient de mobilité des segments de chaînes de PEG. L'ajustement des signaux de relaxation transverse ^1H sont représentés sur la Figure III.15 où le log-normal de l'intensité normalisée a été tracé pour chaque signal. Le log-normal permet d'augmenter le poids statistique des derniers points expérimentaux et d'obtenir un meilleur ajustement de l'ensemble des points. Le Tableau III.3 rassemble toutes les valeurs de $T_2(^1\text{H})$ et de β déduites des ajustements des courbes de relaxation transverse ^1H . Il regroupe aussi les valeurs de $\langle T_2(^1\text{H}) \rangle$ moyennes calculées par la relation suivante :

$$\langle T_2(^1\text{H}) \rangle = \frac{T_2(^1\text{H})}{\beta} \times \gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (\text{III.5})$$

Le tableau III.3 montre que lorsque le nanocomposite (80/20) à base de PEG se réhydrate,

le temps $\langle T_2(^1H) \rangle$ augmente ce qui traduit une augmentation de la mobilité moléculaire des chaînes de PEG. De plus, l'exposant β augmente et tend vers 1. Lorsque β est égal à 1, l'équation III.6 correspond à une fonction de décroissance mono-exponentielle. La description du signal de relaxation 1H par une seule exponentielle signifie qu'il n'y a pas de gradient de mobilité parmi les segments de chaînes de polymère. En conclusion, lorsque $t_{rehydratation}$ augmente, la dynamique segmentaire est plus rapide et le gradient de mobilité est moins étendu. Ce résultat mettant en évidence l'**effet plastifiant** de l'eau sur la dynamique segmentaire des chaînes de PEG.

$$\frac{I(t)}{I_0} = C \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2(^1H)}\right)^\beta\right] \quad (\text{III.6})$$

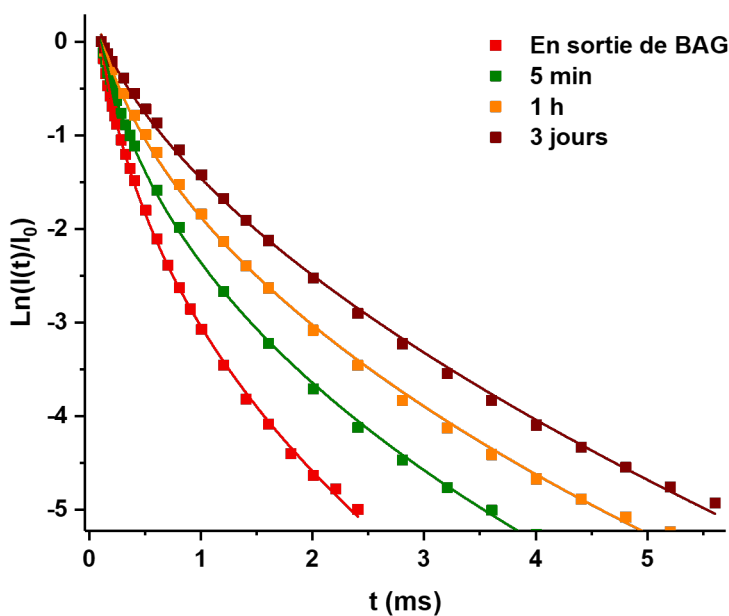


FIGURE III.15 – Ajustement des signaux de relaxation transverse 1H mesurés à $T = 343 \text{ K}$ à l'aide de la séquence d'écho de Hahn pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG.

Les expériences réalisées sur les rotors remplis en BAG après séchage sont reproductibles. Un temps de réhydratation de 3 h a été estimé pour atteindre la saturation en eau des chaînes de PEG en reproduisant le suivi de l'évolution de la courbe de relaxation transverse 1H avec des $t_{rehydratation}$ plus espacés. Les expériences de relaxation transverse 1H obtenues par la séquence d'impulsions d'écho de Hahn pour deux échantillons de même composition, ici des nanocomposites (80/20) à base de PEG, préparés avec plusieurs mois d'écart, sont superposables (Figure

$t_{rehydratation}$	En sortie de BAG	5 min	1 h	3 jours
$T_2(^1H)$ (μs)	9	30	95	271
β	0.36	0.40	0.47	0.57
$\langle T_2(^1H) \rangle$	41	100	214	437

TABLE III.3 – Valeurs des paramètres d'ajustement $T_2(^1H)$ et β des courbes de relaxation transverse 1H à $T = 343$ K du nanocomposite (80/20) à base de PEG à plusieurs $t_{rehydratation}$.

III.16). La différence entre les deux courbes est égale à 0.5%. Le protocole de préparation des échantillons est donc totalement reproductible.

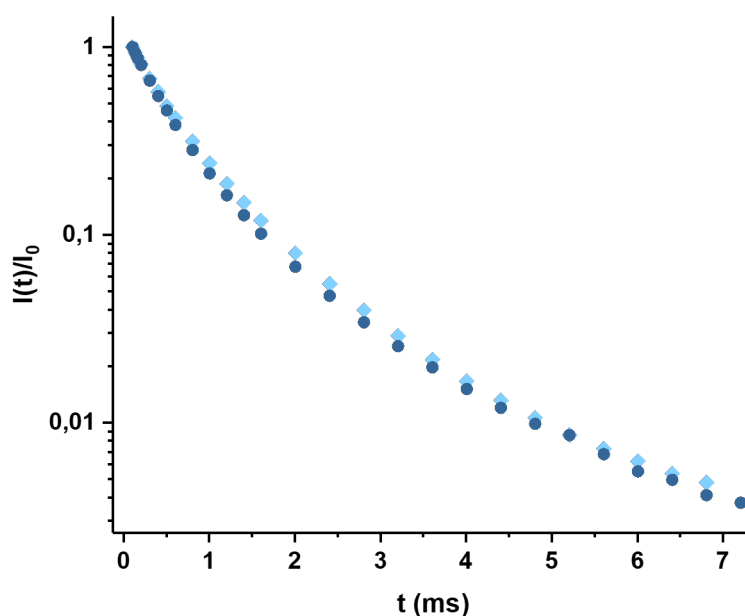


FIGURE III.16 – Signal de relaxation transverse 1H de deux échantillons de même composition : des nanocomposites (80/20) à base de PEG. Ces données ont été obtenues à $T = 343$ K par la séquence d'écho de Hahn.

Par la suite, le choix a été fait de réaliser toutes les expériences sur des échantillons saturés en humidité. Pour cela, tous les échantillons sont séchés sous vide à 40 °C et réhydratés pour une durée minimum de 4 h avant de réaliser les expériences de RMN en phase solide.

Chapitre IV

Description de l'organisation en phase solide

IV.1 Étude de l'organisation en phase solide par SAXS

Les expériences de SAXS ont été effectuées pour une série de nanocomposites à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 pour étudier l'influence des unités PG ainsi que du taux de charge sur leur microstructure. Des expériences complémentaires de DSC et de MSE ^1H permettront d'apporter des éléments d'explication du changement de microstructure qui est observé lorsque le taux de charge en silice augmente.

Influence du taux de charges

Une série de nanocomposites à base de PEG3000 avec un taux de charge de 50 vol%, 60 vol%, 70 vol% et 80 vol% en silice a été préparée pour observer l'influence du taux de charge sur la microstructure. Le facteur de structure, noté $S(q)$, est obtenu en divisant l'intensité diffusée $I(q)$ par le facteur de forme $P(q)$. L'évolution de $S(qD)$, où D est le diamètre des nanoparticules, égale à 11.2 nm, en fonction du vecteur de diffusion q est représentée sur la Figure IV.1. Le maximum de $S(qD)$, noté q^* , est inversement proportionnel à la distance caractéristique, notée d^* , entre deux objets diffusants. Lorsque le taux de SiO_2 croît, une augmentation de q^* et donc, une diminution de d^* est observée. Plus précisément, une augmentation plus importante de q^* intervient lorsque le taux dépasse 70 vol% en silice. Le tableau IV.1 rassemble les valeurs de d^* calculées à l'aide de la relation $d^* = (2\pi)/q^*$.

Une diminution de la distance d^* entre les objets diffusants, correspondant aux petits agrégats de nanoparticules de silice dans le cas de cette étude, est attendue lorsque le taux de charge en silice augmente. Cependant, d'après le Tableau IV.1, la diminution de d^* n'est pas constante en fonction du taux de silice et diminue brusquement lorsque le taux de silice dépasse 70 vol%. Cette diminution peut indiquer qu'un changement d'organisation des nanoparticules au sein

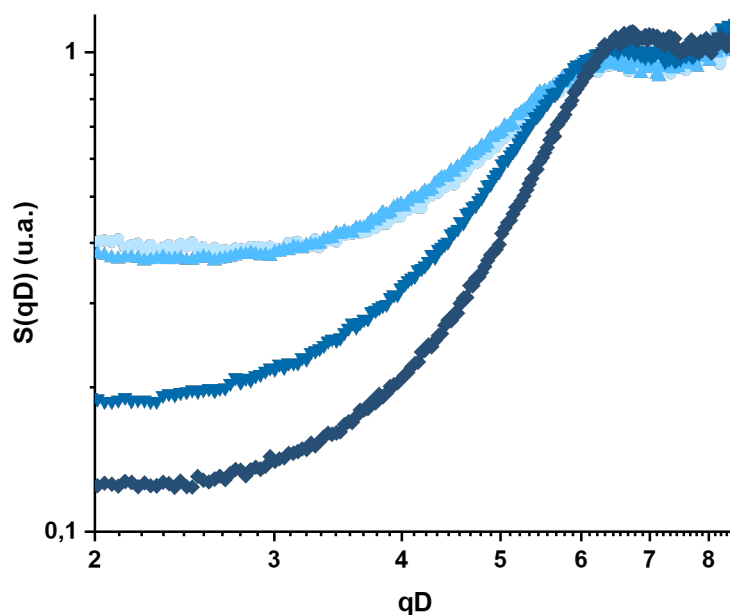


FIGURE IV.1 – Expériences de SAXS : représentation de l'évolution de $I(q) \times q^4$ en fonction de q , pour des nanocomposites (50/50), (60/40), (70/30) et (80/20) à base de PEG3000

des nanocomposites à base de PEG3000 a lieu lorsque le taux de charge dépasse le seuil de 70 vol%. Des études ont montré que la présence de nanoparticules de silice peut gêner la cristallisation des chaînes de PEG [110, 111]. Il serait donc intéressant de suivre l'évolution du taux de cristallinité lorsque la proportion de silice augmente au sein des nanocomposite PEG3000/SiO₂.

Les thermogrammes de DSC présentés sont obtenus après un premier cycle de chauffe et de refroidissement à une vitesse de 10 °C/min afin d'effacer l'historique thermique du matériau. Les thermogrammes obtenus pour les quatre nanocomposites à base de PEG3000, étudiés à une vitesse de chauffe de 10 °C/min, sont reportés sur la Figure IV.2.

Ces thermogrammes montrent que le flux de chaleur associé à la fusion des cristallites des PEG3000, lorsque celle-ci existe, et donc le taux de cristallinité des chaînes de PEG diminue lorsque le taux de silice augmente. L'élargissement des pics de fusion est aussi observé. Cet élargissement traduit une augmentation de la distribution de taille des cristallites. Aucun pic de fusion n'est observé lorsque la fraction volumique de silice, ϕ_{silice} , est égale à 0.80 : la présence de nanoparticules de silice à ce taux empêche la cristallisation des chaînes de PEG. De plus, la Figure IV.3 montre que la forme des pics associés à la cristallisation n'est pas uniforme

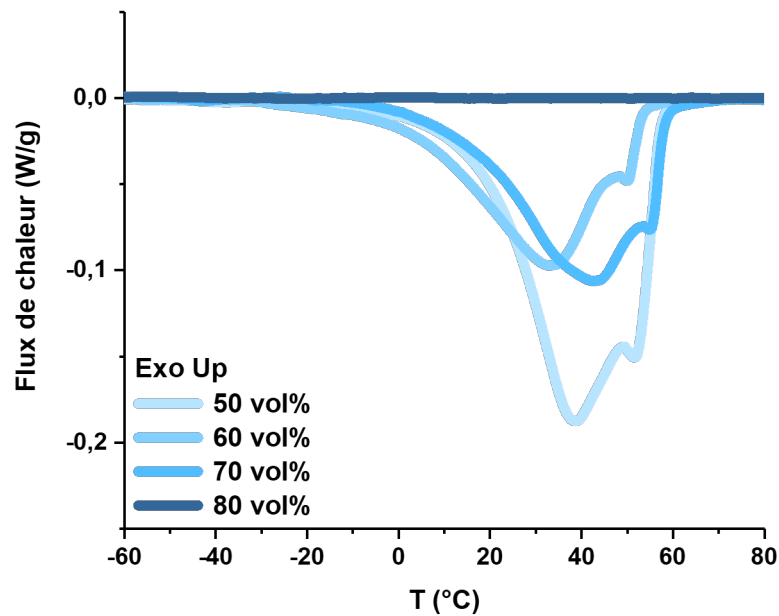


FIGURE IV.2 – Thermogrammes DSC obtenus pour les nanocomposites à base de PEG3000 pour plusieurs taux de charge. Montée en température de -80 °C à 100 °C à la vitesse de 10 °C/min.

au-delà de $\phi_{silice} = 0.50$. Des essais de reproductibilité ont été réalisés mais les thermogrammes d'un même nanocomposite, et en particulier, la forme du pic de cristallisation varie selon l'expérience (Figure IV.4). Les pics de cristallisation, d'allure non reproductible, montrent que les chaînes cristallisent difficilement. Une augmentation de la concentration de silice dans la matrice de PEG a donc pour conséquence de diminuer le taux de cristallinité et peut-être, d'augmenter l'hétérogénéité des tailles des cristallites.

En conclusion, les expériences de DSC montrent que la cristallisation des chaînes de PEG3000 diminue lorsque le taux de charge augmente. Avec un taux supérieur à 70 vol%, les chaînes de PEG sont rendues totalement amorphes. Ce seuil de 70 vol% correspond aussi à la diminution brusque de la distance entre agrégats de nanoparticules de silice, déterminée par SAXS. La cristallisation des chaînes de PEG empêche l'agrégation des petits agrégats de nanoparticules lors du séchage. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse qu'au-delà du seuil de 70 vol%, c'est-à-dire lorsque les chaînes de PEG ne peuvent plus cristalliser, les agrégats nanoparticules de silice peuvent s'agréger davantage, expliquant alors la réduction brutale de la distance d^* entre agrégats de nanoparticules qui est observée.

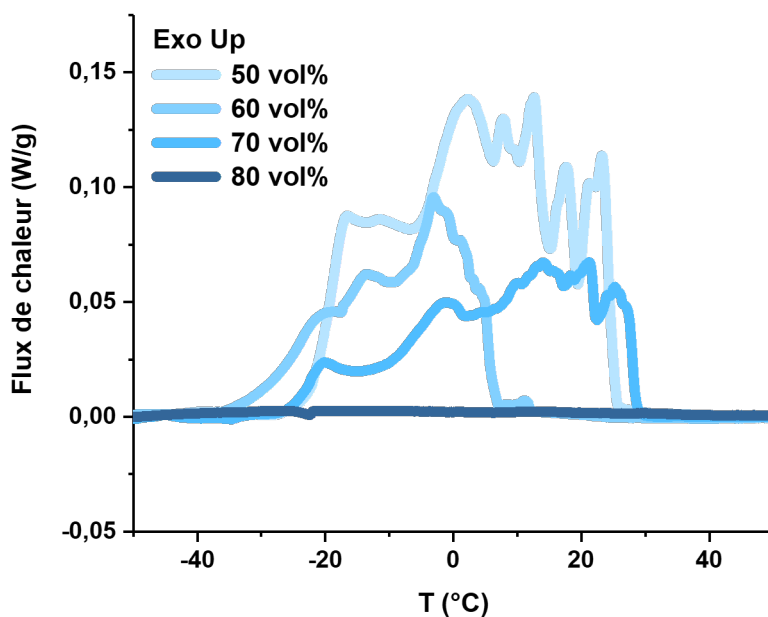


FIGURE IV.3 – Thermogrammes DSC obtenus pour les nanocomposites à base de PEG3000 correspondant à plusieurs taux de charge. Refroidissement de 100 °C à -80 °C à la vitesse de 10 °C/min.

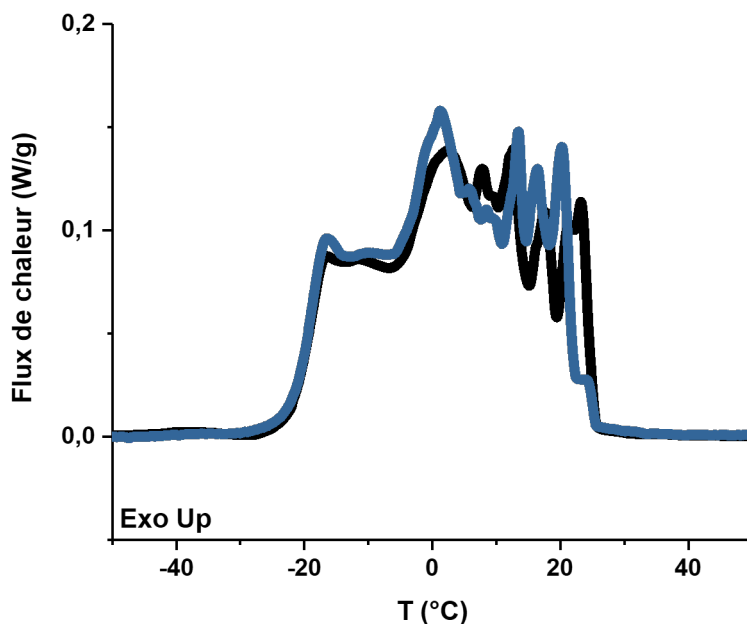


FIGURE IV.4 – Thermogrammes DSC déterminés pour le nanocomposite (50/50) à base de PEG3000 pour étudier la reproductibilité de l'allure du pic de cristallisation. Refroidissement de 100 °C à -80 °C à la vitesse de 10 °C/min.

Les résultats précédents sont en accord avec les conclusions de Waddon, A. J. *et al.* [110] qui observent aussi une diminution du taux de cristallinité d'une matrice de PEG ainsi que de la

taille des cristallites lorsque le taux de silice augmente. Ils émettent l'hypothèse que la diminution du taux de cristallinité induit par les nanoparticules peut être due à un effet de confinement (géométrique), c'est-à-dire la réduction du volume disponible pour la cristallisation des chaînes de PEG, mais aussi à l'adsorption de certaines unités de PEG sur les surfaces de nanoparticules de silice, empêchant la cristallisation de ces dernières [112]. Le nombre de chaînes de PEG adsorbées augmente lorsque la surface disponible, c'est-à-dire que la concentration en silice, augmente. Kim, S. Y *et al.* [1] ont déterminé la proportion de protons des unités immobiles par RMN du solide à $T = 343$ K pour des systèmes PEG/SiO₂. La proportion de ces unités augmente, en effet, avec la fraction volumique de silice allant de 10 vol% à 40 vol%. Toutefois, une étude plus complète de la fraction de protons des unités dites "gelées" pour des taux de silice plus élevés serait nécessaire pour comprendre le changement brutal à un taux de 70 vol%.

Les signaux de relaxation transverse ¹H obtenu à l'aide des expériences de MSE ¹H à $T = 343$ K pour les nanocomposites à base de PEG3000 comportant des taux de silice de 50 vol%, 60 vol%, 70 vol% et 80 vol% ont donc été enregistrés. Le traitement des données a été réalisé de la même façon que pour les cas des nanocomposites (80/20) étudiés au cours du Chapitre V, section V.3.2. La température pour comparer les signaux de relaxation obtenus par MSE ¹H a été choisie supérieure à la température de fusion des régions cristallines de PEG3000, en se référant aux thermogrammes obtenus par DSC (Figure IV.2). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV.5 et IV.6.

La proportion d'unités dites "gelées" augmente brusquement à partir d'une concentration ϕ_{silice} de 0.70. Cette observation est en contradiction avec celles faites par Kim, S. Y. *et al.* [1] qui observent une augmentation de la fraction proportionnelle à ϕ_{silice} entre 0.10 et 0.40. Une augmentation des unités de répétition immobilisées de PEG est attendue lorsque la concentration en nanoparticules croît pour des expériences conduites à une température supérieure à la température de fusion des zones cristallines de PEG3000. Cependant, la croissance de la fraction de ces unités n'est pas proportionnelle à la concentration de silice. Au contraire, elle augmente brusquement lorsque le taux de silice au sein du nanocomposite dépasse 70 vol%. L'augmentation du taux de confinement, c'est-à-dire de la diminution de la distance entre les nanoparticules, a pour effet de supprimer la cristallisation des chaînes de PEG et d'immobiliser une plus grande proportion d'unités de répétition.

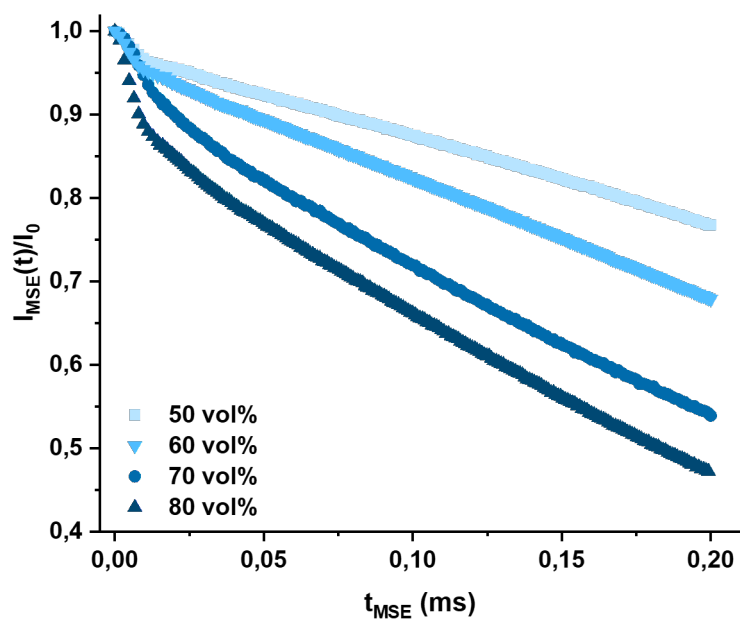


FIGURE IV.5 – Évolution du signal de relaxation transverse ^1H mesuré pour des nanocomposites à base de PEG3000 associé à différentes valeurs de taux de charge. Les expériences ont été conduites à $T = 343 \text{ K}$ et avec $n_{MSE} = 1$.

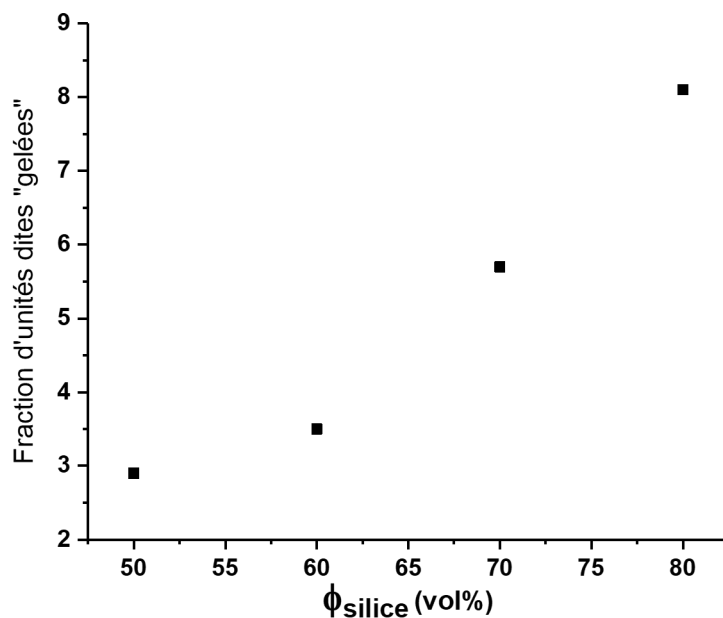


FIGURE IV.6 – Évolution de la proportion d'unités dites "gelées" à $T = 343 \text{ K}$ en fonction de ϕ_{silice} .

PEG3000 NCs	50 vol%	60 vol%	70 vol%	80 vol%
d* (nm)	12.2	12.2	11.8	11.2
χ_c (DSC)	15 %	9 %	3 %	amorphe
f_r (MSE 1H) T = 343 K	3	3.6	5.7	8.2

TABLE IV.1 – Tableau récapitulatif des données obtenues par SAXS, DSC et MSE 1H pour des nanocomposites à base de PEG3000 comportant une fraction variable de silice.

Influence du taux d'unités hydrophobes

Au cours de cette section, l'influence de la proportion d'unités PG sur l'organisation des nanoparticules au sein des nanocomposites contenant 80 vol% de silice sera étudiée. Les thermogrammes de ces nanocomposites indiquent que toutes les chaînes de (co)polymères sont rendues amorphes à une fraction volumique de silice supérieure à 0.8. L'évolution du facteur de structure $S(qD)$ en fonction du vecteur de diffusion q obtenue pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 est reportée sur la Figure IV.7. La distance caractéristique d^* n'est que peu modifiée par la présence d'unités PG et est environ égale à 11.1 nm.

Il est aussi intéressant de voir qu'à une concentration plus faible en nanoparticules de silice, la forme de $S(qD)$ aussi identique pour les nanocomposite (60/40) à base de PEG3000 et RAN2500 (Figure IV.8) et dont la valeur d^* est égale à 12.2 nm.

Ces résultats de SAXS suggèrent que la présence d'unités PG ne modifie pas l'organisation des nanoparticules au sein des nanocomposites, à un taux de 60 vol% comme à 80 vol% de silice.

Conclusion : apport de l'étude de l'organisation en masse par SAXS, DSC et MSE 1H

L'étude de l'organisation des nanoparticules au sein des nanocomposites par SAXS nous

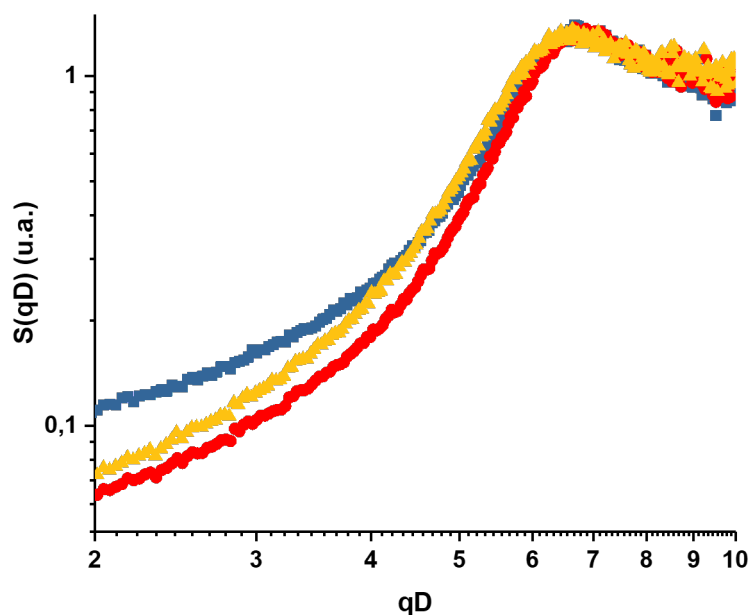


FIGURE IV.7 – Représentation de $I(q) \times q^4$ pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 (en bleu), RAN2500 (en rouge) et de RAN3900 (en jaune)

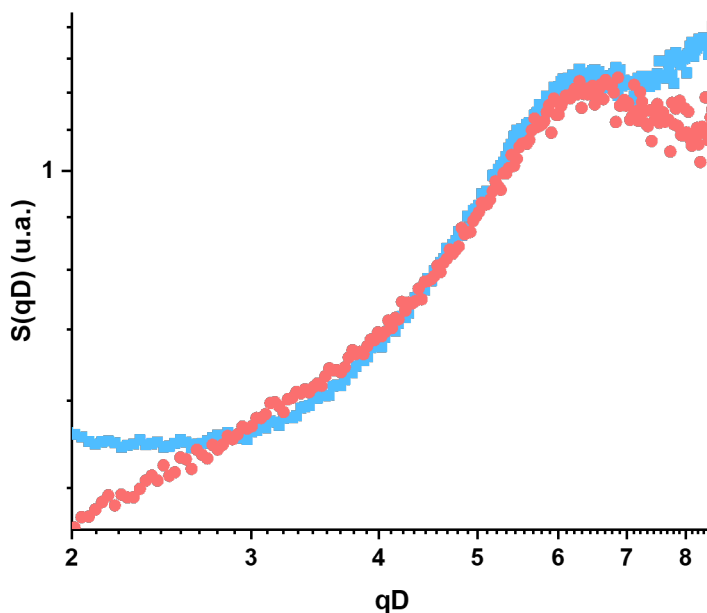


FIGURE IV.8 – Représentation de $I(q) \times q^4$ pour nanocomposites (60/40) à base de PEG3000 (en bleu ciel), de RAN2500 (en rose) et de RAN3900 (en jaune)

a permis de déterminer la distance caractéristique entre deux nanoparticules de silice qui est d'environ 12.2 nm et 11.2 nm pour un taux de charge de 60 vol% et de 80 vol%, respectivement. La distance mesurée pour les nanocomposites (80/20) est par conséquent égale au diamètre

d'une nanoparticule de silice et signifie que la nanocomposite est, comme attendu, principalement composé d'agrégats de nanoparticules. Les expériences de DSC ont permis de déterminer une valeur seuil de la composition en silice, 70 vol%, au-delà de laquelle les chaînes de PEG3000 sont rendues amorphes, favorisant ainsi la formation d'agrégats de silice. Ce seuil correspond donc au changement d'un arrangement de petits agrégats de nanoparticules de silice, déjà présents dans la solution de LUDOX®, au sein de la matrice (co)polymère qui semble plutôt homogène vers une microstructure principalement composée d'agrégats de silice.

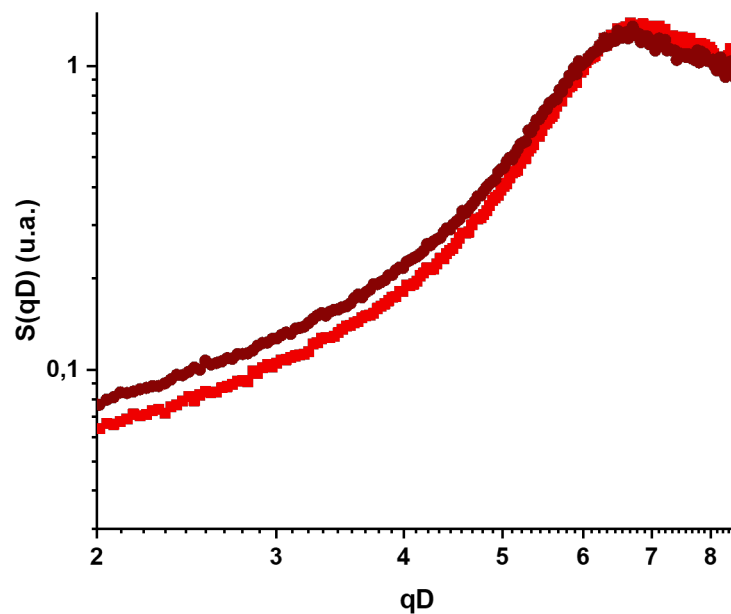


FIGURE IV.9 – Représentation en $I(q) \times q^4$ de l'intensité diffusée $I(q)$ déterminée par SAXS pour deux lots différents d'un nanocomposite (80/20) à base de RAN2500.

Enfin, la comparaison des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 a permis de montrer que la distance d^* entre nanoparticules n'est pas influencée par la présence d'unités PG : l'organisation des nanoparticules et des chaînes de copolymères très similaire. De plus, les valeurs de d^* obtenues sont égales au diamètre d'une nanoparticule de silice. Une estimation de la barre d'erreur associée à d^* peut être estimée en comparant la valeur de d^* obtenue pour deux nanocomposites de même composition, préparés selon le même protocole, mais séparément. La Figure IV.9 montre l'évolution de $I(q) \times q^4$ mesurée pour deux lots différents d'un nanocomposite (80/20) à base de RAN2500. Les distances d^* ainsi déduites sont de 11.1 nm et de 11.3 nm. Une barre d'erreur ± 0.2 nm peut alors être estimée, de façon approximative car basée sur deux mesures uniquement. De plus, l'épaisseur d'une chaîne adsorbée est

de l'ordre de quelques Å qui est du même ordre de grandeur que la barre d'erreur. De ce fait, ces expériences ne permettent pas de déterminer la présence des chaînes aux interfaces. Les expériences de SAXS ne permettent que d'étudier l'arrangement des agrégats de nanoparticules et non des interfaces. Des méthodes sondant des domaines de rayon plus petit que le SAXS sont nécessaires pour observer les différences d'organisation en masse locale.

IV.2 Mesure directe du signal de relaxation longitudinale ^1H

La détermination du (des) valeur(s) de $T_1(^1\text{H})$ renseigne sur l'organisation en masse (co)polymère/silice sur des échelles de longueur plus grandes (quelques dizaines de nanomètres) et donc l'organisation en masse des nanoparticules (voir Chapitre II, section II.2). L'étude de la relaxation en $T_1(^1\text{H})$ permet de déterminer la composition en (co)polymère et silice localement et est complémentaire aux expériences de SAXS et de DSC. Dans cette partie, le signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ sera mesuré de façon directe par acquisition directe du signal RMN ^1H obtenu par la séquence d'**inversion-récupération avec un écho solide**. L'écho solide permettant de refocaliser le signal ayant relaxé rapidement sur les 20 premières μs . Le signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ sera ensuite mesuré de façon indirecte, par la mesure du signal RMN ^{13}C ou ^{29}Si , c'est-à-dire que l'aimantation des protons sera transférée, par polarisation croisée, aux carbones 13 ou silicium 29 et l'acquisition du signal se fera par ces noyaux.

Relaxation en $T_1(^1\text{H})$ des (co)polymères seuls

L'analyse des signaux de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ va nécessiter de connaître les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ associées aux (co)polymères seuls, en l'absence de nanoparticules de silice. Le spectre mesuré par la séquence T1irES ^1H , pour une valeur de t_{evol} égale à 24 s, pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 est représenté sur la Figure IV.10. L'intégration des pics associés aux groupements CH, $-\text{CH}_2-$ et de $-\text{CH}_3$ a été réalisée pour chaque valeur de t_{evol} entre les bornes indiquées par un rectangle jaune et un rectangle vert sur la Figure IV.10. L'évolution des valeurs des intégrales en fonction de t_{evol} correspond au signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$.

La Figure IV.11 rassemble les signaux de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ des (co)polymères étudiés, déterminés à $T = 343 \text{ K}$, c'est-à-dire lorsque ces chaînes sont à l'état amorphe fondu. De manière

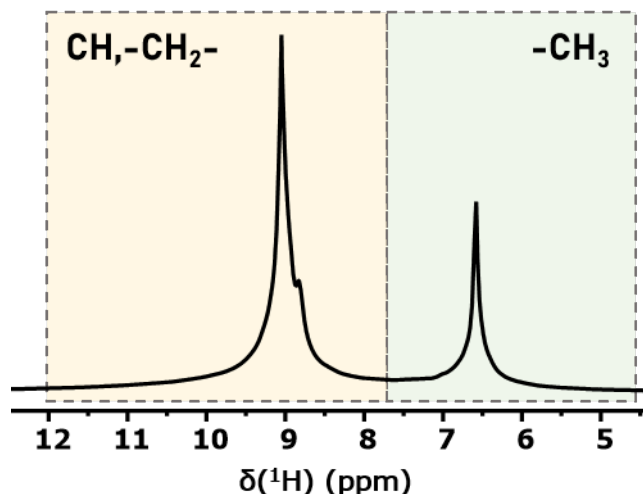


FIGURE IV.10 – Spectre mesuré à $T = 343$ K par la séquence T1irES ^1H , $t_{evol} = 24$ s, pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900.

qualitative, lorsque la proportion en unités PG augmente, il semble que le temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$ devient plus court. PEG3000, RAN2500 ainsi que PPG4000 présentent une décroissance mono-exponentielle, c'est-à-dire une unique valeur de $T_1(^1\text{H})$, ce qui n'est pas le cas des copolymères RAN3900 et TB2900.

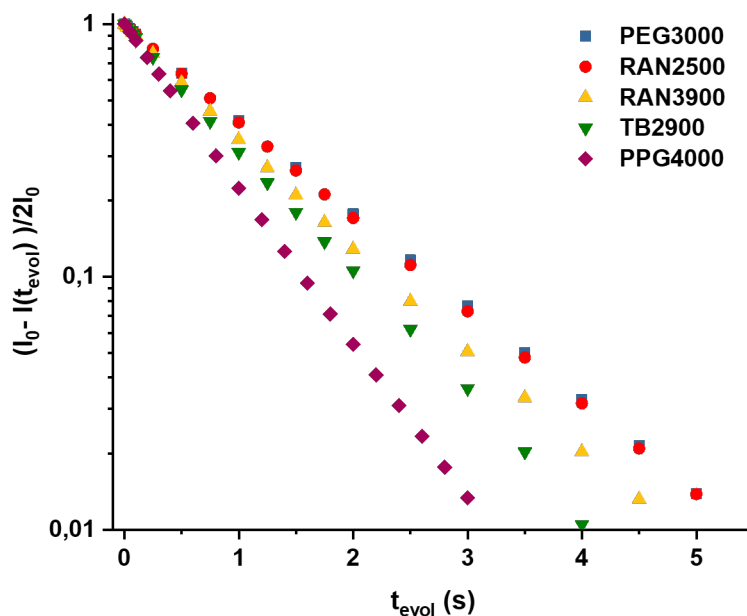


FIGURE IV.11 – Signaux de relaxation longitudinale $T_1(^1\text{H})$ déterminés pour les (co)polymères au cours de ce travail : PEG3000 (bleu), RAN2500 (rouge), RAN3900 (jaune), TB2900 (vert) et PPG4000 (violet). Ces mesures ont été effectuées à $T = 343$ K.

Le Tableau IV.2 rassemble les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ ainsi que la valeur de l'amplitude associée à la composante courte lorsque l'ajustement des signaux de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ a été réalisé avec deux exponentielles, ce qui est le cas pour les copolymères RAN3900 et TB2900. L'ajustement des signaux de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ déterminé pour le copolymère RAN3900 a été réalisé sans imposer les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ du PEG3000 seul et du PPG4000 seul. Les unités de répétition EG ainsi que PG ne possèdent pas les mêmes valeurs de $T_1(^1\text{H})$ au sein du nanocomposite : les unités EG sont entourées d'unités PG et vice versa, les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ associées aux segments de chaînes composés d'une succession d'unités EG ou PG peuvent donc être différentes, bien que proches, des valeurs de $T_1(^1\text{H})$ des homopolymères seuls. L'architecture du copolymère TB2900, composé de 2 blocs d'unités EG et d'un bloc central d'unités PG, suggère quant à elle que les blocs d'unités EG et de PG possèdent des valeurs de $T_1(^1\text{H})$ égales à celles des homopolymères. Dans le cas du TB2900, l'ajustement est donc réalisé en imposant les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ du PEG3000 et du PPG4000. Il est aussi important de noter que les chaînes de TB2900 seules, à la température $T = 343 \text{ K}$ ne présentent pas d'arrangement, c'est-à-dire qu'elles sont "isotropes" et ne forment pas de micelles.

La proportion d'unités PG au sein des copolymères RAN3900 et TB2900 peut être déterminée à l'aide des valeurs f_c et les valeurs obtenues devraient rejoindre celles déterminées par RMN ^1H en solution. Les valeurs $T_{1,c}(^1\text{H})$ déterminées seraient, au premier abord, associées aux unités PG tandis que les valeurs de $T_{1,l}(^1\text{H})$ sont associées aux unités EG car la valeur $T_1(^1\text{H})(\text{PEG3000})$ est supérieure à $T_1(^1\text{H})(\text{PPG4000})$. Le massif, dont l'intégration a été réalisée pour obtenir les fonctions de relaxation en $T_1(^1\text{H})$, correspond aux groupements CH_2 - CH_2 des unités EG et PG. Or, le ratio de protons venant des unités PG et EG est de 3 :4. f_c n'est donc pas directement égale à la proportion en unités PG des copolymères. La prise en compte du ratio de protons 3 :4 des unités PG :EG a permis de calculer une proportion de 0.63 et de 0.64 d'unités PG pour les copolymères RAN3900 et TB2900 respectivement. Ces valeurs sont plus élevées que celles déterminées par RMN en solution (Chapitre III, section III.1) qui valent 0.48 et 0.52 respectivement. En réalité, pendant les expériences de T1irES ^1H , les aimantations associées aux unités PG et EG peuvent être équilibrées par diffusion de spin et les valeurs de $T_{1,c}(^1\text{H})$ et $T_{1,l}(^1\text{H})$ mesurées devraient être différents des valeurs des homopolymères, et ce même pour le TB2900. La différence d'environ 0.1 entre les proportions en unités PG au sein des copolymères déterminées par RMN ^1H en solution et par les expériences de T1irES ^1H peut être expliquée

par la diffusion de spin. Les valeurs de $T_1(^1H)$ des segments de chaînes, composés d'une succession d'unités EG ou PG, au sein des copolymères RAN3900 et TB2900 ne sont pas connues. La fraction de protons des unités EG et PG au sein de la composante courte, caractérisée par $T_{1,c}(^1H)$ et de la composante longue, caractérisée par $T_{1,l}(^1H)$ ne donc pas être calculée à l'aide de la loi de mélange.

(Co)polymères	f_c	$T_{1,c}(^1H)$ (CH ₂ -CH ₂) (s)	$T_{1,l}(^1H)$ (CH ₂ -CH ₂)
PEG3000	1	1.15	
RAN2500	1	1.18	
RAN3900	0.56	0.78	1.22
TB2900	0.58	0.69	1.15
PPG4000	1	0.69	

TABLE IV.2 – Tableau récapitulatif des valeurs de $T_1(^1H)$ associées à la relaxation des groupements (CH₂-CH₂) de tous les (co)polymères étudiés à T = 343K.

L'observation de deux valeurs de $T_1(^1H)$ sera à prendre en compte dans l'interprétation des valeurs de $T_1(^1H)$ mesurées pour les nanocomposites à base de RAN3900 et TB2900.

Influence du taux de charge

Le signal de relaxation longitudinale 1H mesuré par l'expérience d'**inversion-récupération avec un écho solide** pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 est présenté sur la Figure IV.12. Ce signal ne peut être décrit par une seule composante exponentielle. Courbe a donc été décrite avec deux exponentielles. L'ajustement conduit à un résultat satisfaisant et les valeurs de $T_1(^1H)$ associées à ces deux composantes valent de 20 ms et 88 ms. L'amplitude de la composante de relaxation rapide (représentée en bleu sur la Figure IV.12), notée f_c , est égale à 0.30, tandis que celle associée aux temps longs (composante représentée en vert sur la Figure IV.12), notée f_l , vaut 0.70.

La plus petite valeur de $T_1(^1H)$, $T_{1,c}(^1H) = 20$ ms, est proche de la valeur de $T_1(^1H)$ mesurée pour la silice seule ($T_1(^1H) = 18$ ms) dont le signal de relaxation en $T_1(^1H)$ est représenté en gris sur la Figure IV.12. Ce résultat suggère qu'il existe des domaines, de diamètre égal à 40

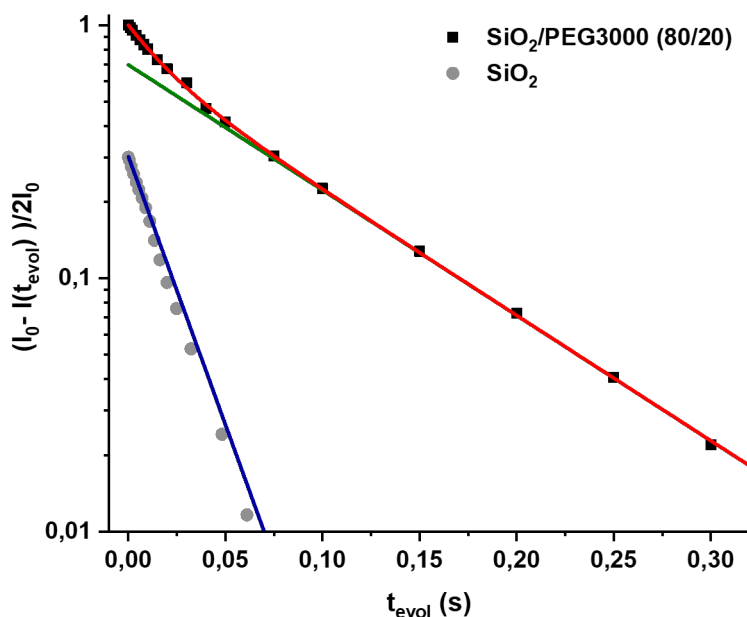


FIGURE IV.12 – Signal de relaxation longitudinale ^1H déterminé pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 (en noir) et de la silice seule (en gris, dont le signal a été multiplié par f_c , l'amplitude de la composante de relaxation rapide pour le nanocomposite). Ces mesures ont été conduites à $T = 343$ K. L'ajustement de ce signal par deux exponentielles est représentée en rouge tandis que les droites en bleu et vert correspondent à la composante aux temps courts et aux temps longs respectivement.

nm, composés principalement de nanoparticules de silice agrégées. Toutefois, la fraction f_c correspondant à cette composante est de 0.3 et est supérieure à la fraction maximum de protons provenant des groupements Si-OH, qui est égale à 0.13. Des chaînes de PEG3000, probablement adsorbées sur les nanoparticules de silice, sont donc aussi présents dans ces domaines composés majoritairement de silice. Quant à la valeur de 88 ms, associée à la composante aux temps longs, elle n'est pas égale à la valeur de $T_1(^1\text{H})$ mesurée pour la silice seule, mais n'est pas non plus égale à celle des chaînes de PEG3000 seules qui est de 1.1 s à 343 K. Un gradient de densité locale d'aimantation existe entre les zones riches en nanoparticules de silice et les zones composées de chaînes de PEG3000. De ce fait, un transfert d'aimantation par diffusion de spin ^1H se fera des protons des chaînes de PEG vers ceux de la silice pour tendre à équilibrer la densité locale d'aimantation ^1H . Cette valeur intermédiaire traduit le fait que des chaînes de PEG3000 et des nanoparticules de silice composent ce second type de domaine et dont la proportion de protons des chaînes de PEG3000 plus importante que dans le premier domaine.



FIGURE IV.13 – Représentation schématique de la microstructure du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000

Cette expérience sur le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 permet d'affirmer qu'il est composé de deux types de domaines distincts. Le premier domaine est essentiellement constitué de nanoparticules de silice agrégées. Le second type de domaines est composé de chaînes de PEG en contact avec des nanoparticules de silice. Il n'existe pas de domaine dont la taille serait de 40 nm et qui serait uniquement composé de chaînes de PEG3000 amorphes étant donné qu'aucune composante de relaxation associée à une valeur de $T_1(^1H)$ de 1.1 s n'est détectée. La Figure IV.13 propose une représentation schématique de l'organisation en masse des nanoparticules et des chaînes de PEG3000 en présence de silice. La loi de mélange (équation IV.1) permet de calculer la fraction de protons issus des chaînes de PEG3000 ($f_{polymere}$) au sein du second domaine.

$$\frac{1}{T_{1,mes}} = \frac{f_{SiO_2}}{T_{1,SiO_2}} + \frac{f_{polym}}{T_{1,polym}} \quad (IV.1)$$

Une valeur de $f_{polymere} = 0.81$ est obtenue de cette façon et en multipliant par f_l , une fraction de 0.57 de protons venant du PEG3000 est obtenue.

Influence du taux de charge en silice sur l'organisation en masse

Précédemment, il a été conclu qu'au-delà du seuil de 70 vol% en silice, il semblait l'organisation en masse évoluait vers une structure dominée par des agrégats de nanoparticules, déjà agrégées de LUDOX®, pour laquelle la distance caractéristique entre objets diffusants est égale au diamètre d'une nanoparticule, à l'incertitude près. En dessous de ce seuil, la distance caractéristique d^* est plus grande que le diamètre d'une nanoparticule. Les expériences de SAXS suggéraient donc que les agrégats de nanoparticules de silice sont répartis de façon plus homogène au sein de la matrice de PEG3000 pour des taux de charge inférieurs à 70 vol%. Une telle organisation, caractérisée par une proportion plus importante de chaînes de PEG3000 au

voisinage des nanoparticules de silice, devrait présenter une ou des valeurs de $T_1(^1\text{H})$ plus élevée(s).

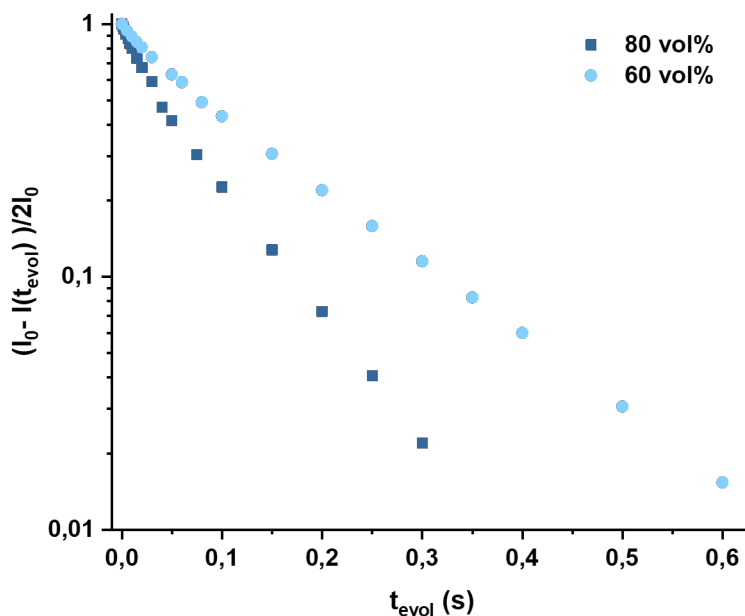


FIGURE IV.14 – Signaux de relaxation longitudinale $T_1(^1\text{H})$ des nanocomposites (80/20) (bleu foncé) et (60/40) (bleu clair), à base de PEG3000, mesurés à $T = 343$ K.

Sur la Figure IV.14 sont reportés les signaux de relaxation longitudinale ^1H mesurés pour les nanocomposites (80/20) (bleu foncé) et (60/40) (bleu clair) à base de PEG3000. Qualitativement, et de manière globale, une relaxation plus lente est observée pour le nanocomposite (60/40). De la même façon que pour le nanocomposite (80/20), le signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ du nanocomposite (60/40) ne peut être décrit par un seul temps $T_1(^1\text{H})$, mais peut en revanche se décomposer en deux composantes. Par ailleurs, il semble que dans le cas du nanocomposite (60/40) la composante aux temps longs soit associée à une amplitude plus grande que pour le nanocomposite (80/20).

Après ajustement de la fonction de relaxation longitudinale ^1H , les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ obtenues sont de 27 ms et 150 ms pour une amplitude de 0.16 et 0.84 pour la composante aux temps courts et celle aux temps longs, respectivement. La valeur de $T_1(^1\text{H}) = 27$ ms est supérieure à celle mesurée pour la silice seule, suggérant que le premier type de domaines présents au sein de ce nanocomposite comporte des chaînes de PEG3000. Les calculs basés sur l'équation IV.1 montrent qu'une fraction égale à 0.05 ($= 0.34 \times 0.16$) et 0.75 ($= 0.89 \times 0.84$) de protons de

chaînes de PEG3000 est présente au sein des domaines associés aux temps courts et des domaines associés aux temps longs, respectivement. L'organisation en masse correspondant au nanocomposite (60/40) à base de PEG3000 est schématisée sur la Figure IV.15.

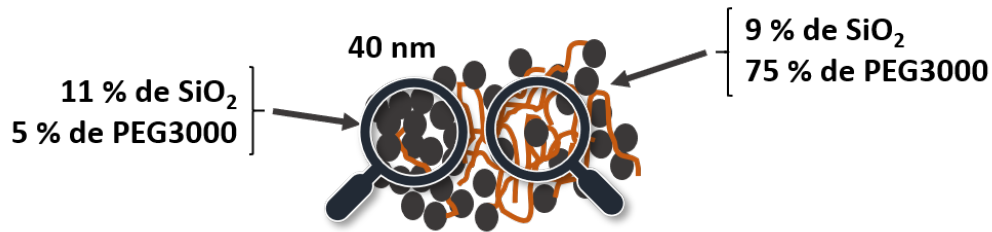


FIGURE IV.15 – Représentation schématique de l'organisation en masse du nanocomposite (60/40) à base de PEG3000

Les mesures de $T_1(^1\text{H})$ permettent d'étudier la présence d'hétérogénéités de composition à une échelle de longueur de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La taille caractéristique que ces expériences permettent d'étudier a été estimée à 40 nm. L'étude du signal de relaxation longitudinale ^1H permet donc d'étudier l'arrangement local des nanoparticules et de valider les hypothèses d'un changement d'organisation autour d'une valeur du taux seuil de 70 vol%. La comparaison des données obtenues pour les nanocomposites (80/20) et (60/40) à base de PEG3000 montre qu'il existe effectivement, à une concentration de 60 vol% en silice, deux types de domaines, composés de chaînes de PEG3000 en contact avec des nanoparticules de silice. Pour une proportion en silice de 80 vol%, l'un des deux domaines est à priori essentiellement composé de nanoparticules de silice agrégées tandis que le second type de domaines contient 13 % de la quantité totale de silice, en contact avec les chaînes de PEG3000. Ce résultat est en accord avec les observations déduites SAXS qui suggère fort taux d'agrégation pour ce nanocomposite. L'information supplémentaire que nous apporte l'étude de la relaxation en $T_1(^1\text{H})$ est qu'il existe également des domaines dans lesquels les chaînes de PEG3000 sont en contact avec les nanoparticules de silice dans les nanocomposites (80/20). Dans ces domaines, la distance entre deux nanoparticules doit être supérieure au diamètre d'une seule nanoparticule. Cependant, cette population n'est pas observée en SAXS.

Influence du taux d'unités hydrophobes

Les expériences de SAXS et de DSC semblent montrer que l'arrangement des nanoparticules au sein des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 est très similaire. Les mesures du signal de relaxation longitudinale ^1H de ces trois nanocomposites sont reportées sur la Figure IV.16.

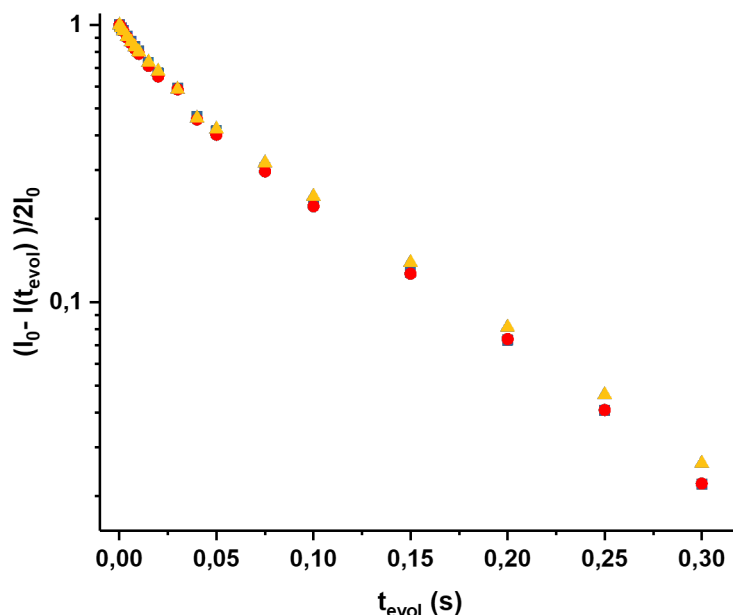


FIGURE IV.16 – Signaux de relaxation longitudinale $T_1(^1\text{H})$ des nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 (bleue), RAN2500 (rouge) et RAN3900 (jaune), mesurés à $T = 343$ K.

Le Tableau IV.3 rassemble les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ et de l'amplitude associées aux deux composantes de relaxation longitudinale en $T_1(^1\text{H})$ pour les trois nanocomposites (80/20). La Figure IV.16 et le Tableau IV.3 montrent que le comportement en $T_1(^1\text{H})$ déterminé pour les trois échantillons est identique ou, à défaut, très similaire, à l'erreur expérimentale près. La composante aux temps longs est faiblement différente dans le cas du nanocomposite (80/20) à base de RAN3900. Cette différence peut être due à la différence entre la valeur de $T_1(^1\text{H})$ pour RAN3900 seul (0.91 s), tandis que PEG3000 et RAN2500 présentent des valeurs proches (1.15 s et 1.18 s, respectivement). La loi de mélange (équation IV.1) conduit à une fraction de protons provenant des chaînes de (co)polymères égale à 0.81 avec PEG3000 ou RAN2500 et 0.82 avec RAN3900 au sein des domaines associés au temps de relaxation $T_{1,l}(^1\text{H})$. Les deux types de domaines détectés pour les nanocomposites à base de RAN2500 et de RAN3900 présentent par conséquent la même composition en $\text{SiO}_2/(\text{co})\text{polymères}$ que ceux identifiés pour le nanocomposite à base

de PEG3000. Le ralentissement de la mobilité segmentaire ainsi qu'une hétérogénéité plus large détecté pour les nanocomposites à base de copolymères en comparaison des nanocomposites à base de PEG3000 ne serait donc pas dû à une différence d'organisation.

Nanocomposites (80/20)	f_c	$T_{1,c}$ (ms)	f_l	$T_{1,l}$ (ms)
PEG3000	0.30	0.020	0.70	0.088
RAN2500	0.30	0.017	0.70	0.087
RAN3900	0.32	0.020	0.68	0.093

TABLE IV.3 – Valeurs de $T_1(^1\text{H})$ associées à la composante à la relaxation rapide, $T_{1,c}$, et à la composante de relaxation lente ($T_{1,l}$) et les amplitudes f_c et f_l associées des nanocomposites (80/20), déterminées à $T = 343$ K.

IV.3 Mesures indirectes des temps de relaxation longitudinale ^1H

Les mesures de $T_1(^1\text{H})$ en condition statique avec acquisition directe du signal RMN ^1H , conduites à l'aide de la séquence d'impulsions d'Inversion-Récupération avec écho solide, ont apporté une représentation schématique de l'organisation en phase solide des nanoparticules de silice au sein des nanocomposites. Cependant, il était difficile d'estimer une barre d'erreur sur les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ mesurées et donc d'affirmer qu'une différence de quelques millisecondes est due à un changement d'organisation. Une autre façon de mesurer le signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ est d'utiliser la séquence d'Inversion-Récupération et, au lieu de détecter le signal RMN ^1H de façon directe, de réaliser un transfert d'aimantation des protons vers les autres noyaux d'intérêt, présents dans les nanocomposites, c'est-à-dire le carbone 13 et le silicium 29 (voir schéma de la séquence d'impulsions II.8). On parle alors de **mesure de $T_1(^1\text{H})$ indirecte**, via le carbone 13 ou le silicium 29. L'acquisition du signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ se fait en utilisant des spectres RMN du carbone 13 (ou du silicium 29) puisque le signal obtenu en RMN ^{13}C (ou ^{29}Si) est proportionnel à l'aimantation des protons juste avant le transfert d'aimantation.

Les expériences de RMN en phase solide ^{13}C (^{29}Si) sont réalisées avec rotation rapide de l'échantillon autour de l'angle magique afin de résoudre les contributions des différents carbones 13 (silicium 29). L'interprétation des fonctions de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ obtenues par des mesures indirectes via ^{13}C (^{29}Si) nécessite que les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ des (co)polymères seuls

mais aussi des nanocomposites $\text{SiO}_2/(\text{co})\text{polymères}$ soient déterminées par mesures directes, effectuées à la même vitesse de rotation ν_r que les mesures indirectes.

IV.3.1 Mesures indirectes de $T_1(^1\text{H})$ en rotation à l'angle magique (MAS)

Mesure du temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$ à $\nu_r = 4 \text{ kHz}$ de la silice.

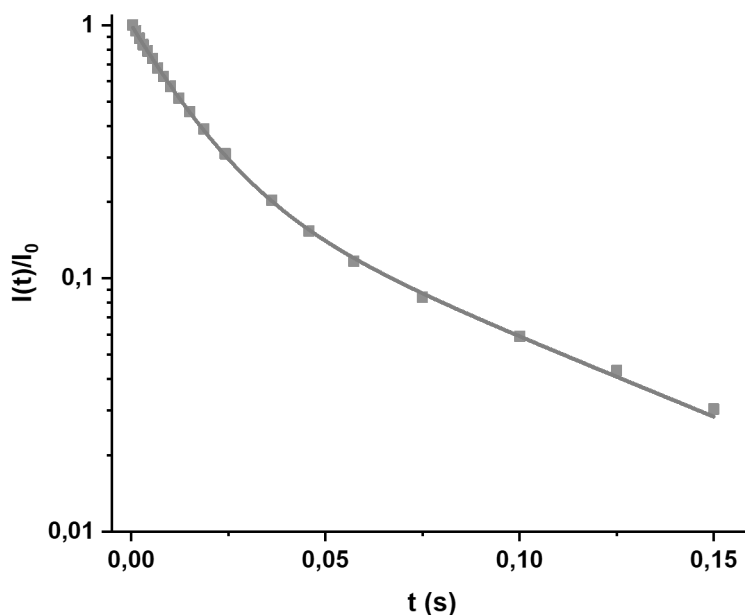
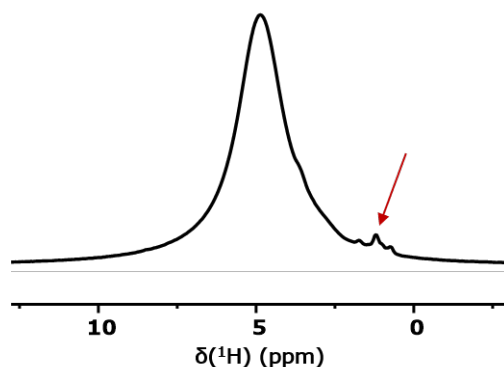


FIGURE IV.17 – Signal de relaxation longitudinale ^1H de la silice, mesuré à ν_r et $T = 343 \text{ K}$.

Une seule valeur de $T_1(^1\text{H})$ est attendue dans le cas des silanols mais expérimentalement, le signal de relaxation est décrit par la somme de deux exponentielles, comme le montre la Figure IV.17. La composante lente de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ présente une amplitude de 25% et n'est donc pas négligeable. L'observation du spectre RMN ^1H obtenu par une expérience de Simple Impulsion dans les mêmes conditions (Figure IV.18) montre qu'il existe ce qui semble être un triplet fin et cette largeur de raie suggère que ces espèces additionnelles correspondent à des espèces plus mobiles. La présence de ces espèces, plus mobiles que les protons associés aux groupements silanols, peut expliquer l'existence de la composante lente du signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ de la silice seule. La stabilisation des LUDOX® peut être réalisée en ajoutant des stabilisants et pourraient correspondre aux espèces mobiles.

FIGURE IV.18 – Spectre RMN ^1H de la silice à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K.

Ces espèces, ayant une mobilité moléculaire élevée, devraient présenter un couplage dipolaire ^1H - ^{29}Si faible. De ce fait, les protons de ces espèces ne participent pas nécessairement au transfert de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$. Les spectres ^{29}Si obtenus par une expérience d'Inversion-Récupération après transfert de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ pour plusieurs temps t_{evol} sont représentés sur la Figure IV.19. La Figure IV.19 montre que l'inversion du pic associé aux sites \mathbf{q}^3 ne se fait pas simultanément à l'inversion du pic associé aux sites \mathbf{q}^4 . Ce résultat suggère que les protons transférant leur aimantation aux atomes de silicium 29 des sites \mathbf{q}^3 et \mathbf{q}^4 ne sont pas équilibrés par diffusion de spin ^1H . Dans ce cas, les fonctions de relaxation ^1H correspondant à ces deux types de sites sont différentes et deux valeurs de $T_1(^1\text{H})$ distinctes sont déterminées pour chacun des sites.

Les protons des silanols pouvant interagir avec les chaînes de (co)polymères sont les protons des sites \mathbf{q}^3 . Le signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ de ces sites est obtenu en reportant la valeur des intégrations du pic associée aux sites \mathbf{q}^3 en fonction de t_{evol} (voir Figure IV.20). Deux composantes sont à nouveau observées. La composante lente de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ sera donc à prendre en compte lors des mesures indirectes de $T_1(^1\text{H})$ via le silicium 29 des autres nanocomposites.

Les valeurs des temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$ déterminées par les expériences d'Inversion-Récupération directes et via le silicium 29 sont reportées dans le Tableau IV.4 suivant :

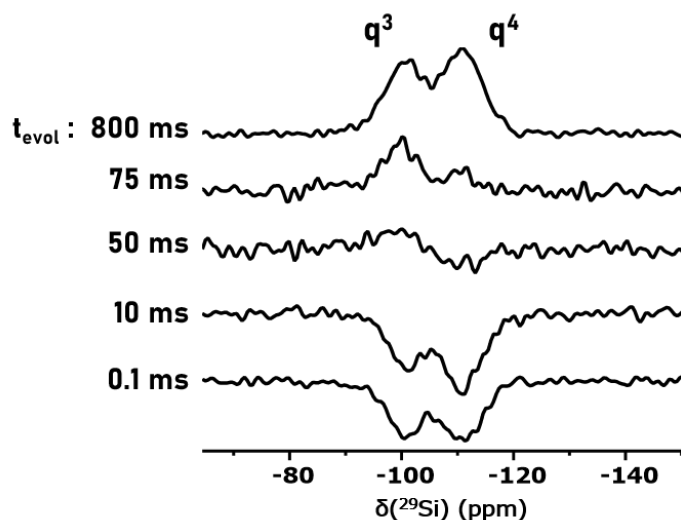


FIGURE IV.19 – Spectres ^{29}Si de la silice déterminés par Inversion-Récupération avec transfert de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$. Ces expériences ont été réalisées à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K.

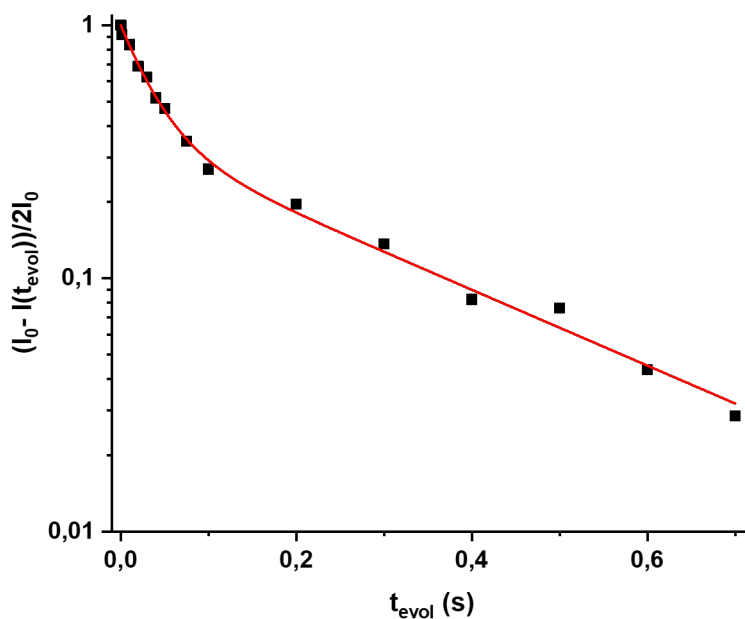


FIGURE IV.20 – Signal de relaxation longitudinale ^1H de la silice, mesuré via le silicium 29 à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K.

SiO_2	f_c	$T_{1,c}(^1\text{H})$ (ms)	f_l	$T_{1,l}(^1\text{H})$ (ms)
Mesure directe	0.75	14	0.25	70
Mesure via ^{29}Si	0.64	36	0.36	290

TABLE IV.4 – Valeurs des temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$ déterminées pour la silice seule à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K.

Mesures des temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$ par Inversion-Récupération avec écho solide à $\nu_r = 4$ kHz des nanocomposites.

La Figure IV.21 montre que la résolution des pics associés aux groupements SiOH, CH, -CH₂- et -CH₃ n'est pas suffisante pour étudier séparément le signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ de chaque groupement. Les signaux de relaxation longitudinale ^1H à $\nu_r = 4$ kHz des nanocomposites (80/20) ont été obtenus en intégrant l'ensemble du massif.

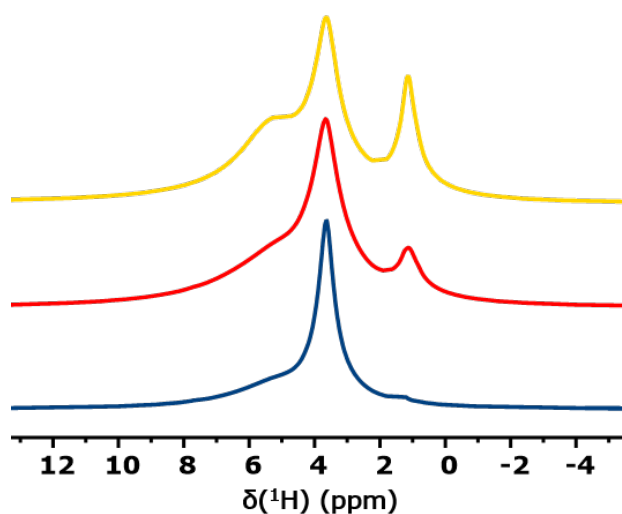


FIGURE IV.21 – Spectres ^1H déterminés par la séquence d'Inversion-Récupération avec écho solide pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 (en bleu), RAN2500 (en rouge) et RAN3900 (en jaune) obtenus pour $t_{evol} = 2$ s. Ces expériences ont été réalisées à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K.

Les signaux de relaxation longitudinale ^1H obtenus à $\nu_r = 4$ kHz, par la séquence d'Inversion-Récupération avec écho solide pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 sont représentés sur la Figure IV.22. De façon similaire au signal de relaxation longitudinale ^1H obtenu en condition statique, les signaux de relaxation longitudinale ^1H mesurés à 4 kHz sont caractérisés par deux composantes et donc, par deux valeurs de $T_1(^1\text{H})$. Les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ ainsi que les amplitudes associées à ces composantes sont reportées sur le Tableau IV.5 pour les trois nanocomposites (80/20). Cependant, ces valeurs ne peuvent être comparées directement aux valeurs statiques, car les valeurs statiques de $T_1(^1\text{H})$ des (co)polymères seuls ainsi que de la silice seule sont différentes de celles obtenues pour une vitesse de rotation ν_r égale à 4 kHz.

Les deux composantes observées sur les signaux de relaxation des nanocomposites (80/20)

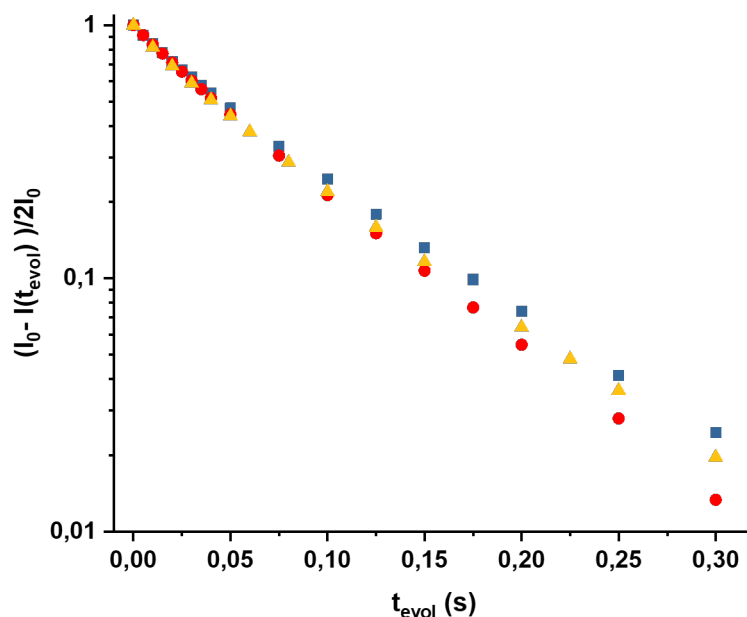


FIGURE IV.22 – Mesures du $T_1(^1\text{H})(-\text{CH}_2-)$ par la séquence d'Inversion-Récupération avec écho solide à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 (bleu), RAN2500 (rouge) et RAN3900 (jaune).

Nanocomposites (80/20)	f_c	$T_{1,c}$ (ms)	f_l	$T_{1,l}$ (ms)
PEG3000	0.18	23	0.82	82
RAN2500	0.17	26	0.83	73
RAN3900	0.37	33	0.63	87
SiOH	0.75	14	0.25	69

TABLE IV.5 – Tableau récapitulatif des valeurs de $T_1(^1\text{H})$ mesurées par inversion-récupération avec écho solide à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K.

semblent être dues à l'existence des deux composantes $T_1(^1\text{H})$ de la silice. Afin de confirmer cette hypothèse, les mesures indirectes du temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$ via carbone 13 et silicium 29 seront analysées. Ces expériences permettront d'attribuer les deux contributions observées aux protons provenant des chaînes de (co)polymères ou à ceux de la silice.

IV.3.2 Mesures de $T_1(^1\text{H})$ via ^{13}C

Lors des mesures indirectes de la relaxation spin-réseau ($T_1(^1\text{H})$), comme pour les expériences d'Inversion-Récupération avec observation directe du signal RMN ^1H , la diffusion de

spin opère lors du délai de relaxation, placé entre l'impulsion de 180° et l'impulsion de 90° dite "de lecture", qui bascule l'aimantation ^1H dans le plan (Oxy). La différence des mesures indirectes est que l'aimantation est transférée au carbone 13 (ou au silicium 29) par polarisation croisée, et l'observation du signal est réalisée par le carbone 13 (ou au silicium 29). Lors du transfert, seuls les protons des domaines où sont présents des atomes de carbone (ou de silicium) participeront au transfert de leur aimantation vers les atomes de carbone (ou de silicium). De cette façon, si un nanocomposite est caractérisé par la présence de deux types de domaines mais qu'un seul d'entre eux ne contient des chaînes de (co)polymères alors une seule composante de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ sera observée lors des mesures indirectes via ^{13}C . Si les deux types de domaines contiennent de la silice, deux composantes seront observées lors des mesures indirectes via ^{29}Si . D'après l'étude de l'organisation en masse des nanocomposites (80/20) par Inversion-Récupération en condition statique, cette conclusion est celle attendue.

Acquisition du signal de relaxation longitudinale ^1H via ^{13}C : traitement

Comme pour les mesures de $T_1(^1\text{H})$ avec observation directe du signal RMN ^1H , à chaque t_{evol} correspond un spectre RMN ^{13}C . Un agrandissement des spectres RMN ^{13}C , centré au niveau des pics associés aux groupements CH et $-\text{CH}_2-$ du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500, est représenté sur la Figure IV.23. D'après ces spectres, il semble que l'inversion des pics ait lieu simultanément.

Afin d'obtenir la fonction de relaxation longitudinale ^1H , les pics CH et $-\text{CH}_2-$ sont intégrés séparément pour chaque valeur du délai de relaxation t_{evol} . Le résultat de ces intégrations est représenté sur la Figure IV.24. Les deux signaux de relaxation sont superposables et présentent une seule composante de relaxation : les groupements CH et $-\text{CH}_2-$ sont donc équilibrés par diffusion de spin ^1H . Ce résultat, attendu pour une expérience de diffusion de spin ^1H , est en accord avec l'observation qualitative faite du niveau de la Figure IV.23.

La comparaison avec l'évolution du pic $-\text{CH}_3$ ne peut pas être réalisée car le copolymère RAN2500 ne possède que 19 mol% d'unités PG et les carbones des groupements $-\text{CH}_3$ ne représentent que seulement 9% de la totalité des carbones des chaînes de RAN2500. De plus, l'efficacité du transfert de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ est plus faible pour les carbones des groupements $-\text{CH}_3$. Comme le montre la Figure IV.25, le pic du $-\text{CH}_3$ est peu intense et le suivi de son

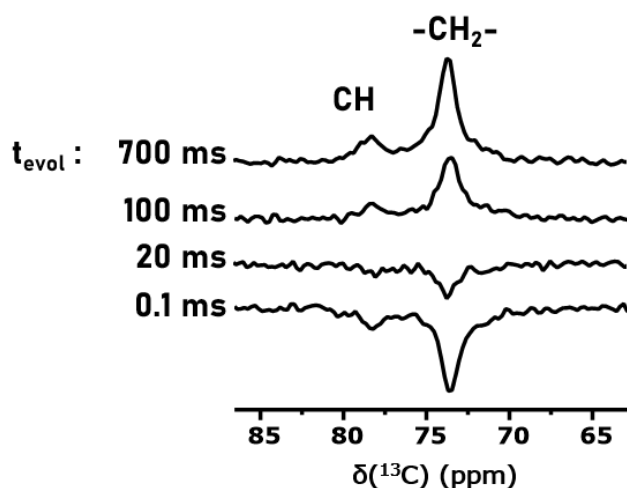


FIGURE IV.23 – Mesure indirecte du $T_1(^1\text{H})$ via la RMN ^{13}C : évolution des pics correspondant aux groupements CH et $-\text{CH}_2-$ en fonction du délai de relaxation, t_{evol} , pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500. Ces mesures ont été obtenues à $\nu_r = 4$ kHz, $T = 343$ K, $t_{\text{CP}} = 1$ ms et 1600 scans.

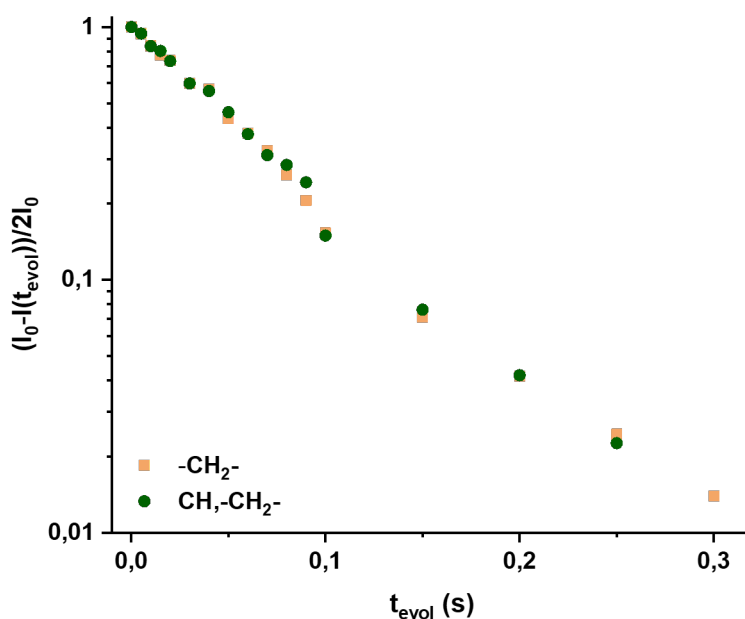


FIGURE IV.24 – Évolution du spectre ^{13}C en fonction de t_{evol} du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500.

évolution ne peut pas être assez précis dans ces conditions. Néanmoins, le signal des groupements CH, $-\text{CH}_2-$ (en vert sur la Figure IV.24) semble suggérer que les protons des unités PG sont équilibrés par diffusion de spin ^1H et donc que les protons des groupements $-\text{CH}_3$ le sont aussi.

Le copolymère RAN3900 possède 48 mol% d'unités PG, ce qui fait que 19% de l'ensemble

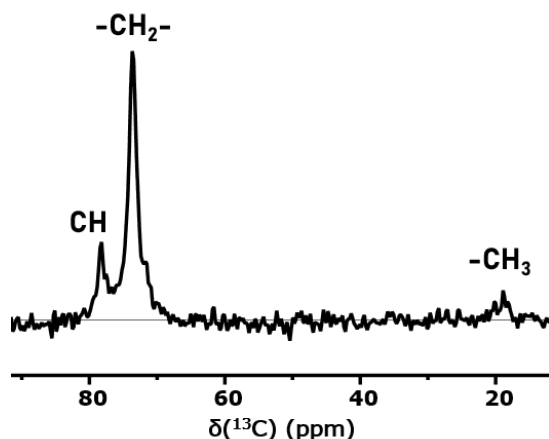


FIGURE IV.25 – Spectre ^{13}C obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 à un délai de relaxation de $t_{evol} = 1.2$ s.

des carbones sont issus des groupements $-\text{CH}_3$, soit le double par rapport au copolymère RAN2500. Le pic du $-\text{CH}_3$ est donc bien plus intense (Figure IV.26). La comparaison de l'évolution de l'aire des pics des groupements CH , $-\text{CH}_2-$ et CH_3 en fonction de t_{evol} (Figure IV.27) permet de s'assurer que les protons de ces groupements sont bien équilibrés par diffusion de spin ^1H .

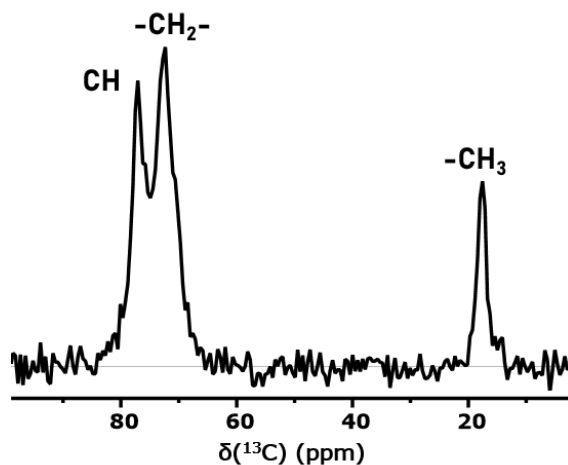


FIGURE IV.26 – Spectre ^{13}C du nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 obtenu par Inversion-Récupération avec écho solide et polarisation croisée vers le ^{13}C avec un $t_{CP} = 1$ ms, $t_{evol} = 1$ s et $T = 343$ K.

Ces expériences ont permis de s'assurer que les expériences de mesures indirectes de la relaxation spin-réseau ($T_1(^1\text{H})$) via le ^{13}C sont réalisées dans de bonnes conditions : les protons des chaînes de (co)polymères sont bien équilibrés par diffusion de spin ^1H .

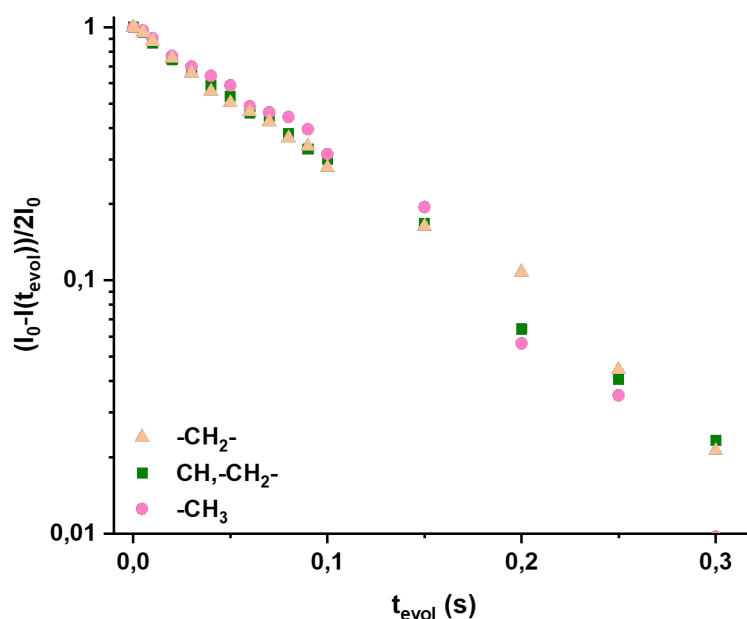


FIGURE IV.27 – RMN ^{13}C : évolution des pics correspondant aux groupements CH, $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ en fonction de t_{evol} du nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K pour un temps de contact $t_{CP} = 1$ ms.

Influence des unités PG sur le temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$.

D'après les considérations précédentes, la comparaison du signal de relaxation longitudinale ^1H des nanocomposites (80/20) peut se faire en exploitant l'aire sous le massif correspondant aux carbones des groupements CH_2 , $-\text{CH}_2-$. La Figure IV.28 montre la comparaison du signal de relaxation des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900. Les trois signaux peuvent être décrits par une seule composante de relaxation mono-exponentielle et les points expérimentaux aux temps courts, jusqu'à 100 ms, montrent qu'il y a une différence de pente entre les trois signaux.

Nanocomposites (80/20)	T_1 (ms)
PEG3000	71
RAN2500	62
RAN3900	80

TABLE IV.6 – Tableau récapitulatif des valeurs de $T_1(^1\text{H})$ mesurées via ^{13}C .

Ceci se traduit par 3 valeurs différentes de $T_1(^1\text{H})$ pour les trois nanocomposites (80/20) qui

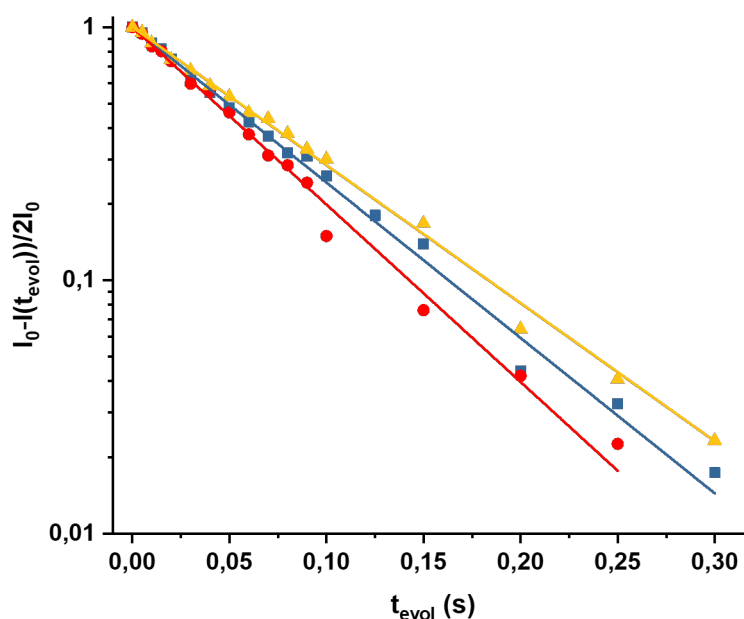


FIGURE IV.28 – Signaux de relaxation longitudinale ^1H mesurés via ^{13}C à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K des nanocomposites (80/20).

sont par ailleurs reportées dans le Tableau IV.6. Ces trois valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs de $T_1(^1\text{H})$, associées à la composante de relaxation lente observée au cours des mesures directes de $T_1(^1\text{H})$ dans les mêmes conditions de température et de vitesse de rotation. Une différence d'environ 15-16 ms pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 et RAN2500 et de 5 ms pour celui à base de RAN3900 est détectée. La comparaison du signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ obtenu par une mesure directe et via le carbone 13 pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 est reportée sur la Figure IV.29. Le signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ mesuré via le carbone 13 a été multiplié par l'amplitude de la composante de relaxation lente, f_l , égale à 0.82.

La Figure IV.29 permet de mettre en évidence la différence de 15 ms entre les valeurs de temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$ de la composante de relaxation lente, observée sur la mesure directe, et de l'unique composante de relaxation, observée sur la mesure indirecte.

Ces résultats suggèrent que les protons polarisant les carbones 13 n'existent que dans un seul des deux types de domaines définis par les mesures du temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$ en condition statique. La valeur de $T_1(^1\text{H})$ associée à ce domaine et déterminée par les mesures

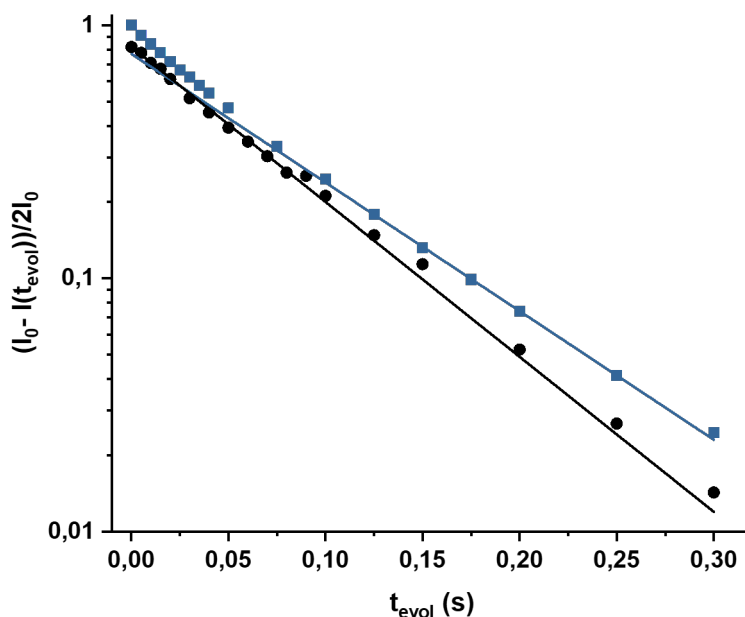


FIGURE IV.29 – Comparaison des signaux de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ par observation directe du signal RMN ^1H et par mesure via le carbone 13, pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. Les mesures ont été réalisées à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K.

directe et indirecte à $\nu_r = 4$ kHz sont du même ordre de grandeur mais une différence supérieure à 10 ms a été mesurée.

IV.3.3 Mesures de $T_1(^1\text{H})$ via ^{29}Si

L'évolution des spectres ^{29}Si en fonction du délai de relaxation t_{evol} , obtenus par mesure indirecte du signal de relaxation longitudinal ^1H , pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 est reportée sur la Figure IV.30. De la même façon que pour la silice seule, l'inversion du pic correspondant aux sites q^3 se fait à un délai de relaxation plus court que les sites q^4 .

Le signal de relaxation longitudinal ^1H mesuré via silicium 29 est obtenu en reportant l'intensité du pic correspondant aux sites q^3 en fonction de t_{evol} . La Figure IV.31 regroupe les signaux des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900. Le signal de la silice seule, multiplié par 0.14 qui est la fraction maximale théorique de protons provenant de la silice dans un nanocomposite composé de 80 vol% en silice, est rappelé pour comparaison avec les nanocomposites.

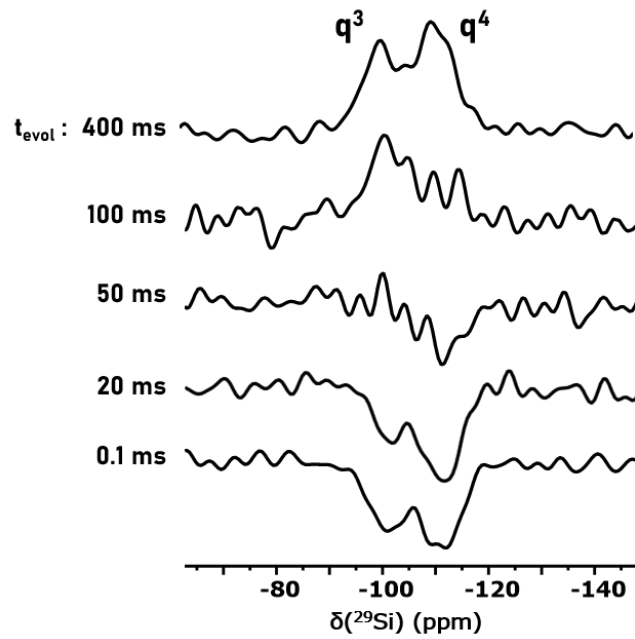


FIGURE IV.30 – Mesure indirecte du $T_1(^1\text{H})$ via la RMN ^{29}Si : évolution des pics correspondant aux sites q^3 et q^4 en fonction du délai de relaxation, t_{evol} , pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. Ces mesures ont été obtenues à $\nu_r = 4$ kHz, $T = 343$ K, $t_{CP} = 3$ ms et 1000 scans.

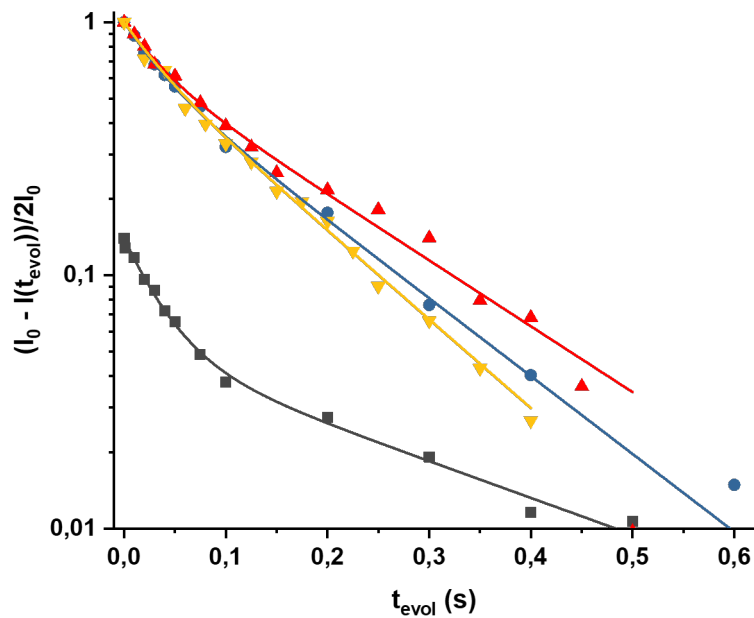


FIGURE IV.31 – Signaux de relaxation longitudinale ^1H mesurés via ^{29}Si à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K des nanocomposites (80/20).

La Figure IV.31 montre que les fonctions de relaxation ^1H mesurées via le silicium 29 peuvent être décrites par deux composantes. L'ajustement de ces fonctions de relaxation a été réalisé en fixant la valeur de $T_1(^1\text{H})$ de la composante de relaxation rapide, notée $T_{1,c}$, égale à la valeur

de $T_{1,c}(^1\text{H})$ de la silice seule. Les résultats obtenus sont satisfaisants et les valeurs d'amplitude et de $T_{1,l}(^1\text{H})$ sont reportés dans le Tableau IV.7.

Nanocomposites (80/20)	f_c	$T_{1,c}$ (ms)	f_l	$T_{1,l}$ (ms)
PEG3000	0.32	35	0.68	141
RAN2500	0.32	35	0.69	167
RAN3900	0.25	35	0.75	124
SiO ₂	0.09	35	0.05	300

TABLE IV.7 – Valeurs de $T_1(^1\text{H})$ pour les nanocomposites (80/20), mesurées via ^{29}Si à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K.

Alors que les valeurs de $T_{1,c}(^1\text{H})$ obtenues pour tous les trois nanocomposites (80/20) sont identiques à celle de la silice seule, les valeurs de $T_{1,l}(^1\text{H})$ sont quant à elles inférieures à celle de la silice seule. Cependant, les valeurs de $T_{1,l}(^1\text{H})$ ne correspondent à aucune valeur de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ déterminée par observation directe du signal RMN ^1H à $\nu_r = 4$ kHz. D'après les valeurs de temps de relaxation longitudinale ^1H obtenues pour les (co)polymères seuls (Tableau IV.8) ainsi que des valeurs de $T_1(^1\text{H})$ des composantes de relaxation rapide et lente de la silice seule, il semble plus probable, compte tenu de la proportion de protons provenant de la silice, que les valeurs de $T_{1,l}(^1\text{H})$ obtenues pour les nanocomposites (80/20) correspondent à de la diffusion de spin ^1H entre silice-(co)polymère plutôt qu'entre surfactants-(co)polymères. (voir avec Cédric).

(Co)polymères seuls	$T_1(^1\text{H})$ (ms)
PEG3000	0.55
RAN2500	0.70
RAN3900	0.63

TABLE IV.8 – Valeurs de $T_1(^1\text{H})$ mesurées par Inversion-Récupération à $\nu_r = 4$ kHz et $T = 343$ K pour les (co)polymères seuls.

Ces résultats suggèrent qu'il existe deux types de domaines dont l'un est composé principalement de nanoparticules de silice et l'autre, plus riche en chaînes de (co)polymères en interactions avec des petits agrégats de nanoparticules de silice.

IV.4 En conclusion

L'étude de l'organisation en masse des nanocomposites (80/20) a montré, dans un premier temps, que la proportion de silice au sein de la matrice de PEG3000 et de RAN2500 a une forte influence sur la cristallinité des chaînes de (co)polymères. Pour un taux en silice inférieur à 70 vol%, les agrégats de nanoparticules de silice semblent présenter une bonne dispersion au sein de la matrice PEG3000 ou RAN2500. En effet, deux domaines de taille d'environ 40 nm, possédant tous deux des chaînes de (co)polymères dont les proportions (co)polymères/SiO₂ sont différentes, ont été identifiées.

Au-delà de 70 vol%, les chaînes de PEG3000 et RAN2500 ne peuvent plus cristalliser et une diminution de la distance entre agrégats de nanoparticules de silice est observée, conduisant à l'agrégation de ces derniers. Ce changement d'organisation de masse se traduit à nouveau par l'observation de deux types de domaines, mais dont l'un est principalement composé de nanoparticules de silice.

Les nanoparticules de silice du lot de nanoparticules LUDOX® HS40 SiO₂_HS1, utilisées pour la préparation de tous les nanocomposites (80/20) étudiés, sont déjà agrégées au moment de l'adsorption du (co)polymère (Chapitre III, section III.1). Le nombre d'agrégation de ces nanoparticules est de 3-4 nanoparticules agrégées entre elles. La taille des domaines étudiée par les temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$ est de l'ordre de 40 nm, ce qui correspond à environ 33 nanoparticules de silice. La taille caractéristique des domaines sondés par les mesures de $T_1(^1\text{H})$ est bien supérieure à la taille des agrégats initialement présents dans le lot de LUDOX® HS40 SiO₂_HS1. Il y a donc bien une augmentation de l'agrégation des nanoparticules lorsque le taux de silice dépasse 70 vol%.

La diminution de la cristallisation des chaînes de (co)polymères peut être due à l'augmentation de la proportion de chaînes adsorbées lorsque la proportion de silice, c'est-à-dire la quantité de surface spécifique disponible, augmente et/ou par la diminution de l'espace disponible (taux de confinement) permettant aux chaînes de cristalliser. Cependant, l'augmentation non linéaire de la fraction de protons gelés f_g tend à montrer que le facteur dominant serait le taux de confinement, en contradiction avec la conclusion de Waddon, A. J. *et al.* [110].

À 80 vol% de silice, deux types de domaines d'organisation en masse sont détectés dont l'un est essentiellement composé de nanoparticules de silice. La présence de chaînes de (co)polymères dans un seul des deux types de domaines est appuyée par les mesures de $T_1(^1\text{H})$ indirecte via le carbone 13. La présence de domaines de nanoparticules de silice agrégées est quant à elle confirmée par les mesures de $T_1(^1\text{H})$ indirecte via silicium 29. Cependant, la concentration massique totale en silice calculée en sommant la concentration dans chaque domaine est supérieure à la concentration massique de silice introduite lors de la préparation des nanocomposites (80/20). Ce résultat suggère que la proportion de chaînes de (co)polymères dans chacun des deux types de domaines est sous-estimée et que la présence de chaînes dans le domaine riche en nanoparticules de silice n'est pas à exclure. Enfin, la proportion d'unités PG ne semble pas avoir d'influence sur la microstructure des nanocomposites (80/20). À un taux en silice aussi élevé, cette conclusion est, d'une certaine façon, attendue.

Chapitre V

Dynamique des segments de chaînes de copolymères en présence de silice

V.1 Introduction

Des interactions relativement fortes telles que des interactions par liaisons H (plusieurs dizaines de kJ/mol) entre les charges inorganiques et les chaînes de polymère entraînent un ralentissement des mouvements de réorientation des segments de chaînes de polymères. Ces interactions attractives, si elles sont suffisamment fortes, peuvent induire ce qu'on appelle dans la littérature une couche "vitreuse". On dit que les unités de répétition des chaînes de polymères sont adsorbées sur la surface des charges et cette couche vitreuse est composée d'unités de répétition considérées comme étant immobiles d'un point de vue dynamique et sont aussi dites "gelées".

L'utilisation du terme couche "vitreuse" nécessite d'être définie afin d'éviter toutes ambiguïtés. Cette couche vitreuse correspond aux unités de répétition engagées dans des interactions dont temps de vie des liaisons formées aux interfaces par les interactions entre les portions de chaînes de polymères et les groupements silanols peut être suffisamment long en comparaison du temps caractéristique de l'expérience utilisée. L'existence de cette couche vitreuse a été mise en évidence dans plusieurs cas de nanocomposites à base de charges inorganiques, telles que des nanoparticules de silice, et dont la matrice correspond à un polymère hydrophile tel que le PDMS [79, 80, 83], le P2VP (poly-2-vinyl pyridine) [29], le PEG [1-5]. Pour ces nanocomposites, les groupements silanols en surface des nanoparticules de silice permettent la formation de liaisons H avec les polymères. L'immobilisation de portions de chaînes à la surface des nanoparticules crée un gradient de mobilité tout au long de chaînes de polymères. Pour certains systèmes [1, 2, 27, 29, 113], ce gradient de mobilité a été décrit par trois phases distinctes. Ces

trois phases se distinguent comme une phase correspondant aux unités de répétition considérées comme "immobiles" d'un point de vue dynamique, une deuxième phase "intermédiaire" et correspondant aux unités de répétition voisines à celles considérées "immobiles" et enfin, une phase correspondant aux unités de répétition plus éloignées des surfaces et dont la mobilité est moins influencée par la présence des nanoparticules de silice. Cependant, nous verrons par la suite que la mobilité des segments de chaînes de cette dernière phase n'est pas semblable à celle des chaînes identiques de polymères sans présence de charges inorganiques (chaînes de polymères libres). Par "segments de chaînes plus éloignées des surfaces", nous distinguons les chaînes étant suffisamment éloignées des groupements silanols en surfaces des nanoparticules de silice pour ne pas développer d'interactions attractives.

Cependant, peu d'études ont été faites pour connaître l'influence d'unités hydrophobes en présence de charges inorganiques dont la surface est hydrophile, sur la couche vitreuse. Dans ce chapitre, l'étude de l'influence d'unités PG, moins hydrophiles que les unités EG, sur les mouvements de réorientation des segments de chaînes aux interfaces organique-inorganique et des chaînes plus éloignées des surfaces sera réalisée. Pour cela, la dynamique des segments de chaînes dans les nanocomposites à base de PEG3000, servant de nanocomposites de référence ayant 0 mol% d'unité PG, ainsi que dans les nanocomposites à base de RAN2500 et RAN3900 possédant 20 mol% et 48 mol% d'unités PG respectivement sera étudiée. Dans un premier temps, des expériences de DSC ainsi que de RMN du proton en phase solide ont été réalisées pour étudier la relaxation α des copolymères statistiques au sein des nanocomposites. Nous aborderons ensuite les questions de l'influence des unités PG sur l'existence d'une couche vitreuse aux interfaces des nanoparticules de silice et sur l'hétérogénéité des mouvements de réorientation des unités EG et PG éloignées des interfaces organique-inorganique.

V.2 Influence des unités PG sur la transition vitreuse

V.2.1 Mobilité des chaînes de polymère en présence de NPs de silice

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des polymères et des copolymères purs

Le balayage en température par DSC se fait avec des masses d'environ 10 mg et à une vitesse de 10 °C/min et en deux cycles pour toutes les expériences effectuées (un cycle vaut une montée en température de -80 °C à 100 °C, puis d'un refroidissement de 100 °C à -80 °C). Le

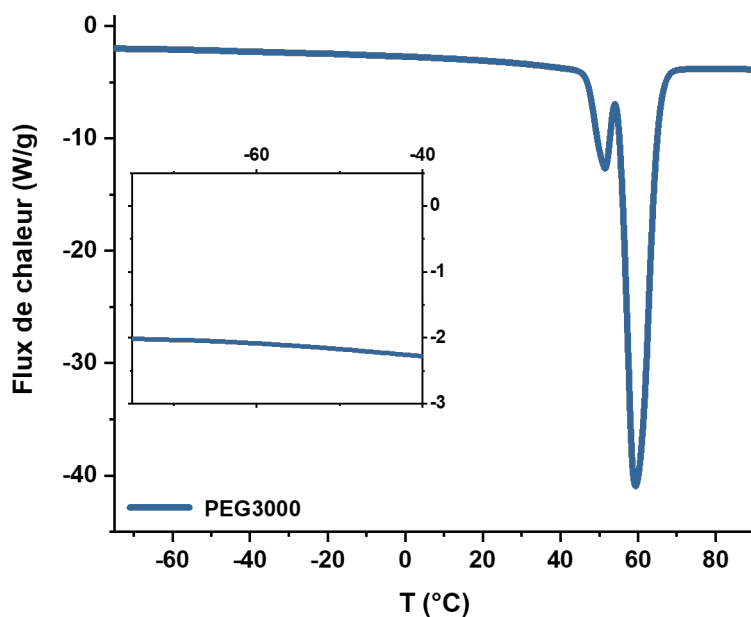


FIGURE V.1 – Thermogramme du PEG3000 seul. Le balayage se fait de -80 °C à 100 °C à la vitesse de 10 °C/min. Exo up.

thermogramme des échantillons de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 sont présentés sur la Figure V.1, V.2 et V.3, respectivement.

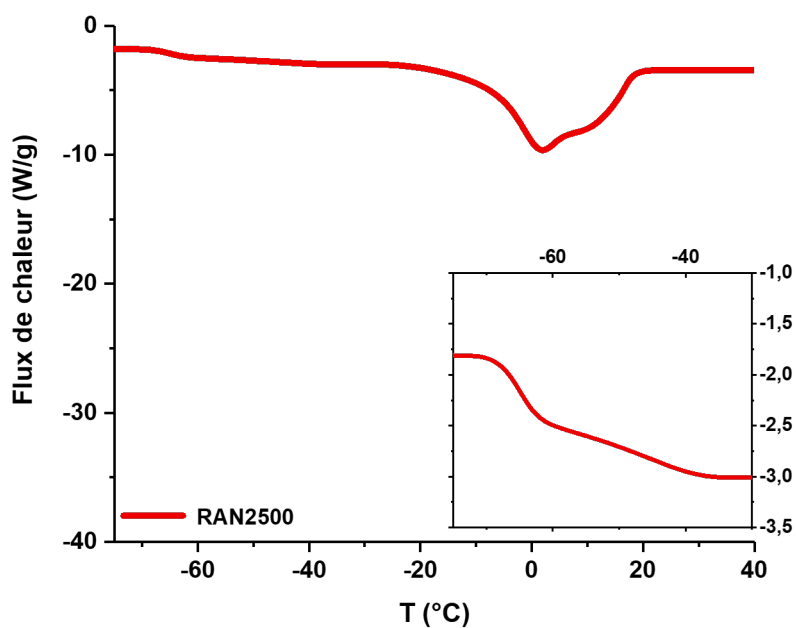


FIGURE V.2 – Thermogramme du RAN2500 seul. Le balayage se fait de -80 °C à 100 °C à la vitesse de 10 °C/min. Exo up

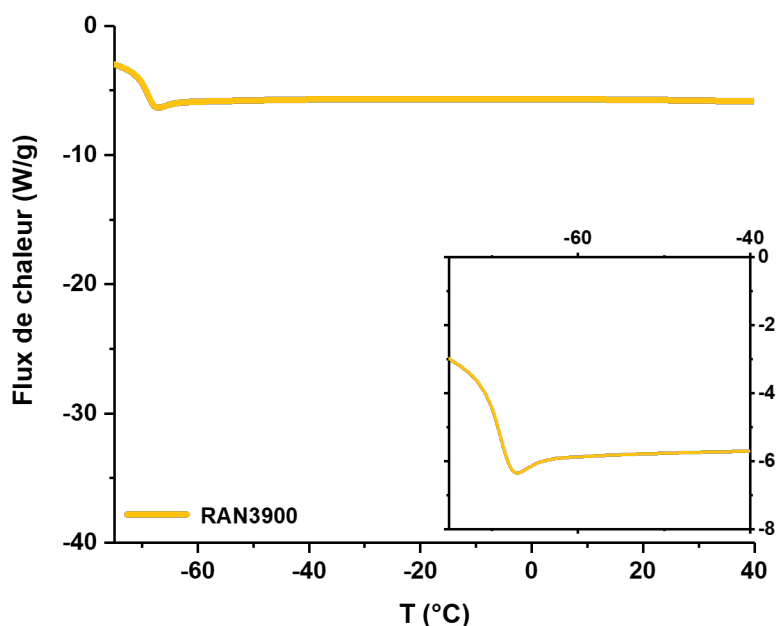


FIGURE V.3 – Thermogramme du RAN3900 seul. Le balayage se fait de -80 °C à 100 °C à la vitesse de 10 °C/min. Exo up

Des pics de fusion sont présents sur les thermogrammes du PEG3000 entre 44 °C et 70 °C ainsi que du RAN2500 entre -28 °C et 24 °C. Le PEG3000 ainsi que le RAN2500 sont donc semi-cristallins. L'enthalpie de fusion standard du PEG totalement cristallin est $\Delta H_{fusion}^0 = 197 \text{ J/g}$ [114, 115], ce qui nous donne un taux de cristallinité de 87 % exactement pour le PEG3000 et 30 % pour le RAN2500. Pour ce dernier, on considère que l'enthalpie de fusion ΔH_{fusion}^0 du RAN2500 est proche de celle du PEG3000 étant donné que le RAN2500 ne possède qu'une petite proportion d'unités PG (20 mol%). Dans le cas du PEG3000, il existe deux pics de fusion fins traduisant l'existence de deux familles de cristaux ayant des tailles différentes et dont la distribution de la taille est étroite. Dans le cas du RAN2500, il y a également en moyenne deux tailles de cristaux différentes mais ayant une distribution de tailles plus large. On note également que la fusion des sphérolites du PEG3000 s'étend de 40 °C à 70 °C tandis que pour le RAN2500, la fusion s'étend de -26 °C K à 24 °C K. La réduction de la température de fusion ainsi que la diminution du taux de cristallinité pour le RAN2500 qui possède 20 mol% d'unités PG, indiquent que les sphérolites au sein du copolymère statistique RAN2500 sont de tailles plus petites que pour le PEG3000. Quant au RAN3900, son thermogramme ne présente pas de pic de fusion, ce qui permet de conclure qu'il est amorphe. Ce résultat est cohérent avec une faible proportion de triades (EEE) égale à 0.273, déterminée par RMN du proton en phase

liquide pour ce copolymère (voir Tableau III.2). Les systèmes PEG3000 et RAN2500 sont semi-cristallins ce qui signifie que pour le RAN2500, il existe des portions de chaînes composées uniquement d'unités EG qui sont assez longues pour pouvoir cristalliser mais qui forment des sphérolites de plus petites tailles que dans le cas du PEG3000. Ce résultat est en accord avec la proportion de triades (EEE) de 0.477.

Quant à la transition vitreuse, correspondant à la transition entre l'état solide vitreux à l'état fondu ou caoutchoutique des domaines amorphes, elle n'est que très peu marquée pour le PEG3000 et plus marquée pour les copolymères statistiques RAN2500 et RAN3900 (voir l'insert des thermogrammes de la Figure V.1, V.2 et V.3). Le taux de cristallinité du PEG3000 étant de 87 %, il n'y a que 13 % des chaînes de PEG participant à la transition vitreuse. De plus, le fort taux de cristallinité du PEG induit une dynamique segmentaire hétérogène qui élargi la transition vitreuse. Ces arguments permettent d'expliquer le fait que la transition vitreuse du PEG3000 soit difficilement détectable en DSC.

Dans le cas du RAN2500, il existe deux pentes traduisant l'existence de deux températures de transition vitreuse d'amplitude différente. Dans le cas de deux polymères miscibles, les copolymères statistiques résultant de la copolymérisation des monomères ne présentent qu'une seule température de transition vitreuse T_g , que l'on peut estimer par la loi de mélange de Fox (Équation V.1).

$$\frac{1}{T_{g,copo}} = \frac{f_{vol,EG}}{T_{g,EG}} + \frac{f_{vol,PG}}{T_{g,PG}} \quad (V.1)$$

Les températures de transition vitreuse, déterminées au point d'inflexion et sont de - 65 °C et -50 °C pour le RAN2500. D'après le calcul à l'aide de l'équation de Fox en prenant une température de transition vitreuse de -55 °C [116] et -70 °C (Figure V.4) pour le PEG et le PPG respectivement, la valeur de T_g du RAN2500 devrait être égale à -58 °C. Cette valeur théorique se situe entre les deux valeurs de transition vitreuse mesurées par DSC du RAN2500. Ce résultat suggère qu'il existe des portions de chaînes amorphes composées uniquement d'unités EG assez longues pour posséder une valeur de T_g distincte et proche de celle de l'homopolymère PEG. Le taux de cristallinité du RAN2500 est inférieur à celui du PEG3000. Ainsi, la dynamique segmentaire des chaînes de RAN2500 est moins hétérogène que celle du PEG3000. En outre, la

proportion de chaînes amorphes présentant de longues portions de chaînes composées uniquement d'unités EG est plus élevée que celle déterminée pour le PEG3000 qui est égale à 13 %. Ces deux facteurs favorisent la détection de la transition vitreuse associée aux portions de chaînes uniquement composées d'unités EG des chaînes de RAN2500.

Quant au RAN3900, on observe une transition vitreuse à plus basse température comparée au RAN2500 et aussi l'apparition d'un pic endothermique superposé au saut lié à la transition vitreuse. Le thermogramme du RAN3900 est très similaire à celui du PPG4000 comme le montre la Figure V.4. D'après leur thermogramme respectif, le PPG4000 et le RAN3900 sont tous les deux amorphes et une composante endothermique superposée à la transition vitreuse est observée. Le RAN3900 est composé de 48 mol% d'unités PG et possède une proportion de triades PPP de 0.077 plus élevée que celle déterminée pour le RAN2500, de 0.023. Il existe donc des séquences composées d'unités PG plus longues au sein du RAN3900, pouvant expliquer la similarité du comportement thermique du RAN3900 avec le PPG4000. Dans le cas du PPG4000, la composante endothermique correspond à la relaxation enthalpique des segments de chaînes du polymère [113]. Cette relaxation enthalpique est due au fait que les segments de chaînes ne sont pas dans un état d'équilibre à des températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g . Une rampe de refroidissement moins rapide (par exemple de 2 °C/min) pourrait permettre aux segments de chaînes de trouver une conformation plus proche de leur conformation d'équilibre lors du refroidissement et devrait donc diminuer cette contribution liée à la relaxation enthalpique. Des expériences de DSC modulée en température (MDSC) peuvent être conduites pour séparer la contribution due à la transition vitreuse (réversible) de la contribution de la relaxation enthalpique (non réversible) (Figure V.5) [117].

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des nanocomposites à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900

Le thermogramme des nanocomposites à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 sont représentés sur la Figure V.6, V.7 et V.8, respectivement. L'absence de fusion pour le nanocomposite à base de PEG3000 contenant 80 vol% de silice signifie que les chaînes de polymère sont amorphes au sein du nanocomposite. En revanche, avec un taux de 60 vol% de silice, un pic de fusion est observé sur le thermogramme du nanocomposite à base de PEG3000. Les chaînes de

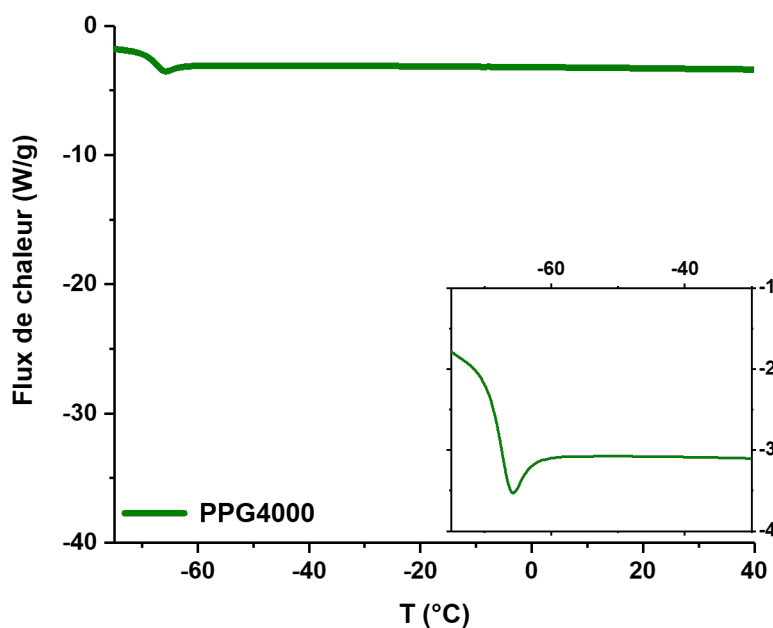


FIGURE V.4 – Thermogramme du PPG4000 seul. Le balayage se fait de -80 °C à 100 °C à la vitesse de 10 °C/min. Exo up.

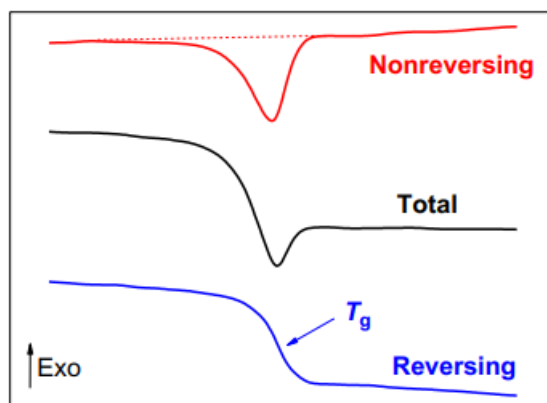


FIGURE V.5 – Schéma emprunté de [117] montrant de la contribution de la relaxation enthalpique (en rouge), de la transition vitreuse (en bleu) au flux de chaleur total (en noir) obtenu par MDSC.

PEG au sein de ce nanocomposite peuvent encore cristalliser.

L'augmentation de la concentration en nanoparticules de silice diminue la distance entre ces dernières au sein du nanocomposite. À partir des chaînes à l'état fondu, la croissance radiale de germes de cristaux (dont la taille est de quelques dizaines de nanomètres) forment des sphérolites dont la taille a pour ordre de grandeur le micromètre. La diminution de la distance entre les nanoparticules gêne la croissance de ces sphérolites comme l'a montré Waddon, A.

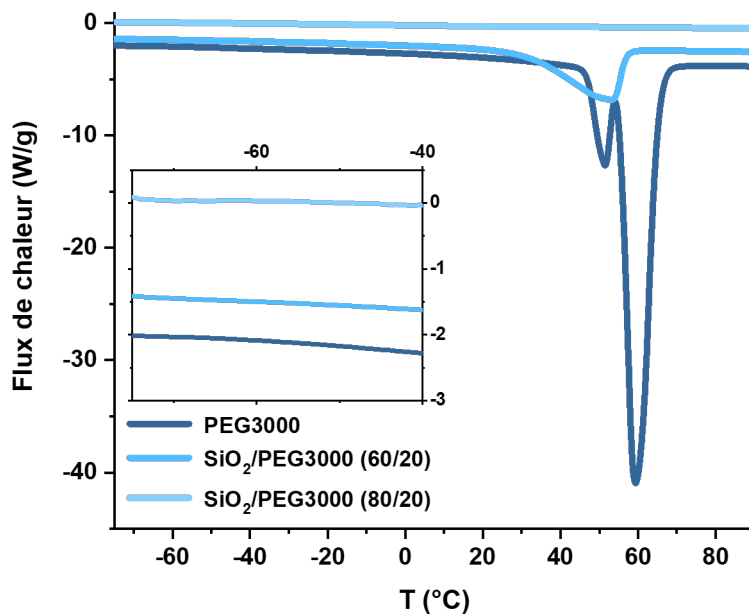


FIGURE V.6 – Thermogramme des NCs à base de PEG3000. Le balayage se fait de -80 °C à 100 °C à la vitesse de 10 °C/min. Exo up.

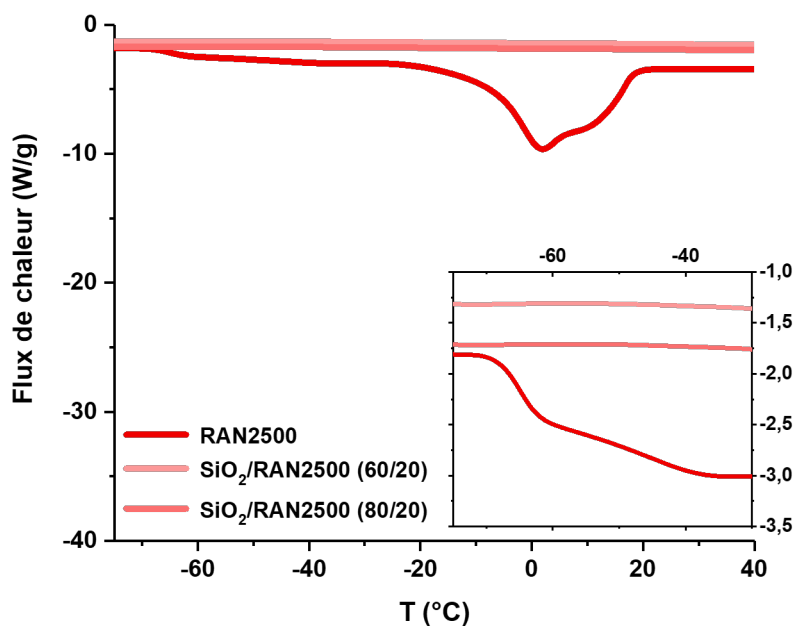


FIGURE V.7 – Thermogramme des NCs à base de RAN2500. Le balayage se fait de -80 °C à 100 °C à la vitesse de 10 °C/min. Exo up.

J. et al. dans ses travaux [110]. Cette étude par microscopie à lumière polarisée et DSC montre qu’une augmentation du taux de charges en silice diminue le taux de croissance des sphérolites

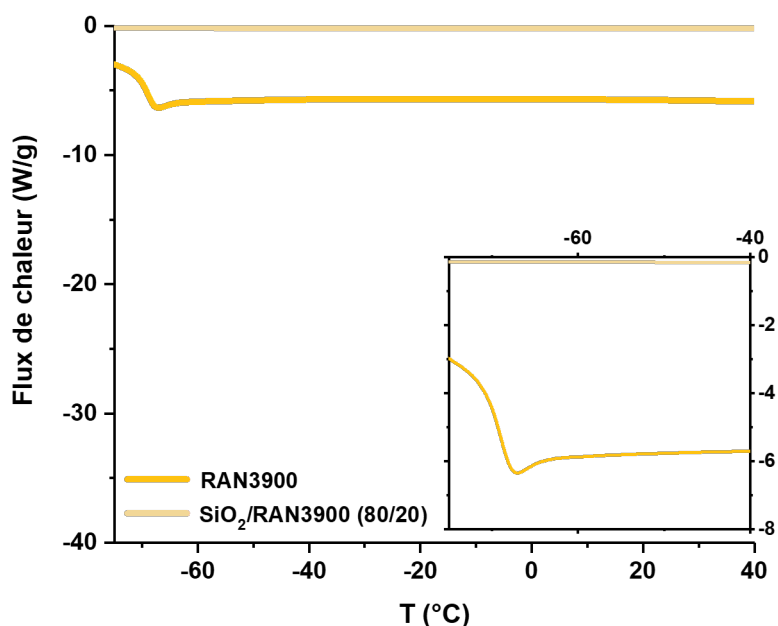


FIGURE V.8 – Thermogramme des NCs à base de RAN3900. Le balayage se fait de -80 °C à 100 °C à la vitesse de 10 °C/min. Exo up.

ainsi que le taux de cristallisation du PEG. Ce résultat, transposé à nos systèmes, permet d'expliquer pourquoi le taux de cristallinité des nanocomposites à base de PEG3000 et de RAN2500 diminue lorsque la fraction volumique de silice augmente.

Dans le cas du nanocomposite à base de RAN2500, on note l'absence de pic de fusion à une composition inférieure à 60 vol% de silice : les chaînes de RAN2500 sont amorphes. À notre connaissance, il n'a pas été reporté que les unités PG participent aux phases cristallines. Les portions de chaînes de RAN2500 pouvant cristalliser sont plus courtes en comparaison de celles des chaînes de PEG3000. Ainsi, les contraintes géométriques dues à la présence de charges inorganiques ont un effet plus drastique sur la cristallisation des chaînes de RAN2500 : le seuil à partir duquel les chaînes de RAN2500 sont rendues amorphes est logiquement plus bas (inférieur à 60 vol%) que celui déterminé pour le PEG3000 (entre 60 et 80 vol%).

Comme mentionnée précédemment, la transition vitreuse du PEG3000 n'est pas détectable par DSC car ce dernier possède un taux de cristallinité de 87 % et seul 13 % participe à la transition vitreuse. Dans le cas des nanocomposites à base de PEG3000 contenant 80 vol% de

silice, les chaînes de PEG sont rendues amorphes et donc contribuent toutes à la transition vitreuse. Cependant, aucun saut associé à la transition vitreuse ne peut être observé et plusieurs effets contribuent à cela. Dans un premier temps, un nanocomposite contenant 80 vol% de silice contient seulement 20 vol% de PEG, ce qui équivaut à 12 wt%. La masse prise en compte pour les expériences de DSC est la masse totale du nanocomposites silice + PEG, la quantité de PEG est donc diluée au sein du nanocomposite. Deuxièmement, l'ajout de charges inorganiques entraîne l'apparition un gradient de T_g [29] ce qui se traduit par l'élargissement du saut correspondant à la transition vitreuse en DSC. L'accumulation de ces deux effets rend la T_g non détectable pour les nanocomposites à base de PEG.

Les sauts correspondant à la transition vitreuse sont plus marquées pour le RAN2500 seul. Le RAN2500 a un taux de cristallinité de 30 %, il y a donc 70 % des chaînes de RAN2500 qui participent à la transition vitreuse. Ceci peut expliquer pourquoi la transition vitreuse est encore détectable par DSC à une concentration de 60 vol%. Cependant, au-delà de cette valeur, par exemple à 80 vol%, la transition vitreuse n'est plus détectable pour les mêmes raisons que pour les nanocomposites à base de PEG3000.

Taux de silice (vol%)	0	40	50	60	70	80
<hr/>						
PEG3000						
ΔH_{fusion} (J/g)	171	51	28	16	5	amorphe
χ_c	(87%)	(26%)	(14%)	(8%)	(3%)	
<hr/>						
RAN2500						
ΔH_{fusion} (J/g)	59			1		amorphe
χ_c	(30%)			(<1%)		
<hr/>						
RAN3900						amorphe

TABLE V.1 – Tableau récapitulatif des T_f et $T_{g,DSC}$ des polymères/copolymères seuls ainsi que des NCs.

La transition vitreuse ne pouvant être détectée par DSC, des expériences de RMN 1H en phase solide permettront cette étude.

V.2.2 Étude de la transition vitreuse par RMN ^1H en phase solide

Mesure du signal de relaxation transverse ^1H par Magic-Sandwich Echo (MSE ^1H)

La mesure du signal de relaxation transverse ^1H par une expérience de simple impulsion ^1H nous renseigne sur l'environnement chimique des protons. Cependant, le temps mort suivant l'impulsion de 90° dans la séquence OP ^1H II.3 ne permet pas de détecter une partie du signal de relaxation transverse ^1H comme expliqué dans le Chapitre II, section II.3. Les segments de chaînes immobilisés aux interfaces possédant un couplage dipolaire ^1H - ^1H fort provoquent une décroissance rapide du signal de relaxation transverse ^1H au cours des 20 premières μs . Cette partie du signal n'est donc pas mesurable par l'expérience de simple impulsion ^1H à cause de ce problème de temps mort. Pour pouvoir détecter l'éventuelle présence de segments de chaînes immobilisées au sein des nanocomposites, la séquence MSE ^1H sera utilisée : elle permet de refocaliser l'effet des forts couplages dipolaires ^1H - ^1H sur le signal de relaxation transverse ^1H en moyennant ce couplage à zéro pendant la séquence. Cette séquence conduit à la formation d'un écho permettant de déplacer le signal de relaxation après le temps mort de sonde (voir Figure II.9).

Loi de Curie

La loi de Curie stipule que la susceptibilité magnétique d'un matériau, c'est-à-dire sa capacité à générer une aimantation en présence d'un champ magnétique, est inversement proportionnelle à la température. De ce fait, si on multiplie l'intensité initiale du signal de relaxation transverse ^1H $I(t=0)$, correspondant à l'aimantation à l'équilibre de notre système, par la température, une courbe constante quelle que soit la température est attendue. La valeur de cette constante est aussi appelée constante de Curie. En réalisant cette correction pour les mesures de MSE ^1H effectuées sur une gamme de température allant de 223K à 373K, on obtient la courbe représentée sur la Figure V.9. Celle-ci n'est pas constante et est caractérisée par un minimum ainsi qu'une largeur.

Le gradient de mobilité sera exprimé en Kelvin et correspond à la largeur de la courbe depuis la température au minimum de la courbe, qui correspond à la valeur de $T_{g,RMN}$, jusqu'à la température à laquelle un plateau de l'intensité corrigée par la loi de Curie, notée

$I(t=0) \times T / I_{max}(T)$ par la suite, est obtenu. Lorsque ce plateau est atteint, la mobilité segmentaire de toutes les chaînes ont été activées. De ce point de vue, la largeur de la courbe d'intensité corrigée par la loi de Curie traduit la distribution des fréquences associées aux mouvements coopératifs des segments de chaînes. Une courbe étendue vers les hautes températures à partir de la $T_{g,RMN}$ signifie qu'il faut apporter plus d'énergie, c'est-à-dire, augmenter la température pour activer la mobilité des portions de chaînes dont la fréquence est plus faible que ν_{MSE} . La largeur de la courbe traduit donc un **gradient de mobilité** et est schématisée sur la Figure V.9.

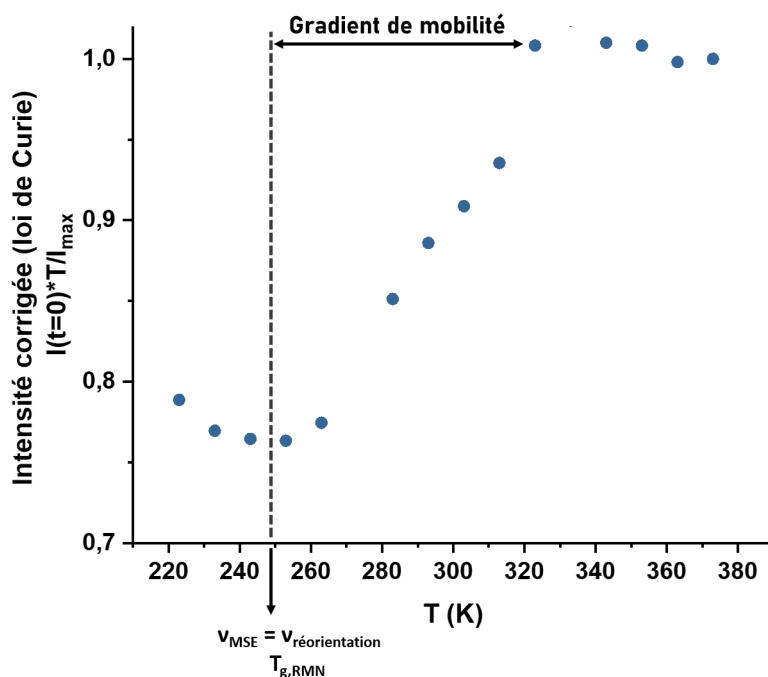


FIGURE V.9 – Intensité de l'aimantation à l'équilibre corrigée par la loi de Curie des expériences de MSE 1H réalisées entre 223K et 373K pour le nanocomposite à base de PEG3000 contenant 80 vol% en silice.

Lorsque la fréquence caractéristique de la séquence de MSE 1H qui est d'environ 10 à 100 kHz, coïncide avec la fréquence caractéristique des mouvements associés à la relaxation α (mouvements coopératifs mettant en jeu 10 à 20 liaisons), les mouvements moléculaires perturbent la refocalisation du couplage dipolaire $^1H-^1H$ et donc l'intensité mesurée $I(t=0)$ diminue [27] (voir Schéma V.10). Une diminution de l'intensité corrigée par la loi de Curie en fonction de la température est alors attendue pour des expériences de MSE 1H conduites à des températures de plus en plus proches, mais inférieures, à la $T_{g,RMN}$. Lorsque la température augmente au-delà de cette valeur, la fréquence caractéristique associée à la relaxation α augmente : $I(t=0) \times T$ réaugmente alors avant d'atteindre un plateau. Le minimum de cette courbe est noté

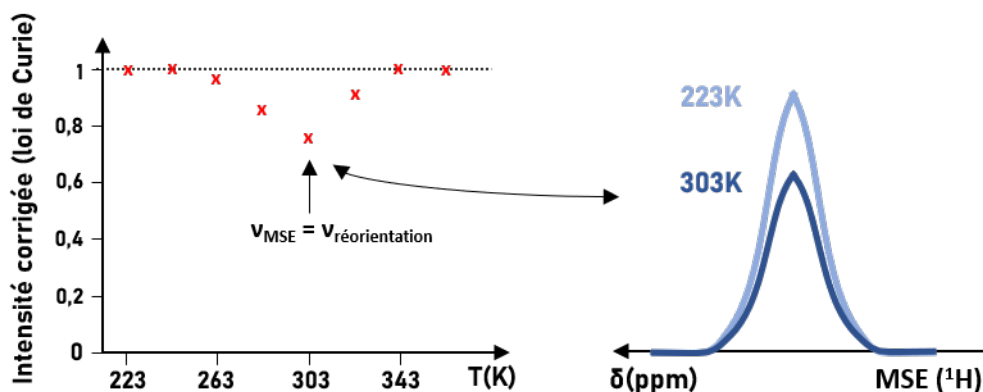
$T_{g,RMN}$


FIGURE V.10 – Schéma explicatif montrant la diminution de l'intensité de l'aimantation à l'équilibre multipliée par la température lorsque $\nu_{MSE} = \nu_{réorientation}$

Dans le cas du nanocomposite à base de PEG3000 avec un taux de silice de 80 vol%, cette diminution d'intensité est bien observée pour des expériences de MSE ^1H conduites entre 223K et 373K. La valeur de $T_{g,RMN}$ du PEG3000 avec 80 vol% se situe autour de 246K (voir Figure V.9).

L'interprétation de la largeur de la courbe d'intensité corrigée par la loi de Curie en fonction de la température est plus significative si on la discute en relation avec la même courbe obtenue pour le PEG3000 seul.

Influence de l'ajout de charges sur la transition vitreuse

L'évolution de l'intensité $I(t=0) \times T / I_{max}(T)$ n'a pas été déterminée pour les PEG3000 et le RAN2500 seul car ces deux (co)polymères sont semi-cristallins. Les chaînes constituant les zones cristallines sont activées à des températures supérieures à la température de fusion. L'activation de la mobilité de ses chaînes se traduit également par une diminution de $I(t=0) \times T / I_{max}(T)$. L'interprétation des courbes $I(t=0) \times T / I_{max}(T)$ pour des polymères semi-cristallins est moins directe que pour des polymères amorphes, notamment lorsque la gamme de température de la transition vitreuse ainsi que de la fusion sont larges.

Toutefois, le copolymère RAN3900 est amorphe comme le montre la Figure V.3. L'étude de l'influence de l'ajout des charges sur la transition vitreuse a donc été réalisée en comparant l'évolution de l'intensité $I(t=0) \times T / I_{max}$ déterminée pour le nanocomposite (80/20), contenant

80 vol% en silice, à base de RAN3900 avec celle obtenue pour le RAN3900 seul. Cette comparaison est reportée sur la Figure V.3.

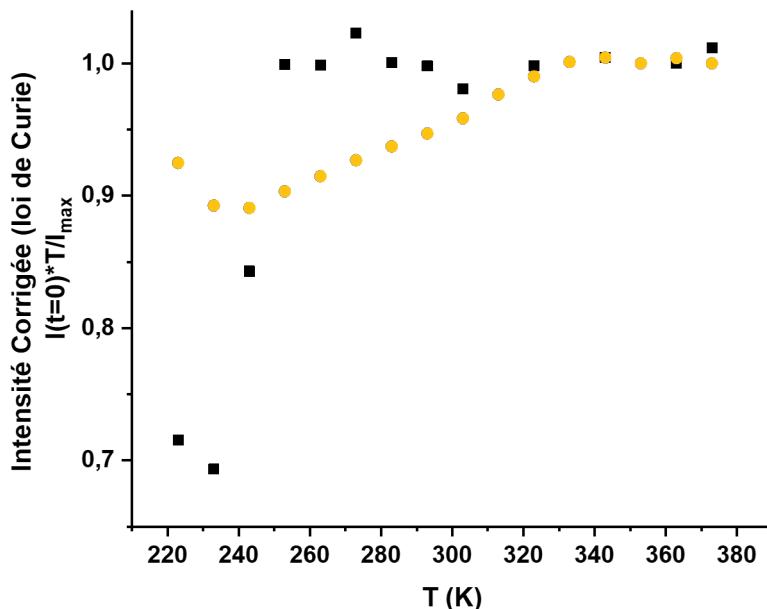


FIGURE V.11 – Évolution de l'intensité $I(t=0) \times T / I_{max}$ en fonction de la température obtenue pour le RAN3900 seul (en noir) et le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 (en jaune).

La courbe $I(t=0) \times T / I_{max}(T)$ correspondant au nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 est plus large que celle du RAN3900 seul. La largeur de la courbe $I(t=0) \times T / I_{max}(T)$ déterminée de la même manière que sur la Figure V.9, permet d'obtenir une largeur de 20 K pour le RAN3900 seul contre 105 K pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900. En outre, la valeur de $T_{g,RMN}$ obtenue du copolymère seul et celle du nanocomposite sont identiques. Ces résultats suggèrent que l'ajout de silice au sein de la matrice polymère a pour effet d'augmenter l'hétérogénéité des mouvements coopératifs des segments de chaînes vers des mouvements plus lents, activés à plus hautes températures : le gradient de mobilité est plus large.

Influence de l'ajout d'unités PG sur la transition vitreuse au sein des nanocomposites

La comparaison des courbes $I(t=0) \times T / I_{max}(T)$ du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 avec les nanocomposites (80/20) à base de RAN2500 (20 mol% d'unités PG) et de RAN3900 (48 mol% d'unités PG) nous permet d'étudier l'influence des unités PG sur la relaxation α . L'évolution de $I(t=0) \times T / I_{max}(T)$ obtenue pour ces nanocomposites sont reportées sur la Figure V.12

pour comparaison.

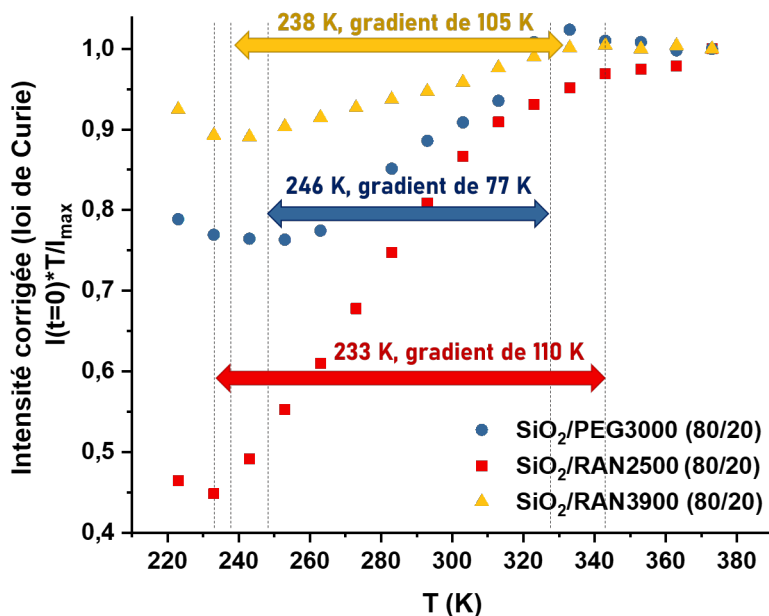


FIGURE V.12 – Évolution avec la température de $I(t=0) \times T / I_{max}$: influence des unités PG sur la transition vitreuse. La $T_{g,RMN}$ et le gradient de mobilité sont indiqués pour chaque nanocomposite au-dessus des flèches. Ces flèches représentant la largeur de la courbe traduisent le gradient de mobilité.

Comme le montre la Figure V.12, les courbes $I(t=0) \times T / I_{max}(T)$ correspondant aux nanocomposites à base de copolymères statistiques sont beaucoup plus larges (105 et 110K, pour le RAN3900 et RAN2500 respectivement) que celle du nanocomposite à base de PEG3000 (77K). De plus, la valeur de $T_{g,RMN}$ obtenue pour les nanocomposites (80/20) à base de copolymères statistiques, RAN2500 comme RAN3900, sont plus basses que celle obtenue pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. Les valeurs de $T_{g,RMN}$ obtenues pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 sont 246K, 233K et 238K respectivement. La différence de $T_{g,RMN}$ du PEG3000 et des copolymères au sein des nanocomposites est d'environ 10K. Cet écart de T_g est proche de la différence des valeurs de T_g déterminées pour les polymères et copolymères considérés seuls, en l'absence de charge, qui est de 10 à 15 K. Ainsi, une comparaison entre $\Delta(T_{g,RMN}(nanocomposite) - T_{g,DSC}(polymreseul))$ semble plus adapté pour déterminer si l'ajout d'unités PG a une influence sur la $T_{g,RMN}$. $\Delta(T_{g,RMN}(nanocomposite) - T_{g,DSC}(polymreseul))$ pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900

est égale à 28K, 25K et 35K respectivement. Le décalage de $T_{g,RMN}$ semble être égal pour les nanocomposites à base de PEG3000 et de RAN2500 mais est plus important pour le nanocomposite à base de RAN3900. L'ajout de 20 mol% d'unités PG n'a donc pas d'influence sur la $T_{g,RMN}$ mais à une proportion de 48 mol%, un décalage de 10K de la température de transition vitreuse vers les hautes températures est observé.

Résumé : transition vitreuse au sein des nanocomposites par RMN 1H du solide.

En résumé, nous avons montré l'influence de l'ajout de nanoparticules de silice ainsi que l'influence des unités PG sur la transition vitreuse de chaînes de copolymères. Celle-ci est décrite par une valeur de $T_{g,RMN}$, évaluée à une fréquence caractéristique de l'ordre de la dizaine de kHz, ainsi que le gradient de mobilité.

Les interactions attractives silice-PEG ou silice-copolymères ralentissent la dynamique des chaînes ($T_{g,RMN}$ plus élevée) et augmentent l'hétérogénéité des mouvements de réorientation des chaînes en comparaison du (co)polymère seul, en l'absence de charges.

L'influence des unités PG a été étudiée en comparant les nanocomposites à base de PEG3000 (0 mol% d'unité PG, référence) et les nanocomposites (80/20) à base de copolymères statistiques RAN2500 (20 mol% d'unités PG) d'une part et de RAN3900 (48 mol% d'unités PG) d'autre part. Le gradient de mobilité est supérieur pour les nanocomposites à base de copolymères statistiques. La présence d'unités PG semble donc amplifier l'hétérogénéité de la dynamique des mouvements de réorientation vers une dynamique segmentaire plus lente, activée à des températures plus hautes. De plus, pour une proportion de 48 mol% d'unités PG, la $T_{g,RMN}$ est décalée vers des températures plus élevées en comparaison des nanocomposites à base de RAN2500 et RAN3900. Ce résultat suggère que la dynamique segmentaire des chaînes de RAN3900 est davantage ralentie en présence de nanoparticules de silice. La présence d'unités PG conduit donc à la réduction des mouvements de réorientation des segments de chaînes des copolymères.

Les expériences de MSE 1H permettent de décrire la transition vitreuse de l'ensemble des protons du nanocomposite (silice et polymères/copolymères). Dans un nanocomposite (80/20)

à base de copolymère RAN2500, la quantité de protons provenant du polymère/copolymère est égale à 5.10^{22} pour 9.10^{20} protons provenant des groupements silanols en surface des nanoparticules. Les protons provenant de la silice contribuent à 2% du signal de relaxation transverse ^1H , c'est donc principalement la contribution des protons des chaînes de (co)polymère qui est détectée à travers les expériences de MSE ^1H . Des expériences complémentaires de RMN ^{13}C peuvent aussi être conduites pour obtenir une description plus complète de la transition vitreuse des chaînes de (co)polymères.

V.2.3 Étude de la transition vitreuse par RMN ^{13}C en phase solide

Comparaison des spectres RMN ^{13}C obtenus par polarisation directe et par polarisation croisée.

L'évolution de la largeur des pics en RMN ^{13}C avec la température peut être exploitée afin d'obtenir des informations relatives à la dynamique segmentaire des chaînes de polymère. Cette approche est sensible à des fréquences de mouvements comprises entre le kilohertz et quelques dizaines de kilohertz. En outre, il est possible de déterminer le temps de corrélation des mouvements de réorientation des segments de chaînes (τ) et la valeur de l'énergie d'activation apparente (E_a) de ces mouvements [118]. Les spectres RMN ^{13}C peuvent être enregistrés par polarisation directe (DP) des carbones 13 ou bien par polarisation croisée (CP) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. La comparaison entre les spectres obtenus en DP et en CP pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 est reportée sur la Figure V.13 pour différentes températures.

La Figure V.13 montre que les massifs obtenus en DP et CP sont superposables. Les carbones des groupements CH, $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$ présentent par conséquent des efficacités de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ similaires. Ces résultats suggèrent donc que la distribution de la valeur du couplage dipolaire D_{CH} pour les carbones de ces groupements n'est pas très large. Cette caractéristique demeure valable de 223 K à 373 K. Ce résultat a aussi été observé pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 et RAN3900. Par ailleurs, et d'un point de vue pratique, les expériences CP $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ nécessitent un temps de mesure plus court pour obtenir un même rapport signal/bruit que les expériences DP, du fait de la faible valeur de $T_1(^1\text{H})$ (inférieure à 100 ms). Compte tenu de la similitude de la forme des différents massifs par ces deux séquences d'impulsions, l'étude de la largeur des pics en fonction de la température sera donc réalisée en

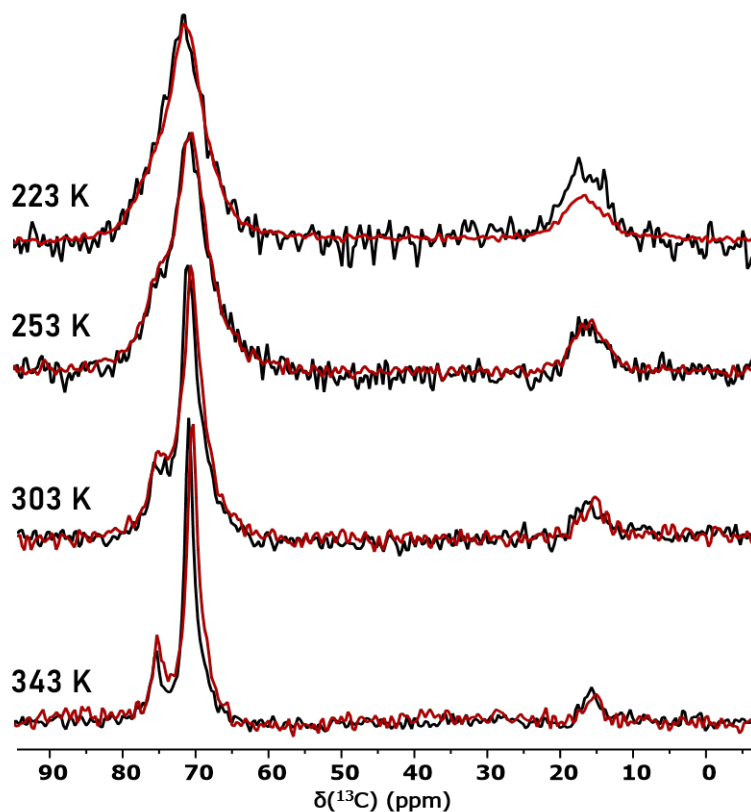


FIGURE V.13 – Comparaison des spectres RMN ^{13}C du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 obtenus en polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ ($t_{CP} = 1$ ms) (rouge pâle) et en polarisation directe (délai de répétition de 5 s) (rouge foncé) à différentes températures.

utilisant la séquence d'impulsions CP/MAS/DD (CP $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$).

Élargissement des pics : relaxation en $T_{2,m}$ et/ou en $T_{2,\sigma}$?

L'élargissement des pics en RMN ^{13}C peut provenir de plusieurs contributions, dont un terme de relaxation en $T_{2,m}$ et/ou en terme de relaxation en $T_{2,\sigma}$. [Le carbone lié à l'atome d'oxygène des chaînes de PEG et des copolymères statistiques RAN2500 et RAN3900 est magnétiquement non équivalent.] Plusieurs études portant sur l'influence de l'anisotropie de déplacement chimique ^{13}C sur les spectres RMN ^{13}C ont été reportées et cette influence a été exploitée pour l'étude de nanocomposites à base de PEG [119]. Il convient donc de déterminer si l'élargissement du pic $-\text{CH}_2-$ lorsque la température augmente est dû à la seule contribution d'une relaxation en $T_{2,m}$, liée au couplage dipolaire $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ ou d'une relaxation en $T_{2,\sigma}$, liée à l'anisotropie du déplacement chimique ^{13}C .

Le CSA est moyenné par la rotation rapide à l'angle magique, tandis que l'effet du couplage dipolaire ^{13}C - ^1H est modifiée par la puissance de découplage et la rotation à l'angle magique. Pour tester si l'élargissement par les mouvements moléculaires relève d'une contribution en $T_{2,m}$ et/ou en $T_{2,\sigma}$, des expériences de CP $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ ont été menées pour deux vitesses de rotation à l'angle magique (Figure V.14) ainsi que deux puissances de découplage dipolaire différentes (Figure V.15) pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500.

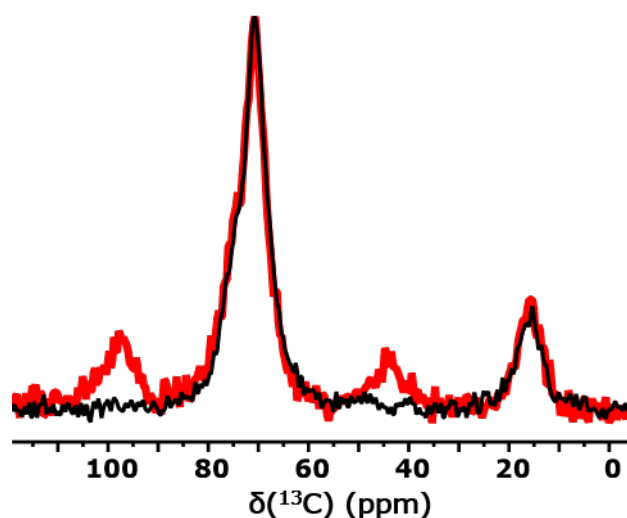


FIGURE V.14 – Spectres RMN ^{13}C obtenus pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500. Les mesures ont été effectuées à $T = 233\text{ K}$, $\nu_{DD} = 67.5\text{ kHz}$, $\nu_r = 4\text{ kHz}$ (en noir) et 2 kHz (en rouge).

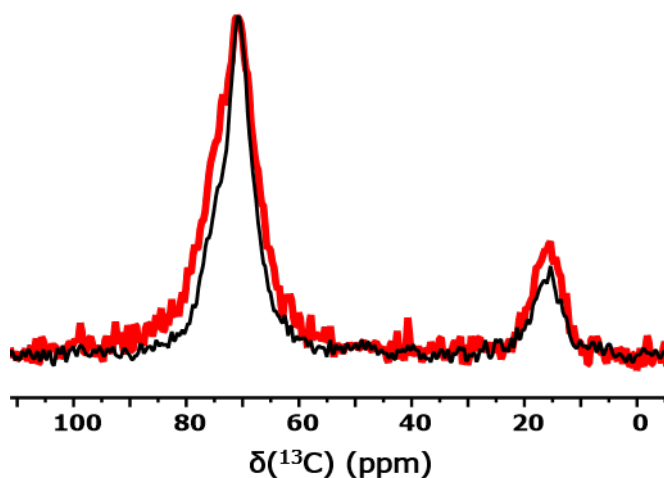


FIGURE V.15 – Spectres RMN ^{13}C obtenus pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500. Les mesures ont été effectuées à $T = 233\text{ K}$, $\nu_r = 4\text{ kHz}$ ainsi que $\nu_{DD} = 67.5\text{ kHz}$ (en noir) et 30 kHz (en rouge).

La Figure V.14 montre qu'à 223 K, l'allure du massif associé aux carbones CH, -CH₂- ne dépend pas de la vitesse de rotation ν_r . Ce résultat indique que la contribution de la relaxation en $T_{2,\sigma}$ à la largeur de raie à mi-hauteur, $\delta_{\nu_{1/2}}$, est négligeable dans le cas présent. À l'inverse, la puissance de découplage dipolaire ¹H affecte de façon significative $\delta_{\nu_{1/2}}$ associée aux carbones CH, -CH₂- mesurée sur les spectres RMN ¹³C : en diminuant l'intensité du découplage d'un facteur 2, $\delta_{\nu_{1/2}}$ (CH, -CH₂-) augmente d'environ 250 Hz. Ce résultat confirme que l'observation d'un élargissement de $\delta_{\nu_{1/2}}$ (CH, -CH₂-) est gouverné par la relaxation en $T_{2,m}$.

Mesure de la largeur à mi-hauteur des pics des carbones -CH₂- : exemple du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000.

Dans un premier temps, les expériences de CP ¹H → ¹³C réalisées entre 223 K et 353 K avec le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 seront détaillées. Les spectres RMN ¹³C obtenus pour quelques valeurs de la température ainsi que les conditions de leur obtention ont été reportées sur la Figure V.16. Un seul pic est détecté à $\delta = 70$ ppm, associé aux carbones des groupements -CH₂- des chaînes de PEG en phase amorphe. De façon qualitative, de 223 K à 243 K, un élargissement du pic -CH₂- est observé, puis une augmentation de la température de 243 K à 353 K a pour effet d'affiner ce pic.

La largeur à mi-hauteur du pic -CH₂-, notée $\delta_{\nu_{1/2}}$ par la suite, est tracée en fonction de la température comme le montre la Figure V.17. Une augmentation de $\delta_{\nu_{1/2}}$ pour atteindre un maximum à T = 243 K égal à 311 HZ est détecté. Au-delà de 243 K, $\delta_{\nu_{1/2}}$ décroît progressivement pour atteindre une valeur plateau, égale à 55 Hz, à partir de 323 K. L'allure de l'évolution de $\delta_{\nu_{1/2}}(T)$ est donc en accord avec la description de la variation avec la température des spectres RMN ¹³C obtenus pour ce nanocomposite.

Lorsque la fréquence caractéristique des mouvements ν_{mouv} est égale à la fréquence de découplage, notée ν_{DD} , utilisée pour les expériences de polarisation croisée CP ¹H → ¹³C, alors le découplage hétéronucléaire ¹H-¹³C est moins efficace. L'élargissement des massifs observés sur les spectres ¹³C est alors observé. Pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000, $\nu_{mouv} \approx \nu_{DD}$ à T = 253 K.

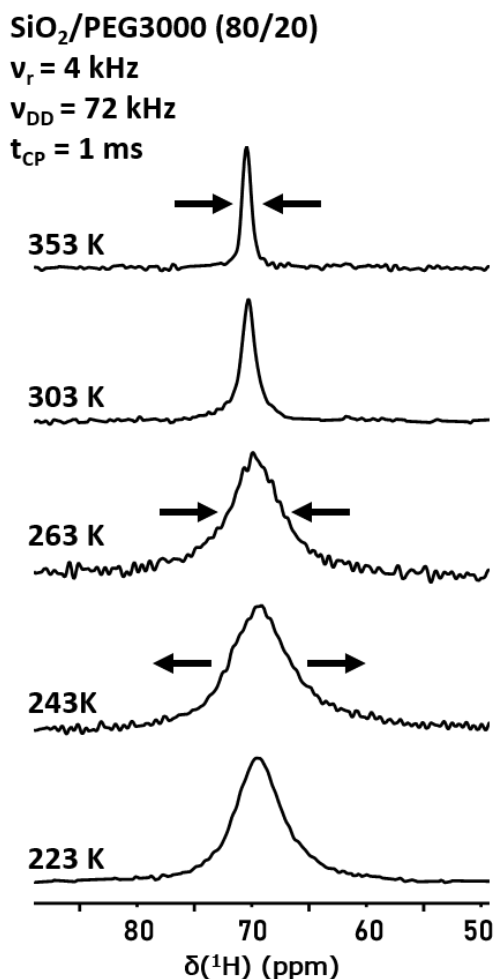


FIGURE V.16 – Spectres RMN ¹³C déterminés par une expérience de CP/MAS/DD ¹H → ¹³C à T = 223 K, 243 K, 263 K, 303 K et 353 K du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000.

La courbe $\delta_{v_{1/2}} = f(T(K))$ peut être décrite à l'aide de l'équation V.2 [118, 120, 121]. Cette dernière est composée de trois contributions dont la signification physique est détaillée par la suite.

Le premier terme, $(\delta_{v_{1/2}})_0$, correspond à la largeur intrinsèque du pic, $[1/(\pi T_2(^{13}\text{C}))]$, à laquelle s'ajoutent les effets d'élargissement induits par la différence de susceptibilité magnétique aux interfaces silice/polymère et de l'inhomogénéité du champ magnétique RMN.

Le second terme décrit l'élargissement du pic induit par le ralentissement des mouvements segmentaires des chaînes amorphes. En effet, lorsque les chaînes de polymères amorphes sont dans un état vitreux, des différences d'environnement local perçu par les carbones, pourtant identiques, apparaissent principalement du fait du désordre conformationnel. De ce fait,

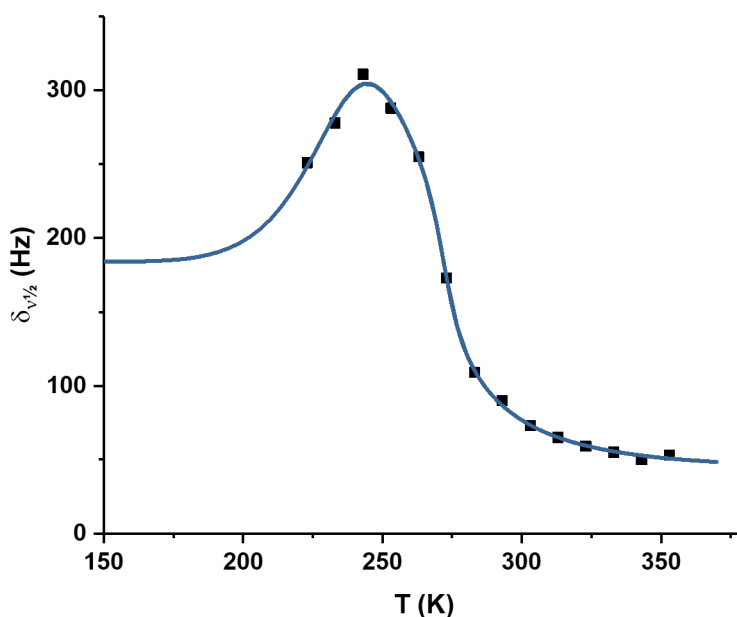


FIGURE V.17 – Évolution de $(\delta_{v_{1/2}})$ (-CH₂-) en fonction de la température pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. L'ajustement de cette courbe réalisé à l'aide de l'équation V.2 est représentée par la ligne bleue.

lorsque la température approche T_0 les mouvements segmentaires deviennent gelés et les différents environnements perçus par les carbones donnent lieu à une distribution de $\delta(^{13}\text{C})$. L'amplitude maximum de l'élargissement est égale à $2(\delta_{v_{1/2}})_1$ et α décrit la largeur de la zone de température autour de T_0 .

Enfin, le dernier correspond au terme d'élargissement par les mouvements moléculaires. Les mouvements de réorientation des liaisons C-H induisent une modulation incohérente du couplage dipolaire D_{CH} . Lorsque la fréquence caractéristique de ces mouvements approche et devient égal à la fréquence de découplage dipolaire, *i.e.* $\nu_{mouv} = \nu_{DD}$, alors il se produit des effets d'interférences destructives : le découplage dipolaire ^1H appliqué durant l'acquisition du signal n'est plus efficace. Un élargissement du massif associé aux carbones impliqués par ces mouvements en résulte. Le terme M_2 est la valeur moyenne de poudre du second moment et peut être calculée à l'aide de l'équation V.3. Sa valeur est de $1.0315 \times 10^8 \text{ Hz}^2$. λ est le facteur qui permet de caractériser le degré d'anisotropie des mouvements des liaisons C-H : si $\lambda = 1$, le second moment n'est pas moyenné par les mouvements moléculaires tandis que si $\lambda \rightarrow 0$, M_2 est moyenné à zéro par les mouvements de réorientations isotropes. Enfin, τ est le temps de corrélation caractéristique de la relaxation α des chaînes de PEG3000 au sein du nanocomposite.

La dépendance de τ avec la température suit une loi de type WLF. Cependant, dans le but de limiter les paramètres d'ajustement, une approximation est réalisée : la dépendance de τ suit une loi de type Arrhénienne (équation V.4). Cette hypothèse se justifie par la gamme de température étroite sur laquelle se manifeste l'élargissement par les mouvements segmentaires. Le dernier paramètre d'ajustement, E_a , est donc une énergie d'activation apparente.

$$\delta = \delta_0 + \delta_1(2/\pi)^{-1} \arctan(\alpha(T_0 - T)) + \lambda M_2(\tau/(1 + \omega_1^2 \tau^2)) \quad (\text{V.2})$$

$$M_2 = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2}{5r^6} \quad (\text{V.3})$$

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT) \quad (\text{V.4})$$

Le résultat de l'ajustement de la courbe $(\delta_{\nu_{1/2}})(T)$ obtenue pour le nanocomposite (80/20) est représenté par une ligne bleue sur la Figure V.17 et les valeurs des paramètres d'ajustement sont reportées dans le tableau V.2. Le temps caractéristique τ_0 des mouvements de réorientation des segments de chaînes, dans la limite des hautes températures, est en accord avec la valeur obtenue pour des systèmes PEG/SiO₂ similaires [6].

Nanocomposites (80/20)	$(\delta_{\nu_{1/2}})_0$ (Hz)	$(\delta_{\nu_{1/2}})_1$ (Hz)	α	T_0 (K)	λ	τ_0 (s)	E_a (kJ/mol)	ω (kHz)
PEG3000	114	29	0.18	272	0.14	5.2×10^{-11}	25	71.4

TABLE V.2 – Paramètres d'ajustement des courbes $(\delta_{\nu_{1/2}})(T)$ à l'aide de l'équation V.2 pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. Les mesures ont été réalisées à $\nu_r = 4$ kHz, $\nu_{DD} = 72$ kHz et $t_{CP} = 1$ ms.

Les valeurs de E_a apparentes peuvent aussi être déterminées par des expériences de RMN ¹H, et plus précisément, à l'aide de la séquence d'impulsions d'écho de Hahn. Ces expériences permettent d'obtenir le(s) temps de relaxation transverse ¹H qui décrivent la dynamique segmentaire des chaînes de polymère. La dépendance de $\frac{1}{T_2(^1H)}$ suit une loi de type Arrhénienne (équation V.4) dans la gamme de température explorée. En traçant $\ln(\frac{1}{T_2(^1H)})$ en fonction de $1000/T$, la valeur de l'énergie d'activation apparente E_a peut être déduite.

Ces expériences ont été réalisées à des températures bien supérieures à $T_{g,RMN}$, obtenues par les expériences de MSE ¹H, plus précisément entre $T_{g,RMN} + 100$ K et $T_{g,RMN} + 140$ K.

Ainsi, la mobilité segmentaire des unités de répétition ne faisant pas partie de la couche vitreuse est activée à l'échelle de la dizaine de kilohertz. Les résultats de ces mesures réalisées pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 sont reportés sur la Figure V.18. Deux valeurs de $T_2(^1\text{H})$ sont obtenues à chaque température mesurée et donc, deux courbes $\ln(\frac{1}{T_2(^1\text{H})}) = f(1000/T)$ sont obtenues. Une valeur de E_a égale à 27 kJ/mol est obtenue pour la composante rapide de relaxation transverse ^1H tandis qu'une valeur de 29 kJ/mol est obtenue pour la composante lente.

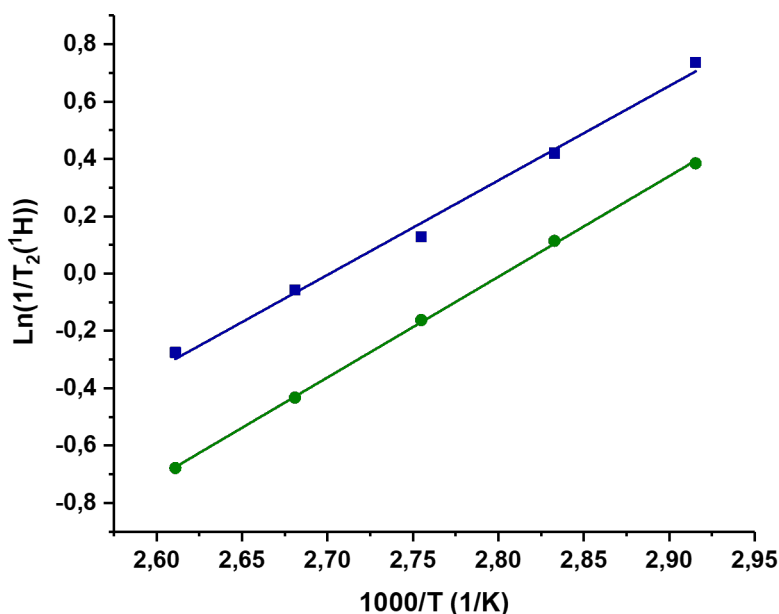


FIGURE V.18 – Détermination de l'énergie d'activation apparente, E_a , par les expériences RMN ^1H d'écho de Hahn effectuées pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. La courbe bleue représente la composante de relaxation rapide tandis que la courbe verte représente celle de relaxation lente.

Les valeurs de E_a obtenues par les expériences de RMN ^{13}C et celles de RMN ^1H (25, 27 et 29 kJ/mol) sont du même ordre de grandeur. Ces valeurs peuvent être comparées à celle obtenue pour la phase amorphe d'un PEG en l'absence de nanoparticules de silice. Pour des chaînes de PEG complètement séchées (échantillon préparé en boîte à gant) E_a est égale à 28 kJ/mol pour la phase amorphe [122]. Des valeurs plus élevées sont attendues pour des échantillons séchés car l'eau, jouant un rôle de plastifiant (Chapitre III, section III.3), augmente la mobilité des segments de chaînes et diminue l'énergie d'activation E_a . Toutefois, la présence de nanoparticules de silice induit un ralentissement global de la dynamique segmentaire et une activation plus

difficile de ces mouvements par la température. Ainsi, les valeurs de E_a obtenues pour le nanocomposite PEG3000/SiO₂ sont plus élevées que celles des chaînes amorphes de PEG, contenant la même fraction d'eau que les nanocomposites étudiés.

Influence des unités PG sur l'hétérogénéité des mouvements moléculaires.

L'étude de la relaxation α par le biais de l'analyse des courbes $I_{MSE,corr}(T)$, obtenues par les expériences de MSE ¹H, a montré que la présence d'unités PG augmente l'hétérogénéité de la dynamique segmentaire avec, en particulier, des mouvements plus lents en comparaison du nanocomposite à base de PEG3000. L'évolution avec la température de la largeur de raie à mi-hauteur, déterminée pour le massif associé aux carbones des groupements -CH₂- du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500, est reportée sur la Figure V.19. Cette courbe possède une allure différente de celle obtenue pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 (Figure V.16). Le maximum de cette courbe n'est pas observé dans la gamme de température étudiée, identique à celle considérée pour le nanocomposite à base de PEG3000. Il semblerait que l'évolution de $(\delta_{v_{1/2}})(T)$ soit proche de son plateau à 223 K. De plus, du côté des hautes températures, le plateau attendu n'est pas complètement atteint contrairement au cas du nanocomposite à base de PEG3000.

Les points expérimentaux des courbes $(\delta_{v_{1/2}})(T)$ présentent des incertitudes de mesure, qui peuvent être estimées en déterminant la largeur à mi-hauteur du pic correspondant aux groupements -CH₂- en utilisant plusieurs méthodes. On pourrait donc considérer que la courbe $(\delta_{v_{1/2}})(T)$ obtenue pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 atteint un plateau aux alentours de 333 K. Cependant, les spectres RMN ¹³C obtenus à T = 333 K, 343 K et 353 K montrent qu'une diminution, faible mais certaine, de la largeur à mi-hauteur du pic étudié est clairement détectée (Figure V.20). Le plateau de $(\delta_{v_{1/2}})(T)$ se situe donc à des températures supérieures à 353 K pour ce nanocomposite.

Les spectres RMN ¹³C obtenus par CP ¹H → ¹³C pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 sont reportés sur la Figure V.21. Le massif correspondant aux unités CH, -CH₂- est composé de plusieurs pics, du fait de la microstructure du copolymère RAN3900. Ce point a été étudié par RMN en solution au Chapitre III, section III.1. Lorsque la température augmente, ces pics, liés à la microstructure, finissent par être résolus. La présence de plusieurs pics pour les carbones -CH₂- rend le suivi de la largeur à mi-hauteur de ce massif peu aisé. En effet, à basse

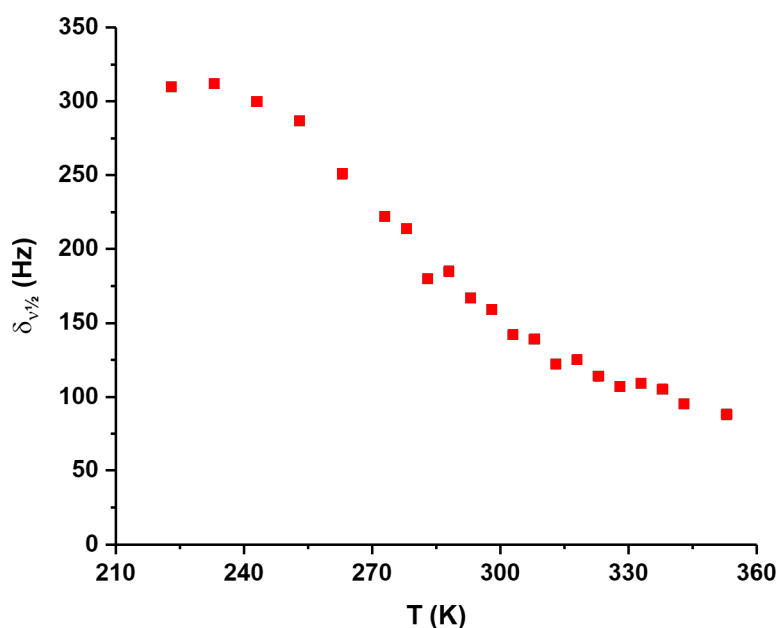


FIGURE V.19 – Évolution de $(\delta_{\nu_{1/2}})(-\text{CH}_2-)$ en fonction de la température dans le cas du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500. Les mesures ont été réalisées à $\nu_r = 4$ kHz, $\nu_{DD} = 72.5$ kHz et $t_{CP} = 1$ ms.

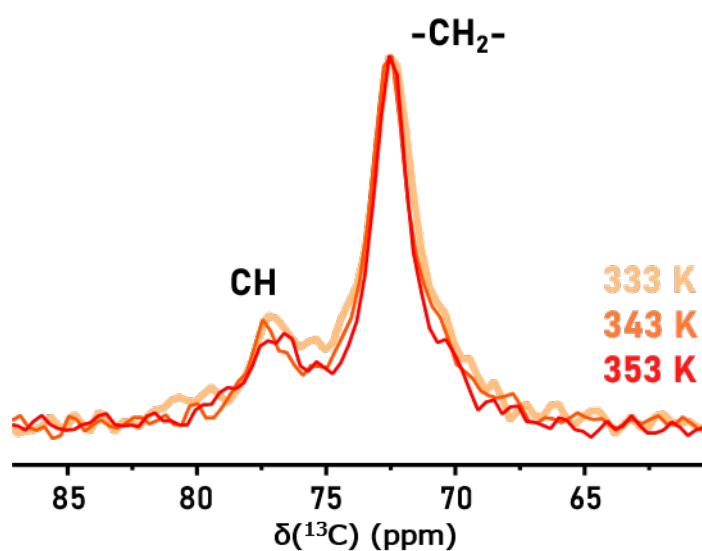


FIGURE V.20 – Comparaison du massif associé aux carbones des groupements CH, $-\text{CH}_2-$ observés pour trois températures : 333 K, 343 K et 353 K. Ces spectres RMN ont été obtenus par CP $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$, pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500.

température, en dessous de 293 K, la valeur de $\delta_{\nu_{1/2}}$ mesurée est celle du massif qui englobe les deux contributions à $\delta = 70.8$ ppm, $\delta = 68.5$ ppm et $\delta = 73.1$ ppm associées aux carbones $-\text{CH}_2-$ ainsi que $\delta = 75.2$ ppm, attribuées aux carbones CH. Au-dessus de 293 K, le massif à $\delta = 75.2$

ppm ne contribue plus à la valeur de $\delta_{v_{1/2}}$ mesurée.

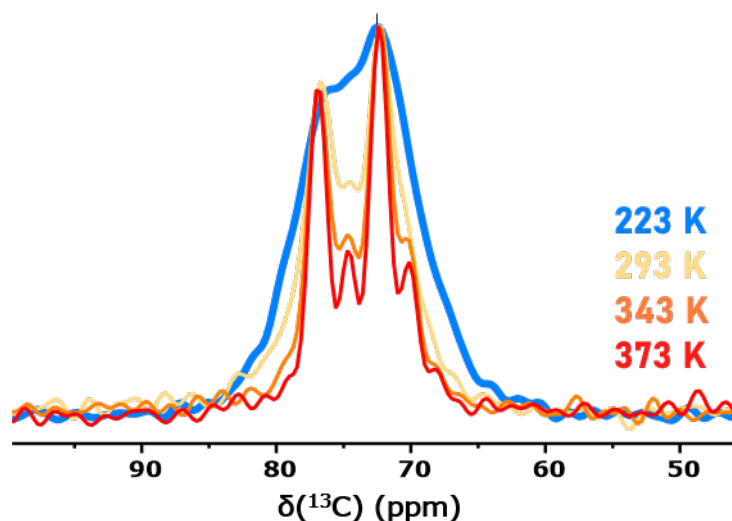


FIGURE V.21 – Agrandissement des spectres RMN ^{13}C , centré sur le massif des groupements CH , $-\text{CH}_2-$. Ces spectres sont obtenus par CP $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900. Les mesures ont été réalisées à $\nu_r = 4$ kHz, $\nu_{DD} = 68.5$ kHz et $t_{CP} = 1$ ms.

Les observations précédentes, effectuées au niveau des spectres RMN ^{13}C , mènent à penser que la courbe $(\delta_{v_{1/2}})(T)$ obtenue pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 en suivant la largeur globale du massif pourrait présenter des discontinuités. En particulier, à partir de 293 K, une diminution plus rapide de $\delta_{v_{1/2}}$ lorsque la température augmente est attendue car $\delta_{v_{1/2}}$ est évaluée au niveau du massif qui ne contient plus la contribution à 75.2 ppm. La courbe $(\delta_{v_{1/2}})(T)$ de ce nanocomposite est reportée sur la Figure V.22 et semble indiquer que les discontinuités attendues ne sont pas fortement prononcées.

Les courbes $(\delta_{v_{1/2}})(T)$ des deux nanocomposites (80/20) à base de copolymères statistiques, RAN2500 et RAN3900, ne présentent pas de plateau à basses et hautes températures, ni de maximum marqué sur la gamme de températures entre 223 K et 373 K. Un tel comportement diffère fortement de celui observé pour le nanocomposite de même composition, à base de PEG3000. L'ajustement de ces courbes sur la base de l'équation V.2 afin d'obtenir les valeurs d'énergie d'activation apparente E_a n'est pas raisonnable. Seule la comparaison qualitative des courbes $(\delta_{v_{1/2}})(T)$ des nanocomposites (80/20) à base de copolymère et à base de PEG3000 sera réalisée. Les courbes $(\delta_{v_{1/2}})(T)$ des trois nanocomposites (80/20) sont reportées sur la Figure

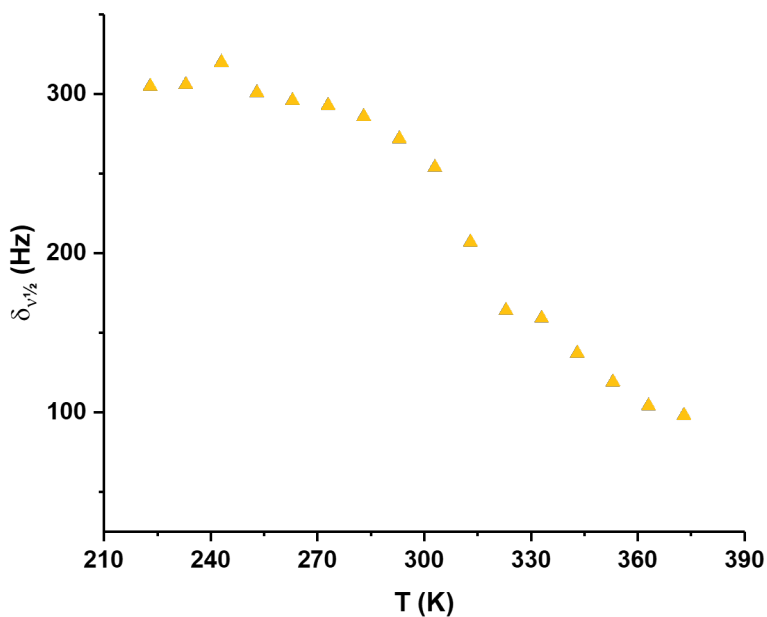


FIGURE V.22 – Évolution de $(\delta_{v_{1/2}})(\text{CH, -CH}_2\text{-})$ en fonction de la température, déterminée pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900.

V.23 pour comparaison.

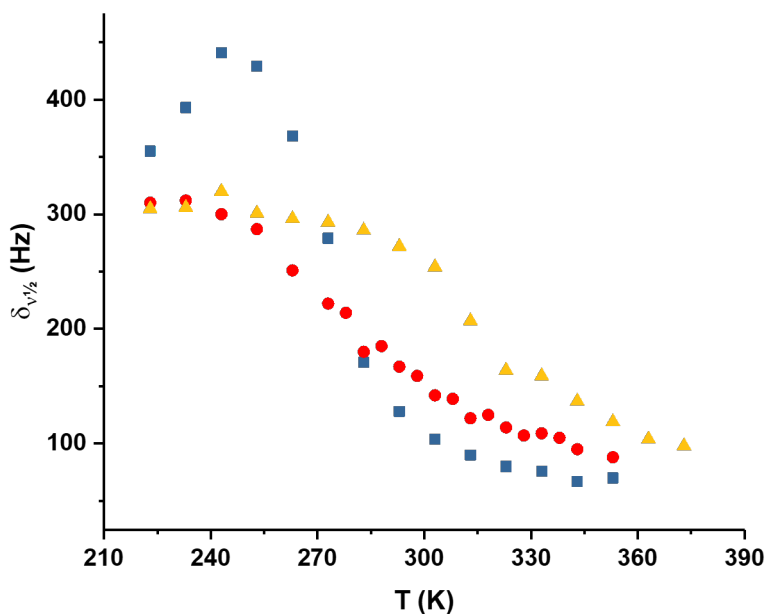


FIGURE V.23 – Comparaison de l'évolution des courbes $(\delta_{v_{1/2}})(T)$ des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900.

La Figure V.23 montre que l'élargissement par les mouvements moléculaires des nanocomposites (80/20) à base de copolymère statistique, RAN2500 comme RAN3900, se manifeste sur une gamme de température plus large et que le maximum semble être déplacé vers les plus basses températures. Pour le copolymère RAN2500, la présence d'unités PG déplace la valeur de T_g vers les plus basses températures, traduisant le fait que la plus grande partie des unités de répétition présentent des mouvements segmentaires plus rapides que dans le cas des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000. Cependant, il faut chauffer davantage, au-delà de 363 K, pour activer la dynamique segmentaire de la totalité des unités à l'état vitreux comparé au nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 pour lequel toutes les unités sont activées à partir de 333 K. La présence d'unités PG augmente donc l'hétérogénéité des mouvements de réorientation des segments de chaînes de copolymères. Pour le nanocomposite à base de RAN3900, la dynamique segmentaire devient plus hétérogène encore. L'extension de la relaxation α vers les basses fréquences est plus marquée encore que pour le système à base de RAN2500.

V.3 Mise en évidence d'un gradient de mobilité

V.3.1 Introduction

L'étude de la transition vitreuse au cours de la section précédente a permis de conclure que l'ajout d'unités PG, moins hydrophiles que les unités EG, augmente la distribution des fréquences des mouvements de réorientation des segments de chaînes au sein des nanocomposites. L'étude de la transition vitreuse que nous avons conduite s'intéresse à la dynamique segmentaire de l'ensemble des segments de chaînes de (co)polymères au sein des nanocomposites. Dans cette section, la dynamique segmentaire aux interfaces organique-inorganique sera étudiée de façon sélective.

Cette étude sera divisée en trois parties complémentaires. Dans un premier temps, l'existence d'une **couche vitreuse** aux interfaces sera démontrée. La présence d'une couche vitreuse peut induire un gradient de mobilité le long des chaînes de polymères [1, 2, 27, 29]. Des expériences permettant de quantifier l'hétérogénéité de la dynamique segmentaire des unités de répétition plus éloignées des interfaces seront donc analysées dans un second temps. Enfin, la détermination de l'amplitude des mouvements de réorientation des segments de chaînes au

sein des nanocomposites sera réalisée. Ces trois aspects seront approfondis par une comparaison systématique des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, de RAN2500 et de RAN3900 permettant d'étudier l'influence des unités PG sur la couche vitreuse, le gradient de mobilité ainsi que l'amplitude des mouvements de réorientation.

V.3.2 Dynamique aux interfaces organique-inorganique : existence d'une « couche vitreuse »

V.3.2.1 Fonction d'ajustement du signal $I_{MSE}(t)$ et composante intermédiaire

Il a été montré dans le cas des nanocomposites à base de PEG/SiO₂ que l'adsorption des chaînes de PEG sur les nanoparticules de silice conduit à la formation d'une **couche vitreuse**. Le terme "vitreux" signifie que les portions de chaînes de PEG au sein de cette couche sont dites "immobiles" à l'échelle de temps de l'expérience. Les protons de cette couche vitreuse présentent un couplage dipolaire D_{HH} fort, proche de la valeur statique de $D_{HH}^{statique}$ de 167 kHz ce qui correspond à la valeur de temps de relaxation transverse ${}^1\text{H } T_{2,stat} = D_{HH}^{-1} = 6 \mu\text{s}$ [5]. Ainsi, le signal de relaxation correspondant à ces protons décroît rapidement sur les 8 premières μs et leur détection nécessite l'utilisation de la séquence d'impulsions MSE ${}^1\text{H}$. Pour rappel, cette séquence permet la formation d'un écho, déplaçant ainsi le début du signal de relaxation transverse ${}^1\text{H}$ en dehors du temps mort comme expliqué dans le Chapitre II, section II.3 et est donc nécessaire pour étudier la dynamique de tous les protons, y compris de ceux de la couche vitreuse.

La contribution au signal de relaxation transverse ${}^1\text{H}$ des segments de chaînes de PEG à l'état vitreux peut être décrit par une fonction d'Abragam [123] dont l'expression est $\exp(-(\frac{at^2}{2})) \times \frac{\sin(bt)}{bt}$. Les paramètres a et b permettent de calculer le second moment M_2 selon l'équation V.5. Le second moment permet de conduire à une estimation du D_{HH} effectif en utilisant la relation V.6. Le signal de relaxation transverse ${}^1\text{H}$ d'homopolymères PEG seuls ($M_w = 1, 6, 53, 187$ kg/mol) mesuré à $T = 273$ K a été décrit par trois composantes [123] : une fonction d'Abragam décrivant les protons dans un état vitreux et les protons des zones cristallines, une exponentielle étirée pour décrire la contribution des unités de répétition dans la phase amorphe contrainte et enfin, une exponentielle pour les segments de chaînes de la phase amorphe libre. La fonction d'Abragam semble donc bien adaptée.

$$M_2 = a + \frac{b^2}{3} \quad (\text{V.5})$$

$$M_2 = \frac{2}{T_2^2} \quad (\text{V.6})$$

Lorsque la température augmente, le couplage dipolaire D_{HH} est moyenné par les mouvements moléculaires activés sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de microsecondes et D_{HH} diminue. Le signal de relaxation transverse ^1H du PEG est alors souvent décrit par une simple exponentielle caractérisée par le temps de relaxation transverse ^1H , $T_2(^1\text{H})$ ([1-3, 5]). Cette simple exponentielle traduit l'existence de protons appartenant à des unités de répétition dont les mouvements de réorientation sont isotropes.

Dans le cas des nanocomposites, les segments de chaînes présentent un large gradient de mobilité. Une fonction d'ajustement à 3 composantes sera alors utilisée pour décrire le signal de relaxation transverse ^1H obtenu à l'aide des expériences MSE ^1H . Le signal normé sera noté $I_{MSE}(t)$ par la suite. Les composantes correspondant à la contribution de l'amorphe contraint, dont l'amplitude sera notée f_i , et décrivant la contribution des unités de répétition dont les mouvements de réorientation sont isotropes, notée f_m seront décrites par une exponentielle étirée ou compressée. Cette exponentielle est caractérisée par un exposant β qui traduit le degré d'hétérogénéité des mouvements de réorientation anisotrope dans le cas d'une exponentielle étirée ($1 < \beta < 2$) ou isotrope dans le cas d'une exponentielle compressée ($0 < \beta < 1$). Cette fonction d'ajustement à trois composantes est donnée par l'équation suivante V.7 :

$$\begin{aligned} I_{MSE} = & f_r \times \exp\left(-\left(\frac{at^2}{2}\right)\right) \times \frac{\sin(bt)}{bt} \\ & + f_i \times \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2,i}}\right)^{\beta_i}\right) \\ & + (1 - f_r - f_i) \times \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2,m}}\right)^{\beta_m}\right) \end{aligned} \quad (\text{V.7})$$

L'ajout d'une composante intermédiaire, et donc d'avoir une fonction à trois composantes, est discutable car elle introduit davantage d'interdépendance entre les paramètres d'ajustement et donc, d'incertitude sur les valeurs déduites de ces ajustements. Un effort a été réalisé pour que les paramètres suivent une évolution continue lors de l'ajustement des fonctions $I_{MSE}(t)$.

Exemple d'ajustement de la fonction de relaxation transverse ^1H du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 à $T = 373\text{ K}$.

L'équation d'ajustement V.7 est composée de huit paramètres indépendants. Il convient de déterminer certains d'entre eux au préalable grâce à d'autres expériences : ces paramètres seront ensuite fixés lors de l'ajustement des signaux $I_{MSE}(t)$. Ces autres expériences reposent sur des séquences d'impulsions permettant soit de filtrer la contribution des segments de chaînes mobiles (filtre basé sur l'excitation des cohérences à 2 quanta ^1DQ) ou bien à l'inverse de filtrer la contribution des segments "gelés" (filtre en $T_2(^1\text{H})$ MAPE). Le filtre dit $\text{DQ } ^1\text{H}$ permet d'obtenir les paramètres d'ajustement des protons rigides et intermédiaires (a , b , $T_{2,i}$ et β_i) si ces derniers présentent des mouvements de réorientation anisotropes et suffisamment lents comparé au temps d'excitation des cohérences $\text{DQ } ^1\text{H}$. Les paramètres des protons mobiles ($T_{2,m}$ et β_m) sont quant à eux déduits du signal de relaxation transverse ^1H obtenu en utilisant un filtre en $T_2(^1\text{H})$, le filtre MAPE. La séquence $\text{MSE } ^1\text{H}$ utilisée dans cette étude permet également de supprimer la contribution des protons dits gelés et plus généralement, les protons des unités de répétition dont les mouvements de réorientation sont lents et anisotropes, en augmentant l'incrément n_{MSE} (Chapitre II, section II.3). Cette méthode sera utilisée afin de déterminer les paramètres $T_{2,m}$ et β_m .

La Figure V.24 montre les signaux de relaxation obtenus par $\text{MSE } ^1\text{H}$ à $T = 373\text{ K}$, pour n_{MSE} allant de 1 à 8. La courbe bleue de la Figure V.24 correspond à $n_{MSE} = 2$. Deux observations peuvent être faites. La première observation est la diminution de l'amplitude lorsque n_{MSE} augmente de la composante de relaxation rapide, sur les 15 premières microsecondes, correspondant à la contribution des protons dont les mouvements de réorientation sont anisotropes. Plus précisément, il semblerait qu'il existe deux composantes de relaxation rapide, donc l'amplitude de l'une diminue plus rapidement que la seconde. Deuxièmement, le signal de relaxation présente toujours deux contributions de protons de segments de chaînes dont la dynamique segmentaire est anisotrope pour $n_{MSE} = 2$. En effet, la comparaison du signal $I(t_{MSE})$ en bleu avec les lignes en pointillés de la même couleur permet de distinguer deux composantes de relaxation rapide jusqu'à $t_{MSE} = 35\ \mu\text{s}$, comme pour le signal $I(t)$ rouge correspondant à $n_{MSE} = 1$.

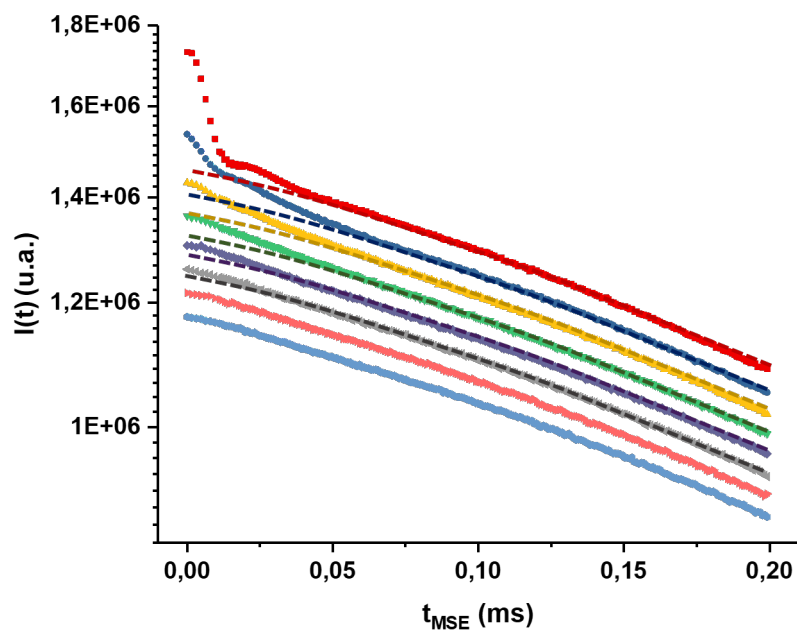


FIGURE V.24 – Signaux de relaxation transverse ^1H obtenus par MSE ^1H pour des valeurs de n_{MSE} allant de 1 à 8, mesurés à $T = 373 \text{ K}$.

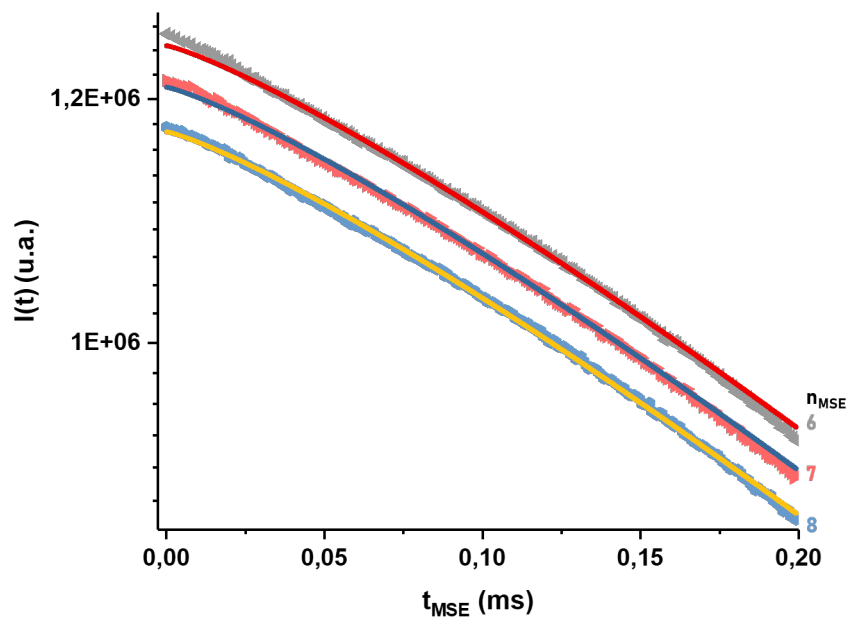


FIGURE V.25 – Ajustement par une exponentielle étirée de $I_{\text{MSE}}(t)$ du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 pour des valeurs de $n_{\text{MSE}} = 6$ (gris), 7 (rose) et 8 (bleu ciel), mesurés à $T = 373 \text{ K}$.

À partir de $n_{\text{MSE}} = 7$, ces deux composantes ne sont plus visibles et les signaux $I(t)$ possèdent la même allure et seule l'amplitude à $t_{\text{MSE}} = 0$ semble varier. De ce fait, les signaux $I(t)$

pour $MSE > 7$ ont été décrits par une exponentielle étirée, $\exp(-(\frac{t}{T_{2,m}})^{\beta_m})$, avec une valeur commune pour les paramètres $T_{2,m}$ et β_m . Le résultat de ces ajustements est reporté sur la Figure V.25 : une telle approche semble satisfaisante. Les paramètres $T_{2,m}$ et β_m à $T = 373$ K sont obtenus de cette façon et valent $475 \mu s$ et 1.25 respectivement.

En utilisant les valeurs des paramètres $T_{2,m}$ et β_m obtenues précédemment à $T = 373$ K, l'ajustement de $I_{MSE}(t)$ obtenu pour $n_{MSE} = 1$ par une fonction de type $f_m \times \exp(-(\frac{t}{T_{2,m}})^{\beta_m})$ a été réalisé dans le régime des temps longs ($50 \mu s < t < 200 \mu s$) pour obtenir f_m . La Figure V.26 montre cet ajustement et la valeur de f_m obtenue est de 0.89 .

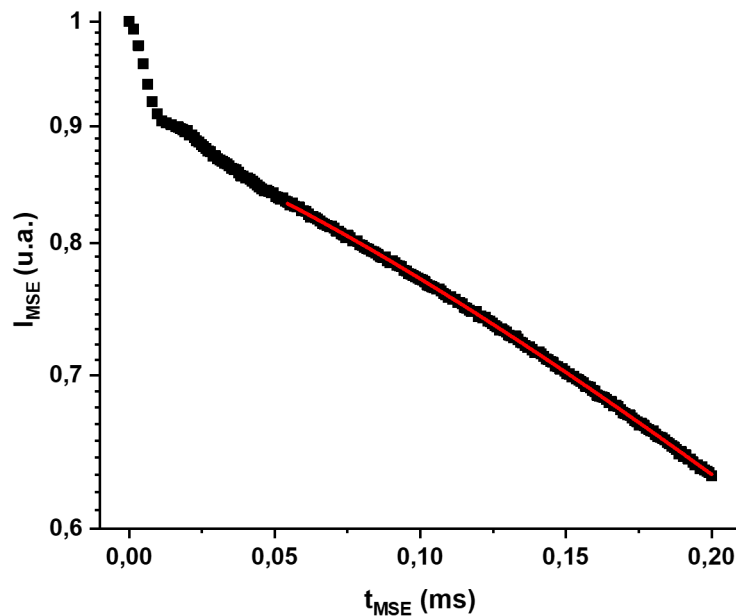


FIGURE V.26 – Signal de relaxation obtenu par MSE 1H mesuré à $T = 373$ K du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. L'ajustement de la composante I_{mobile} est représenté en rouge.

La contribution des protons mobiles est ensuite soustraite du signal $I_{MSE}(t)$ (Figure V.27). Le signal $I_{MSE}(t) - I_{mobile}(t)$ ainsi obtenu semble présenter deux contributions : une première entre $10 \mu s < t < 35 \mu s$ et une autre entre $4 \mu s < t < 10 \mu s$. La composante entre $10 \mu s < t < 35 \mu s$ a été décrite par une fonction de type $f_i \times \exp(-(\frac{t}{T_{2,i}})^{\beta_i})$ avec $\beta_i = 2$. Cet ajustement est représenté en rouge sur la Figure V.27.

Enfin, les deux contributions déterminées précédemment ont été soustraites au signal I_{MSE} pour obtenir la fonction de relaxation $I_{MSE}(t) - I_{intermédiaire}(t) - I_{mobile}(t)$ représentée sur la Figure

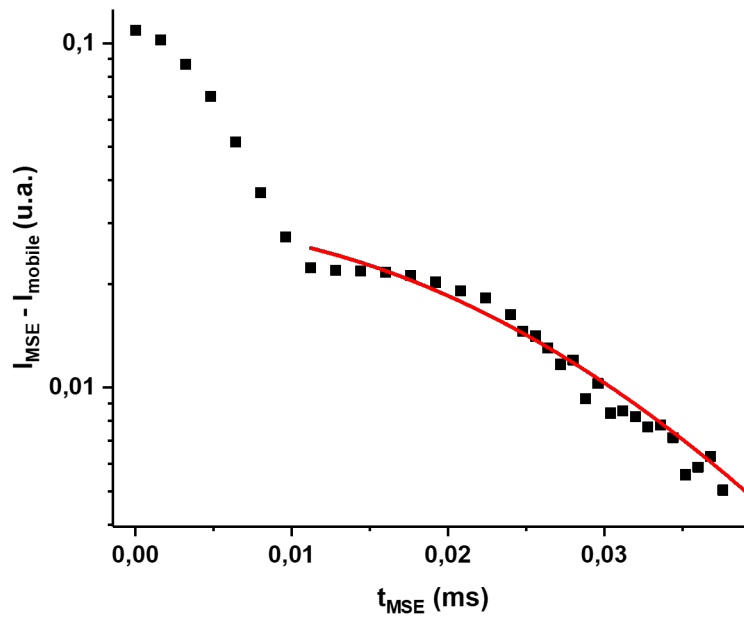


FIGURE V.27 – Signal résultant $I_{MSE}(t) - I_{mobile}$ mesuré à $T = 373$ K du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000.

V.28. L'intensité du signal qui en résulte, représenté sur une échelle linéaire, a pour particularité de présenter une modulation du signal de relaxation de type gaussienne par une oscillation dans les valeurs négatives puis d'atteindre un plateau à la valeur 0. Cette allure est la signature d'un sinus cardinal. L'utilisation d'une fonction d'Abragam de la forme $f_r \times \exp(-\frac{at^2}{2}) \times \frac{\sin(bt)}{bt}$ pour décrire cette contribution correspondant aux protons des unités gelées semble donc cohérente. L'ajustement à l'aide d'une fonction d'Abragam est représentée en rouge sur la Figure V.28.

Enfin, l'ajustement du signal $I_{MSE}(t)$ a été réalisé à l'aide de l'équation V.7 en imposant dans un premier temps les valeurs des huit paramètres d'ajustement déterminés pas à pas par la méthode précédente (Figure V.29). L'ajustement a ensuite été réalisé en libérant les paramètres d'ajustement dans l'ordre suivant : dans un premier temps les paramètres d'ajustement de $I_{mobile}(t)$ ont été libérés en gardant les autres paramètres fixes, puis la même opération a été réalisée avec les paramètres de $I_{intermédiaire}(t)$ puis avec ceux de $I_{rigide}(t)$. La Figure V.29 montre l'amplitude de la contribution au signal I_{MSE} des protons des unités EG dites "gelées" (en bleu ciel), de celles présentant une mobilité intermédiaire (en orange) et de mobilité plus élevée (en vert). Les amplitudes associées à ces contributions sont égales à 0,07, 0,04 et 0,89 pour f_r , f_i

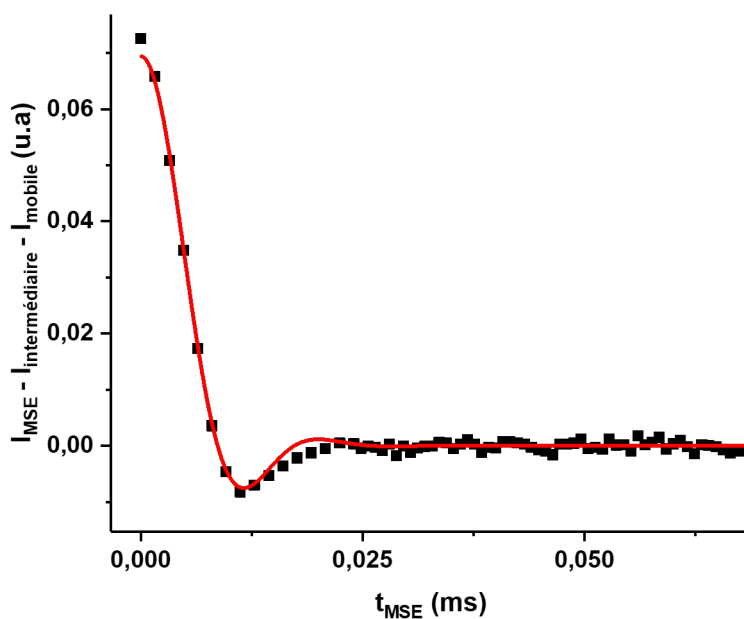


FIGURE V.28 – Signal résultant $I_{MSE}(t) - I_{intermediaire} - I_{mobile}$ mesuré à $T = 373$ K du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000.

et f_m , respectivement. Comme le montre cette représentation de $I_{MSE}(t)$ en échelle linéaire, la contribution des protons des segments de chaînes "rigides" ainsi que des protons des unités présentant un niveau de mobilité intermédiaire est faible comparée aux protons des segments de chaînes plus mobiles.

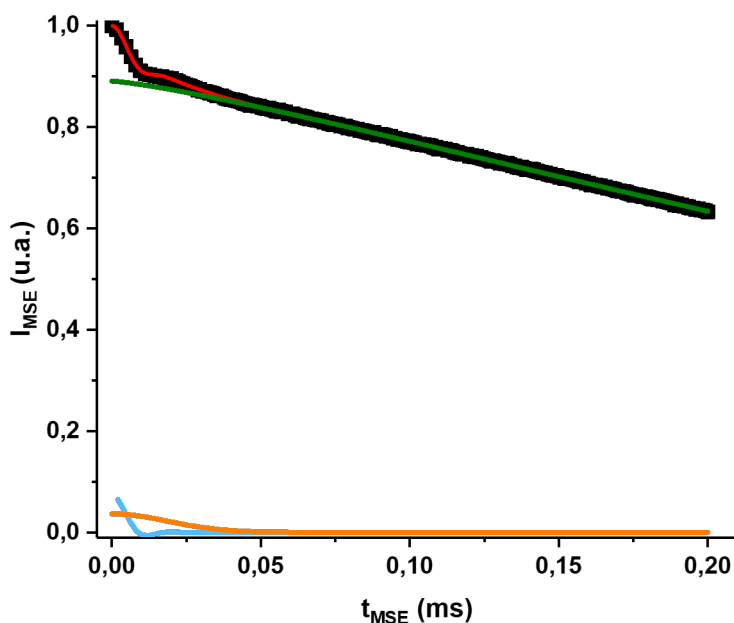


FIGURE V.29 – Signal de relaxation obtenu par MSE ^1H mesuré à $T = 373$ K du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. L'ajustement de $I_{MSE}(t)$ est représenté en rouge. La fonction en vert correspond à $I_{mobile}(t)$, celle en orange à $I_{intermediaire}(t)$ et en bleu à $I_{rigide}(t)$.

Discussion de l'apport de la composante intermédiaire

La soustraction de $I_{mobile}(t)$ à $I_{MSE}(t)$ montre que la fonction de relaxation résultante $I_{MSE}(t) - I_{mobile}(t)$ doit être décrite par deux composantes. Cette observation justifie l'utilisation d'une composante intermédiaire et, en somme, de trois composantes pour décrire le signal $I_{MSE}(t)$ du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. Kim, S. Y. *et al.* [1, 2] ont aussi proposé une fonction d'ajustement à trois composantes pour des nanocomposites de composition PEG($M_w = 0.3, 3, 12, 20$ kg/mol)/SiO₂(10, 30, 40 vol%). Cependant, bien que l'ajustement à trois composantes semblent mieux raccorder au signal I_{MSE} par rapport à une fonction à deux composantes comme le montre la Figure V.30, les auteurs notent la difficulté d'obtenir des paramètres d'ajustements continus due à l'interdépendance des paramètres des composantes rigides et intermédiaires.

Nous justifierons l'utilisation d'une composante intermédiaire au cours de cette sous-section et donnerons un sens physique à celle-ci.

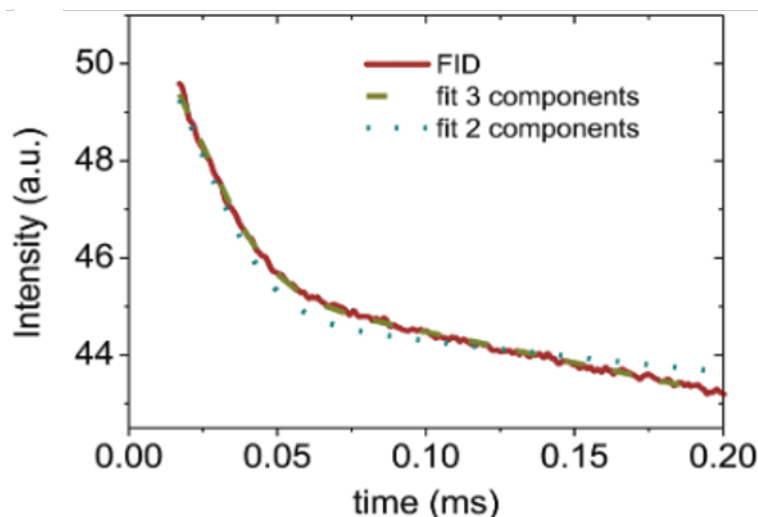


FIGURE V.30 – Pris de [1]. Signal de relaxation obtenu par MSE ^1H d'un nanocomposite (40/60) à base de PEG ($M_w = 20$ kg/mol), mesuré à $T = 343$ K. Comparaison d'un ajustement à deux et trois composantes.

Par exemple, les ajustements à deux et trois composantes du signal $I_{MSE}(t)$ du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 sont reportés sur la Figure V.31. Un meilleur ajustement est observé avec trois composantes. La difficulté d'obtenir des paramètres d'ajustements continus pour la composante rigide et intermédiaire résulte de la faible amplitude de la composante intermédiaire qui est égale à 0.04 à $T = 343$ K du signal $I_{MSE}(t)$ pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. La comparaison du signal $I_{MSE}(t)$ de la Figure V.30) au signal $I_{MSE}(t)$ de la Figure V.31) à la même température $T = 343$ K montre que l'amplitude de la composante intermédiaire semble plus petite pour un taux de 40 vol% en SiO_2 [1, 2]. Une d'amplitude associée à la fraction d'unités de mobilité intermédiaire inférieure à 0.04 peut expliquer la difficulté rencontrée par Kim, S. Y. *et al.* d'obtenir des paramètres d'ajustements continus avec trois composantes.

Dans le cas des échantillons étudiés, la composante intermédiaire peut être mise en évidence en observant le signal de relaxation résultant $I_{MSE}(t) - I_{mobile}(t)$. Un argument supplémentaire est que le signal $I_{MSE}(t)$ pour une valeur de $n_{MSE} = 6$, reporté sur la Figure V.25, n'est pas parfaitement décrit par une exponentielle étirée aux temps inférieurs à $30 \mu\text{s}$. Cette observation suggère qu'il reste une contribution issue de protons présentant un couplage dipolaire non nul qui n'ont pas complètement relaxé à $t_{MSE} = 240 \mu\text{s}$. Cette contribution pourrait être celle des protons associés à une composante intermédiaire de relaxation. Elle ne peut correspondre à la contribution résiduelle associée aux protons des unités gelées car cette dernière disparaît très rapidement lorsque n_{MSE} augmente de 1 à 4 et n'est plus détectée pour $n_{MSE} = 6$.

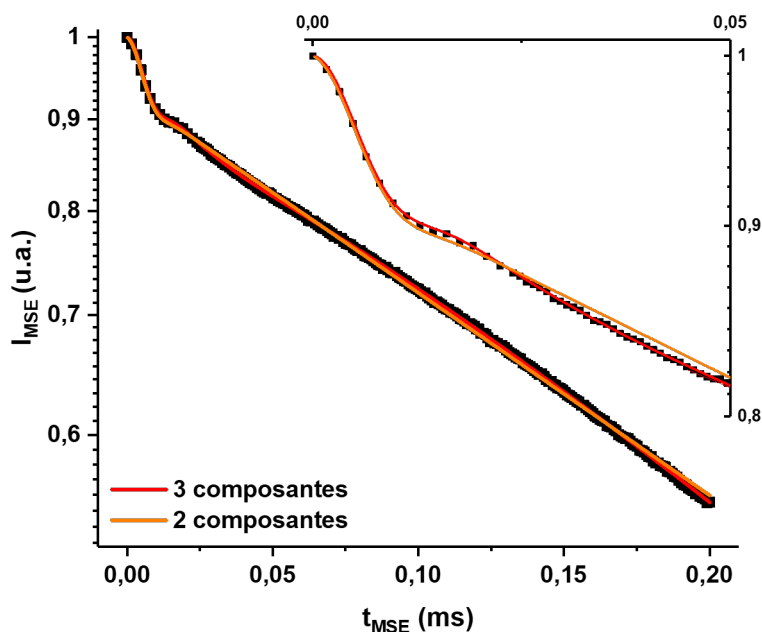


FIGURE V.31 – Signal de relaxation ^1H obtenu par MSE ^1H du nanocomposite (80/20), mesuré à $T = 343\text{ K}$. Comparaison d'un ajustement à deux et trois composantes.

Par analogie avec les polymères semi-cristallins, les segments de chaînes de mobilité intermédiaire peuvent être associés à la **phase amorphe contraint**, c'est-à-dire des segments de chaînes mobiles, mais dont les mouvements de réorientation sont contraints par l'ancrage des unités de répétition immobiles (cristallites dans le cas des polymères semi-cristallins). Cette hypothèse est plausible car les chaînes courtes de PEG3000 possèdent des unités de répétition gelées et sont donc contraintes spatialement du fait de l'ancrage à ces zones gelées, ce qui pourrait entraîner l'apparition d'une population intermédiaire de portions de chaînes.

V.3.2.2 Évolution de $I_{MSE}(t)$ en fonction de la température : exemple du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000

Évolution de $I_{MSE}(t)$ à $T < T_{g,RMN}$ et $T > T_{g,RMN}$: comparaison du PEG3000 seul et du nanocomposite (80/20).

Les fonctions de relaxation $I_{MSE}(t)$, obtenues pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 ont été mesurées à plusieurs températures entre 223 K et 373 K et sont reportées sur la Figure V.32. Pour $T < T_{g,RMN} = 246\text{ K}$ (déterminée dans la section V.2.2), les signaux de

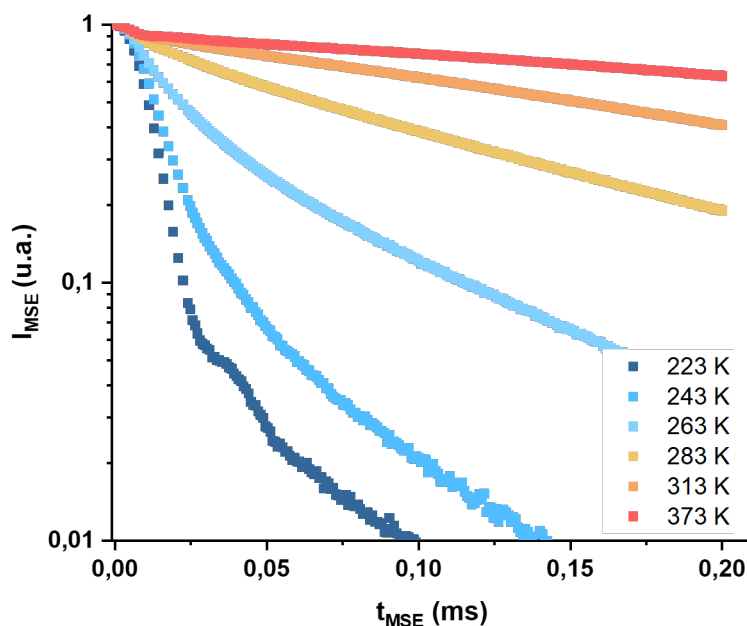


FIGURE V.32 – Signaux de relaxation transverse ^1H déterminés pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 et mesurés par MSE ^1H ($n_{\text{MSE}} = 1$) entre 223 K et 373 K.

$I_{\text{MSE}}(t)$ présentent une composante de relaxation rapide, observable sur les 25 premières microsecondes. À ces températures, les segments de chaînes de PEG3000 sont à l'état vitreux et le couplage D_{HH} apparent des protons de ces chaînes est fort, entraînant une relaxation rapide du signal $I_{\text{MSE}}(t)$. La Figure V.33 représente le signal $I_{\text{MSE}}(t)$ obtenu pour le PEG3000 seul en comparaison au nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 à la température $T = 243$ K. L'ajustement de ces signaux $I_{\text{MSE}}(t)$ a été réalisé avec l'équation V.7 et les paramètres a et b ont été obtenus. Ces paramètres valent 4480 ms^{-2} et 180 ms^{-1} respectivement pour le PEG3000 seul et est égale à 6570 ms^{-2} et 121 ms^{-1} pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. À l'aide des équations V.3 et V.6, les valeurs de D_{HH} apparentes associées aux protons des unités gelées ont été calculées et valent à 88 kHz et de 77 kHz pour le PEG3000 seul et pour le nanocomposite (80/20) respectivement. Ces valeurs sont inférieures à la valeur statique de $D_{\text{HH}}^{\text{statique}}$ qui est égale à 167 kHz . Ce résultat suggère que les segments de chaînes de PEG3000 seul et au sein du nanocomposites (80/20) ne sont pas immobiles et possèdent des mouvements de réorientation de faibles amplitudes à $T = 243$ K. En effet, il a été proposé que les chaînes de PEG3000 seules ne sont pas immobiles à des températures inférieures à T_g : des sauts conformationnels d'amplitude 103° peuvent être détectés [123]. Cette amplitude est non négligeable et implique une diminution de la valeur de D_{HH} observée dans nos systèmes.

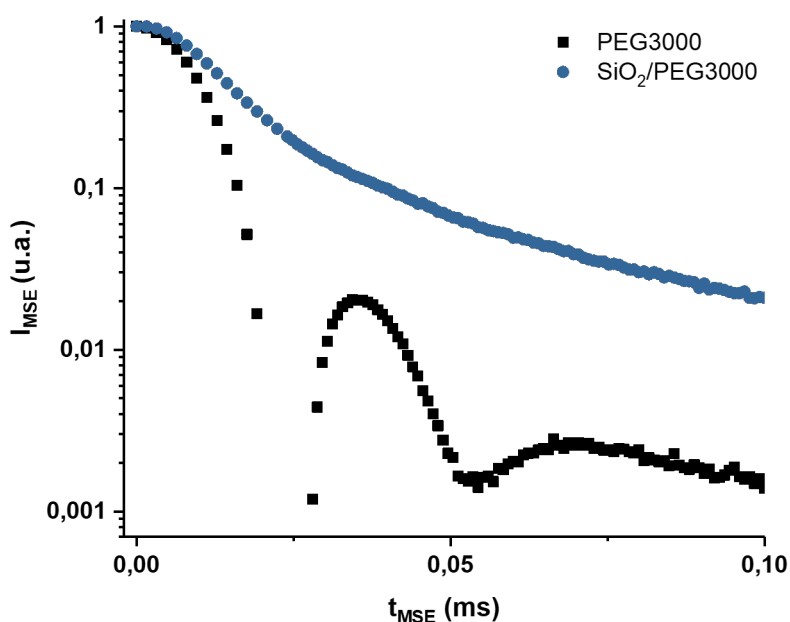


FIGURE V.33 – Comparaison des signaux de relaxation transverse ^1H du nanocomposite (80/20) et du PEG3000 seul, mesurés à $T = 243\text{ K}$.

À $T = 313\text{ K} > T_{g,RMN}$ (Figure V.34), les valeurs de D_{HH} apparentes obtenues sont de 55 kHz et de 111 kHz pour le PEG3000 et pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000, respectivement. Au-dessus de $T_{g,RMN}$, la dynamique des segments de chaînes de PEG3000 est activée, ce qui réduit progressivement la proportion de protons vitreux. Le couplage D_{HH} apparent de ces chaînes est, partiellement ou complètement, moyenné par les mouvements de réorientation de fréquence de l'ordre de la dizaine de kHz et la valeur de D_{HH} devrait diminuer lorsque la température augmente. Toutefois, la tendance inverse est observée.

Pour aider la discussion qui suit, les valeurs de a , b , M_2 , D_{HH} et de T_2 correspondant aux composantes associées aux protons des unités gelées ainsi que celles des unités de la phase amorphe contraint sont reportées dans le Tableau V.3.

Dans un premier temps, l'évolution de D_{HH} apparent du PEG3000 seul en fonction de la température sera discutée. Une diminution de D_{HH} des protons des unités au sein des cristallites est observée lorsque la température augmente. D'après le thermogramme du PEG3000

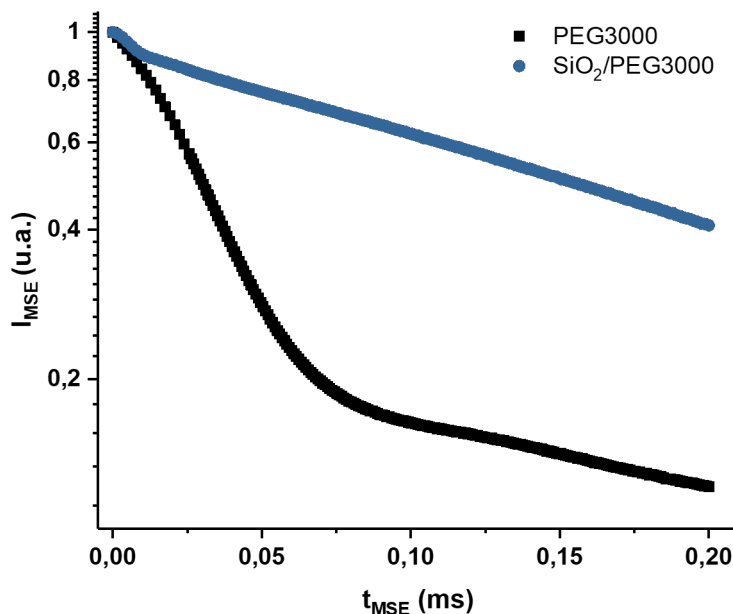


FIGURE V.34 – Comparaison des signaux de relaxation transverse ^1H du nanocomposite (80/20) et du PEG3000 seul, mesurés à $T = 313$ K.

seul V.1, la fusion des cristallites débute à $T = 318$ K qui est proche de la température d'obtention du signal I_{MSE} qui est de $T = 313$ K. La diminution de la valeur de D_{HH} , de 88 kHz à 77 kHz, lorsque $T = 313$ K peut donc suggérer que la fusion des cristallites a débuté et que la mobilité des unités au sein des cristallites a augmenté en comparaison de la mobilité des cristallites à $T = 243$ K. La valeur de D_{HH} des protons des unités de la phase amorphe contraint évolue de façon similaire. Une diminution du taux de cristallinité par la fusion des cristallites implique que la contrainte spatiale des unités gelées sur les unités de la phase amorphe contraint diminue aussi. Ainsi, la mobilité des unités de la phase amorphe contraint augmente et donc D_{HH} diminue de 31 kHz à 27 kHz.

Dans un second temps, l'évolution de D_{HH} apparent mesuré pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 en fonction de la température est analysée. Contrairement à l'évolution de D_{HH} apparent du PEG3000 seul, les valeurs de D_{HH} apparent des protons des unités gelées ainsi que de la phase amorphe contraint semblent augmenter avec la température. La valeur de D_{HH} obtenue à $T = 313$ K est proche de $D_{HH}^{statique}$, qui est égal à 167 kHz. L'étude du signal I_{MSE} de la silice seule, reporté sur la Figure V.35, peut permettre de donner des éléments de réponse à ces observations.

T = 243 K	PEG3000 seul	Nanocomposite (80/20)
Vitreux I_{rigide}	$a = 4480 \text{ kHz}^2$ $b = 180 \text{ kHz}$ $M_2 = 15280 \text{ kHz}^2$ $D_{HH} = 88 \text{ kHz}$	$a = 6574 \text{ kHz}^2$ $b = 121 \text{ kHz}$ $M_2 = 11454 \text{ kHz}^2$ $D_{HH} = 77 \text{ kHz}$
Amorphe contraint $I_{intermediaire}$	$T_2 = 32 \mu\text{s}$ $M_2 = 1953 \text{ kHz}^2$ $D_{HH} = 31 \text{ kHz}$	$T_2 = 30 \mu\text{s}$ $M_2 = 2222 \text{ kHz}^2$ $D_{HH} = 33 \text{ kHz}$
T = 313 K	PEG3000 seul	Nanocomposite (80/20)
Vitreux I_{rigide}	$a = 11883 \text{ kHz}^2$ $b = 0 \text{ kHz}$ $M_2 = 11883 \text{ kHz}^2$ $D_{HH} = 77 \text{ kHz}$	$a = 28261 \text{ kHz}^2$ $b = 237 \text{ kHz}$ $M_2 = 46984 \text{ kHz}^2$ $D_{HH} = 154 \text{ kHz}$
Amorphe contraint $I_{intermediaire}$	$T_2 = 37 \mu\text{s}$ $M_2 = 1460 \text{ kHz}^2$ $D_{HH} = 27 \text{ kHz}$	$T_2 = 26 \mu\text{s}$ $M_2 = 2891 \text{ kHz}^2$ $D_{HH} = 38 \text{ kHz}$

TABLE V.3 – Valeurs des paramètres d'ajustement a et b des signaux $I_{MSE}(t)$, ainsi que des valeurs calculées de M_2 et D_{HH} , déterminées pour le PEG3000 seul et du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000.

Les valeurs de D_{HH} correspondant aux protons des silanols gelées, correspondant aux silanols des nanoparticules agrégées entre elles, ainsi que des silanols de mobilité intermédiaire, par exemple des silanols sur lesquelles des molécules d'eau sont adsorbées, sont calculées à partir des paramètres de l'ajustement du signal I_{MSE} de la silice seule. Elles sont égales à 167 kHz et de 35 kHz respectivement, correspondant à des valeurs de M_2 de 55000 MHz² et de 2500 MHz², respectivement. Ces valeurs, ainsi que l'allure du signal I_{MSE} jusqu'à 35 μs n'est pas sans rappeler celles du signal I_{MSE} du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. Ces observations suggèrent donc que les composantes $I_{rigide}(t)$ et $I_{intermediaire}(t)$ correspondent aux protons de la silice. En considérant une densité de 5 OH/nm² et **aucune** agrégation des nanoparticules de silice, une proportion de 0.13 proton contribuant au signal de relaxation transverse ¹H a été déterminée. Le paramètre f_r correspondant à la composante I_{rigide} vaut 0.40. Parmi la proportion

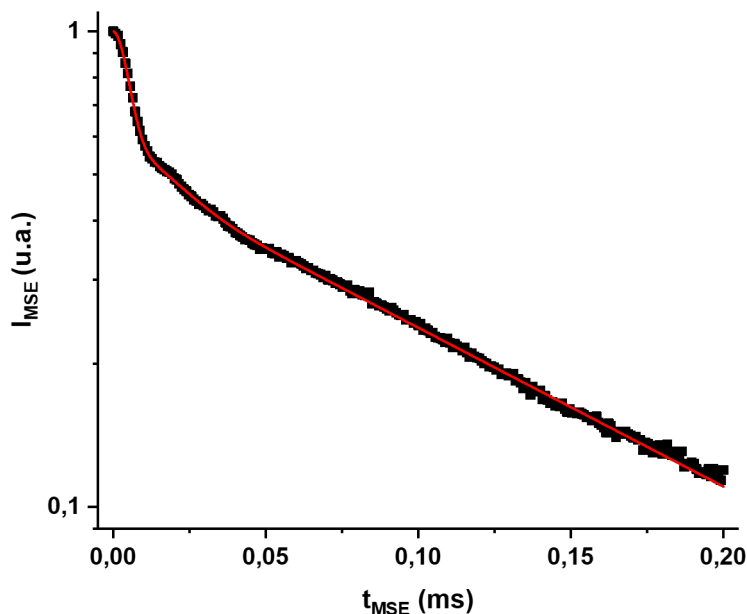


FIGURE V.35 – Signal $I_{MSE}(t)$ déterminé pour de la silice seule et mesuré à $T = 343$ K.

de 0.13 proton appartenant aux groupements silanols, seul **un maximum** de $0.40 \times 0.13 = 0.05$ contribue à la composante I_{rigide} mesurée sur le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. Or, une fraction de f_r égale à 0.08 est obtenue pour ce nanocomposite et suggère donc qu'il existe au minimum une proportion de 0.03 proton correspondant aux protons des unités de répétition de PEG3000 gelées. En réalité, les mesures de SAXS ont montré que les nanoparticules de silice présentent un taux d'agrégation non nul (voir Chapitre III, section III.1) et la proportion de protons des unités de répétition gelées devrait donc être supérieur à 0.03.

Enfin, la valeur de D_{HH} de 111 kHz correspondant aux protons de la composante $I_{rigide}(t)$ plus élevée à $T = 313$ K qu'à $T = 243$ K peut être expliquée par le fait qu'à $T = 313$ K, la mobilité segmentaire des chaînes amorphes est activée (relaxation α) et seuls les protons des silanols agrégés ainsi que des unités immobiles sont comptés dans la composante $I_{rigide}(t)$. La température à partir de laquelle toutes les chaînes amorphes sont activées est de 283 K. En dessous de cette température, la composante de relaxation rapide contient également la contribution des segments de chaînes amorphes supposés à l'état vitreux qui possèdent des mouvements de réorientation faibles mais non nuls. De ce fait, valeur de D_{HH} mesurée pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 à $T = 243$ K est plus faible que celle obtenue à $T = 313$ K.

Évolution de f_r , f_i et f_m en fonction de la température, entre 223 K à 373 K : exemple du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000.

Lorsque la température augmente, les fractions de protons des unités de répétition dits gelées et de celles dont la mobilité est intermédiaire (f_r et f_i , respectivement) devraient diminuer au profit d'une augmentation de la fraction en protons des unités plus mobiles (f_m). Quant aux valeurs de β_i (respectivement β_m), elles traduisent la distribution des valeurs de $T_{2,i}$ (respectivement $T_{2,m}$) : lorsque β_i (respectivement β_m) tend vers 1, le gradient de mobilité devient moins étendu. Les ajustements des signaux de relaxation transverse ^1H peuvent donner des résultats instables dû à l'interdépendance des paramètres d'ajustement, comme le souligne Kim, S. Y. [1]. Un effort a donc été consacré pour que les paramètres d'ajustement suivent une évolution cohérente avec la température d'après le raisonnement précédent.

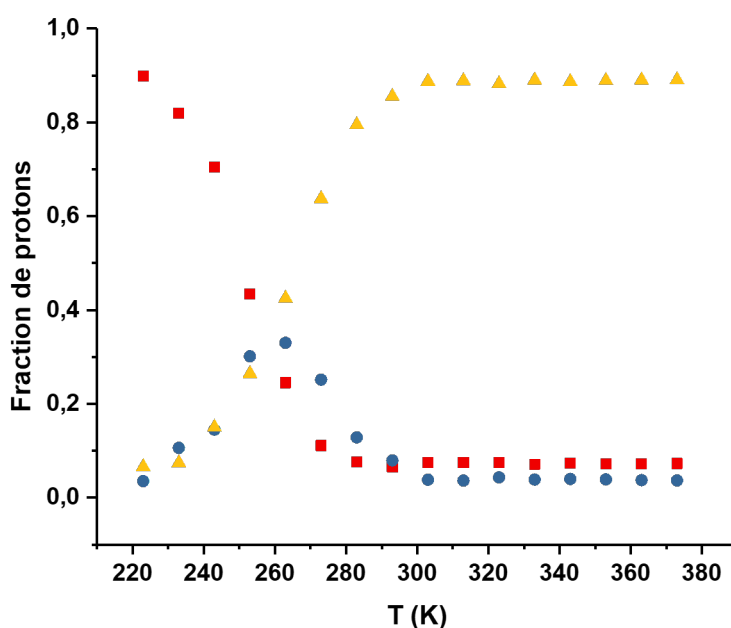


FIGURE V.36 – Évolution de f_r (en rouge), f_i (en bleu) et f_m (en jaune) en fonction de la température, entre 223 K et 373 K, mesurée pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000.

L'évolution des fractions f_r , f_i et f_m observée pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 est représentée sur la Figure V.36. L'observation d'une allure similaire de l'évolution

des paramètres f_i et f_m entre 223 K et 263 K, puis de 263 et 373 K peut désigner que la composante intermédiaire et mobile ne formerait qu'une seule même fraction en dessous de 263 K. Le signal $I_{MSE}(t) - I_{mobile}$ entre 223 K à 273 K est reporté sur la Figure V.37.

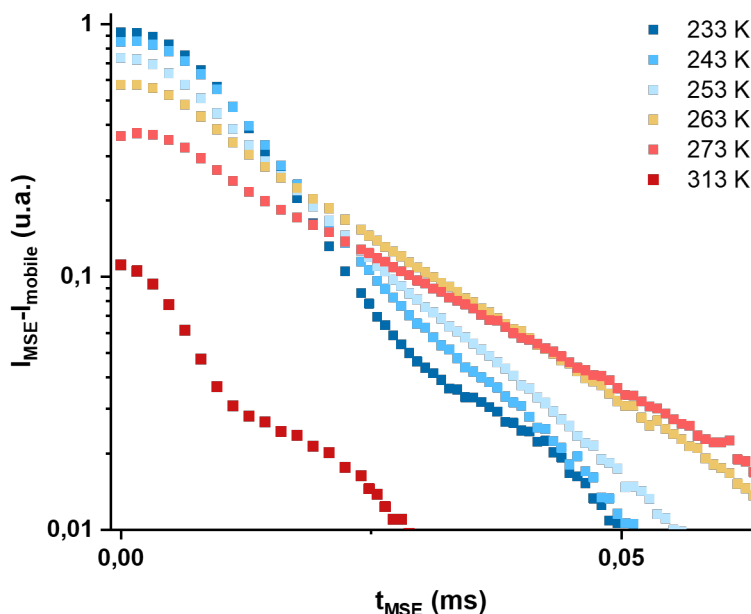


FIGURE V.37 – Signaux $I_{MSE}(t) - I_{mobile}(t)$ du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 et mesurés à plusieurs températures.

Lorsque la température augmente de 223 K à 273 K, l'amplitude correspondant à la composante associée aux unités de la phase amorphe contraint augmente et le contraste entre les composantes I_{rigide} et $I_{intermédiaire}$ tend à diminuer de telle manière que le besoin d'une composante intermédiaire est mise en question. La Figure V.38 montre la comparaison de l'ajustement du signal I_{MSE} mesuré à $T = 253$ K avec la fonction V.7 (en rouge) et avec une fonction composée de deux exponentielles étirées de la forme $\exp(-(t/T_2)^\beta)$. Aucune oscillation n'est observable sur le signal de relaxation I_{MSE} et par conséquent, la fonction d'ajustement à deux composantes choisie comporte deux exponentielles étirées plutôt qu'une fonction d'Abraham additionnée à une exponentielle étirée. Les deux fonctions d'ajustement semblent toutes deux être satisfaisantes. Cependant, l'insert de la Figure V.38 montre qu'aux temps courts, entre $4\mu s$ et $50\mu s$, la fonction d'ajustement à trois composantes permet de mieux décrire les points expérimentaux. La composante intermédiaire est donc nécessaire pour décrire le signal I_{MSE} pour toutes les températures.

Dans un premier temps, la composante "intermédiaire" a été associée aux unités de la phase

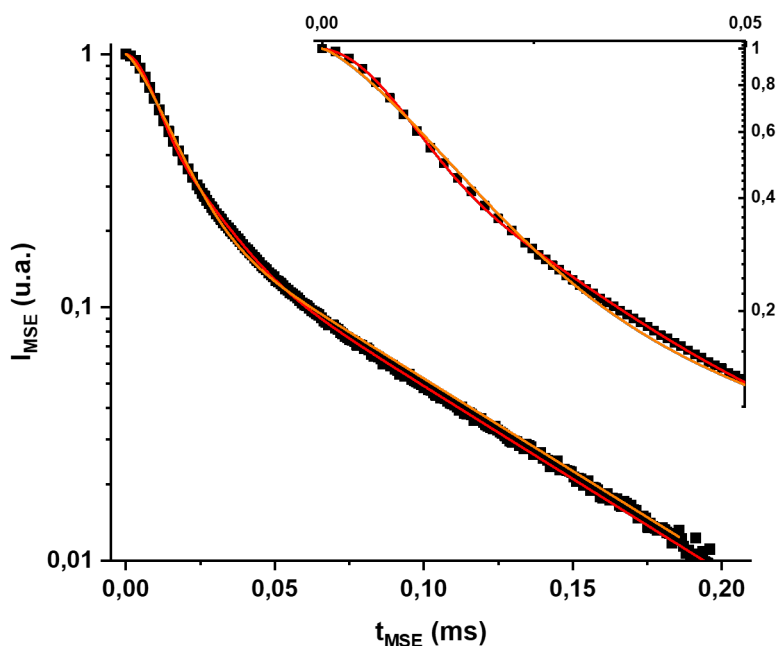


FIGURE V.38 – Signal $I_{MSE}(t)$ du nanocomposite (80/20), mesuré à $T = 253$ K. Comparaison d'un ajustement à deux et trois composantes.

amorphe contraint. Cependant, lorsque la température croît, l'activation des unités gelées à $T < T_{g,RMN}$ modifie la proportion f_r , f_i et f_m . Lorsque la température augmente depuis 223 K, f_r diminue au profit de f_i et f_m . Cette diminution correspond à l'activation de la dynamique segmentaire des chaînes, c'est-à-dire des mouvements associés à la relaxation α , par la température. L'augmentation dans un premier temps de f_i jusqu'à 263 K peut être expliquée par l'activation de la dynamique des protons des unités de répétition amorphes, passant d'un état vitreux, lorsque la température d'expérience est en dessous de $T_{g,RMN}$, à un état présentant des mouvements de réorientation plus rapides mais anisotropes. La contribution de ces unités s'ajoute donc à la contribution des protons de mobilité intermédiaire et f_i augmente. Au-delà de 263 K, la dynamique segmentaire de ces unités de la phase amorphe, passées de l'état vitreux à l'état amorphe fondu, devient isotrope : leur contribution s'ajoute à celle des protons de mobilités plus élevées, ainsi f_m augmente et f_i diminue jusqu'à 303K.

À partir de 303K, f_r , f_i et f_m atteignent un plateau. f_r ne diminue pas davantage au-delà de cette température, c'est-à-dire qu'il subsiste des protons possédant une forte anisotropie des mouvements de réorientation et/ou dont la fréquence des mouvements n'est pas activée lorsque la température augmente. Ce plateau est atteint pour une fraction f_r égale à 0.08. En

retirant la contribution des protons des silanols à f_r , une fraction de 0.03 d'unités de répétition EG participent à ce qui est appelée dans la littérature **la couche vitreuse** est déterminée. La valeur constante de f_r de 283 K à 373 K montre que cette couche vitreuse semble posséder une température de transition vitreuse supérieure à 373 K. Des expériences annexes conduites à 393 K montrent que cette couche vitreuse demeure jusqu'à cette température, en accord avec la littérature [5].

Évolution de $T_{2,i}$, $T_{2,m}$ et β_i, β_m en fonction de la température, entre 223 K à 373 K.

Les valeurs de $T_{2,i}$ et $T_{2,m}$ obtenues par l'ajustement du signal $I_{MSE}(t)$ sont des valeurs de temps de relaxation transverse ^1H apparentes. En effet, l'expression $f_i \times \exp(-(t/T_2)^\beta)$ est utilisée pour décrire un signal lorsqu'il existe une distribution de valeurs de T_2 et l'exposant β décrit cette distribution. Afin d'étudier l'évolution du temps de relaxation ^1H en fonction de la température, le calcul de la valeur moyenne à partir de T_2 et β est nécessaire. Les valeurs correspondant à la contribution des protons des unités de mobilité intermédiaire et des protons plus mobiles seront notées $\langle T_{2,i} \rangle$ et $\langle T_{2,m} \rangle$ respectivement et sont calculées à l'aide de la relation suivante : $\langle T_2 \rangle = \frac{T_2}{\beta} \times \Gamma(\frac{1}{\beta})$. Ainsi, l'évolution de $\langle T_{2,i} \rangle$ et $\langle T_{2,m} \rangle$ en fonction de la température est reportée sur les Figures V.39 et V.40 respectivement. Les valeurs de $\langle T_{2,m} \rangle$ sont plus de dix fois supérieures aux valeurs de $\langle T_{2,i} \rangle$ et ne sont donc pas représentées sur la même figure.

La fraction de protons des unités de mobilité intermédiaire (f_i) correspond aux unités de la phase amorphe contraint et représente 4 % du signal. La Figure V.39 semble montrer que $\langle T_{2,i} \rangle$ décroît légèrement entre 223 K et 253 K de 29 μs à 24 μs et puis une valeur constante de $\langle T_{2,i} \rangle$ égale à 24 μs est observée entre 253 K et 373 K. L'amplitude de la composante intermédiaire est faible et l'étude de l'évolution de $\langle T_{2,i} \rangle$ est hasardeux. Les barres d'erreurs sur les valeurs de $\langle T_{2,i} \rangle$ ont été déterminées en testant manuellement les valeurs limites de $T_{2,i}$ et β_i pour lesquelles l'ajustement du signal I_{MSE} semble convenir. Il semble que dans la plage de température 253 K à 303 K, l'erreur faite sur la détermination de $\langle T_{2,i} \rangle$ est plus grande. Ce domaine de température correspond aux températures où les segments de chaînes passent de l'état vitreux à l'état amorphe fondu, c'est-à-dire à la relaxation α . L'analyse de l'évolution de $\langle T_{2,i} \rangle$ en fonction de la température à des températures supérieures à 303 K semble plus raisonnable étant donné que les erreurs sur la détermination des valeurs de $\langle T_{2,i} \rangle$ sont plus faibles et qu'à

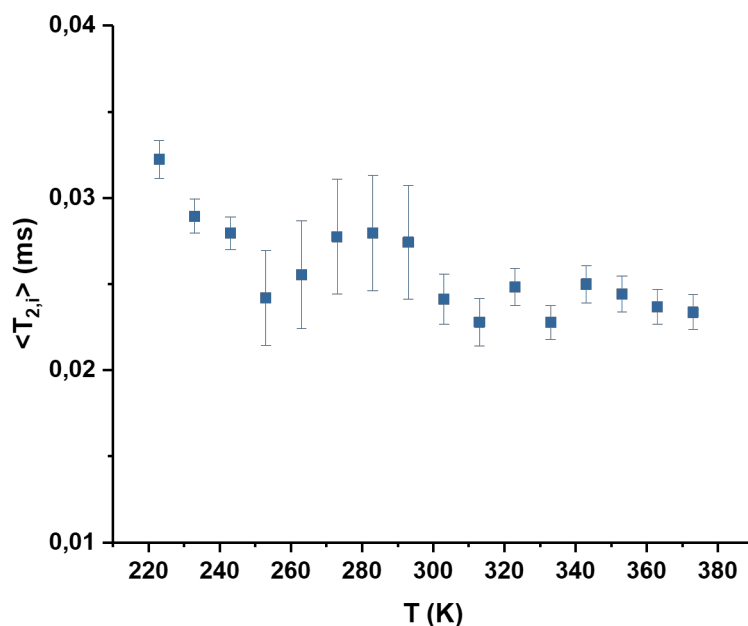


FIGURE V.39 – Évolution du temps de relaxation transverse ^1H moyen $\langle T_{2,i} \rangle$ en fonction de la température, déterminée pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000.

cette température, les segments de chaînes amorphes sont toutes activées. À partir de $T > 303$ K, les valeurs de $\langle T_{2,i} \rangle$ déterminées pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 sont constantes et valent en moyenne $24 \mu\text{s}$.

L'évolution de $\langle T_{2,m} \rangle$, associée aux protons des unités plus mobiles, en fonction de la température, est représentée sur la Figure V.40. Entre 223 K et 253 K, les valeurs de $\langle T_{2,m} \rangle$ semblent constantes et valent $55 \mu\text{s}$. À partir de 253 K, une augmentation de $\langle T_{2,m} \rangle$ linéaire avec la température est observée et est celle attendue pour les protons associés à l'amorphe fondu.

Évolution de "a" et "b" en fonction de la température, entre 223 K à 373 K.

La valeur du second moment associé à la couche vitreuse de fraction f_r peut être calculée à partir des valeurs de a et b à chaque température à l'aide de la relation V.3. L'évolution de M_2 de la couche vitreuse, mesuré pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 en fonction de la température est représentée sur la Figure V.41.

Une augmentation de M_2 de la valeur de 12000 MHz^2 à 25000 MHz^2 est observée dans un

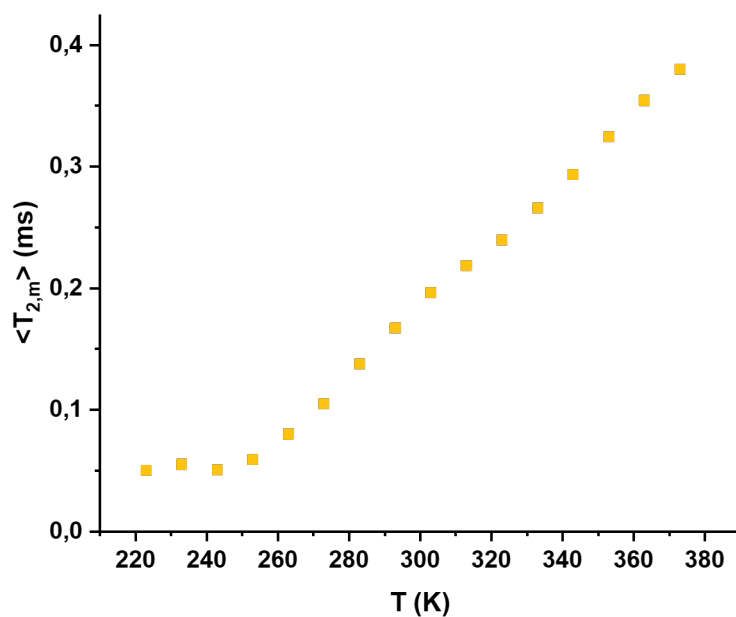


FIGURE V.40 – Évolution du temps de relaxation transverse ^1H moyen $\langle T_{2,m} \rangle$ en fonction de la température, déterminée pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000.

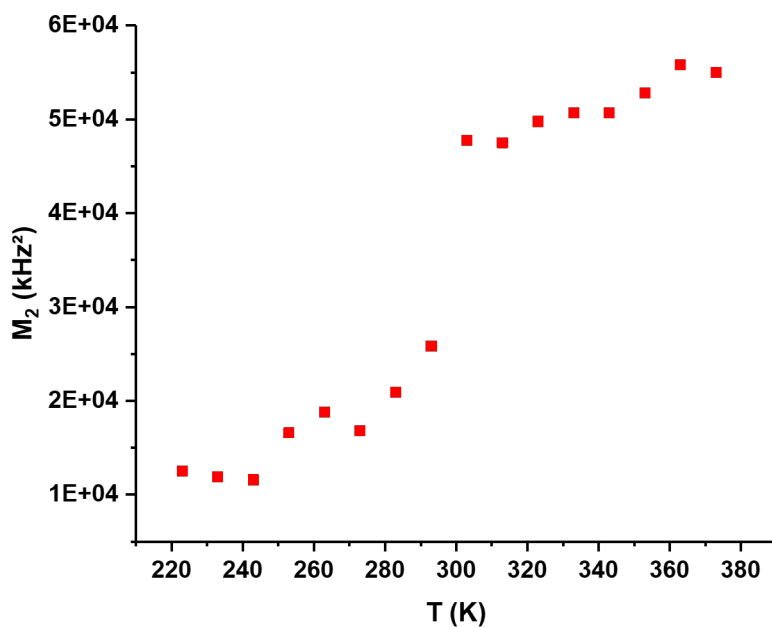


FIGURE V.41 – Évolution de M_2 en fonction de la température, déterminée pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000.

premier temps entre 223 K et 293 K. Puis, au-delà de $T = 303$ K, M_2 augmente plus légèrement,

de 47000 MHz² à 55000 MHz². À nouveau, la température $T = 303$ K correspond à un changement de régime de l'évolution des paramètres d'ajustement et ici, de M_2 . La valeur de $T = 303$ K est sans rappeler la température à partir de laquelle tous les segments de chaînes amorphes sont activés (relaxation α) déterminées par la courbe $I(t=0) \times T = f(T)$ (Figure V.12) obtenue à l'aide des expériences de MSE ¹H. Pour $T < 303$ K, la fraction rigide f_r est constituée d'autres protons plus mobiles, en addition aux protons de la couche vitreuse. Les valeurs de M_2 déterminées à $T < T = 303$ K ne correspondent donc pas à la valeur du second moment des protons de la couche vitreuse. Au contraire, à $T > 303$ K, toutes les chaînes de la phase amorphe fondu sont activées et ne participent plus à la fraction de protons des unités gelées. En conséquent, la valeur de M_2 pour $T > 303$ K correspond aux protons de la couche vitreuse.

V.3.2.3 Influence de la proportion d'unités PG sur la dynamique segmentaire au sein des nanocomposites

Influence de la proportion d'unités PG sur les protons des unités gelées

La Figure V.42 montre le signal $I_{MSE}(t)$ pour les nanocomposites (80/20) à base de RAN2500 (en rouge) et de RAN3900 (en jaune) à $T = 373$ K et pour $n_{MSE} = 1$. Les données obtenues pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 sont rappelées pour comparaison. L'amplitude de la composante de relaxation "rapide", qui intervient sur les 20 premières microsecondes, est plus importante pour les nanocomposites à base de RAN2500 et de RAN3900, en comparaison à celle déterminée pour le nanocomposite à base de PEG3000. Ce résultat suggère que l'ajout d'unités PG, moins hydrophiles que les unités EG, la fraction de protons dits "gelés" augmente.

Les signaux de relaxation $I_{MSE}(t)$ des trois nanocomposites (80/20) obtenus entre 223 K et 373 K ont été ajustés en utilisant la même approche que celle décrite précédemment, dans le cas du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. La comparaison entre les nanocomposites (80/20) de la fraction de protons des unités de répétition gelées se fera donc en étudiant l'évolution de f_r en fonction de la température. Cette évolution est reportée sur la Figure V.43 et montre dans un premier temps que la valeur de f_r à $T = 223$ K est différente pour les trois nanocomposites (80/20) et vaut 0.90, 0.48 et 0.81 pour le PEG3000, RAN2500 et RAN3900 respectivement. Une valeur de f_r plus faible pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500

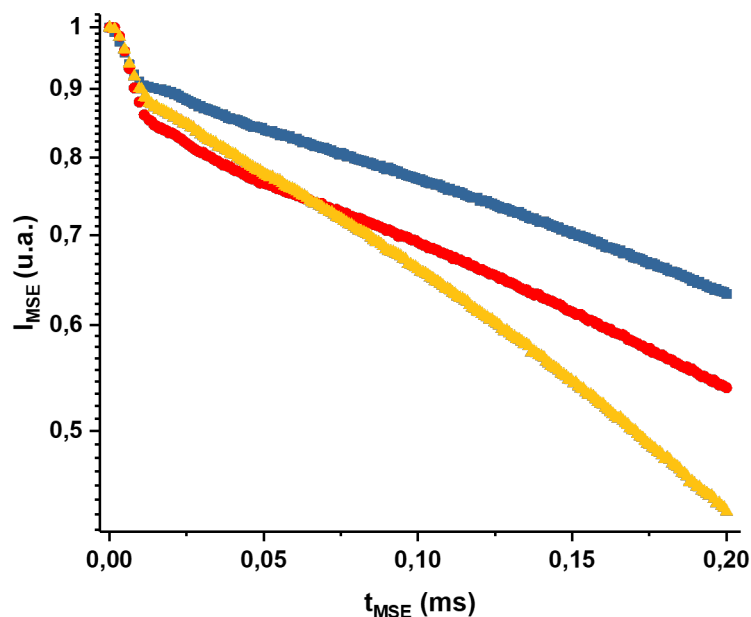


FIGURE V.42 – $I_{MSE}(t)$ des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 (en bleu), de RAN2500 (en rouge) et de RAN3900 (en jaune) pour $n_{MSE} = 1$ à $T = 373$ K.

indique qu'à $T = 223$ K, les chaînes de RAN2500 ne sont pas à l'état vitreux et donc la proportion de protons d'unités de RAN2500 gelées est plus basse. Ces résultats sont en accord avec une valeur de $T_{g, RMN}$ plus basse et égale à 233 K, en comparaison aux valeurs de $T_{g, RMN}$ de 246 K et 238 K pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 et RAN2500 respectivement (voir Figure V.12).

Entre 223 K et 313 K, la fraction de protons d'unités EG ou PG gelées diminue lorsque la température augmente du fait de la relaxation α et ce, pour tous les nanocomposites. Cette diminution s'effectue sur une gamme de températures plus étroite dans le cas du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000, en comparaison de celle des nanocomposites (80/20) à base de RAN2500 et RAN3900. Cette observation est en accord avec les conclusions déduites de l'analyse de la dépendance avec la température de $I_{MSE}(t=0) \times T$ montrant que la présence d'unités PG augmente le gradient de mobilité vers les mouvements segmentaires les plus lents. Une diminution plus lente de f_r , c'est-à-dire une courbe $f_r(T)$ atteignant une valeur plateau pour une température plus élevée dans le cas de RAN2500 et RAN3900, est donc cohérente avec les conclusions précédentes.

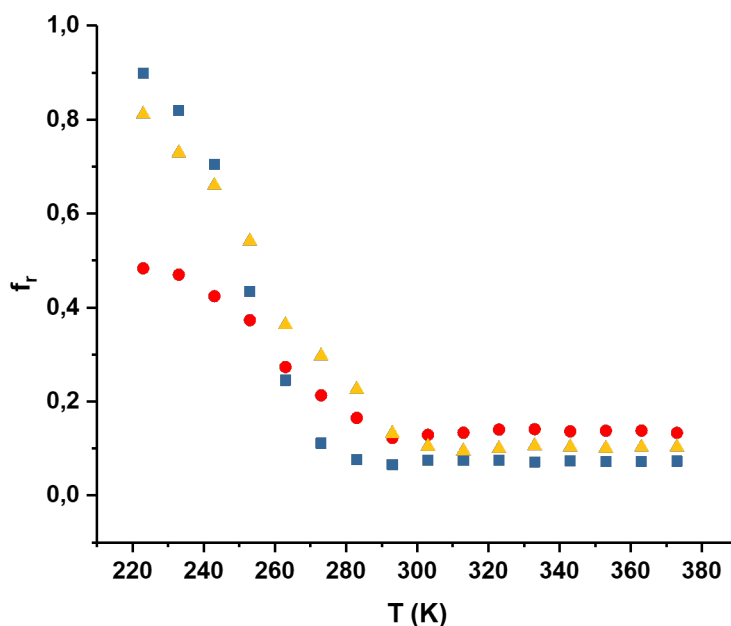


FIGURE V.43 – Comparaison de l'évolution de la fraction de couche vitreuse f_r de protons appartenant à des domaines rigides en fonction de la température, déterminée pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 (en bleu), de RAN2500 (en rouge) et de RAN3900 (en jaune).

Un plateau est ensuite atteint au niveau de l'évolution de $f_r(t)$, avec des fractions égales à 0,08, 0,14 et 0,11 pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 respectivement. La présence d'unités PG augmente donc la proportion de protons des unités de répétitions dites "gelées" au sein des nanocomposites. Cependant, la fraction de protons participant à la couche vitreuse déterminée pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 est plus faible que pour celui à base de RAN2500. Un copolymère RAN3900, qui présente une proportion de 48 %mol d'unités PG, semble moins favoriser les interactions du copolymère RAN3900 avec les nanoparticules de SiO₂ en comparaison de RAN2500. Cependant, des précautions doivent être prises en ce qui concerne l'influence des unités PG sur la dynamique segmentaire pour les nanocomposites à base de RAN3900. En effet, il convient de rappeler que le copolymère RAN3900 possède un groupement n-butoxy au niveau de l'une de ses extrémités. Or, des études reportées dans la littérature [6, 124] ont montré qu'une telle extrémité peut avoir une influence sur la conformation des chaînes de RAN3900 adsorbées sur les nanoparticules et donc, sur la proportion de protons d'unités gelées. Néanmoins, un écart de 0,03 de la valeur au plateau de $f_r(T)$ entre le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 et de RAN3900 montre que la présence d'unités PG semble immobiliser la dynamique segmentaire d'une plus

grande proportion de protons.

L'étude des fractions de protons rigides renseigne sur la quantité de protons présentant une dynamique segmentaire "gelée", à l'échelle de la dizaine de microsecondes. L'amplitude des mouvements de réorientation de ces unités gelées peut être quantifiée en déterminant le second moment lié aux mouvements segmentaires de ces unités. La comparaison de l'évolution des valeurs de M_2 , associées aux protons des unités de répétition et des silanols gelés, en fonction de la température sera réalisée sur la gamme de température de 303 K à 373 K. Cette gamme de température correspond à celle pour laquelle le plateau de la courbe $f_r(T)$ est atteint pour tous les nanocomposites (80/20). La comparaison du second moment M_2 entre les 3 nanocomposites est reportée sur la Figure V.44.

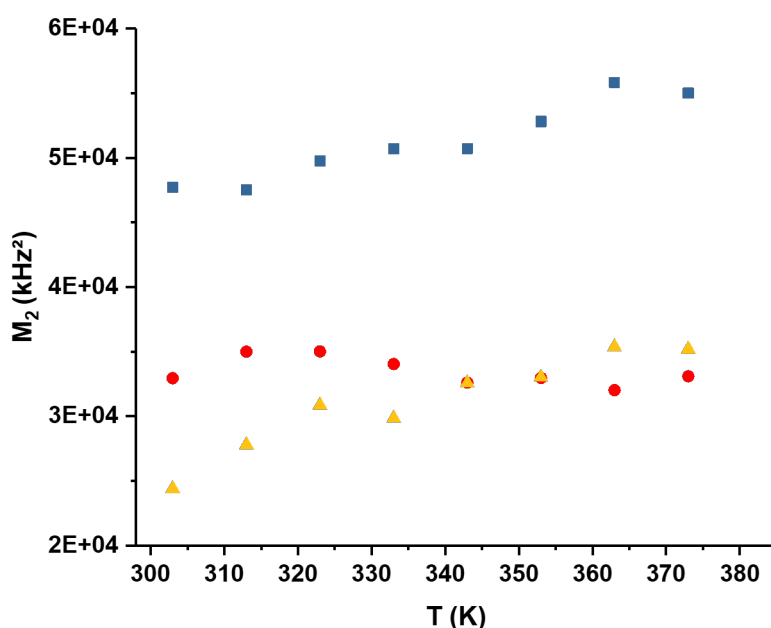


FIGURE V.44 – Comparaison de l'évolution de M_2 en fonction de la température déterminée pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 (en bleu), de RAN2500 (en rouge) et de RAN3900 (en jaune).

Les valeurs de M_2 semblent constantes en fonction de la température pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 tandis qu'elles semblent augmenter pour les deux autres nanocomposites. La fraction f_r , égale à 0.14, est supérieure pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 en comparaison à f_r des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 et RAN3900 qui valent 0.07 et 0.10. Une amplitude de signal plus étroite peut conduire à une incertitude plus

élevée sur les valeurs de M_2 obtenues par l'ajustement des fonctions $I_{MSE}(t)$ et expliquer l'augmentation des valeurs de M_2 mesurées pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 et RAN3900 alors que l'évolution de M_2 devrait être indépendante sur cette gamme de température.

Les valeurs moyennes de M_2 , correspondant à la moyenne des valeurs sur la plage de température allant de 303 K et 373 K valent 52000 MHz², 33000 MHz² et 30000 MHz² pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 respectivement. Les valeurs de D_{HH} apparentes, calculées à partir de ces valeurs valent 111 kHz, 91 kHz et 87 kHz, respectivement. Ces résultats suggèrent que l'amplitude des mouvements de réorientation des unités de répétition dites "gelées" des chaînes de PEG3000 est plus faible que celle obtenue pour les chaînes de RAN2500 et de RAN3900 au sein des nanocomposites (80/20).

Une autre interprétation de l'écart entre les valeurs de M_2 obtenues peut être réalisée en considérant la proportion fixe de 0.05 de protons des groupements silanols, contenue dans f_r . Ainsi, seule la proportion de protons des unités de répétition gelées varie selon les interactions et la nature du (co)polymère. Dans le cas du nanocomposite à base de PEG3000, f_r contient majoritairement des protons de la silice (0.05 pour une proportion 0.03 de protons des unités gelées). D'autre part, pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500, la proportion de protons des unités gelées, égale à 0.09, est majoritaire par rapport à la proportion des protons des silanols, égale à 0.05. La valeur de M_2 mesurée pour ces protons peut correspondre à la superposition de deux contributions : celle des groupements silanols des nanoparticules agrégées et celles des unités de répétition gelées. En suivant ce raisonnement, la valeur de M_2 mesurée pour le nanocomposite à base de PEG3000 sera plus proche du M_2 des groupements silanols seuls, tandis que la valeur mesurée pour le nanocomposite à base de RAN2500 sera plus proche de la valeur de M_2 des protons des unités de répétition gelées.

D'après les considérations précédentes, la valeur de $M_2 = 30000 \text{ MHz}^2$ sera associée aux unités EG/PG gelées pour illustrer cette interprétation. En réalité, la valeur de M_2 associée aux unités de répétition gelées doit être légèrement inférieure à 30000 MHz². Ainsi, la contribution des silanols et des unités de répétition ne peuvent pas être différenciées car elles sont de faibles amplitudes et que les valeurs de M_2 associées, caractérisant la décroissance du signal I_{MSE} , sont

proches. Plus précisément, la valeur de M_2 associée aux groupements silanols est égale à 55000 MHz^2 et celles des unités gelées est égale à 30000 MHz^2 : ces valeurs correspondent à un T_2 égales à 6 μs et de 8 μs . Ces valeurs signifient que le signal $I_{rigide}(t)$ associée aux groupements silanols relaxe sur les six premières microsecondes tandis que celui des unités gelées décroît sur les huit premières microsecondes. Une différence étroite de 2 μs peut être difficile à distinguer. Pour illustrer cette conjecture, des signaux relaxation représentant ces cas de figure ont été calculés et représentés sur les Figures V.45 et V.46.

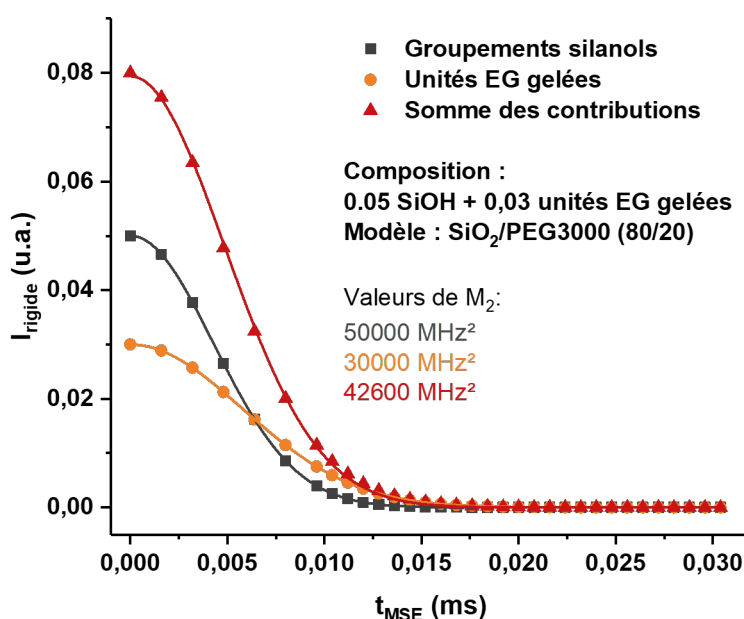


FIGURE V.45 – Signaux I_{rigide} correspondant aux groupements silanols (en gris), aux unités EG gelées (en orange) et à la somme des deux contributions (en rouge).

Le signal de relaxation en gris reporté sur les Figures V.45 et V.46 correspond au signal des protons des silanols, de proportion 0,05 et de $M_2 = 55000 \text{ MHz}^2$. Le signal orange reporté sur ces mêmes figures correspond aux protons des unités EG et/ou PG gelées, de proportion 0,02 dans le cas du nanocomposite à base de PEG3000 et de proportion 0,09 pour celui à base de RAN2500 pour une valeur de M_2 identique égale à 30000 MHz^2 .

Le signal de relaxation en rouge est la somme des deux contributions précédentes. Ces figures montrent que les contributions des groupements silanols ainsi que des protons des unités

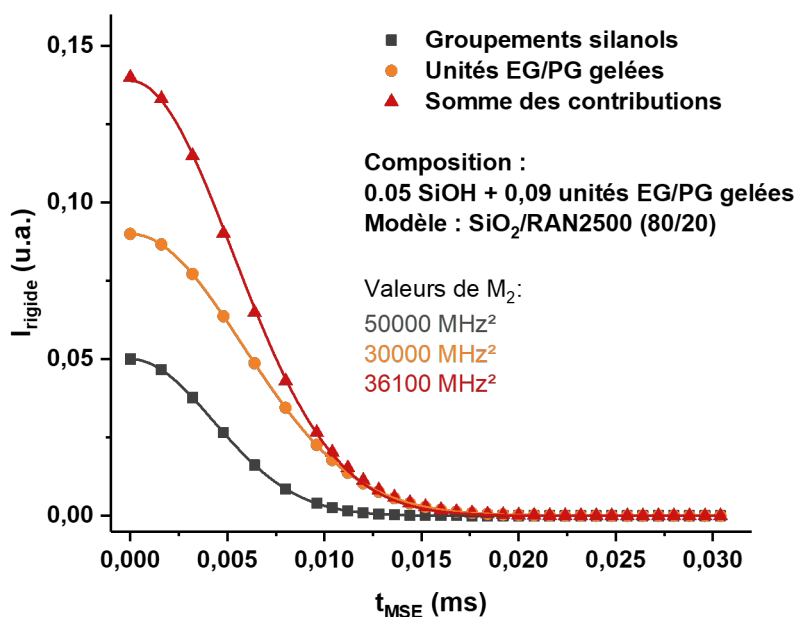


FIGURE V.46 – Signaux I_{rigide} correspondant aux groupements silanols (en gris), aux unités EG/PG gelées (en orange) et à la somme des deux contributions (en rouge).

gelées ne sont pas distinguables sur le signal de la somme de leur contribution : seule une valeur de M_2 apparente peut être déterminée. En outre, la valeur de M_2 apparente obtenue par l'ajustement du signal rouge est, par construction, plus faible lorsque la proportion de protons associés aux unités gelées augmente pour une proportion fixe de protons des groupements silanols. Ces essais peuvent expliquer les valeurs plus faibles de M_2 obtenues pour les nanocomposites (80/20) à base de RAN2500 et de RAN3900 en comparaison avec celle mesurée pour le nanocomposite à base de PEG3000.

Une valeur plus élevée de M_2 ne signifie pas obligatoirement que la dynamique segmentaire est plus ralentie car ces valeurs sont des valeurs apparentes.

Influence de la proportion d'unités PG sur la composante intermédiaire et mobile.

La comparaison de l'évolution de $\langle T_{2,i} \rangle$ des protons associés à la fraction "intermédiaire" en fonction de la température est représentée sur la Figure V.47. Les évolutions en fonction de la température déterminées pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 (en rouge) et de RAN3900 (en jaune) montrent que les valeurs de $\langle T_{2,i} \rangle$ fluctuent autour d'une valeur moyenne

de 26 μs qui est attribuée à la composante associée aux protons de la phase amorphe contraint. La fluctuation des valeurs mesurées est due à la faible proportion de ces protons, de la même façon que les valeurs mesurées pour la nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 fluctuaient avec la température. L'évolution de $\langle T_{2,i} \rangle$ obtenue pour les trois nanocomposites (80/20) est donc indépendante de la température.

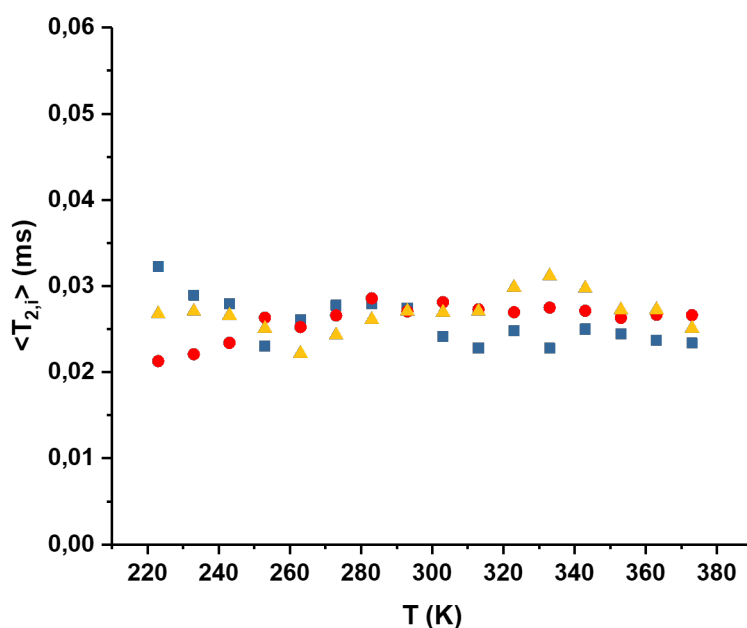


FIGURE V.47 – Comparaison de l'évolution de $\langle T_{2,i} \rangle$ en fonction de la température déterminée pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 (en bleu), de RAN2500 (en rouge) et de RAN3900 (en jaune).

La Figure V.48 montre que $T_{2,m}$ augmente, comme attendu, avec la température pour les nanocomposites (80/20) à base de RAN2500 et RAN3900, comme c'était déjà le cas pour le nanocomposite à base de PEG3000. À partir de $T = 303\text{K}$, les valeurs de $\langle T_{2,m} \rangle$ sont plus faibles pour les nanocomposites dont la matrice correspond à un des copolymères. Ces résultats suggèrent une dynamique segmentaire plus faible pour les chaînes de copolymères plus éloignées des surfaces. L'exposant β_m associé à la composante $I_{mobile}(t)$ est compris entre les valeurs $1 < \beta_m < 2$ pour les trois nanocomposites (80/20). Les segments de chaînes de RAN2500 et RAN3900 possèdent donc des mouvements de réorientation plus lents en plus d'être plus anisotropes que ceux des chaînes de PEG3000.

Résumé : existence de la couche vitreuse et influence des unités PG sur la dynamique aux

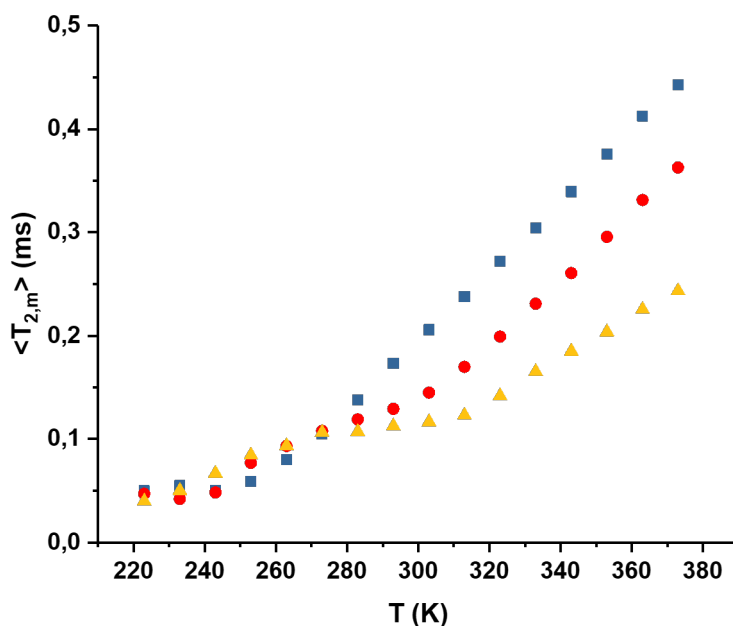


FIGURE V.48 – Comparaison de l'évolution de $\langle T_{2,m} \rangle$ en fonction de la température déterminée pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 (en bleu), de RAN2500 (en rouge) et de RAN3900 (en jaune).

interfaces.

Les expériences de MSE ^1H réalisées entre 223 K et 373 K ont permis d'obtenir des informations sur la dynamique segmentaire aux interfaces des (co)polymères au sein des nanocomposites. Il a été montré dans la section V.2.2 que l'hétérogénéité des mouvements de réorientation des segments de chaînes est large au sein des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 et l'est davantage pour ceux à base de RAN2500 et RAN3900. Aux interfaces, cette hétérogénéité est traduite par la distinction de trois populations d'unités de répétition présentant des dynamiques segmentaires distinctes : (a) des unités de répétition EG et/ou PG dites "gelées", (b) des unités de répétition assimilées à de l'amorphe contraint par les zones vitreuses et enfin (c) des unités présentant des mouvements segmentaires plus mobiles.

La présence d'une quantité non nulle et constante d'unités de répétition dites gelées persistant au-delà de 393 K corrobore l'existence d'une couche vitreuse, c'est-à-dire d'unités de répétition immobiles, à l'échelle de temps des expériences, aux interfaces. Cette couche vitreuse existe également dans les nanocomposites (80/20) à base de copolymère statistique : les interactions unités PG-silice moins favorables que les interactions EG-silice n'empêchent pas

la formation de celle-ci. Au contraire, la présence d'unités PG semble augmenter la quantité d'unités de répétition immobiles. Toutefois, ces expériences ne permettent pas d'affirmer que les unités PG soient incluses dans la couche vitreuse. Des expériences de RMN ^{13}C du solide ont donc été envisagées par la suite pour répondre, entre autres, à cette question.

Enfin, une augmentation de la proportion d'unités gelées en présence des unités PG a pour conséquence une augmentation de l'hétérogénéité des mouvements de réorientation des segments de chaînes plus éloignés des interfaces. Cette observation est en accord avec les conclusions obtenues par l'étude de la dépendance avec la température de $I_{MSE}(t=0) \times (T)$ montrant un gradient de mobilité plus large dans le cas des copolymères statistique au sein des nanocomposites (80/20). Cependant, les unités éloignées des interfaces, relaxant à des temps supérieurs à $200 \mu\text{s}$ ne peuvent pas être étudiées par les expériences de MSE ^1H . L'étude de leur mobilité segmentaire nécessite l'utilisation d'une autre séquence de RMN du solide.

V.3.3 Dynamique segmentaire des unités plus éloignées de la surface des nanoparticules

À $t_{MSE} = 200 \mu\text{s}$, le signal de relaxation transverse ^1H $I_{MSE}(t)$, obtenu par l'expérience de MSE ^1H , n'a atteint que 63 %, 54 % et 44 % de sa valeur initiale, $I_{MSE}(t=0)$, pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, de RAN2500 et de RAN3900 respectivement. Le signal $I_{MSE}(t)$ ne contient donc pas l'intégralité de la contribution à la relaxation transverse ^1H des unités de répétition les plus mobiles au sein des nanocomposites. La relaxation transverse ^1H mesurée pour l'expérience MSE ^1H pour $t > 200 \mu\text{s}$ ne résulte pas uniquement de la relaxation transverse en $T_2(^1\text{H})$. Les valeurs de $T_2(^1\text{H})$ sont généralement notées $T_2^*(^1\text{H})$, dans le cas d'une relaxation mono-exponentielle. La séquence de MSE ^1H ne permet pas, en effet, de corriger la contribution à la relaxation liée aux effets linéaires, c'est-à-dire, l'inhomogénéité du champ magnétique permanent \vec{B}_0 qui, au-delà de $200 \mu\text{s}$, n'est plus négligeable mais aussi de la distribution des valeurs de déplacement chimique $\delta(^1\text{H})$. Le signal de relaxation transverse ^1H uniquement associée à la relaxation en $T_2(^1\text{H})$, nécessaire pour étudier l'influence des unités PG sur la mobilité des segments de chaînes les plus mobiles au sien du nanocomposite, peut être obtenu en utilisant la séquence d'écho de Hahn. Cette séquence contient une première impulsion de $\pi/2$ suivie d'un délai de relaxation τ avant une seconde impulsion de π qui permet de refocaliser les contributions à la relaxation transverse liées aux effets linéaires. Un écho est alors détecté

après une durée τ suite à la seconde impulsion. En mesurant l'amplitude de l'écho formé pour plusieurs temps τ , la fonction de relaxation transverse ^1H uniquement induite par la relaxation $T_2(^1\text{H})$ est obtenue.

L'ajustement des fonctions de relaxation a été réalisé à l'aide d'une exponentielle étirée ($A \times \exp(-(\frac{t}{T_{2,m}})^{\beta_m})$). Les données ainsi obtenues pour des nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et de RAN3900 à $T = 343 \text{ K}$ sont reportées sur la Figure V.49 et les valeurs des paramètres d'ajustement $T_{2,m}$ et β sont reportées dans le Tableau V.4. La température des expériences d'écho de Hahn a été choisie supérieure à la température à laquelle les mouvements de réorientation des segments de chaînes ont été activés pour tous les nanocomposites. Cette température a été déterminée précédemment lors des expériences de MSE ^1H et est égale à 303 K .

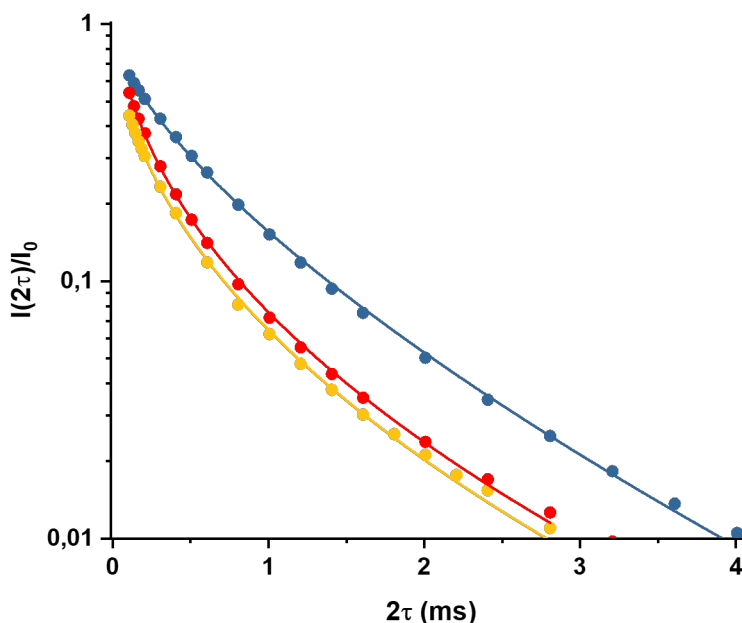


FIGURE V.49 – Signal de relaxation transverse ^1H déterminé par des expériences d'écho de Hahn effectuées pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 (en bleu), RAN2500 (en rouge) et RAN3900 (en jaune), à $T = 343 \text{ K}$.

Les expériences d'écho de Hahn ^1H permettent d'étudier la dynamique segmentaire des unités de répétition les plus mobiles, que nous supposons celles les plus éloignées des interfaces et qui ne sont pas adsorbées sur les nanoparticules de silice. Les mesures de relaxation en $T_2(^1\text{H})$ sur les (co)polymères PEG3000, RAN2500 et RAN3900 seuls, à $T = 343 \text{ K}$, montrent que ces systèmes présentent une unique composante de relaxation et le temps $T_2(^1\text{H})$ est égal à

Nanocomposite (80/20)	$T_{2,m}$ (μs)	β_m	$\langle T_{2,m} \rangle$ (μs)
PEG3000	294	0.59	452
RAN2500	28	0.37	120
RAN3900	37	0.38	142

TABLE V.4 – Valeurs des paramètres d’ajustements des fonctions de relaxation transverse ^1H déterminées par des expériences d’écho de Hahn pour les trois nanocomposites (80/20).

210 ms, 550 ms et 320 ms, respectivement. Comme il est possible de le voir sur la Figure V.49, les signaux de relaxation transverse ^1H présentent plus qu’une seule composante de relaxation et les valeurs de $T_2(^1\text{H})$ obtenues des nanocomposites (80/20) sont 10^{-3} plus faibles que pour les homopolymères seuls. Les segments de chaînes plus éloignés des interfaces organique-inorganique ne possèdent pas la même mobilité que ceux des chaînes de (co)polymères seuls et leur mobilité segmentaire est contrainte.

Les fonctions de relaxation transverse ^1H obtenues pour les nanocomposites (80/20) à base des copolymères RAN2500 et RAN3900 sont presque superposables tandis que celle du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 présente une relaxation globale plus lente. Les valeurs de $\langle T_{2,m} \rangle$ sont calculées à partir de $T_{2,m}$ et β_m . Elles sont égales à 120 μs et de 142 μs pour les nanocomposites (80/20) à base de copolymères, RAN2500 et PEG3000, respectivement, tandis qu’une valeur presque 4 fois supérieure et égale à 452 μs est obtenue pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. Ces résultats suggèrent que la présence de 20 mol% ou de 48 mol% ralentit la dynamique moléculaire de la même façon en comparaison du nanocomposite (80/20) composé de PEG3000. De plus, l’exposant β_m , égal pour les deux nanocomposites à base de copolymères statistiques, s’avère plus faible que pour celui à base de PEG3000 : la distribution des valeurs de $T_{2,m}$ est donc plus large en présence d’unités PG.

Bien que la fraction de protons associés aux unités de répétition gelées soit différente et inférieure dans le cas du RAN3900 par rapport au RAN2500, la mobilité des segments de chaînes non adsorbées, les plus éloignées des interfaces organique-inorganique, soit similaire. L’étude

par écho de Hahn permet de montrer que la mobilité des segments de chaînes éloignés des interfaces est également ralentie et les fréquences de mouvements plus hétérogènes avec la présence des unités PG.

V.3.4 Dynamique hétérogène des segments de chaînes de copolymères : étude du couplage dipolaire D_{CH}

L'utilisation de la polarisation croisée (CP) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ permet d'augmenter la sensibilité à la détection de noyaux peu abondants tels que le carbone 13 (^{13}C). La polarisation croisée couplée à la rotation à l'angle magique (MAS) des échantillons ainsi que le découplage dipolaire ^1H (DD) à l'acquisition permet d'obtenir des spectres dits de haute résolution. Les pics correspondant aux groupements CH, $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$ des copolymères sont résolus de cette manière et le comportement dynamique des unités EG d'une part, et de PG d'autre part, peut ainsi être étudié. Les expériences de CP/MAS/DD $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ se décomposent en trois étapes (voir les détails au Chapitre II, section II.3) :

- Une impulsion de 90° sur le canal ^1H qui permet de basculer l'aimantation des protons selon une direction perpendiculaire à \vec{B}_0
- Le verrouillage de l'aimantation, aussi appelé "spin-lock", des protons à l'aide d'un champ radiofréquence $\vec{B}_1(^1\text{H})$ sur le canal ^1H et sur le canal ^{13}C simultanément, pendant un temps de contact t_{CP}
- L'acquisition sur le canal ^{13}C , avec un découplage simultané des protons (DD)

Le transfert d'aimantation entre le noyau ^1H et le ^{13}C dépend de l'amplitude du couplage dipolaire D_{CH} . Pour une valeur du temps de contact t_{CP} , inférieure à $20 \mu\text{s}$, seuls les ^1H liés aux carbones ^{13}C pourront contribuer au transfert de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. Plus t_{CP} augmente, plus l'aimantation des carbones 13 et donc, l'intensité du signal détecté augmente. Ce régime correspond au régime cohérent. Cependant, l'aimantation des protons ^1H décroît pendant le temps de spin-lock. Cette décroissance est décrite par le temps de relaxation spin-réseau, $T_{1,\rho}(^1\text{H})$. Pour valeurs suffisamment longues du temps t_{CP} , c'est-à-dire pour lesquelles la décroissance en $T_{1,\rho}(^1\text{H})$ n'est plus négligeable, une diminution de l'intensité du signal ^{13}C sera donc observée car le signal RMN ^{13}C enregistré juste après le transfert de polarisation est directement proportionnel à l'aimantation des protons au début du transfert. Aux valeurs de

temps t_{CP} intermédiaires, la diffusion de spin 1H intervient également entre les protons, résultant en une évolution de l'intensité du signal en fonction de t_{CP} non régulière lorsque t_{CP} augmente.

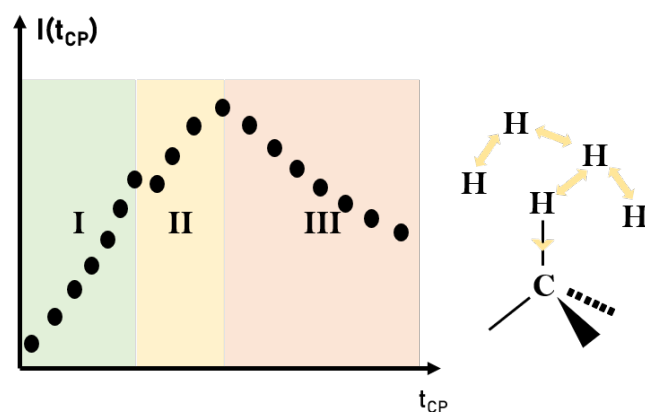


FIGURE V.50 – Allure d'une courbe de montée de polarisation croisée $^1H \rightarrow ^{13}C$ en fonction de t_{CP} et schéma du transfert d'aimantation par diffusion de spins entre les protons puis polarisation d'un carbone 13.

L'intensité pics correspondant aux groupements CH, $-CH_2-$ et $-CH_3$ est déterminée pour chaque temps t_{CP} . Les courbes de montée de polarisation sont obtenues en représentant l'évolution de ces intensités en fonction de t_{CP} . L'allure de ces courbes est schématisée sur la Figure V.50. Sur ce schéma, les trois régimes de temps de contact décrits précédemment sont représentés. Le domaine noté *I* correspond au régime de transfert des protons vers les ^{13}C liés de manière covalente à ces protons. Ce régime est appelé **régime cohérent** et l'évolution de $I(t_{CP})$ y est donnée par l'équation suivante :

$$I(t_{CP}) = I_0 \times \sin^2\left(\frac{n \langle M_2^{CH_n} \rangle}{4} \times t_{CP}\right) \quad (V.8)$$

Le domaine *II* correspond à l'intensité obtenue lorsque le carbone est polarisé par un ou plusieurs protons, eux-mêmes couplés à d'autres protons plus éloignés du carbone considéré, par diffusion de spin comme le montre la Figure V.50. Enfin, le domaine *III* correspond à la décroissance de l'intensité mesurée selon le temps de relaxation $T_{1,\rho}(^1H)$, en supposant que celui-ci prenne une unique valeur : $I(t_{CP}) \propto \exp(-\frac{t_{CP}}{T_{1,\rho}(^1H)})$. Après division de la courbe de montée de polarisation croisée $I(t_{CP})$ par la relaxation en $T_{1,\rho}(^1H)$, une courbe croissante atteignant un plateau est obtenue (Figure V.51).

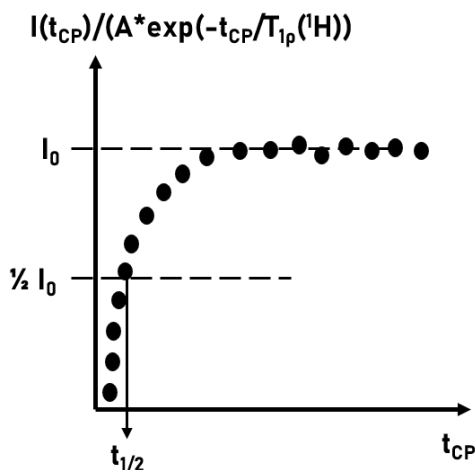


FIGURE V.51 – Allure d'une courbe de montée de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ corrigée par les effets de relaxation en $T_{1,\rho}(^1\text{H})$.

À partir de la courbe de montée de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ corrigée par la relaxation en $T_{1,\rho}(^1\text{H})$, il est possible de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre la moitié de l'aimantation maximale accessible pour le carbone considéré : il s'agit du temps noté $t_{1/2}$ (Figure V.51). La valeur de $t_{1/2}$ permet de calculer la valeur du couplage dipolaire D_{CH} en utilisant l'équation V.10 et en utilisant la relation $\langle M_2^{CH} \rangle_{\text{mouvement}} = D_{CH}^2$.

$$\frac{t_{1/2,\text{mouvement}}}{t_{1/2,\text{statique}}} = \sqrt{\frac{\langle M_2^{CH} \rangle_{\text{statique}}}{\langle M_2^{CH} \rangle_{\text{mouvement}}}} \quad (\text{V.9})$$

$$t_{1/2,\text{statique}} = 17\mu\text{s} \quad (\text{V.10})$$

Le temps $t_{1/2}$ doit être pris dans le régime cohérent pour obtenir la valeur de D_{CH}^2 non modifiée par la diffusion de spin. Cependant, le régime *I* et *II* peut être difficile à distinguer. Dans ce cas, la valeur de $t_{1/4}$ peut être déterminée graphiquement au lieu du $t_{1/2}$. La valeur de $t_{1/2}$ associée à la valeur $t_{1/4}$ peut être calculée en utilisant la relation : $t_{1/2} = \frac{3}{2}t_{1/4}$ [125, 126] et ainsi obtenir la valeur de D_{CH}^2 associée à ce $t_{1/4}$. Une valeur identique de D_{CH}^2 calculée à partir de $t_{1/2}$ ou de $t_{1/4}$ signifierait que les points expérimentaux à $t_{1/2}$ sont dans le régime cohérent. Dans le cas contraire, des valeurs de D_{CH}^2 différentes suggéreraient que les points expérimentaux à $t = t_{1/2}$ appartiennent au régime *II*, gouverné par la diffusion de spin. Dans ce cas, le calcul du couplage dipolaire doit être réalisé avec la valeur $t_{1/4}$.

Montée de polarisation du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 à T = 343 K.

Les spectres RMN ^{13}C du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 obtenus par CP/MAS/DD à $\nu_r = 4 \text{ kHz}$ et $\nu_{DD} = 72 \text{ kHz}$ à plusieurs valeurs de t_{CP} sont représentés sur la Figure V.52. Le pic peu intense correspondant aux groupements $-\text{CH}_2-$ est observé à $t_{CP} = 18 \mu\text{s}$ et l'intensité de ce dernier croît avec t_{CP} .

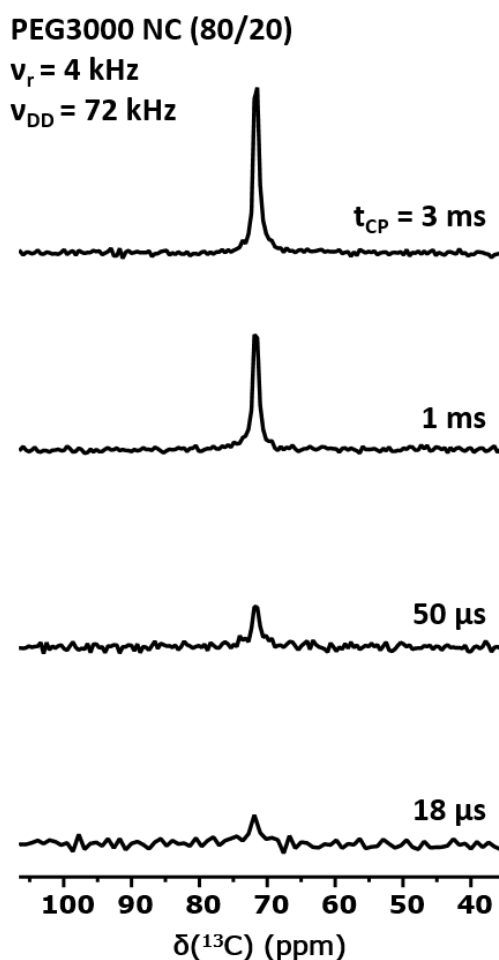


FIGURE V.52 – Spectres ^{13}C obtenus par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 et mesurés à $T = 343 \text{ K}$.

La valeur de l'intégration de ce pic en fonction de t_{CP} correspond à la courbe de montée de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ et est représentée sur la Figure V.53. Des lignes en pointillé y sont dessinées pour indiquer les trois domaines *I*, *II* et *III* précédemment définis.

La résultante de la correction de cette courbe par le $T_{1,\rho}(^1\text{H})$, notée $I(t_{CP})_{corr}$ par la suite, est reportée sur la Figure V.54. La valeur de $t_{1/2}$ déduite de cette courbe est de $460 \mu\text{s}$ tandis qu'elle est égale à $240 \mu\text{s}$ lorsqu'elle est calculée depuis la valeur de $t_{1/4}$ ($t_{1/4} = 160 \mu\text{s}$ dans ce cas-là). Le

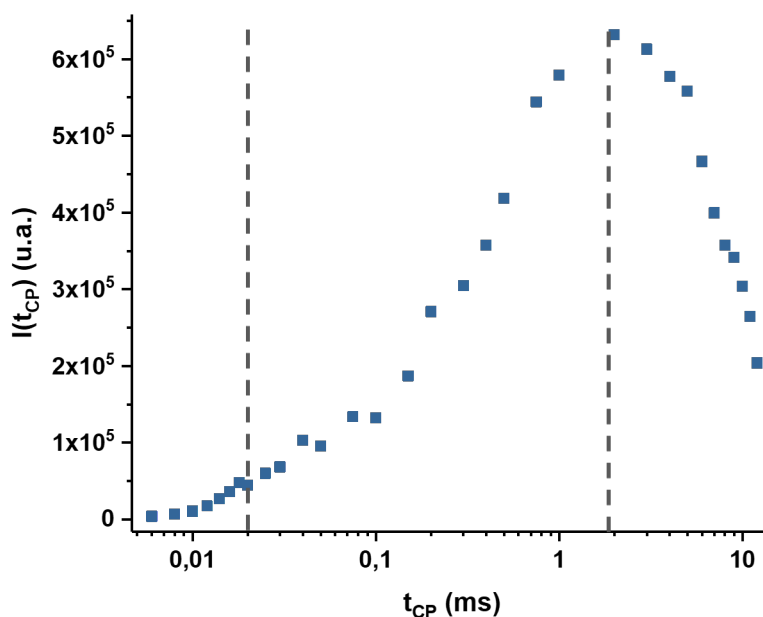


FIGURE V.53 – Montée de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ déterminée pour les carbones des groupements $-\text{CH}_2-$ du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. Ces mesures ont été obtenues à $T = 343 \text{ K}$.

couplage dipolaire D_{CH} calculé à partir des valeurs de $460 \mu\text{s}$ et $240 \mu\text{s}$ vaut respectivement 0.9 kHz et 1.7 kHz . Ce résultat signifie que la valeur de $t_{1/2}$ déterminé à partir de la courbe (b) de la Figure V.54 se situe dans le régime *II*. En effet, la Figure V.53 montre que la valeur $t_{CP} = 460 \mu\text{s}$ se trouve dans la zone *II* tandis qu'à $240 \mu\text{s}$, le point se trouve à la limite entre les domaines *I* et *II*. La mesure de $t_{1/4}$ est donc moins influencée par la diffusion de spin ^1H . La comparaison entre les valeurs de D_{CH} obtenues avec $t_{1/2}$ ou celles calculées à partir de la valeur de $t_{1/4}$ a été systématiquement réalisée pour tous les nanocomposites étudiés : la détermination de $t_{1/2}$ s'avère plus précise en la calculant à partir de $t_{1/4}$.

Influence des unités PG sur le couplage D_{CH} .

Les spectres RMN ^{13}C des nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 et RAN3900 obtenus par CP/MAS/DD à $\nu_r = 4 \text{ kHz}$ et $\nu_{DD} = 72 \text{ kHz}$ sont reportés sur les Figures V.55 et V.56 respectivement.

Le spectre ^{13}C pour une valeur de $t_{CP} = 18 \mu\text{s}$ des deux nanocomposites à base de copolymères dévoilent la présence d'un pic correspondant aux groupements CH et $-\text{CH}_2-$. À un

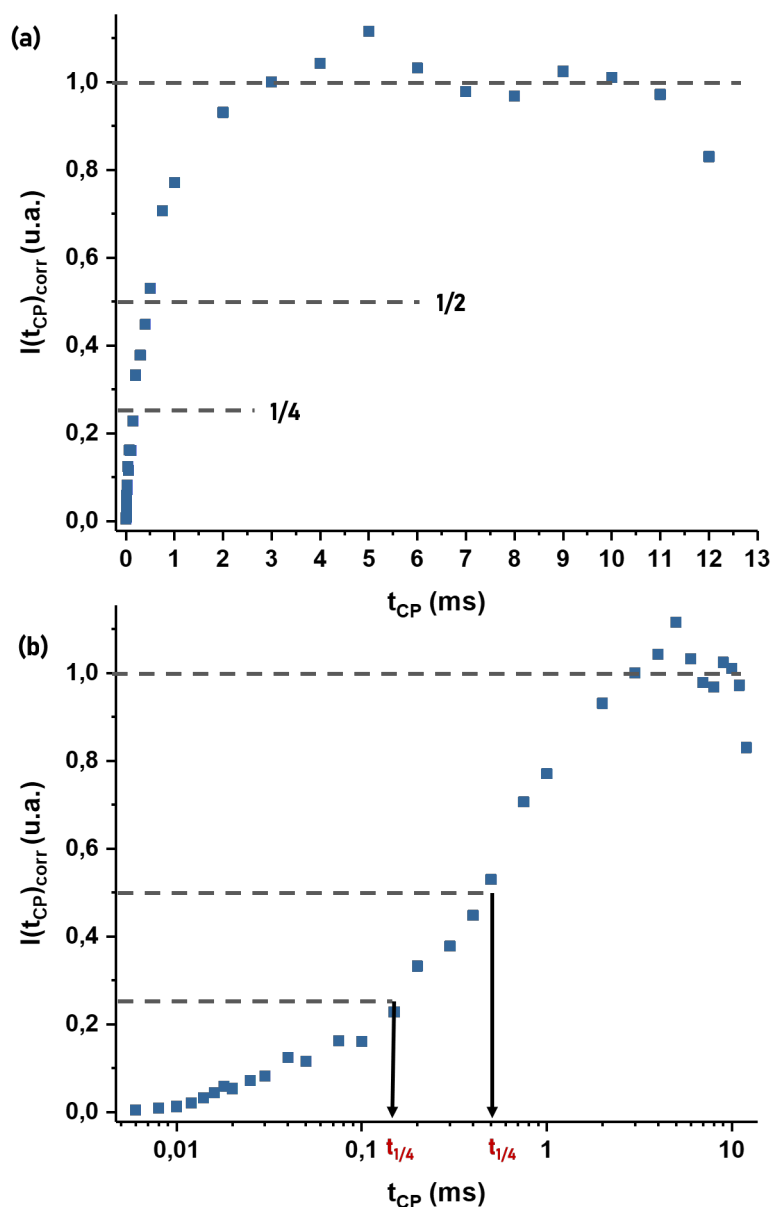


FIGURE V.54 – Montée de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour les carbones des groupements $-\text{CH}_2-$ du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. Cette courbe, obtenue à $T = 343 \text{ K}$, est celle déterminée après correction de l'évolution t_{CP} par les effets de relaxation en $T_{1,\rho}(^1\text{H})$.

temps $t_{CP} = 18 \mu\text{s}$, seuls les protons ayant un couplage dipolaire D_{HH} fort, proche de la valeur statique, contribuent au transfert de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. Les protons des unités gelées transfèrent donc leur polarisation aux carbones auxquels ils sont liés. L'existence de pics correspondant aux groupements CH des unités PG à une valeur t_{CP} égale à $18 \mu\text{s}$ traduit l'existence de ces unités au sein de la couche vitreuse.

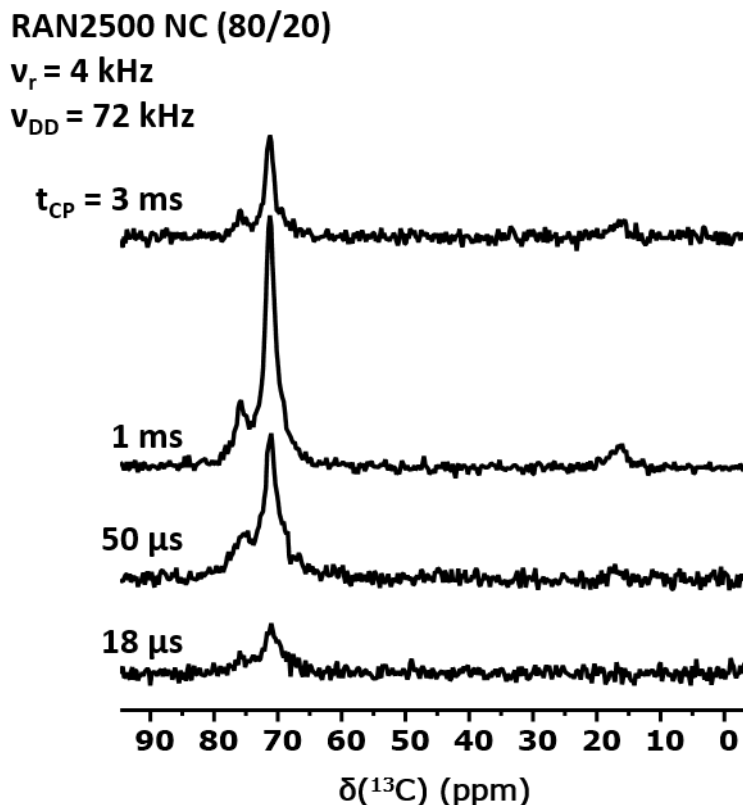


FIGURE V.55 – Spectres RMN ^{13}C obtenus par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 et mesurés à $T = 343 \text{ K}$ avec un nombre de scans égal à 8 000.

Les spectres ^{13}C des nanocomposites (80/20) à base de RAN2500 et de RAN3900 obtenus pour une valeur de $t_{CP} = 20 \mu\text{s}$ et un nombre de scans d'environ 160 000 sont représentés sur les Figures V.57 et V.58, respectivement. L'accumulation d'un plus grand nombre de scans (160 000 contre 8 000 scans effectués pour obtenir les courbes de montée de polarisation) permet d'observer, en effet, le pic du $-\text{CH}_3$ sur les spectres ^{13}C des deux nanocomposites à base de copolymères. La proportion d'unités PG étant plus faible, égale à 20 mol%, pour le RAN2500 comparé à celle du RAN3900, égale à 48 mol%, permet d'expliquer l'intensité plus élevée du pic du $-\text{CH}_3$ pour la nanocomposite à base de RAN3900.

Afin d'étudier l'influence des unités PG sur la dynamique segmentaire des chaînes au sein des nanocomposites, la comparaison des montées de polarisation croisée entre les systèmes (80/20) à base de PEG3000, de RAN2500 et de RAN3900 a été effectuée en suivant l'intégration du massif correspondant aux carbones des groupements CH , $-\text{CH}_2-$ pour les copolymères statistiques. Les valeurs de $t_{1/4}(\text{CH}, -\text{CH}_2-)$ ont été déterminées par les courbes de montée de polarisation reportées au niveau de la Figure V.59. Elles ont permis de calculer les valeurs de

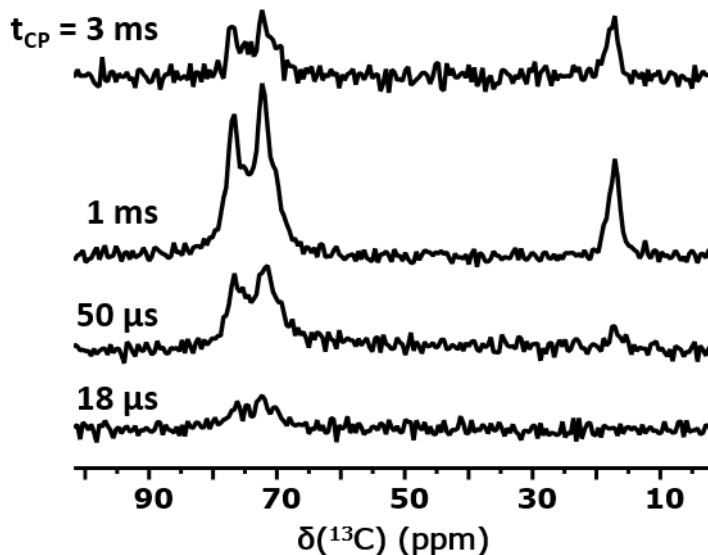
RAN3900 NC (80/20) $\nu_r = 4 \text{ kHz}$ $\nu_{DD} = 72 \text{ kHz}$ 

FIGURE V.56 – Spectres RMN ^{13}C obtenus par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 et mesurés à $T = 343 \text{ K}$ avec un nombre de scans égal à 8 000.

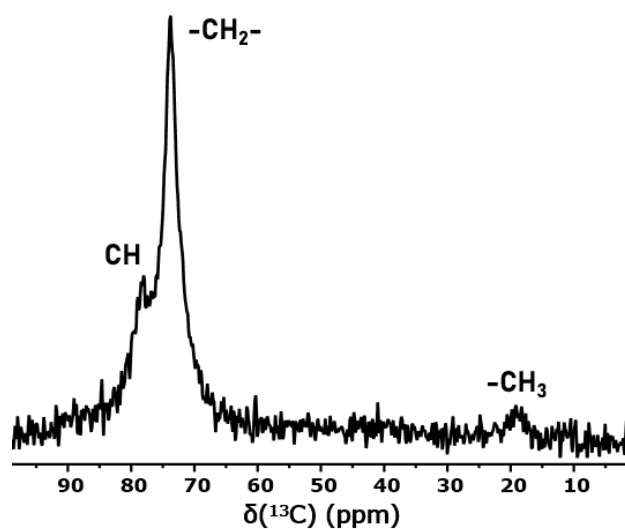


FIGURE V.57 – Spectre ^{13}C obtenu par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 et mesurés à $T = 343 \text{ K}$ avec un nombre de scans égal à 160 000.

$t_{1/2}(\text{CH}, -\text{CH}_2-)$ pour chaque nanocomposite (80/20) et d'obtenir les valeurs de couplage dipolaire D_{CH} associées. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau V.5.

Le couplage D_{CH} des carbones des groupements CH, $-\text{CH}_2-$ de RAN2500 vaut 6.8 kHz et est

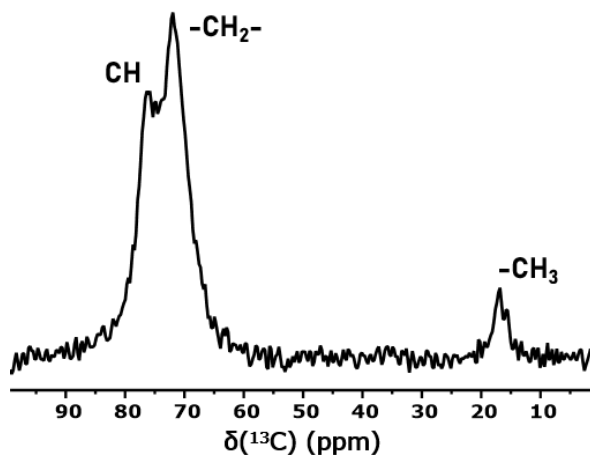


FIGURE V.58 – Spectre ^{13}C obtenu par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 et mesurés à $T = 343\text{ K}$ avec un nombre de scans égal à 160 000.

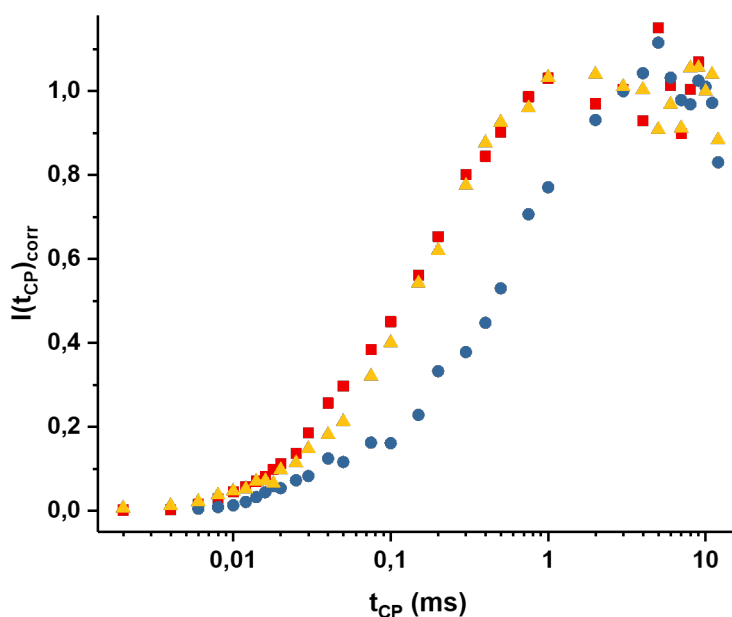


FIGURE V.59 – Montées de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ des carbones des groupes CH et $-\text{CH}_2-$ des chaînes de RAN2500 (en rouge) et de RAN3900 (en jaune) au sein des nanocomposites (80/20), mesurées à $T = 343\text{ K}$ et corrigées par les effets de relaxation en $T_{1,\rho}(^1\text{H})$. Les résultats déterminés pour les carbones des groupes $-\text{CH}_2-$ du PEG3000 sont rappelés (en bleu) pour comparaison.

plus de 4 fois supérieur à la valeur de D_{CH} obtenue pour les groupes $-\text{CH}_2-$ des chaînes de PEG3000 des nanocomposites (80/20). Ce résultat signifie que les mouvements de réorientation des segments de chaînes du copolymère RAN2500 sont plus lents que ceux des chaînes de PEG3000. La présence de 20 mol% d'unités PG, moins hydrophiles que les unités EG, immobiliserait donc davantage les mouvements segmentaires à la surface des nanoparticules de

Nanocomposite (80/20)	PEG3000	RAN2500	RAN3900	Valeurs statiques
$t_{1/2}(-\text{CH}_2-)$	240 μs	59 μs	88 μs	17 μs
$D_{CH}(-\text{CH}_2-)$	1.7 kHz	6.8 kHz	4.6 kHz	23.7 kHz

TABLE V.5 – Tableau récapitulatif des valeurs de $t_{1/2}(-\text{CH}_2-)$ déterminées par le $t_{1/4}(-\text{CH}_2-)$ ainsi que des valeurs de couplage dipolaire $D_{CH}(-\text{CH}_2-)$ calculées par l'équation V.10.

silice qui sont hydrophiles. Toutefois, une immobilisation moins forte était attendue due aux interactions copolymère-silice moins favorables que les interactions PEG-silice d'un point de vue thermodynamique. Le résultat inverse à celui a priori attendu peut être expliqué par le fait que l'adsorption des chaînes de (co)polymère se fait dans de l'eau. Les interactions entre les chaînes de RAN2500 et l'eau peuvent être globalement moins favorables que les interactions entre les chaînes de RAN2500 et les groupements silanols en surface des particules de silice. Les portions de chaînes de RAN2500, localement riche en unités PG, s'adsorbent donc préférentiellement sur les nanoparticules de silice. Ceci pourrait induire des interactions plus fortes, de manière relative, des chaînes de RAN2500 avec les groupements silanols comparées aux chaînes de PEG3000, entraînant une mobilité segmentaire plus lente et, de fait, un couplage dipolaire D_{CH} plus élevé.

D'autre part, le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 présente un couplage dipolaire D_{CH} de 4.6 kHz, valeur qui est que 2.7 fois supérieure au D_{CH} du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000. La détermination d'une valeur de D_{CH} plus faible comparé à celle du nanocomposite à base de RAN2500 suggère la présence des nanoparticules de silice a moins d'influence sur la dynamique segmentaire des chaînes de RAN3900 possédant 48 mol% d'unités PG, comparée aux chaînes de RAN2500 possédant 20 mol% d'unités PG. Ce résultat pourrait signifier que les interactions RAN3900/SiO₂ sont moins favorables que les interactions RAN2500/SiO₂. Il existerait donc une limite de la proportion en unités PG à partir de laquelle l'hydrophobie de la chaîne de copolymère devient trop importante défavorise les interactions copolymère-silice. Cette limite pourrait correspondre, par exemple, à la formation de domaines hydrophobes [15, 127] en solution avant l'évaporation du solvant de préparation.

Une autre interprétation des résultats obtenus s'appuie sur le fait que les chaînes de RAN3900

possède un groupement n-butoxy au niveau de l'une des extrémités de chaînes. Les (co)polymères PEG3000 et RAN2500 sont tous deux terminés par des groupements -OH et s'adsorbent préférentiellement par leurs extrémités, en conformation "peigne" ou de "boucle" comme le montre Skountzos, E. N. *et al.* [124]. Cependant, ces résultats, obtenus par simulation numérique, montrent aussi que lorsque les extrémités de chaînes sont totalement remplacées par des groupements -CH₃, les chaînes s'adsorbent en conformation "train" à la surface des nanoparticules de silice. Par ailleurs, Glomann, T. *et al.* [4] ont montré, à l'aide d'expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS), que l'adsorption de chaînes à terminaison -CH₃ en conformation "train" conduit à une énergie d'adsorption plus faible que les chaînes à terminaison -OH, adsorbées en conformation "boucle" ou "peigne". Ces résultats sont en accord avec nos observations : les chaînes de RAN2500 qui devraient s'adsorber en conformation "boucle", pourrait présenter un couplage dipolaire D_{CH} plus élevé que les chaînes de RAN3900 s'adsorbant préférentiellement en conformation "train". Cependant, le RAN3900 est doté d'un groupement n-butoxy sur seulement un bout de chaîne et non sur les deux bouts.

Golitsyn, Y. *et al.* [5] ont étudié différents nanocomposites à base de SiO₂ pour lesquels la matrice correspond à des chaînes de PEG présentant deux extrémités de type -OH, noté "-OO", ou bien deux extrémités de type -CH₃, noté "-CC", ou encore une extrémité -OH et une extrémité -CH₃ de l'autre, noté "-OC". Des expériences MSE ¹H mettent en évidence une fraction de protons des unités gelées ainsi qu'une fraction de protons associés à des unités présentant une mobilité intermédiaire. Le second moment, à T = 343 K, associé à la fraction des unités immobiles des nanocomposites à base du PEG "-OO" est égal à 1710 ms⁻² tandis qu'il vaut 467 ms⁻² pour la fraction de protons de mobilité intermédiaire : deux valeurs bien distinctes sont donc détectées. Cependant, pour les nanocomposites à base de PEG "-CC" ou PEG "-OC", f_i correspond un second moment égal à 1460 ms⁻², valeur assez semblable à celle du second moment associé à la fraction des protons immobiles. Les fractions dites "rigide" et "intermédiaire" dans le cas de ces nanocomposites sont confondues. Si on compare la somme des deux fractions additionnées pour les nanocomposites dont la matrice correspond aux différents types de PEG, les valeurs obtenues sont de 3.72%, 0.88% et de 1.87% pour "-OO", "-CC" et "-OC" respectivement. La présence d'extrémités de chaîne de type -OH semble donc favoriser le ralentissement, voire l'immobilisation, des mouvements de réorientation des unités EG.

Enfin, dans le cas du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500, le rapport signal/bruit pour le pic correspondant aux groupements $-\text{CH}_3$ des unités PG n'est pas assez élevé pour permettre de suivre son intensité en fonction de t_{CP} . La montée de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour le pic $-\text{CH}_3-$ n'est obtenue que dans le cas du nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 qui possède une proportion plus importante d'unités PG. Une comparaison du couplage dipolaire D_{CH} des carbones $-\text{CH}_3$ entre le nanocomposite dont la matrice correspond au RAN2500 et au RAN3900 aurait cependant pu être intéressante.

V.4 Conclusion

Les expériences de RMN ^1H ont permis d'étudier la transition vitreuse des (co)polymères au sein des nanocomposites (80/20), transition qui n'est pas détectable par des expériences de DSC. Dans un premier temps, nous avons montré que l'ajout de nanoparticules de silice augmente l'hétérogénéité de la dynamique segmentaire vers des mouvements activés à de plus hautes températures, c'est-à-dire des mouvements plus lents. Ensuite, la comparaison des résultats obtenus pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 montre que la présence de nanoparticules de silice ralentit davantage les mouvements de réorientation des segments de chaînes de RAN2500 et RAN3900. En outre, l'ensemble des chaînes de RAN2500 et RAN3900 est activé à des températures supérieures à celle du PEG3000. Une étude complémentaire en ^{13}C , sélectives des chaînes de (co)polymères, permet d'étudier spécifiquement la dynamique des segments de chaînes. La distribution de la dynamique segmentaire mesurée en RMN ^{13}C s'avère d'autant plus large que la proportion d'unités PG est grande en comparaison des résultats en RMN ^1H qui montre une distribution plutôt similaire pour les nanocomposites (80/20) à base de RAN2500 et de RAN3900.

Cette dynamique plus hétérogène peut être expliquée par les propriétés aux interfaces organique-inorganique. Dans les systèmes PEG/ SiO_2 , la formation d'une **couche vitreuse** composée d'unités de répétition considérées comme gelées sur l'échelle de temps de l'expérience a été reportée [1-5]. Cette couche vitreuse contient les protons des unités de répétition gelées et également les protons des silanols, des nanoparticules de silice agrégées entre elles. Une estimation haute de la proportion de protons de ces silanols, participant à la couche vitreuse,

conduit à une valeur de 0.05. Au cours de l'étude de la dynamique segmentaire aux interfaces, nous avons montré que la présence d'unités PG ne s'oppose pas à la formation d'une couche vitreuse autour des nanoparticules de silice. Au contraire, les nanoparticules de silice semblent immobiliser une plus grande fraction d'unités de répétition des chaînes de copolymères RAN2500 et RAN3900. En outre, la présence d'unités PG au sein de cette couche vitreuse a été démontrée. Une unité PG possède 2 protons de plus que les unités EG et donc pour un même nombre d'unités de répétition immobilisées à la surface, la proportion de protons associée à ces unités est plus grande pour les copolymères RAN2500 et RAN3900 que celle obtenue pour le PEG3000. Un écart de proportion de 0.06 obtenue pour les chaînes de RAN2500 et celle obtenue pour les chaînes de PEG3000 ne peut cependant pas être justifié par ces considérations. L'existence d'une couche vitreuse pour des systèmes PPG/SiO₂ a par ailleurs été confirmée par d'autres groupes [18-20].

D'autre part, une proportion d'unités de répétition assimilée à de l'amorphe contraint a été déterminée pour les trois nanocomposites. La proportion de ces unités de répétition, de mobilité dite "intermédiaire", ne représente qu'une fraction de 0.04 des protons des nanocomposites (80/20). La dynamique segmentaire de ces unités de répétition semble ne dépendre ni de la température ni de la nature de la matrice (co)polymère.

La présence d'unités gelées provoque l'apparition d'un gradient de mobilité le long de la chaîne de (co)polymère. Nos résultats montrent qu'une augmentation de la proportion d'unités gelées implique une étendue en température plus large de ce gradient de mobilité. En effet, les expériences d'écho de Hahn ¹H montrent que l'élargissement du gradient de mobilité par les unités PG s'étend au-delà des interfaces et les chaînes de RAN2500 et de RAN3900 plus éloignées des surfaces ont une dynamique plus faible et hétérogène que les chaînes de PEG3000.

Des expériences de RMN ¹³C, sélective de la dynamique des segments de chaînes des (co)polymères montre que la présence de 20 mol% d'unités PG conduit à une immobilisation plus forte par la présence de nanoparticules de silice que celles obtenues avec les chaînes de PEG3000. Cette variation peut être expliquée par le fait que thermodynamiquement, les chaînes de RAN2500 sont plus stables lorsqu'elles sont adsorbées sur les nanoparticules de silice que

lorsqu'elles sont en contact avec les molécules d'eau lors de la préparation des nanocomposites. Le couplage D_{CH} mesuré dans le cas du nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 est plus élevé que celui du nanocomposite à base de PEG3000 mais inférieur à la valeur du nanocomposite à base de RAN2500. Les travaux de [4, 5, 124] tendent à favoriser l'hypothèse que l'extrémité de chaîne n-butoxy que comportent les chaînes de RAN3900 est à l'origine de la réduction du couplage dipolaire D_{CH} , en comparaison de celui obtenu avec RAN2500.

L'étude de la dynamique segmentaire montre que les unités PG ralentissent les mouvements des chaînes. La Figure V.60 représente schématiquement la distribution de la fréquence caractéristique des mouvements de réorientation segmentaires des (co)polymères au sein des nanocomposites.

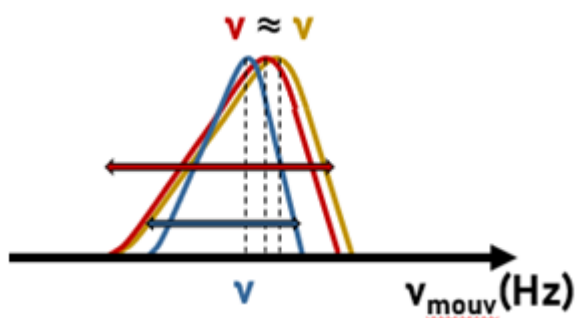


FIGURE V.60 – Représentation de la distribution des fréquences caractéristiques des mouvements de réorientation des chaînes de PEG3000 (en bleu), de RAN2500 (en rouge) et de RAN3900 (en jaune) en présence de 80 vol% de silice.

Chapitre VI

Description des interfaces

VI.1 Introduction

Au cours du Chapitre V, l'étude de la dynamique segmentaire des chaînes de (co)polymères au sein des nanocomposites a été conduite en remplaçant les chaînes de PEG3000 par des chaînes de RAN2500, puis de RAN3900. Ces travaux ont également montré que les unités PG ralentissent les mouvements segmentaires des chaînes de copolymères en comparaison des chaînes de PEG3000. Les spectres RMN ^{13}C obtenus par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour des valeurs courtes de $t_{CP} = 20 \mu\text{s}$ semblent indiquer que des unités PG se trouvent au sein de la couche vitreuse.

L'étude de l'organisation en masse des nanoparticules et des chaînes de (co)polymères montre que la présence d'unités PG ne modifie pas l'organisation en phase solide des nanocomposites (co)polymère/ SiO_2 . La dynamique plus lente et plus hétérogène des segments de chaînes de copolymères comparée à celles des chaînes de PEG3000 au sein des nanocomposites ne peuvent donc pas être expliquées par des différences de morphologie des systèmes étudiés. Les différences peuvent se situer à une échelle de longueur plus petite que la dizaine de nanomètres. Dans ce contexte, nous nous proposons d'étudier l'organisation locale des chaînes de (co)polymères aux interfaces organique-inorganique. Les unités PG étant plus hydrophobes que les unités EG, une différence entre le profil de concentration locale en unités EG et celui en unités PG pourrait exister au niveau de ces interfaces car la silice possède une surface hydrophile.

Des expériences de diffusion de spin ^1H pour déterminer l'évolution de la concentration des unités EG et PG en fonction de la distance par rapport à la surface des nanoparticules de silice seront proposées. Ces expériences incluent l'utilisation d'un filtre basé sur l'excitation

des cohérences à deux quanta ^1H , suivi d'une étape de diffusion de spin ^1H , ainsi que d'expériences bidimensionnelles ^1H FSLG/MAS. Enfin, des expériences de montée des cohérences à deux quanta ^1H , dont l'excitation est basée sur le schéma proposé par Baum, J. et Pines, A. seront analysées pour étudier la conformation adoptée par les chaînes de (co)polymères adsorbées sur les nanoparticules de silice.

Les méthodes mises en œuvre pour l'étude de la distribution des unités EG et PG aux interfaces sont l'utilisation d'un filtre basé sur l'excitation des cohérences à deux quanta ^1H pour sélectionner la contribution des protons présentant un couplage dipolaire élevé, c'est-à-dire les protons de la phase rigide. Dans un second temps, un délai variable durant lequel la diffusion de spin ^1H opérera et permettra de déterminer la proportion des unités à une distance variable de la phase rigide. Cette méthode, appelée Goldman-Shen, a pour atout d'être rapide à optimiser d'un point de vue expérimental mais ne permet que l'étude des unités qui sont en dehors de la couche vitreuse, dont la contribution est filtrée par le filtre T_2 . Une autre méthode qui a été utilisée est une expérience de corrélation $^1\text{-}^1\text{H}$ de type FSLG/MAS que l'on appelle aussi CRAMPS. Il s'agit d'une expérience à 2 dimensions, dont la dimension directe correspond au spectre RMN 1D à la vitesse de rotation, ν_r , tandis que la dimension indirecte donne le spectre RMN ^1H obtenu avec découplage homonucléaire ^1H . Cette approche couplée à la diffusion de spin ^1H (voir Chapitre II, section II.4) permet d'étudier des temps de diffusion de spin très courts, à partir de $5 \mu\text{s}$.

VI.2 Utilisation d'expériences de type Goldman-Shen

Principe et résultats pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500

Le principe des expériences de type Goldman-Shen consiste à sélectionner les protons présentant un couplage dipolaire fort, c'est-à-dire ceux de la couche vitreuse et de la silice à l'aide d'un filtre basé sur l'excitation des cohérences à deux quanta ^1H . Ensuite, la diffusion de spin ^1H opère pendant un temps t_{SD} et permet d'étudier les protons des unités de répétition situés à une distance l de la couche vitreuse. Cette distance peut être calculée à partir du coefficient de diffusion de spin ^1H , noté D par la suite, et de t_{SD} à l'aide de l'équation suivante :

$$l = \sqrt{6 D t_{SD}} \quad (\text{VI.1})$$

Filtre utilisé : excitation des cohérences à deux quanta ^1H

La séquence d'impulsions utilisée est décrite dans le Chapitre II section II.4) que nous noterons DQ 5p par la suite, et se fait généralement dans des conditions statiques. Dans un premier temps, le temps d'excitation des cohérences t_{SD} doit être optimisé afin d'obtenir un signal filtré dont le rapport signal/bruit est maximum pour étudier les variations de l'intensité des pics associés aux protons des groupements CH , $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$ lorsque t_{evol} varie. La température à laquelle ces expériences ont été réalisées correspondant à $T_{g,RMN} + 100$ K. La température choisie est donc 343 K.

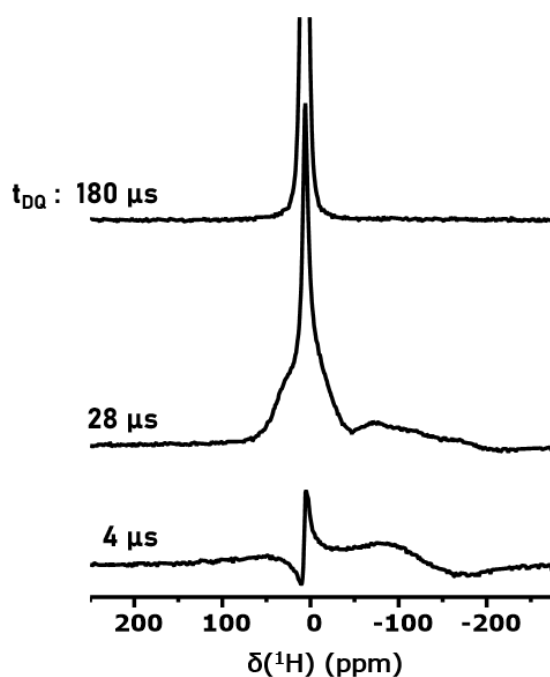


FIGURE VI.1 – Spectres RMN ^1H pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500, obtenus par DQ5p pour plusieurs temps t_{DQ} , à $T = 343$ K.

Les spectres RMN ^1H obtenus à l'aide des expériences DQ 5p ^1H pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 sont reportés, pour plusieurs temps t_{DQ} , sur la Figure VI.1. L'intégration du massif entre 100 ppm et -100 ppm pour chaque valeur de t_{DQ} permet d'obtenir la courbe de montée des cohérences DQ ^1H (Figure VI.2). Les points expérimentaux obtenus pour des valeurs de t_{DQ} inférieures à 50 μs semblent non réguliers. Pour les deux spectres obtenus

à $t_{DQ} = 4$ et $28 \mu s$ (Figure VI.1), une contribution supplémentaire peut être observée entre -50 ppm et -150 ppm typiquement.

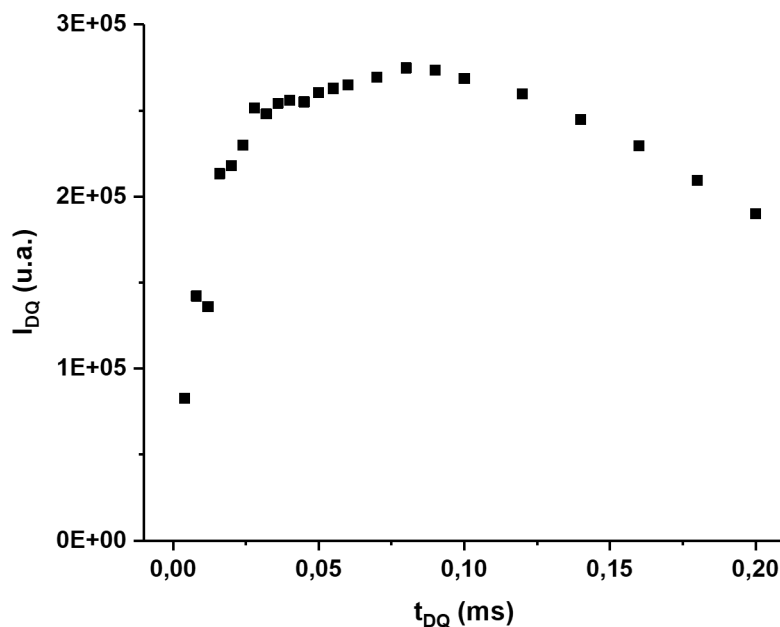


FIGURE VI.2 – Montée des cohérences à deux quanta 1H mesurée à $T = 343$ K pour le nanocomposites (80/20) à base de RAN2500. Ces expériences ont été réalisées en l'absence de rotation de l'échantillon.

Les expériences de DQ 5p 1H ont ensuite été réalisées avec le même rotor CRAMPS que celui utilisé pour les mesures DQ 5p 1H effectuées pour le nanocomposite mais vide. Les spectres RMN 1H du rotor vide (en rouge) ont été superposés à ceux obtenus pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 (en noir) pour t_{DQ} égal à 4, 28 et $180 \mu s$ (voir la Figure VI.3). Les spectres RMN 1H de la sonde vide correspondent bien à la contribution observée sur les spectres DQ 5p 1H du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500. Cette contribution est presque invisible pour $t_{DQ} = 180 \mu s$, probablement car les cohérences DQ 1H associées ont complètement relaxé pour une telle valeur de t_{DQ} .

Afin de s'affranchir de la contribution du rotor CRAMPS, l'intégration des spectres obtenus avec ce dernier, considéré vide, a été réalisée comme représentée au niveau de la Figure VI.4. Une contribution 50 fois moins importante est observée, dans le cas du rotor vide, pour des temps t_{DQ} supérieurs à $60 \mu s$, ce qui explique que la courbe VI.2 semble plus régulière au-delà de ce temps. Les points expérimentaux de la variation $I_{DQ}(t_{DQ})$ obtenu pour le rotor CRAMPS

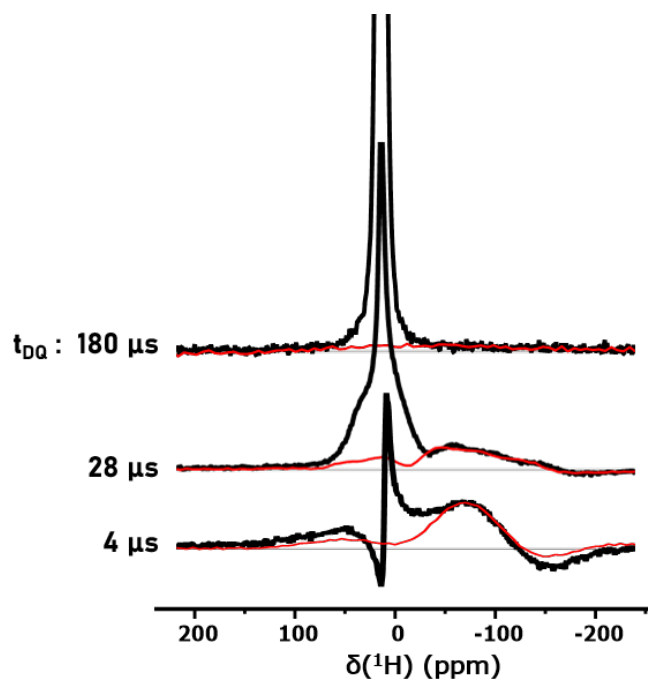


FIGURE VI.3 – Superposition des spectres RMN ^1H obtenus pour le rotor vide aux spectres RMN ^1H du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 pour plusieurs temps t_{DQ} , à $T = 343\text{ K}$.

vide ont été soustraits à ceux de $I_{DQ}(t_{DQ})$ déterminés pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500. La comparaison avant (en noir) et après (en rouge) soustraction est reportée sur la Figure VI.5. La courbe corrigée après soustraction est plus régulière et les discussions seront réalisées sur cette courbe qui contient que les informations de l'échantillon étudié.

Ainsi, un maximum de la courbe $I_{DQ}(t_{DQ})$ est observé pour $t_{DQ} = 90\ \mu\text{s}$ comme le montre la Figure VI.5. Une diminution progressive de $I_{DQ}(t_{DQ})$ est observée lorsque t_{DQ} augmente au-delà de $90\ \mu\text{s}$. Pour des protons d'unités dites gelées, le maximum de l'intensité des cohérences à deux quanta ^1H devrait être observé aux alentours de $20\ \mu\text{s}$. L'excitation possible des cohérences à deux quanta ^1H pour des faibles valeurs de t_{DQ} , inférieures à $20\ \mu\text{s}$, traduit bien l'existence de protons présentant des couplages dipolaires forts, égaux ou proches de la valeur statique. Ces protons correspondent à ceux de la couche vitreuse et des protons de la silice. Un maximum à $90\ \mu\text{s}$ signifie qu'il existe, en plus des unités dites gelées, des unités plus mobiles mais très contraintes et dont les mouvements de réorientation anisotropes sont de faibles amplitudes (sans doute ceux de la population "intermédiaire" de protons).

Cette observation est en accord avec les résultats du Chapitre V, section V.3.4, traitant de la

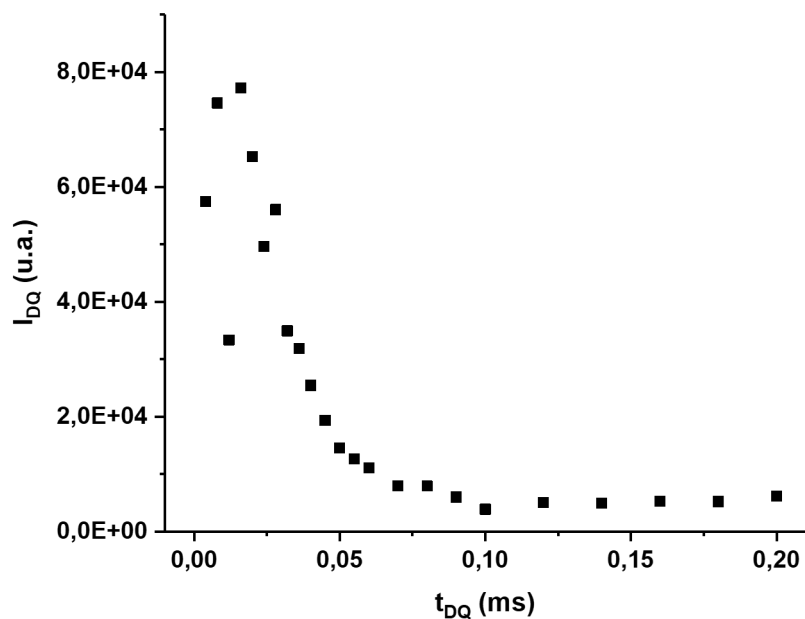


FIGURE VI.4 – Montée des cohérences à deux quanta ^1H mesurée à $T = 343\text{ K}$ pour le rotor vide.

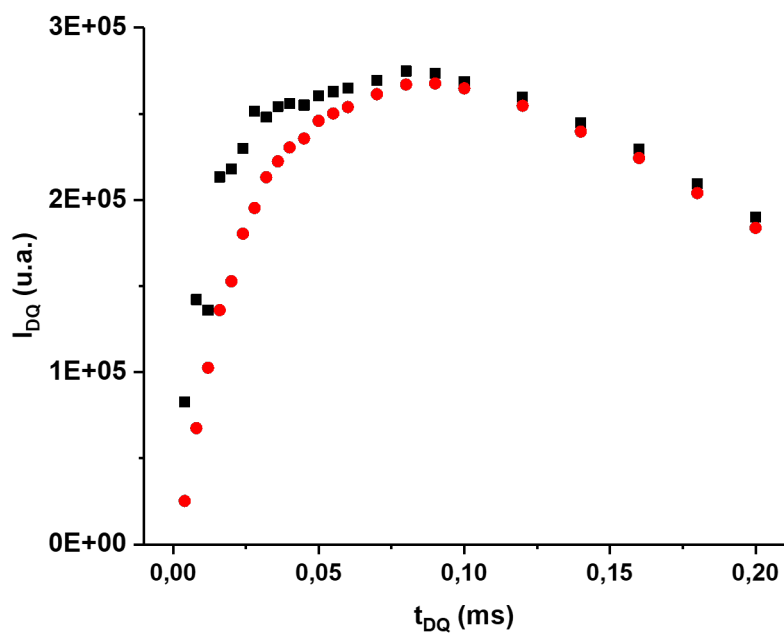


FIGURE VI.5 – Comparaison de $I_{DQ}(t_{DQ})$ à $T = 343\text{ K}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 avant (noir) et après correction (rouge).

dynamique des chaînes de RAN2500 au sein du nanocomposite (80/20), dont le couplage dipolaire ^1H - ^{13}C est fort, traduisant des mouvements de réorientation fortement contraints, mais

plus faible de la valeur statique. Les expériences de DQ 5p sont donc en accord avec l'existence d'une couche vitreuse au sein des échantillons étudiés. De plus, les expériences de MSE ^1H ont montré l'existence d'une fraction d'environ 0.04, d'unités de mobilité "intermédiaire". L'excitation possible de cohérences à deux quanta ^1H au-delà de $t_{SD} = 20 \mu\text{s}$ peuvent être une indication de l'existence de ces unités intermédiaires.

Afin de sélectionner les protons de la couche vitreuse, la valeur de t_{DQ} sera fixée par la suite à une valeur plus faible que $20 \mu\text{s}$. $t_{DQ} = 20 \mu\text{s}$ paraît être un bon compromis entre un rapport signal/bruit obtenu après le filtre qui soit suffisamment élevé et une détection sélective de la couche vitreuse.

Diffusion de spin : étudier les unités de répétition plus loin des couches vitreuses

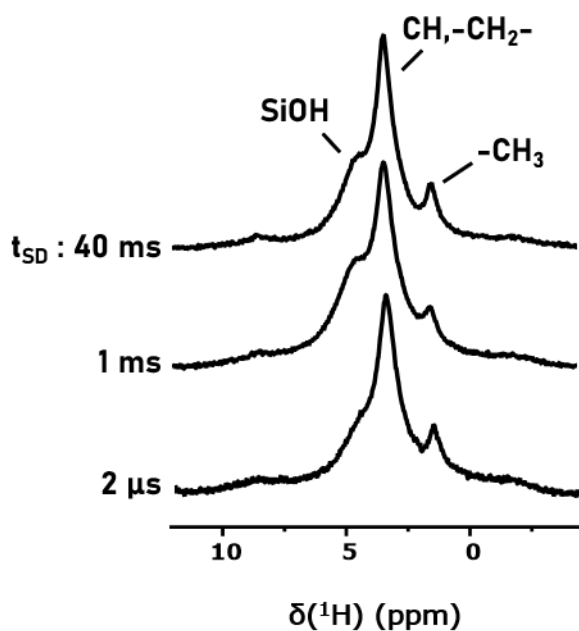


FIGURE VI.6 – Spectres RMN ^1H obtenus à l'aide des expériences de Goldman-Shen pour différents t_{SD} à $\nu_r = 2 \text{ kHz}$ et $T = 343 \text{ K}$ du nanocomposites (80/20) à base de RAN2500.

Quantitativement, le suivi de la proportion des différents groupements en fonction du temps t_{SD} peut être réalisé de plusieurs façons : en déterminant l'intégrale de la moitié des trois pics, en déconvoluant les spectres RMN ^1H pour obtenir l'aire sous les pics ou encore en étudiant l'intensité des pics. L'intégration du demi-pic est peu précise pour le massif correspondant aux groupements $\text{CH}, -\text{CH}_2-$ car il se trouve entre les deux autres massifs de sorte que

l'intégration du demi-pic (à gauche ou à droite) de ce massif est soumise à une imprécision. C'est pourquoi l'intégration du demi-pic ne sera pas la méthode de traitement de données retenues et seule l'aire obtenue par déconvolution sera comparée à celle de l'intensité des pics (Figure VI.7 et VI.8).

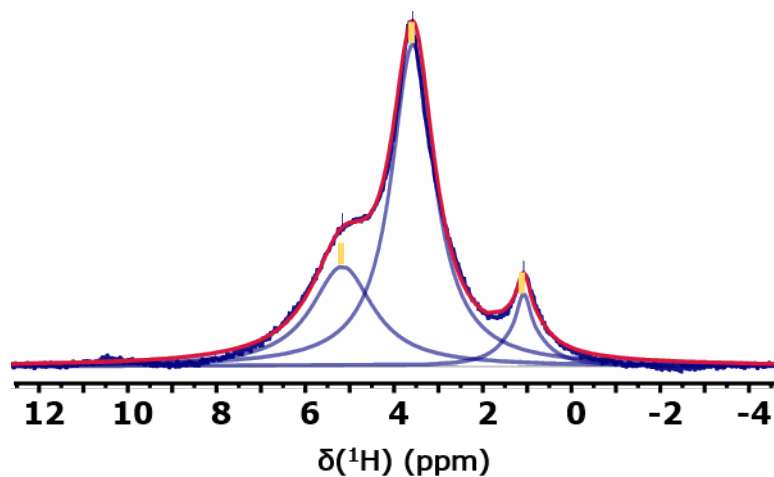


FIGURE VI.7 – Déconvolution des trois massifs du spectre RMN ^1H obtenu à $T = 343\text{ K}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 pour un temps t_{SD} de 40 ms. Pour cette expérience t_{DQ} a été fixée à $20\ \mu\text{s}$.

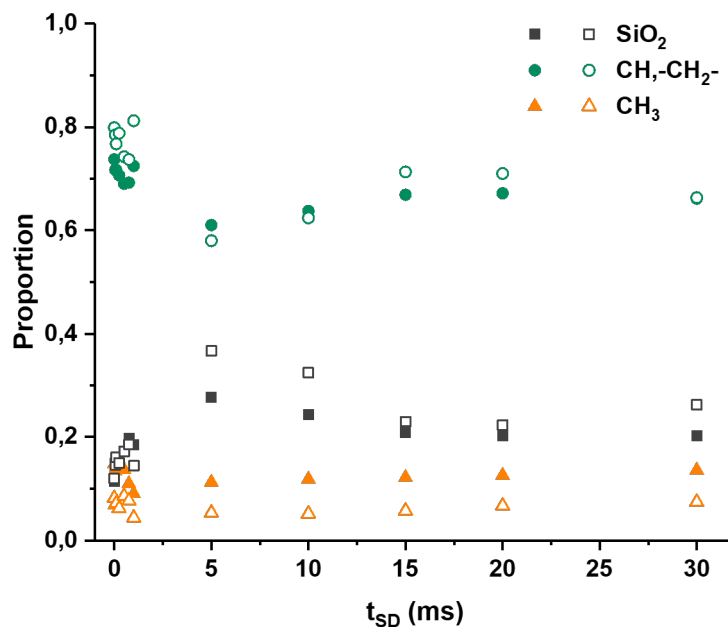


FIGURE VI.8 – Évolution de la proportion des groupements CH, -CH₂- et CH₃ en fonction de t_{SD} à $\nu_r = 2\text{ kHz}$ et $T = 343\text{ K}$ du nanocomposites (80/20) à base de RAN2500.

Les proportions des groupements silanols (Si-OH), CH, -CH₂- et -CH₃ ont été calculées en normant l'intensité/l'aire obtenue pour chaque pic par l'intensité/l'aire totale des trois massifs. L'évolution de la proportion des groupements en fonction de t_{SD} obtenue en déterminant l'aire des massifs déconvolués ou l'intensité des pics semble être plus régulière par la méthode de l'intensité. Plus généralement, la même allure de courbe est obtenue par les deux méthodes. Le suivi de l'intensité est choisi car le résultat est moins dépendant de la façon de déconvoluer, c'est-à-dire de l'interdépendance de l'aire associée aux différents pics ainsi que du facteur L/G (Lorentzienne/Gaussienne) des pics.

Conclusions et inconvénients de cette méthode

La proportion de groupements CH, -CH₂- et -CH₃ semble décroître jusqu'à $t_{SD} = 5$ ms tandis que la proportion de Si-OH augmente. Pour des temps supérieurs à $t_{SD} = 5$ ms, la proportion des différents groupements atteignent ce qui semble être un plateau.

Les expériences de Goldman-Shen sur l'exemple du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 montrent une diminution des unités EG et PG et une augmentation des groupements Si-OH lorsqu'on s'éloigne de la couche vitreuse. Ce genre d'évolution est possible si la diffusion se fait à partir des protons de la couche vitreuse. La diffusion de spin évolue donc vers les surfaces des nanoparticules de silice, ornées de groupements silanols. La Figure VI.9 schématise comment la diffusion de spin pourrait évoluer et expliquerait donc l'augmentation des groupements silanols observés contre la diminution des groupements appartenant aux RAN2500. Les protons de la couche vitreuse sont filtrés et ne participent pas au signal enregistré c'est pourquoi une augmentation de la proportion des groupements CH, -CH₂- et -CH₃ ne peut pas être observée. Les données de SAXS étudiées dans le Chapitre IV, section IV.1 montrent que la distance entre nanoparticules est très faible et certainement inférieure à 1 nm dans le cas des nanocomposites (80/20). Un temps de diffusion de spin de 5 ms correspond à une distance d'environ 1.2 nm. La diffusion de spin depuis les protons des unités au sein de la couche vitreuse atteint donc rapidement la surface des nanoparticules de silice et une augmentation de la proportion en Si-OH est donc bien attendue.

Au plus court temps de diffusion de spin, $t_{SD} = 2 \mu s$, la proportion des groupements CH,

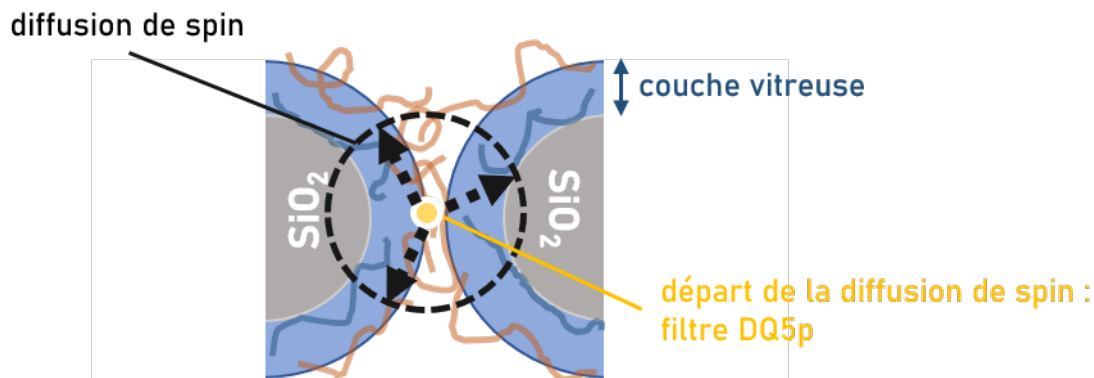


FIGURE VI.9 – Schéma de diffusion de spin avec l'utilisation d'un filtre DQ5p.

-CH₂- et -CH₃ est non nulle et peut indiquer qu'il existe des unités EG et PG dans la couche vitreuse. Cependant, cette mesure ne permet pas d'obtenir une répartition précise des unités de répétition EG et PG au sein de cette couche vitreuse. Le filtre DQ5p filtrant les protons de la couche vitreuse, les informations des unités EG et PG contenues dans cette couche vitreuse sont perdues.

VI.3 Utilisation de corrélations 2D ¹H-¹H FSLG/MAS

La rotation de l'échantillon autour de l'angle magique permet de moyenniser le couplage dipolaire ¹H-¹H mais ne suffit pas toujours à la moyenniser totalement. L'utilisation de méthodes de découplage ¹H peut alors aider pour résoudre les différentes contributions sur le spectre RMN ¹H. Dans le cas de cette étude, sur des nanocomposites à base de silice et de (co)polymère, le pic des protons de l'eau liée à la silice et des groupements silanols en interaction avec l'eau, à 5.52 ppm, Si-OH est large et partiellement superposé au pic des groupements CH, -CH₂-. L'utilisation d'expériences de corrélations 2D ¹H-¹H FSLG/MAS permet d'obtenir des spectres RMN ¹H dits de "haute résolution". Il s'agit d'une méthode à 2 dimensions, dont la dimension directe correspond au spectre ¹H non découplé et dont la dimension indirecte correspond au spectre RMN ¹H découplé. Les expériences de corrélations 2D ¹H-¹H FSLG/MAS permettent d'obtenir des cartes 2D et d'étudier la proximité spatiale entre protons, à l'aide de la variation du temps de diffusion de spin t_{SD} .

Le temps d'évolution de cette expérience, au cours duquel le découplage homonucléaire ¹H est appliqué, est suivi du t_{SD} pendant lequel la diffusion de spin ¹H opère (Figure II.17). La

première expérience sera conduite pour un temps t_{SD} très court, de l'ordre de $5 \mu\text{s}$, ce qui correspond à une distance d'environ 0.04 \AA . N'ayant pas de voisin à une distance aussi courte, la carte 2D ne présente que des taches d'autocorrélation. En augmentant le temps t_{SD} , les taches de corrélation croisée entre les protons de l'eau liée à la silice et ceux des unités de répétition du (co)polymère sont attendues. Le suivi de la proportion d'unités PG situées à une distance $l \propto \sqrt{t_{SD}}$ des surfaces des nanoparticules de silice, et donc des groupements silanols, peut être réalisé en considérant la section prise selon la dimension indirecte à 5.52 ppm .

Dans le cas présent, nous avons choisi d'utiliser un découplage homonucléaire ^1H de type Frequency-Switched Lee-Goldberg (FSLG) [32, 128, 129]. Ce dernier a été optimisé à l'aide d'un échantillon d'adamantane et introduit dans les paramètres des expériences de corrélations 2D ^1H - ^1H FSLG/MAS qui sont ensuite réalisées pour les nanocomposites étudiés.

VI.3.1 Expériences réalisées à 300 MHz

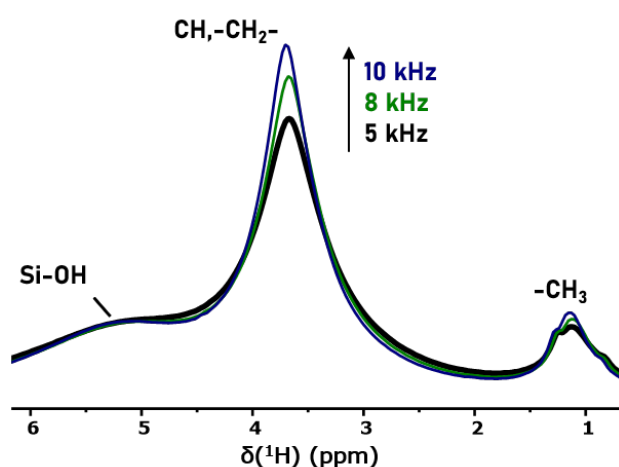


FIGURE VI.10 – Spectres RMN ^1H obtenus par simple impulsion du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 à plusieurs vitesses de rotation ν_r , 5, 8 et à 10 kHz à $T = 343 \text{ K}$.

Les premières expériences de corrélations 2D ^1H - ^1H FSLG/MAS ont d'abord été conduites à l'aide d'un spectromètre RMN dont le champ magnétique est 7 T , ce qui correspond à une fréquence de Larmor ^1H de 300 MHz , comme pour toutes les expériences précédentes. La température a été fixée à $T = 343 \text{ K}$, c'est-à-dire 110 K au-dessus de la température de transition vitreuse du RAN2500 au sein des nanocomposites (80/20) afin de s'assurer que la dynamique segmentaire des segments de chaînes amorphes à l'état vitreux soit activée. Les sondes 4 mm ne permettant pas d'aller au-delà de 14 kHz et le gain en résolution des spectres RMN ^1H entre

8 et 10 kHz n'étant pas conséquent comme l'illustre la Figure VI.10, une vitesse de rotation ν_r de 8 kHz semblait satisfaisante et a donc été retenue.

La carte RMN 2D obtenue pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 pour un temps t_{SD} égal à $5 \mu s$ est reportée sur la Figure VI.11. Sur cette carte, les taches d'autocorrélation sont observées. On peut noter que la tache d'autocorrélation associée aux protons CH, -CH₂- présente un élargissement important à la base du massif, selon la dimension directe. Cet élargissement est dû à la présence d'unités de répétition immobilisées, participant à la couche vitreuse. La section selon la dimension indirecte prise à 5.52 ppm pour t_{SD} égal à $5 \mu s$, représentée sur la Figure VI.12, montre l'existence d'un massif aux alentours de 3.70 ppm correspondant aux protons des groupements CH, -CH₂. Ce massif est dû à la contribution large de la tache d'autocorrélation des groupements CH, -CH₂.

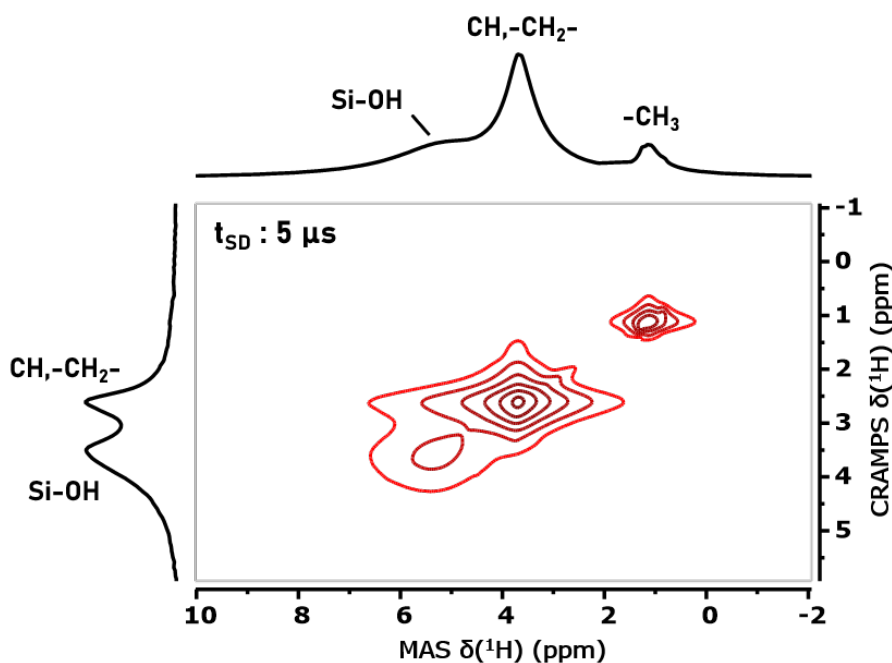


FIGURE VI.11 – Carte RMN 2D de corrélation 1H - 1H FSLG/MAS obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 pour un temps t_{SD} de $5 \mu s$, $\nu_r = 8$ kHz et $T = 343$ K.

La Figure VI.13 montre la carte RMN 2D à la valeur t_{SD} égale à 49 ms. Le coefficient de diffusion de spin 1H a été déterminé pour ce nanocomposite à une vitesse $\nu_r = 8$ kHz et est égal à $0.03 \text{ nm}^2/\text{ms}$. $t_{SD} = 49$ ms correspond ainsi à une distance l par rapport à la surface des nanoparticules égale à 3 nm. Des taches de corrélation croisée entre les protons des groupements CH, -CH₂- et -CH₃ peuvent être observées. Ces taches de corrélation croisée montent

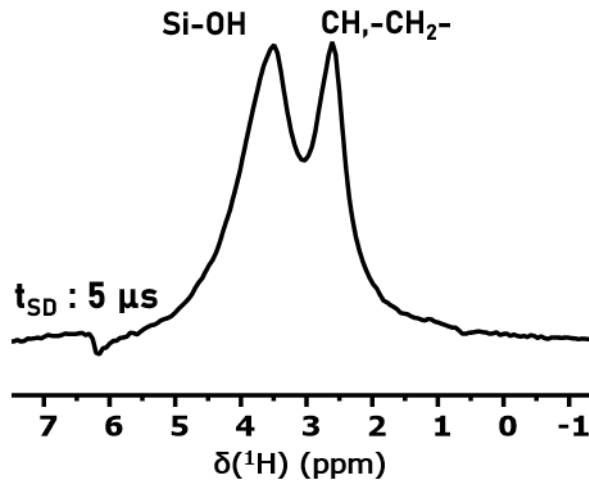


FIGURE VI.12 – Spectre RMN ^1H de la section, prise à 5.52 ppm dans la dimension indirecte, obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 à $t_{SD} = 5 \mu\text{s}$ et $\nu_r = 8 \text{ kHz}$.

une proximité spatiale entre les protons des groupements CH , $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$ ce qui est cohérent avec une distance de 3 nm mesurée par un temps t_{SD} égale à 49 ms. L'existence d'une tache de corrélation croisée entre les protons Si-OH et des protons des chaînes de RAN2500 signifierait qu'ils sont proches spatialement, par exemple, dans la couche vitreuse.

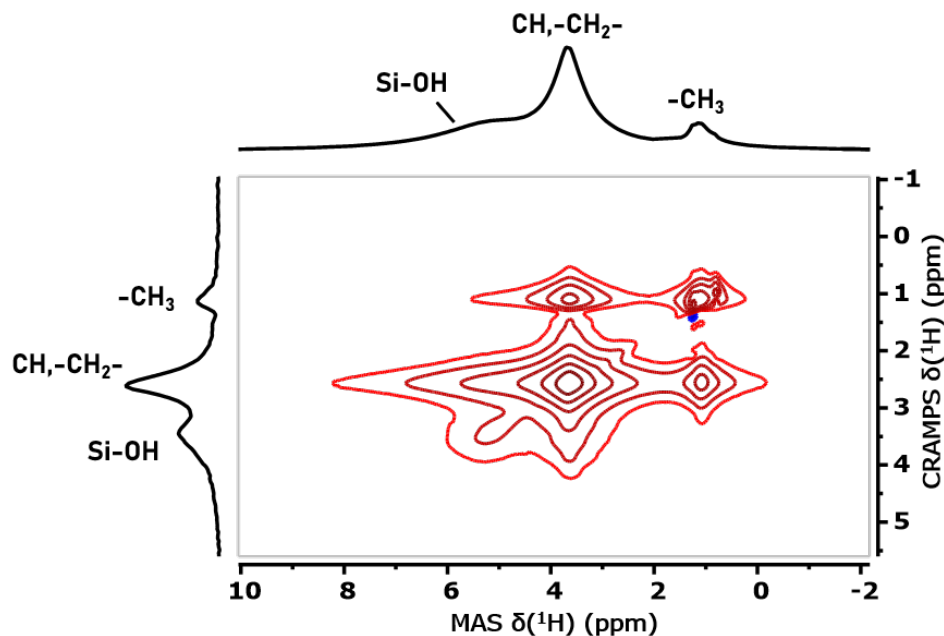


FIGURE VI.13 – Carte RMN 2D de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 pour un temps t_{SD} de 49 ms, $\nu_r = 8 \text{ kHz}$ et $T = 343 \text{ K}$.

Les sections prises sur la dimension indirecte à 5.52 ppm pour les expériences conduites à des valeurs de t_{SD} allant de $5 \mu\text{s}$ à 49 ms sont reportées sur la Figure VI.14. Cette figure

illustre l'augmentation de l'intensité du massif correspondant aux protons des groupements CH, -CH₂- lorsque t_{SD} augmente de 5 μ s à 9 ms. À partir de $t_{SD} = 25$ ms, l'intensité de ce massif diminue progressivement. Tandis que l'intensité du massif correspondant aux protons des groupements -CH₃ semble augmenter de façon continue à l'opposé de l'intensité du massif Si-OH qui décroît pour les valeurs de t_{SD} allant de 5 μ s à 49 ms. Ces résultats suggèrent qu'il y aurait une corrélation croisée entre les protons Si-OH et ceux des chaînes de RAN2500.

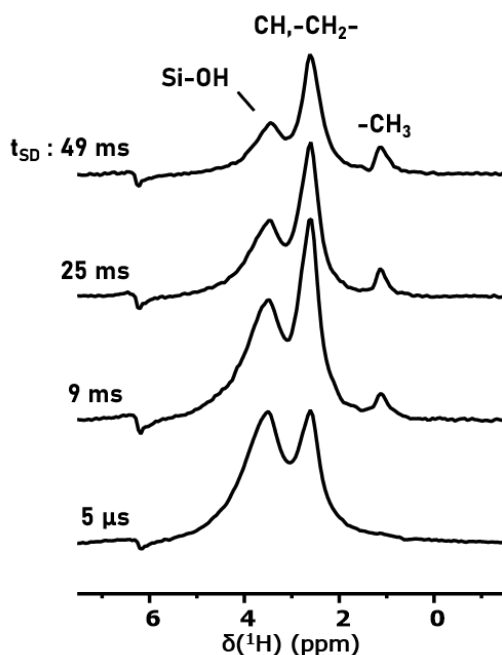


FIGURE VI.14 – Évolution du spectre RMN ¹H de la section, prise à 5.52 ppm dans la dimension indirecte. Ces sections sont extraites des cartes RMN 2D de corrélation ¹H-¹H FSLG/MAS obtenues pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500.

Cependant, la représentation en 3D, permettant de voir l'intensité des pics d'autocorrélation sur la troisième dimension, montre que pour un temps t_{SD} égal à 9 ms, aucun pic de corrélation entre les protons Si-OH et les protons des groupements CH, -CH₂- et -CH₃ ne peut être observé (Figure VI.15). L'interprétation de l'évolution de l'intensité des massifs des protons correspondant aux groupements CH, -CH₂- et -CH₃ est ambiguë car il semblerait que l'élargissement de la base des pics d'autocorrélation des protons CH, -CH₂- et -CH₃ avec l'augmentation du temps t_{SD} pourrait en être la cause.

Des expériences à une vitesse de rotation ν_r supérieure à 8 kHz peuvent être envisagées

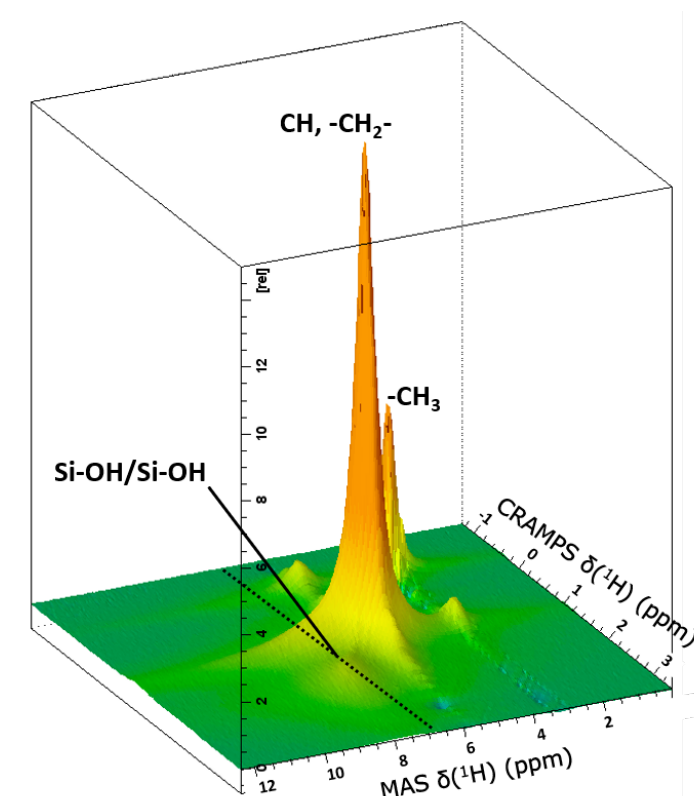


FIGURE VI.15 – Représentation 3D des corrélations ^1H - ^1H FSLG/MAS obtenues pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 pour un temps t_{SD} de 9 ms. La troisième dimension correspond à l'intensité des taches de corrélation.

pour affiner suffisamment les massifs dans la dimension directe et ainsi diminuer la contribution de la base large sur les sections prises dans la dimension indirecte.

VI.3.2 Filtrer la contribution de la partie rigide : écho de Hahn

Un écho de Hahn a été appliqué lors de l'acquisition du signal RMN ^1H (dimension directe) au cours des expériences de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS afin de réduire la largeur du pic de corrélation des groupements CH_2 - CH . Le choix d'un délai de relaxation τ pour cet écho tel qu'à $t = 2\tau$, les protons rigides appartenant à la couche vitreuse ont déjà relaxé. Cet écho est placé après la diffusion de spin ^1H , de sorte que les protons de la couche vitreuse participent à la diffusion de spin ^1H . Le signal de relaxation transverse ^1H enregistré lors des expériences de corrélation modifiée est affranchi de la contribution des protons dont le couplage dipolaire élargit considérablement les massifs. De cette façon, l'affinement des massifs des spectres RMN ^1H dans la dimension directe est attendue.

L'utilisation d'un écho de Hahn dans des conditions de rotation à l'angle magique nécessite que le délai de relaxation τ soit synchronisé avec la rotation. Ceci signifie que les temps τ accessibles sont des multiples entiers de l'inverse de la vitesse de rotation ν_r . En pratique, $\tau = \frac{L_1}{\nu_r}$, où L_1 est un entier.

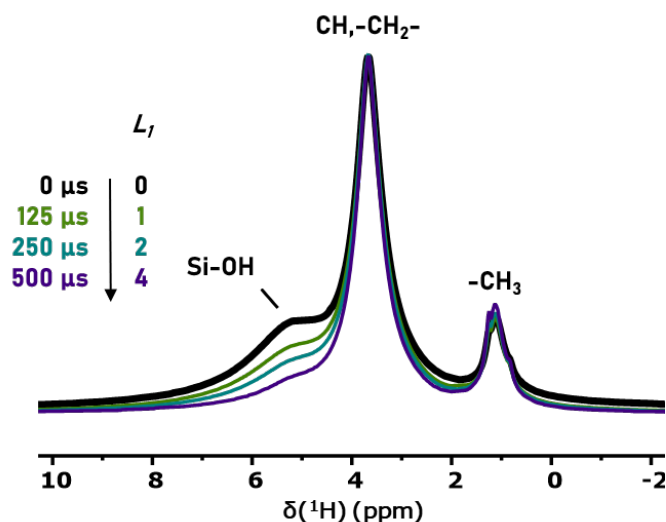


FIGURE VI.16 – Comparaison des spectres ^1H obtenu par simple impulsion et avec un écho de Hahn, pour $L_1 = 1, 2$ et 4 ($\nu_r = 8$ kHz et $T = 343$ K).

La Figure VI.16 montre la comparaison entre un spectre RMN ^1H obtenu par une séquence de simple impulsion et ceux obtenus par un filtre en $T_2(^1\text{H})$ (écho de Hahn). Ces expériences ont été réalisées pour plusieurs valeurs de L_1 pour le nanocomposite (80/20), avec une vitesse de rotation ν_r de 8 kHz. Au cours du Chapitre V, section V.3.2, nous avons observé que les protons de la couche vitreuse relaxent en $T_2(^1\text{H})$ sur les 10 premières microsecondes. Un écho de Hahn avec $L_1 = 1$ et donc $\tau = 125 \mu\text{s}$ devrait être suffisant pour filtrer les protons de la couche vitreuse. La Figure VI.16 montre effectivement que la base large du pic associé aux protons CH, -CH₂- est considérablement réduite lorsque $L_1 = 1$ et une augmentation de L_1 à 2 permet d'affiner davantage la base des pics. Cependant, en contrepartie, le signal résultant a perdu en intensité. En effet, les signaux de relaxation transverse ^1H obtenus par MSE ^1H et par écho de Hahn dans le Chapitre V, section V.3.3 montre qu'à $\tau = 250 \mu\text{s}$, le signal de relaxation a déjà chuté d'environ 60 % contre 40 % pour $t_{evol} = 125 \mu\text{s}$. De plus, une diminution de l'intensité est peu favorable pour le massif des protons Si-OH qui est relativement peu intense en comparaison des deux autres massifs. Un compromis doit donc être fait pour obtenir une réduction de la largeur des massifs sans perdre trop en intensité pour obtenir des taches de corrélations

déTECTABLES.

Les expériences de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS couplées à un écho de Hahn ont donc été réalisées pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 avec une valeur de $L_1 = 1$ et une vitesse de rotation ν_r de 8 kHz. La carte 2D obtenue pour $t_{SD} = 5 \mu\text{s}$ de ce nanocomposite est reporté sur la Figure VI.17. La tache d'autocorrélation des groupements CH, -CH₂- est toujours large et sa contribution est à nouveau détectée au niveau de la section selon la dimension indirecte, prise à 5.52 ppm.

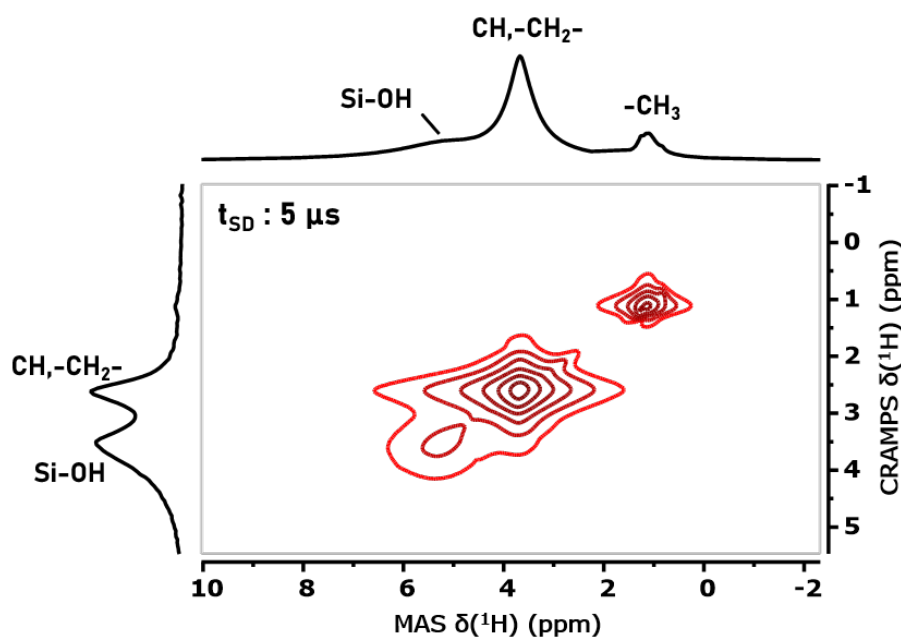


FIGURE VI.17 – Carte 2D de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS avec écho de Hahn du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 pour $L_1 = 1$, équivalent à un écho de $120 \mu\text{s}$ ($\nu_r = 8 \text{ kHz}$ et $T = 343 \text{ K}$).

La tache d'autocorrélation des protons Si-OH est très peu intense sur une expérience CRAMPS sans écho de Hahn. De plus, la Figure VI.16 montre que sa relaxation transverse ^1H est plus rapide en comparaison de celle d'une partie des protons des unités EG et PG. Le terme "d'une partie de" réfère au fait que certaines unités EG et PG participent à la couche vitreuse et leur relaxation est tout aussi rapide que celle des protons Si-OH. Aussi, avec l'application de l'écho, l'intensité est d'autant plus réduite. En conclusion, malgré l'application d'un délai τ le plus court possible ($125 \mu\text{s}$), la perte d'intensité de la contribution des protons Si-OH a un effet plus néfaste que le gain obtenu en supprimant la contribution des protons de la couche vitreuse et de la silice.

VI.3.3 Expériences réalisées à haut champ, 700 MHz : gain en résolution spectrale

Les premières séries d'expériences de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS sans et avec écho de Hahn nous ont conduites à les réaliser à plus haut champ magnétique dans le but d'améliorer la résolution spectrale et, en particulier, d'obtenir la contribution la plus résolue des protons Si-OH. C'est pourquoi des nouvelles séries d'expériences ont été conduites à l'aide d'un spectromètre couplé à champ magnétique de 16.4 T (fréquence de Larmor ^1H de 700 MHz) et d'une sonde accueillant des rotors de 1.3 mm de diamètre extérieur, autorisant une vitesse de rotation maximum de 67 kHz.

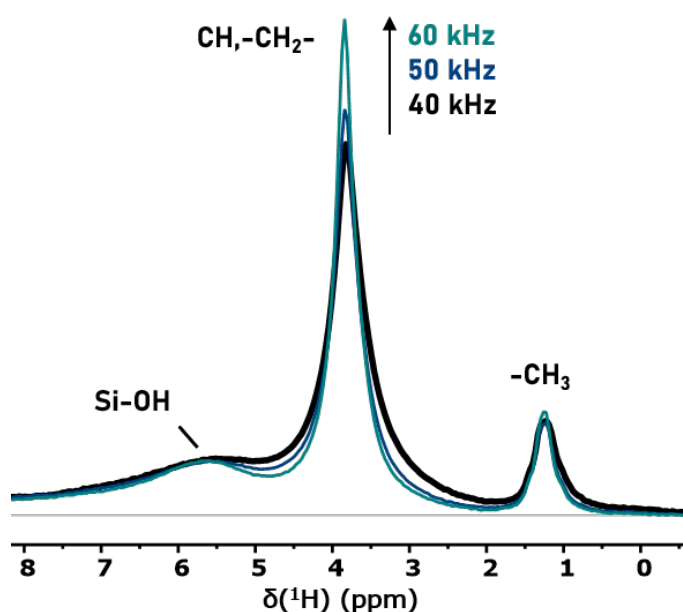


FIGURE VI.18 – Spectres RMN ^1H obtenus par une expérience de simple impulsion effectuée pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 à plusieurs vitesses de rotation ν_r : 40, 50 et 60 kHz. Pour cette expérience, la température a été réglée à 303 K.

La Figure VI.18 montre la comparaison des spectres RMN ^1H obtenus du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 par une expérience de simple impulsion effectuée à $\nu_r = 40$ kHz, 50 kHz et 60 kHz. Un gain significatif en termes de résolution spectrale est observé lorsque ν_r augmente. Le choix s'est donc porté sur une vitesse de rotation de 60 kHz.

Une première expérience de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS a été réalisée pour ce même nanocomposite, à nouveau pour un temps t_{SD} de 5 μs afin d'évaluer la contribution des groupements CH, $-\text{CH}_2-$ sur la section prise dans la dimension indirecte à 5.52 ppm. Sur la Figure VI.19, une nette diminution de la largeur de la tache d'autocorrélation des groupements CH,

$-\text{CH}_2-$ est observée. Un second pic à plus bas déplacement chimique que celui des protons Si-OH est observée et correspond à la contribution de la base large de la tache d'autocorrélation associée aux groupements CH, $-\text{CH}_2-$. Les mesures à plus haut champ magnétique et à une vitesse de rotation plus importante ne permettent donc pas d'éliminer totalement cette contribution. Cependant, la qualité des cartes RMN 2D obtenues est considérablement améliorée : les taches d'autocorrélation possèdent une base moins large, en comparaison à celles des mesures effectuées à plus bas champ et à une vitesse de rotation plus faible (Figure VI.10).

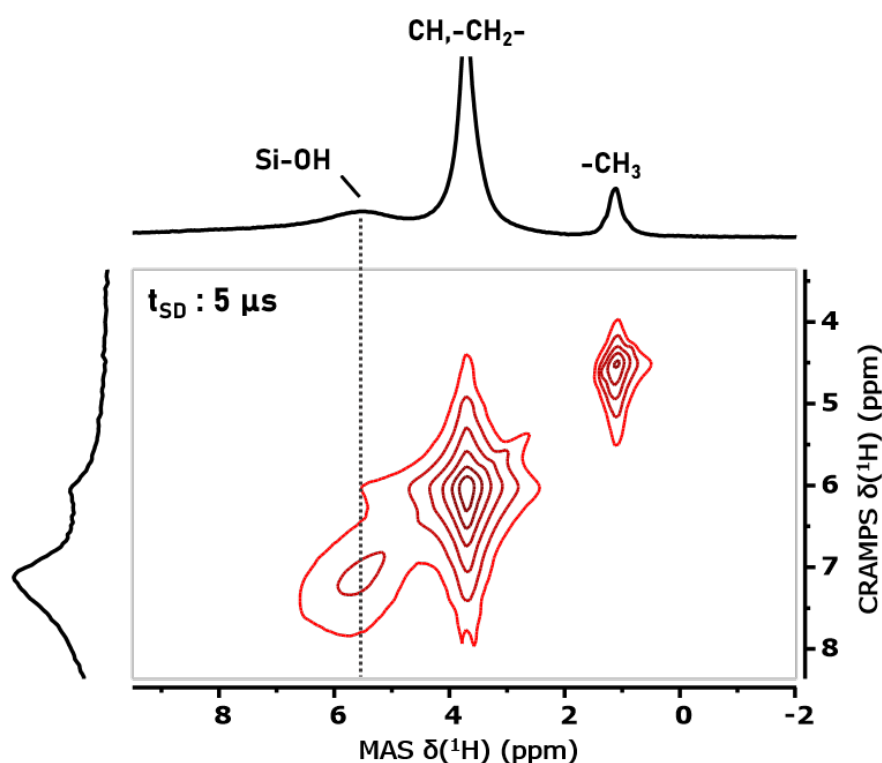


FIGURE VI.19 – Carte 2D de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 à $t_{SD} = 5 \mu\text{s}$, $\nu_r = 60 \text{ kHz}$ et $T = 303 \text{ K}$.

De plus, la représentation en 3D d'une expérience de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS déterminée avec le même échantillon (Figure VI.20) mais à un temps t_{SD} de 4 ms montre qu'il existe bien un pic de corrélation croisée entre les protons Si-OH et ceux des groupements CH, $-\text{CH}_2-$. Ce pic de corrélation croisée n'était pas visible sur la représentation 3D obtenue à un temps t_{SD} de 9 ms et une vitesse de rotation de 8 kHz (Figure VI.15). Ce résultat montre l'efficacité de conduire ces expériences à un plus haut champ et à une vitesse de rotation supérieure. Le suivi de l'intensité du pic de corrélation croisée entre les protons Si-OH et ceux des groupements CH, $-\text{CH}_2-$ en fonction de t_{SD} est donc faisable dans ces conditions expérimentales.

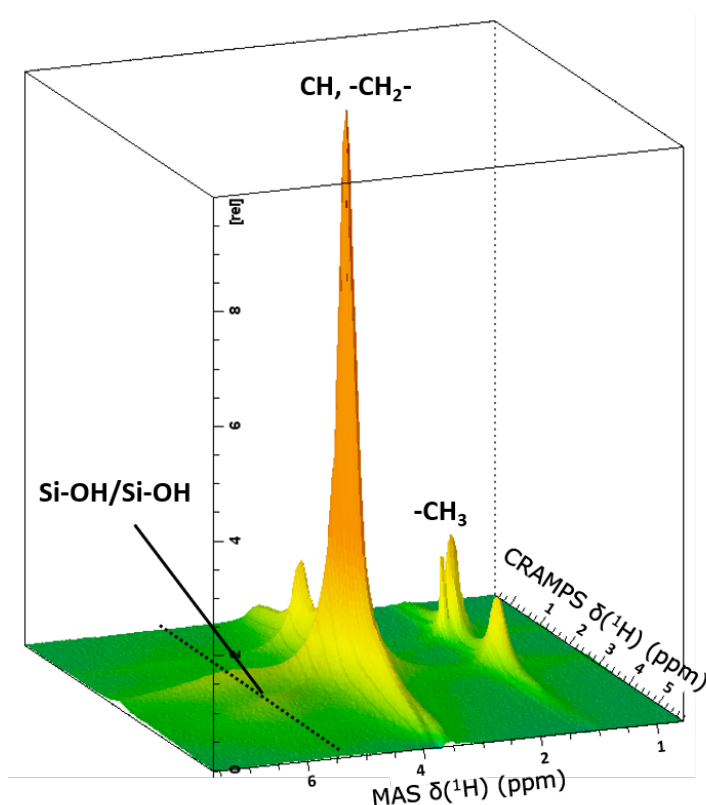


FIGURE VI.20 – Représentation 3D des corrélations ^1H - ^1H FSLG/MAS obtenues pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 pour un temps t_{SD} de 4 ms. La troisième dimension correspond à l'intensité des taches de corrélation.

VI.3.4 Influence de la proportion d'unités PG du copolymère sur la distribution des unités EG et PG aux interfaces au sein des nanocomposites

L'étude de l'influence de la proportion d'unités PG du copolymère sur la distribution des unités EG et PG aux interfaces organique-inorganique peut se faire en comparant l'évolution de leur en fonction de t_{SD} pour les nanocomposites (80/20) à base de RAN2500 et RAN3900. Pour cela, les spectres RMN ^1H obtenus pris selon la section dans la dimension indirecte à 5.52 ppm (pointillés sur la Figure VI.21), correspondant aux corrélations croisées des protons Si-OH avec ceux du copolymère seront étudiés. Ainsi, les spectres RMN ^1H de type CRAMPS sont déterminés pour chaque temps t_{SD} . L'évolution des protons Si-OH, (CH, -CH₂-) et -CH₃ en fonction de t_{SD} a été obtenue en mesurant l'intensité des trois massifs associés.

La Figure VI.22 montre l'évolution du spectre RMN ^1H CRAMPS déterminé pour le nanocomposite (80/20) pour les temps t_{SD} de 5 μs , 25 ms et 50 ms. Une diminution de l'intensité du pic correspondant aux Si-OH en concomitance avec l'augmentation des pics des protons du copolymère est observée lorsque t_{SD} augmente.

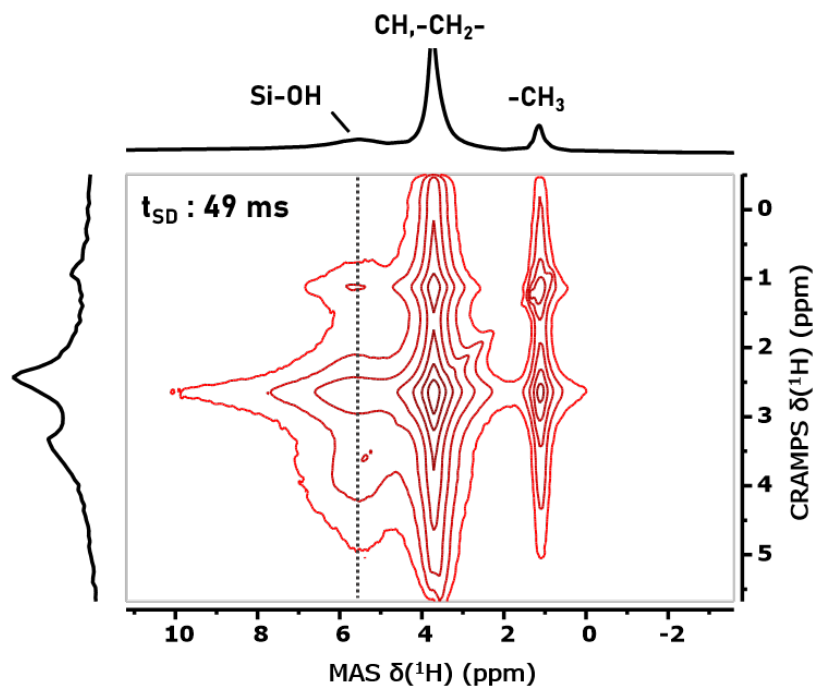


FIGURE VI.21 – Carte 2D de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS obtenue pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500. Pour cette mesure, $t_{SD} = 49$ ms, $\nu_r = 60$ kHz et $T = 303$ K.

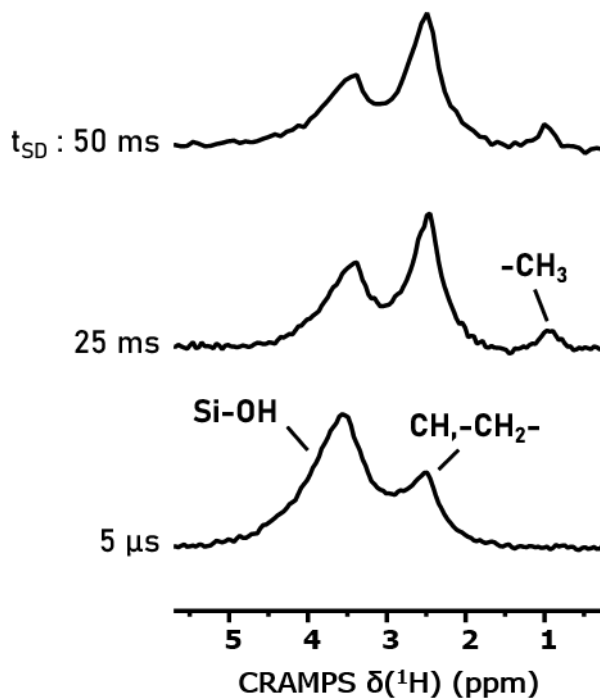


FIGURE VI.22 – Évolution du spectre RMN ^1H CRAMPS du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500. Ces expériences sont réalisées à $\nu_r = 60$ kHz et $T = 303$ K.

L'évolution de l'intensité de ces trois massifs est reportée sur la Figure VI.23 en fonction de la distance par rapport à la surface des nanoparticules de silice. Ces distances ont été calculées

avec une valeur de coefficient de diffusion de spin ^1H égale à $0.03 \text{ nm}^2/\text{ms}$. Les résultats reportés sur cette figure sont en accord avec les observations qualitatives précédentes.

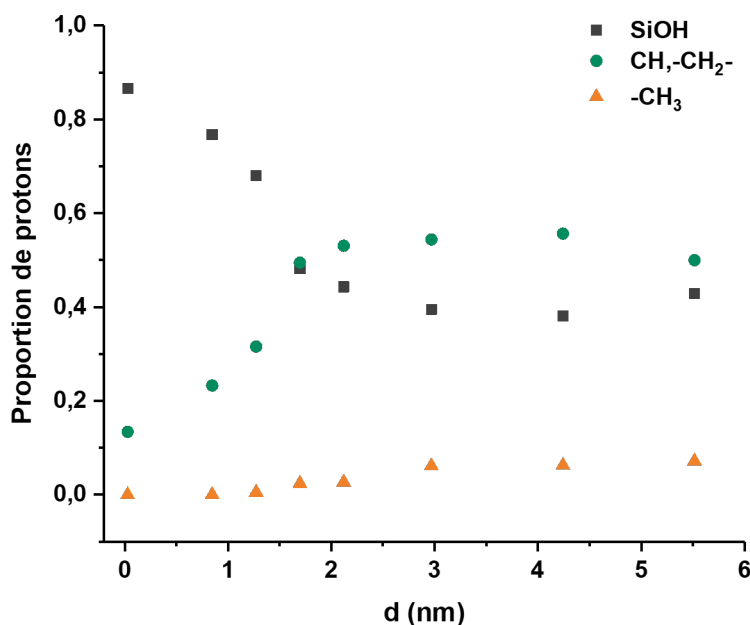


FIGURE VI.23 – Évolution de la proportion des protons Si-OH (gris), (CH, -CH₂-) (vert) et -CH₃ (orange) en fonction de t_{SD} déterminé à $\nu_r = 60 \text{ kHz}$ et $T = 303 \text{ K}$ dans le cas du nanocomposite (80/20) à base de RAN2500.

L'évolution de la fraction molaire des unités EG et PG en fonction de la distance a été calculée à l'aide des relations suivantes :

$$[Unites \text{ EG}] = \frac{(I(\text{CH}, \text{CH}_2) - I(\text{CH}_3))/4}{I(\text{CH}_3)/3 + (I(\text{CH}, \text{CH}_2) - I(\text{CH}_3))/4} \quad (\text{VI.2})$$

$$[Unites \text{ PG}] = \frac{I(\text{CH}_3)/3}{I(\text{CH}_3)/3 + (I(\text{CH}, \text{CH}_2) - I(\text{CH}_3))/4} \quad (\text{VI.3})$$

où $I(\text{CH}_3)$ correspond à la proportion de protons des groupements CH_3 et $I(\text{CH}, \text{CH}_2)$ ceux des groupements $\text{CH}, -\text{CH}_2-$. L'évolution de la fraction molaire des unités EG et PG ainsi calculée a été reportée sur la Figure VI.24.

Cette figure montre que la fraction d'unités PG est non nulle à partir d'une distance de 1.3 nm. Dans la littérature, l'épaisseur de la couche vitreuse est d'environ 1 nm pour de systèmes

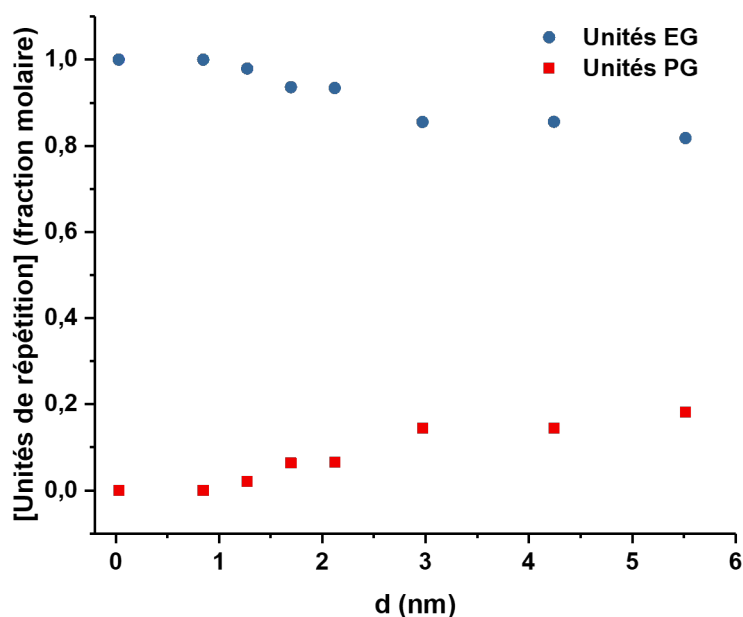


FIGURE VI.24 – Profil de la fraction des unités EG (en bleu) et des unités PG (en rouge) en fonction de la distance par rapport à la surface des nanoparticules, déterminé pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500.

PEG/SiO₂ [3, 6, 112]. Les expériences de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS suggèrent qu'il n'y a pas d'unités PG au sein de la couche vitreuse. Toutefois, les spectres RMN ^{13}C obtenus par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ avec un temps de contact court, égal à 25 μs , ont confirmé l'existence d'unités PG au sein de cette couche vitreuse (voir Chapitre V, section V.3.4). La fraction molaire correspondant aux unités PG au sein de la couche vitreuse doit être très faible et non détectable par les expériences de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS.

Par ailleurs, la fraction molaire des unités EG et PG atteint un plateau à une distance de 3 nm. Cette valeur correspond à l'épaisseur de l'interphase au sein des nanocomposites (80/20) à base de RAN2500. À une distance supérieure à 3 nm, la composition du copolymère statistique RAN2500 est retrouvée : la fraction molaire des unités EG au plateau est égale à 0.83 et celle des unités PG est égale à 0.17. Rappelons que la composition du copolymère RAN2500 déterminée par RMN en solution est de 20 mol% en unités PG.

Le profil de la fraction molaire des unités de répétition a également été calculée pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900, de la même manière que pour le nanocomposite à base de RAN2500. Le résultat est reporté sur la Figure VI.25.

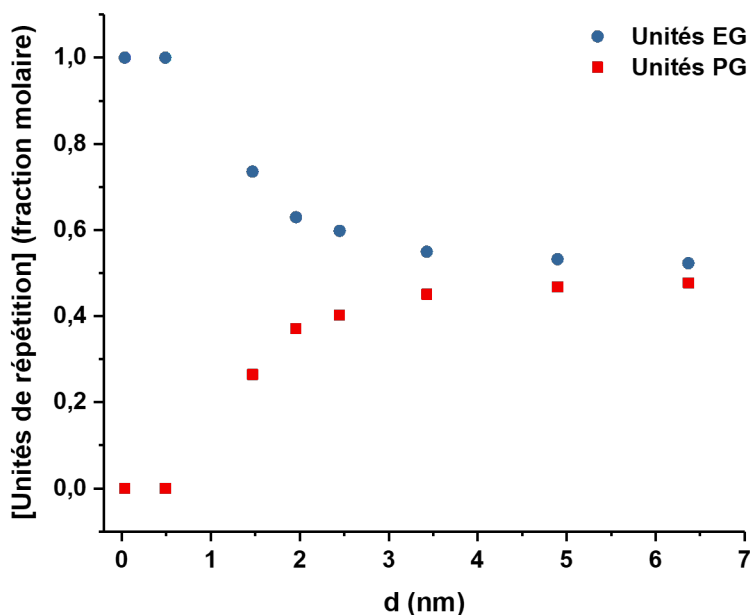


FIGURE VI.25 – Profil de la fraction des unités EG (en bleu) et des unités PG (en rouge) en fonction de la distance par rapport à la surface des nanoparticules, déterminé pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500.

Ce profil est similaire à celui obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500. Toutefois, l'interphase déterminée pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 présente une épaisseur qui semble être légèrement plus élevée, égale à 3.4 nm. La composition du copolymère RAN3900 est également retrouvée à partir de $d = 3.4$ nm : la fraction molaire des unités PG est égale à 0.47, très proche de celle obtenue par RMN en solution qui est de 0.48.

VI.4 Conclusion

À travers les expériences ^1H de Goldman-Shen et de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS, nous avons apporté une meilleure description des interfaces. Les mesures de Goldman-Shen ont pour avantage d'être simples à optimiser et le temps d'acquisition est de l'ordre de 2 h pour obtenir les courbes de diffusion de spin ^1H . À l'inverse, une expérience de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS dure environ 4 h pour un seul point expérimental au niveau de la courbe de diffusion de spin ^1H . Les mesures de Goldman-Shen ont permis de mettre en évidence la présence d'unités de répétition PG proches de la couche vitreuse mais ne permettent pas d'obtenir un profil de concentration des unités EG et PG en fonction de la distance par rapport à la surface

des nanoparticules.

Les expériences de corrélation ^1H - ^1H FSLG/MAS ont, quant à elles, permis d'étudier cette évolution et des unités de répétition PG ont pu être détectées proches des couches vitreuses. En conclusion, l'épaisseur de l'interphase est de l'ordre de grandeur de 3-3.4 nm en accord avec une épaisseur de l'interphase entre 1 et 5 nm, reportée dans la littérature [27, 29, 130]. En outre, il semblerait que la présence de nanoparticules de silice augmente légèrement la proportion d'unités de répétition au sein de l'interphase, c'est-à-dire, dont la mobilité est ralentie par les interactions copolymères-silice, lorsque la proportion d'unités PG est de 48 %mol, en comparaison à celle obtenue pour 20 mol% d'unités PG. Ce résultat est en accord avec les expériences de RMN ^{13}C (Chapitre V, section V.2.3) qui montre que le gradient de mobilité segmentaire est le plus étendue pour le nanocomposite à base de RAN3900. Les expériences d'écho de Hahn ^1H suggèrent aussi qu'une fraction supérieure de portions de chaînes de RAN3900 subit un ralentissement de la dynamique segmentaire par la présence des nanoparticules de silice.

Chapitre VII

Influence de l'architecture du copolymère sur la dynamique segmentaire

VII.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'influence de l'architecture du copolymère sur les propriétés locales au sein des nanocomposites dont ces copolymères constitue la matrice. Par propriétés locales, nous entendons l'organisation des nanoparticules au sein de la matrice de copolymère, la dynamique des segments de chaînes de copolymère en présence de silice ainsi que la distribution de la concentration locale en unités EG et PG en fonction de la distance par rapport à la surface d'une nanoparticule.

Pour cela, nous comparerons des nanocomposites (80/20) à base de RAN3900 (copolymère statistique) d'une part, et de tribloc symétrique PEG-*b*-PPG-*b*-PEG, que nous noterons TB2900 par la suite. Le copolymère statistique RAN3900 et le tribloc TB2900 possèdent une proportion d'unités PG relativement proche : 48 mol% et 52 mol%, respectivement. Cependant, bien que de composition similaire, les chaînes de RAN3900 présentent un degré de polymérisation deux fois supérieur à celui de TB2900. Toutefois, des groupes ont montré que le degré de polymérisation d'homopolymères n'a pas d'influence sur la fraction d'unités dites "gelées" [1-3, 19] déterminée pour des nanocomposites PEG/SiO₂, PPG/SiO₂. Cependant, le degré de polymérisation peut affecter l'organisation en masse des nanoparticules au sein de la matrice polymère [3], la fraction d'unités de répétition de mobilité intermédiaire et donc de l'épaisseur de la couche vitreuse [2].

VII.2 Influence de l'architecture du copolymère sur l'organisation des nanoparticules de silice

Influence de l'architecture du copolymère : statistique vs. triblocs

Dans un premier temps, l'organisation des nanoparticules au sein de la matrice de TB2900 sera comparé à celle au sein de la matrice de RAN3900 à l'aide d'expériences de mesures du signal de relaxation longitudinale ^1H . Les signaux ainsi obtenus pour les nanocomposites (80/20) à base de TB2900 et RAN3900 sont reportées sur la Figure VII.1.

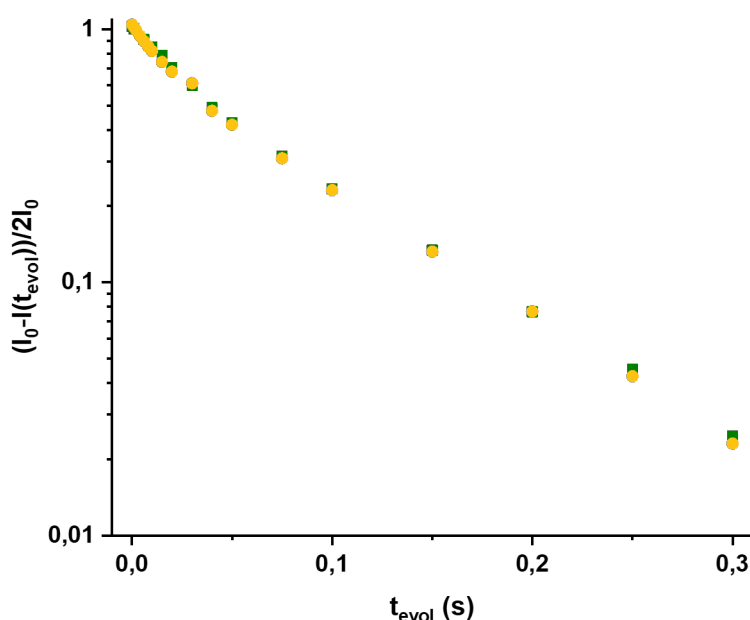


FIGURE VII.1 – Signaux de relaxation longitudinale ^1H obtenus pour les nanocomposites (80/20) à base de RAN3900 (en jaune) et TB2900 (en vert), mesurés à $T = 343 \text{ K}$ dans des conditions statiques.

Celle-ci montre une superposition parfaite de ces fonctions. Ce résultat suggère une organisation en masse des nanoparticules de silice au sein de la matrice TB2900 identique à celle formée avec RAN3900. Pour rappel, les deux composantes de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ observées sur la Figure VII.1 indiquent l'existence de deux types de domaines. Les valeurs de $T_1(^1\text{H})$ associées à chacune de ces deux composantes permet de montrer que l'un des deux domaines est essentiellement composé de nanoparticules de silice agrégées tandis que l'autre est composé de chaînes de copolymères à proximité de nanoparticules de silice. La différence de longueur de la chaîne de RAN3900, deux fois plus élevée que celle du TB2900, ne semble donc pas avoir

de conséquence sur l'arrangement des nanoparticules à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres.

VII.3 Dynamique des segments de chaînes de tribloc en présence de silice

VII.3.1 Transition vitreuse

L'influence de l'architecture des copolymères en présence de silice sur la relaxation α a été déterminée en comparant les courbes $[I_{MSE}(t=0) \times T / I_{max}](T)$ obtenus à l'aide d'expériences de MSE 1H , pour les nanocomposites (80/20) à base de TB2900 et de RAN3900. Ces courbes sont reportées sur la Figure VII.2.

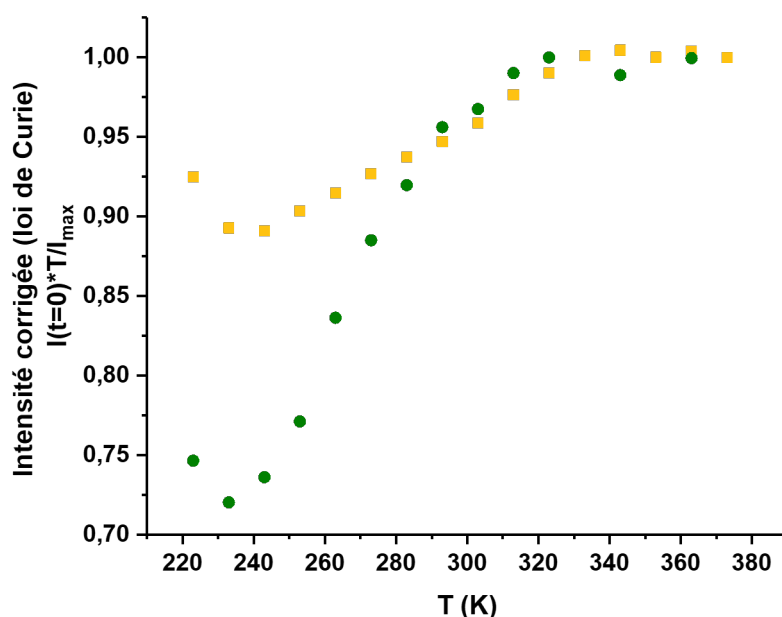


FIGURE VII.2 – Évolution avec la température de $[I_{MSE}(t=0) \times T / I_{max}](T)$ obtenue pour les nanocomposites (80/20) à base de RAN3900 (en jaune) et TB2900 (en vert).

La comparaison des courbes de la Figure VII.2 montre que le nanocomposite (80/20) à base de TB2900 possède une seule valeur $T_{g,RMN}$, égale à 238 K, qui est sensiblement la même que celle obtenue pour le RAN3900. L'observation d'une seule valeur de T_g est en accord avec le thermogramme DSC obtenu pour le tribloc TB2900 seul comme le montre la Figure VII.3. Cette

observation peut indiquer que les deux valeurs de T_g associées aux unités EG et PG du tribloc TB2900 sont proches ainsi, une seule valeur de T_g est détectée.

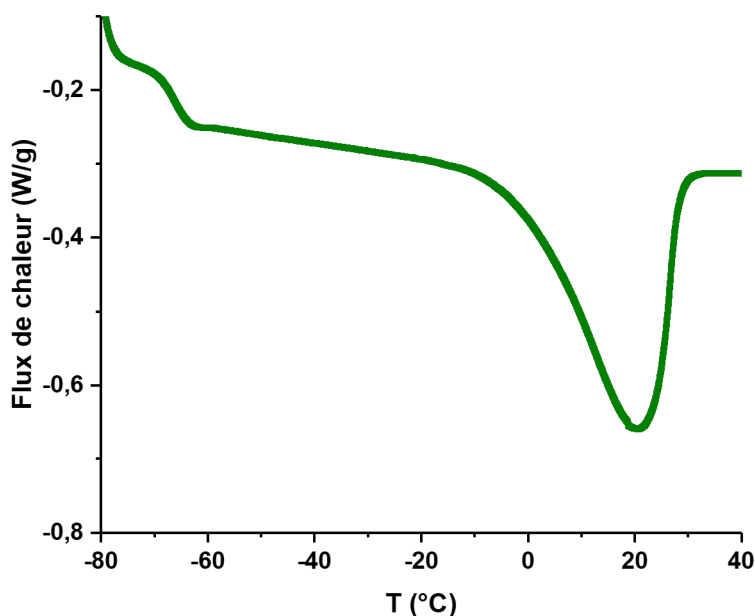


FIGURE VII.3 – Thermogramme DSC déterminé pour TB2900 seul. Montée en température de -80 °C à 100 °C à la vitesse de 10 °C/min.

Le gradient de mobilité segmentaire semble être moins étendu du côté des hautes températures, c'est-à-dire que les chaînes de TB2900 au sein du nanocomposite (80/20) possèdent une dynamique segmentaire similaire pour une grande partie des segments de chaînes, mais avec une distribution de fréquences de mouvements moins distribuée.

Hormis le minimum et la largeur des courbes $[I_{MSE}(t=0) \times T / I_{max}](T)$, une autre information peut être déduite de ces courbes : il s'agit de l'amplitude de variation de cette grandeur, en fonction de la température. Ce point n'a pas été discuté au Chapitre V, section V.2.2. Schäler, K. [28] (p.54) a montré que la valeur du second moment, M_2 , lié au couplage dipolaire $^1H-^1H$ pouvait être déterminé en réalisant l'ajustement de l'intensité du signal de relaxation 1H correspondant à la fraction rigide f_r à $t_{MSE} = 0$, normée par l'intensité totale du signal de relaxation 1H , en fonction de la température. Il réalise cet ajustement à l'aide de l'équation suivante :

$$I_{MSE}^{distr}(t_{MSE}, \Delta M_2^{dyn}, \mu, \sigma) = \int_0^{\infty} P(\tau_c, \mu, \sigma) I_{MSE}(t_{MSE}, \Delta M_2^{dyn}, \tau_c) d\tau_c \quad (VII.1)$$

où les valeurs de temps de corrélation τ_c suivent une distribution log-normale de la forme :

$$P(\tau_c, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)\sigma\tau_c}} \times \exp\left(-\frac{(\ln(\tau_c - \mu))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{VII.2})$$

Ces ajustements n'ont pas abouti dans le cas de nos expériences car les valeurs des paramètres d'ajustement obtenues n'avaient pas de sens physique. Cependant, de manière qualitative, une amplitude de variation de $[I_{MSE}(t=0)T/I_{max}](T)$ plus importante traduirait à une valeur de couplage dipolaire moyen plus élevée. Le couplage dipolaire moyen des chaînes de TB2900 devrait donc être supérieur à celui des chaînes de RAN3900 au sein des nanocomposites (80/20).

Les expériences de montée de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ ont été réalisées dans le but de déterminer la valeur du couplage dipolaire ^1H - ^{13}C (D_{CH}) pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900. Les carbones 13 associés aux groupements CH, $-\text{CH}_2-$ des unités PG possèdent un déplacement chimique différent de ceux des groupements $-\text{CH}_2-$ des unités EG, comme le montre la Figure VII.4. Les montées de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ ont été déterminées pour les unités PG et EG en intégrant séparément les massifs associés à ces unités comme représenté sur la Figure VII.4. Les résultats obtenus ont été reportés sur la Figure VII.5.

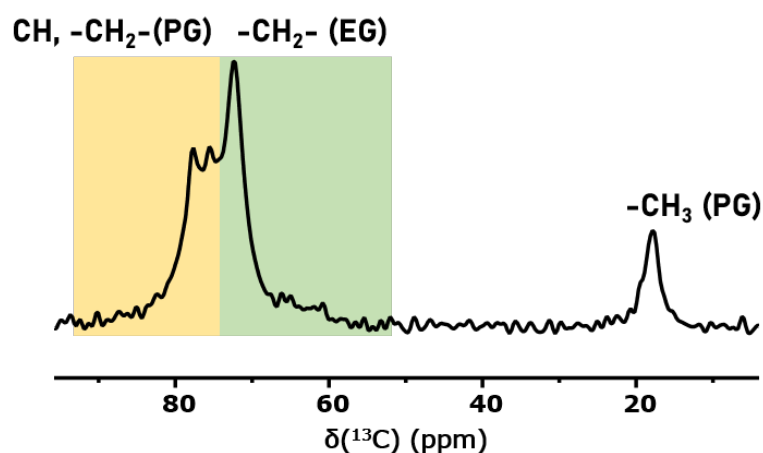


FIGURE VII.4 – Spectre RMN ^{13}C obtenu par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900. Ces mesures ont été réalisées à $T = 343\text{ K}$, $\nu_r = 4\text{ kHz}$ et pour un temps de contact $t_{CP} = 0.2\text{ ms}$.

Comme le montre cette figure, l'allure de la montée de polarisation croisée des unités EG et PG est identique. Ce résultat indique que la mobilité des segments de chaînes des blocs PEG

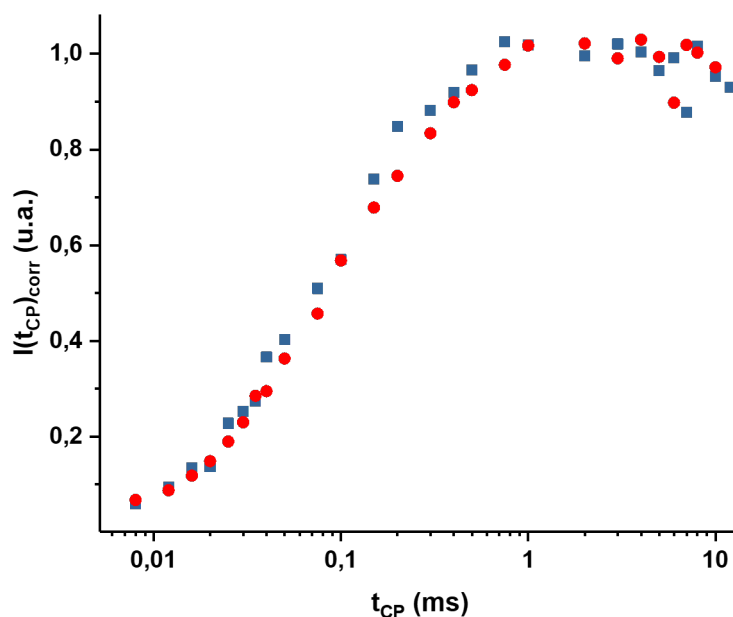


FIGURE VII.5 – Montées de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ obtenues pour les unités EG (en bleu) et les unités PG (en rouge) du nanocomposite (80/20) à base de TB2900. Ces mesures ont été réalisées à $T = 343\text{ K}$ et $\nu_r = 4\text{ kHz}$.

et PPG est impactée de la même manière par la présence de 80 vol% de nanoparticules de silice.

La montée de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ obtenue pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900 a été reportée avec celle du nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 sur la Figure VII.6 pour comparaison. Cette figure montre que la montée est plus rapide pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900 indiquant que la valeur de couplage dipolaire est plus élevée pour ce dernier, en comparaison de celle obtenue pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900. Les v

La valeur de D_{CH} obtenue pour les chaînes de TB2900, reportée dans le Tableau VII.1, vaut 8,0 kHz et est presque deux fois supérieure à celle obtenue pour les chaînes de RAN3900 au sein des nanocomposites (80/20). Ces résultats suggèrent que les chaînes de TB2900 possèdent une amplitude de réorientation plus faible que celle des chaînes de RAN3900, à l'opposé des conclusions réalisées à l'aide des expériences de RMN ^1H . La valeur de D_{CH} déterminée pour TB2900 est de 8,3 kHz. Cette valeur est presque deux fois supérieure à celle obtenue pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900.

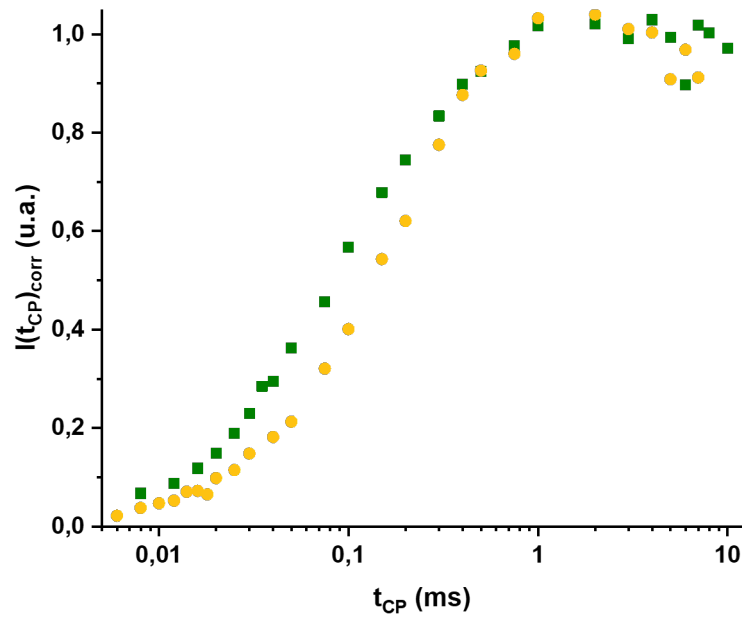


FIGURE VII.6 – Caption

Nanocomposite (80/20)	RAN3900	TB2900	Valeurs statiques
$t_{1/2}(-CH_2-)$	88 μs	49 μs	17 μs
$D_{CH}(-CH_2-)$	4.6 kHz	8.3 kHz	23.7 kHz

TABLE VII.1 – Tableau récapitulatif des valeurs de $t_{1/2}(-CH_2-)$ déterminées par le $t_{1/4}(-CH_2-)$ ainsi que des valeurs de couplage dipolaire $D_{CH}(-CH_2-)$ calculées par l'équation V.10.

En résumé, la présence de 80 vol% de silice impacte la mobilité segmentaire des blocs EG et PG de manière identique. La comparaison de l'amplitude de variations de $[I_{MSE}(t=0)T/I_{max}]$ en fonction de la température obtenue pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900 avec celle obtenue pour celui à base de RAN3900 suggérait un ralentissement de la dynamique segmentaire des chaînes de TB2900 plus élevée. Ce résultat est en accord avec la valeur de couplage dipolaire D_{CH} obtenue pour TB2900, plus élevée celle obtenue pour RAN3900.

VII.3.2 Existence d'une couche vitreuse et gradient de mobilité

Les mesures du signal de relaxation transverse $^1H I_{MSE}(t)$ obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900 est reporté sur la Figure VII.7 et mis en comparaison avec celui du

nanocomposite (80/20) à base de RAN3900.

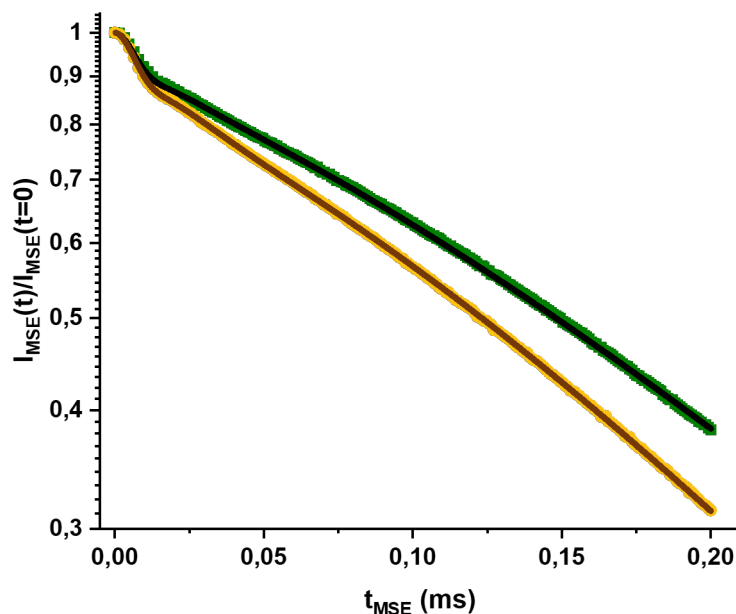


FIGURE VII.7 – Signaux de relaxation transverse ^1H , $I_{MSE}(t)$, obtenus pour les nanocomposites (80/20) à base de TB2900 (en vert) et de RAN3900 (en jaune).

De manière qualitative, la Figure VII.7 montre que l'amplitude de la décroissance rapide du signal $I_{MSE}(t)$ sur les 15 premières microsecondes semble plus faible pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900. L'ajustement de $I_{MSE}(t)$ pour ce nanocomposite permet d'obtenir une valeur de f_r de 0,09 pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900 contre 0,11 pour celui à base de RAN3900 et une valeur du second moment M_2 associée aux unités dites "gelées" identique pour les deux nanocomposites et égale à 30000 MHz^2 . La différence de masse molaire entre TB2900 et RAN3900 ne peut expliquer la différence entre les valeurs de f_r , cette fraction étant indépendante de la masse molaire [1-3, 19] : l'architecture du copolymère TB2900 en serait donc la cause.

Les unités de répétition EG présentent une meilleure affinité avec les silanols en comparaison des unités PG. Il existe donc probablement plus d'unités EG que d'unités PG au sein de la couche vitreuse pour TB2900. La longueur des segments d'unités EG successives est plus courte au sein du copolymère statistique RAN3900, en comparaison de celle des blocs PEG au sein de TB2900. Dans le cas du nanocomposite (80/20) à base de RAN3900, la couche vitreuse

comporterait plus d'unités PG que pour le nanocomposite à base de TB2900. Une unité PG possède 2 protons de plus qu'une unité EG : cette différence de composition de la couche vitreuse pourrait donc expliquer la faible différence de fraction de protons appartenant aux unités dites "gelées" observée entre les deux nanocomposites.

En complément, le spectre RMN ^{13}C obtenu par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900 à un temps de contact $t_{CP} = 25 \mu\text{s}$ est reporté sur la Figure VII.8. Le massif correspondant aux groupements $-\text{CH}_3$ est observé sur cette figure : ce résultat indique qu'il existe des unités PG au sein de la couche vitreuse.

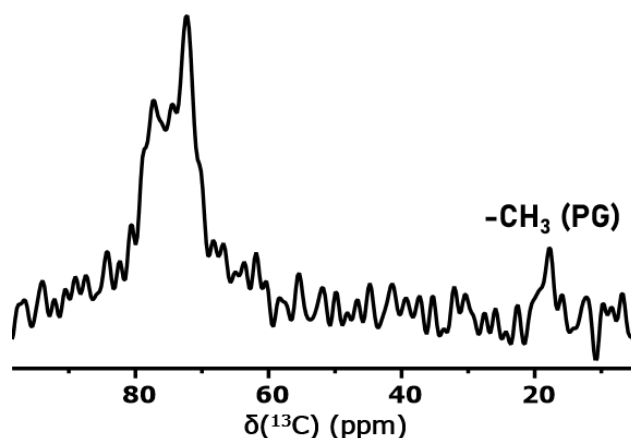


FIGURE VII.8 – Spectre RMN ^{13}C obtenu par polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900. Ces mesures ont été réalisées à $T = 343 \text{ K}$, $\nu_r = 4 \text{ kHz}$ et pour un temps de contact $t_{CP} = 25 \mu\text{s}$ avec un nombre de scans égal à 12000.

VII.4 Description des interfaces

Trazkovich, A. J. *et al.* [14] ont montré que la microstructure du copolymère peut avoir une influence sur le profil de concentration locale de chaque type de comonomère en fonction de la distance avec la surface des nanoparticules. La comparaison de tels profils, obtenus pour les diblocs et les copolymères à blocs dont la microstructure est représentée sur la Figure VII.9, est reportée sur la Figure VII.10. La proportion des unités B, présentant des interactions attractives plus importantes avec la surface, diminue plus rapidement pour les diblocs que pour l'autre copolymère à blocs de la Figure VII.9, qui présente le même nombre d'unités B successives.

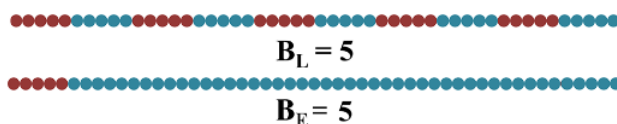


FIGURE VII.9 – Représentation d'un copolymère à blocs composés de l'alternance de blocs de 5 unités, A ou B, de même nature et d'un dibloc possédant uniquement un bloc composé de 5 unités B suivi d'un bloc de 45 unités A. Dans cette définition, B désigne le comonomère présentant des interactions plus fortes avec la nanoparticule.

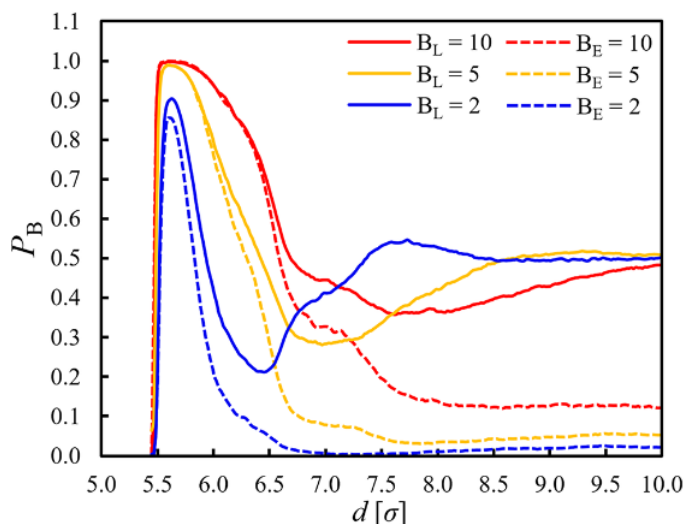


FIGURE VII.10 – Profil de la concentration locale des unités B en fonction de la distance avec la nanoparticule.

Le tribloc TB2900 présente une architecture pour laquelle la succession des blocs EG et PG peut être assimilée au copolymère B_E décrit par Trazkovich, A. J. *et al.*. D'après leurs résultats, une décroissance plus rapide de la proportion des unités EG, c'est-à-dire des protons des groupements $-CH_2-$, est attendue pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900.

Une première série d'expériences de corrélation 1H - 1H FSLG/MAS a été réalisée pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900 à l'aide d'un spectromètre à 300 MHz (7T), à une vitesse de rotation $\nu_r = 8$ kHz et à la température de 343 K. L'évolution de la proportion des protons Si-OH ainsi que de ceux des groupements (CH, $-CH_2-$) et $-CH_3$, déduite de ces expériences, est reportée sur la Figure VII.11. La valeur du coefficient de diffusion de spin 1H a été déterminé pour le nanocomposite (80/20) à une température de 343 K et une vitesse de rotation de 8 kHz et est égale à $0.02 \text{ nm}^2/\text{ms}$.

Les fractions molaires des unités EG et PG ont ensuite été calculées par la méthode qui a

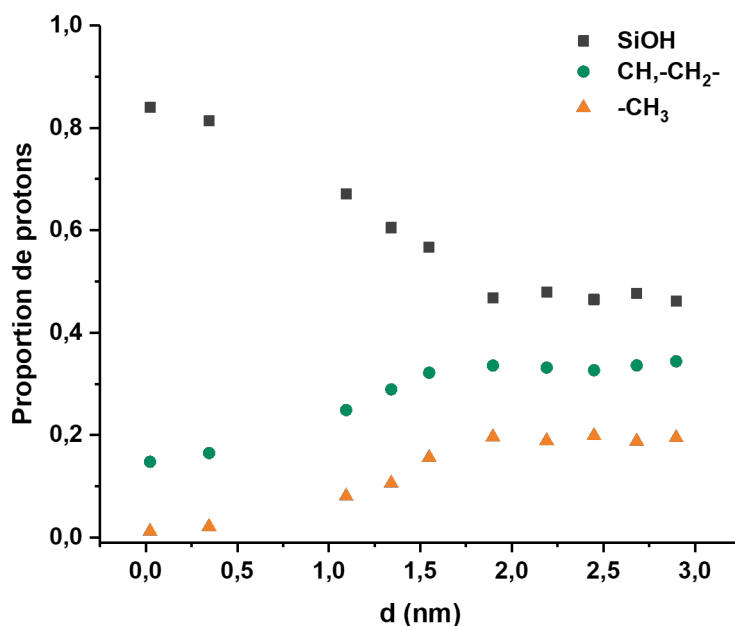


FIGURE VII.11 – Évolution de la proportion des protons Si-OH et de ceux des groupements (CH, -CH₂-) et -CH₃ en fonction de t_{5D} pour les nanocomposites (80/20) à base de RAN3900 (symboles vides) et de TB2900 (symboles pleins). Ces mesures ont été effectuées à $T = 343$ K pour les deux nanocomposites, mais à $\nu_r = 60$ kHz pour celui à base de RAN3900 et à $\nu_r = 8$ kHz TB2900.

été employée a déjà été décrite au cours du Chapitre VI, section VI.3. Le profil de la fraction molaire des unités en fonction de la distance par rapport à la surface des nanoparticules a été reporté sur la Figure VII.12

La valeur au plateau de la fraction molaire des unités PG est de 0.57 tandis qu'une fraction de 0.52 a été déterminée par RMN en solution. L'écart de 0.05 est supérieur à celui obtenu pour les nanocomposites (80/20) à base de RAN2500 et RAN3900 : la fraction molaire d'unités PG est surestimée car une vitesse de rotation de 8 kHz n'est pas suffisante affiner les taches d'autocorrélation comme discuté dans le Chapitre VI, section VI.3. L'épaisseur de l'interphase est égale à 1.9 nm pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900 et est inférieure à celle déterminée pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900, comme le montre la Figure VII.13. Le profil de la fraction molaire des unités en fonction de la distance obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900, étudié lors du Chapitre VI, section VI.3, y est reporté (ronds, carrés et triangles vides) pour comparaison. Ces expériences ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre à 700 MHz (16.4 T) et une vitesse de rotation $\nu_r = 60$ kHz, plus élevée que celle utilisée

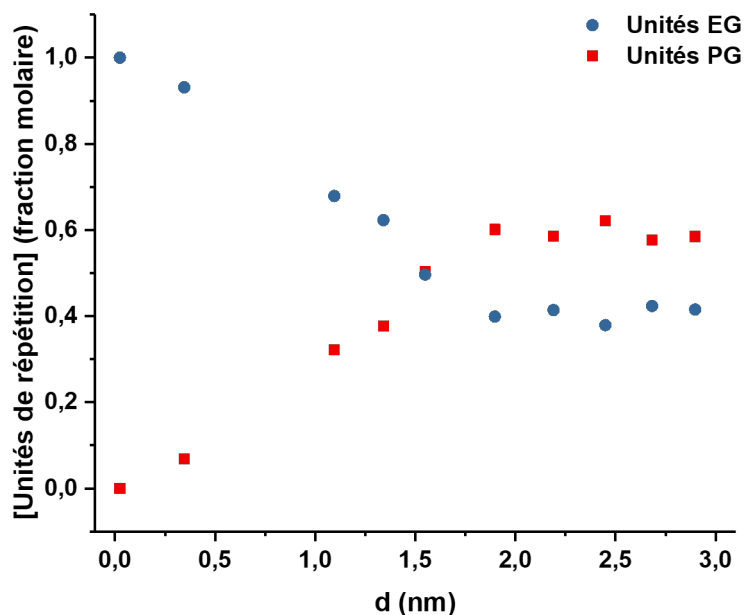


FIGURE VII.12 – Profil de la fraction des unités EG (en bleu) et des unités PG (en rouge) en fonction de la distance par rapport à la surface des nanoparticules, déterminé pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900.

pour les expériences réalisées pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900.

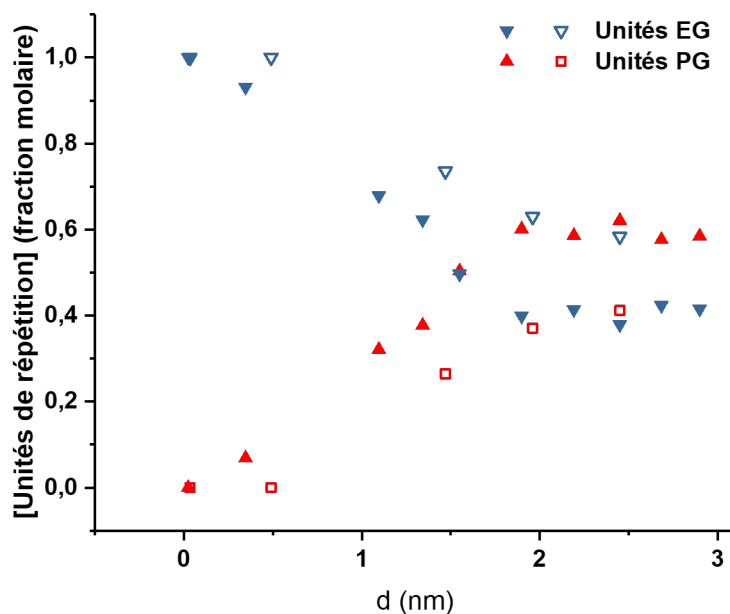


FIGURE VII.13 – Profil de la fraction molaire des unités de répétition en fonction de la distance obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 (carrés et triangles vides) pour comparaison avec celui obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de TB2900 (carrés et triangles pleins).

VII.5 Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que la présence de 80 vol% de nanoparticules de silice influence de manière identique la dynamique des blocs PEG et PPG. De plus, l'architecture des copolymères influence la dynamique segmentaire des chaînes au sein des nanocomposites. La comparaison de la dynamique segmentaire aux interfaces des nanocomposites (80/20) à base de TB2900 et de RAN3900 montre que l'amplitude des mouvements de réorientation des segments de chaînes de TB2900 est plus faible que celle des chaînes de RAN3900. Nous avons également déterminé que la dynamique segmentaire des chaînes de TB2900 est moins distribuée que celle des chaînes de RAN3900 au sein des nanocomposites (80/20).

L'épaisseur de l'interphase, correspondant aux unités dont la mobilité segmentaire est ralentie par la présence de nanoparticules de silice, obtenue pour le nanocomposite à base de TB2900 est inférieure à celle obtenue pour le RAN3900. Ces résultats sont en accord avec la présence d'une dynamique segmentaire moins distribuée. Le profil ne montre aucune variation de la fraction molaire des unités EG et PG sur une distance de 1.9 nm par rapport à la surface des nanoparticules : les interactions PG ne sont donc pas suffisamment défavorables pour ségréger les blocs PEG et PPG.

Chapitre VIII

Discussion : mise en relation de la dynamique des chaînes avec le comportement mécanique des nanocomposites

Dans ce chapitre seront présentés les premiers résultats relatifs à l'étude du comportement mécanique des nanocomposites dont la matrice correspond au PEG3000, RAN2500 et RAN3900. Cette étude a pour but d'établir des liens entre la dynamique segmentaire des chaînes de (co)polymères au sein des nanocomposites et le comportement mécanique du nanocomposite.

VIII.1 Préparation des échantillons

Les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 se présentent sous forme de poudre. Les poudres ont été disposées dans un emporte-pièce de dimension (4 cm x 4 cm) entre deux feuilles de PTFE et pressées à l'aide d'une presse hydraulique, sous une pression de 200 bar. Cette étape est réalisée à une température de 100 °C et la pression est maintenue pendant 20 min. Les échantillons préparés présentent une largeur d'environ 14.0 mm et une épaisseur de 2.5 mm en moyenne. Cette valeur d'épaisseur a été choisie car des éprouvettes plus minces s'avèrent trop cassants. Cette fragilité résulte en partie de la fraction volumique de silice qui est très élevée (80 vol%). L'épaisseur ainsi que la largeur des échantillons n'étaient pas homogènes comme le montrent les images de la Figure VIII.1. Ces irrégularités sont dues à des variations de la répartition de la poudre dans l'emporte-pièce et au démoulage de l'éprouvette. Les dimensions indiquées pour les expériences d'analyse mécanique dynamique (DMA) sont la moyenne de cinq mesures le long de l'échantillon. Les échantillons ont été préparés en vue de réaliser des expériences de DMA avec une géométrie de type flexion encastree simple.



FIGURE VIII.1 – Images d'un nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 montrant les irrégularités des dimensions des éprouvettes formées.

VIII.2 Renfort du module de conservation

Les modules de conservation (E') et de perte (E'') ont été mesurés à l'aide d'un appareil de type DMA 850 (TA Instrument). L'évolution avec la température du module de conservation, déterminé à fréquence fixe, égale à 1 Hz, obtenue pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 est reporté sur la Figure VIII.2. Ces analyses ont été réalisées avec une amplitude de déformation de $10 \mu\text{m}$.

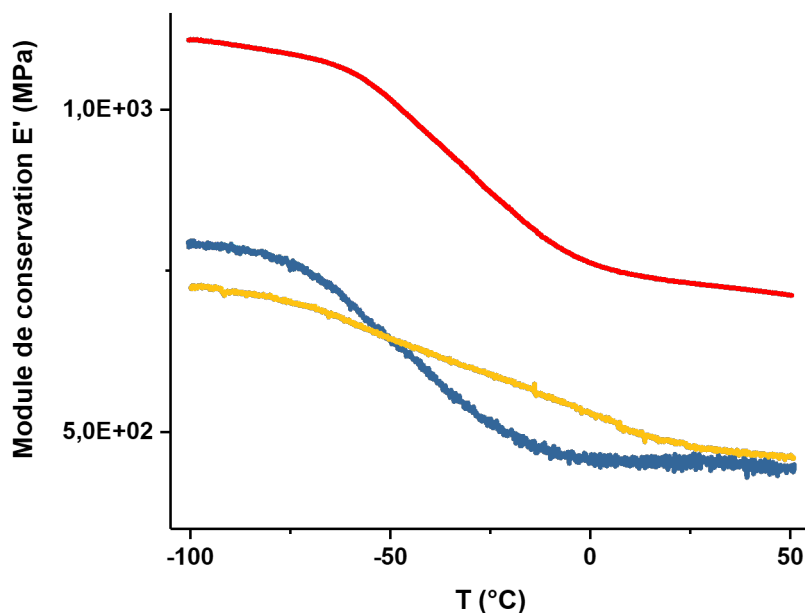


FIGURE VIII.2 – Variation avec la température du module de conservation obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 (en bleu), RAN2500 (en rouge) et RAN3900 (en jaune). Ces mesures isochores ont été effectuées avec une amplitude de déformation de $10 \mu\text{m}$ et pour une fréquence de 1 Hz.

Aux basses températures, inférieures à -70 °C typiquement, le plateau vitreux est observé, avec une valeur de E' de l'ordre du gigapascal. Ce dernier est suivi de la transition vitreuse qui se manifeste par une réduction de E' autour de la température T_{α} . La Figure VIII.2 montre que le plateau vitreux et celui mesuré à hautes températures sont assez bien définis pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 et RAN2500. Toutefois, l'évolution du module de conservation observée pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN3900 montre une relaxation α étendue sur une plus large gamme de température, en comparaison de celles obtenues pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 et de RAN2500. Pour ce troisième nanocomposite, le plateau vitreux et celui attendu à plus hautes températures n'est pas bien défini sur la gamme de température considérée.

Il convient de noter que dans le régime vitreux, le module de conservation E' devrait être sensiblement le même, ce qui n'est observé au niveau de la Figure VIII.2. Cette différence s'explique par le fait que les échantillons présentent des épaisseurs et des largeurs irrégulières, ce qui conduit à des valeurs incorrectes, dans l'absolu, du module de conservation E' . L'impact des irrégularités des éprouvettes peut être limité en normalisant E' par la valeur de E' à l'état vitreux. C'est ainsi que le renfort du module de conservation pour les trois nanocomposites a été évalué en utilisant le rapport $\frac{E'(\text{plateau caoutchoutique})}{E'(\text{plateau vitreux})}$. Ce rapport est égal à 0.58, 0.63 et 0.61 pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900, respectivement. Seul le renfort obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 a été déterminé en réalisant la moyenne du résultat obtenu pour quatre expériences effectuées pour quatre éprouvettes distinctes. Ces valeurs indiquent qu'un renfort de +9 % est obtenu pour le nanocomposite (80/20) à base de RAN2500 possédant 20 mol% d'unités PG en comparaison du nanocomposite (80/20) à base de l'homopolymère PEG.

Ces premiers essais semblent indiquer que la présence d'unités PG au sein des copolymères RAN2500 et RAN3900 permet d'obtenir un renfort du module de conservation par rapport au nanocomposite de référence, à base de l'homopolymère PEG3000. Des tests de reproductibilité sont nécessaires afin de confirmer le renfort de +9 % observé pour le nanocomposite dont la matrice correspond au copolymère statistique P(EG-ran-PG) avec 20 mol% d'unités PG.

VIII.3 Étude de la relaxation α associée à la transition vitreuse.

L'évolution de E' avec la température semble indiquer que la relaxation α des chaînes RAN3900 au sein du nanocomposite (80/20) est plus large que pour les deux autres systèmes. La Figure VIII.3 confirme cette tendance, puisque la relaxation α apparaît, à travers la variation de $\tan\delta(T)$, étendue entre -80 °C et $+40$ °C pour ce nanocomposite, tandis que le processus de relaxation se situe entre -75 °C et $+20$ °C pour les nanocomposites à base de PEG3000 et de RAN2500. Outre l'étendue en température de la transition vitreuse, l'évolution $\tan\delta(T)$ permet de distinguer deux valeurs de T_α pour les trois nanocomposites (80/20) bien que celles du nanocomposite (80/20) à base de PEG3000 soient moins distinctes. Ainsi, la valeur de T_α la plus basse diminue de -50 °C à -56 °C tandis que la valeur la plus élevée T_α' augmente fortement, de -38 °C à $+7$ °C. Lorsque la proportion d'unités PG augmente, ces deux processus semblent apparaître à des valeurs de température, T_α et T_α' , de plus en plus différentes.

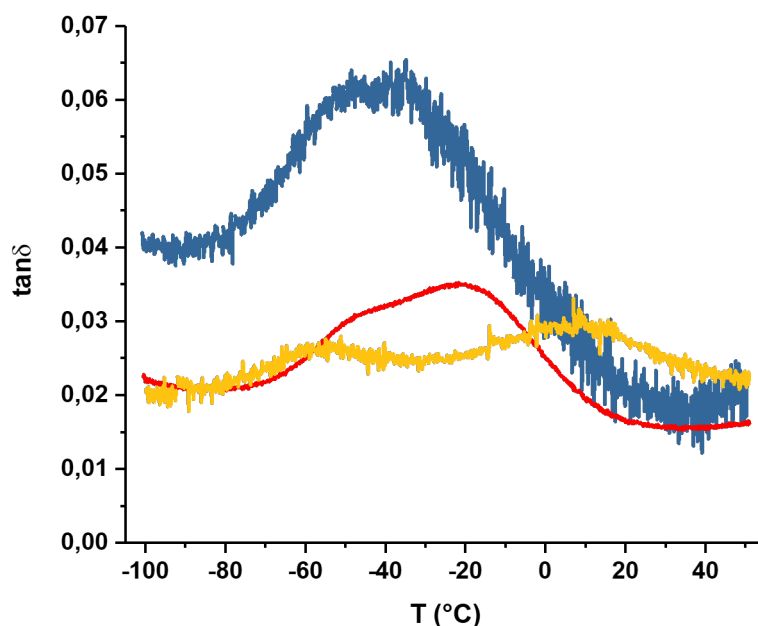


FIGURE VIII.3 – $\tan\delta(T)$ déterminée pour les nanocomposites (80/20) à base de PEG3000 (en bleu), RAN2500 (en rouge) et RAN3900 (en jaune). Ces mesures ont été effectuées avec une amplitude de déformation de $10 \mu\text{m}$ et pour une fréquence de 1 Hz.

Ces résultats sont en accord avec l'évolution de la largeur à mi-hauteur ($\delta_{nu_{1/2}}$) des massifs associés aux groupements $-\text{CH}_2-$ obtenue à l'aide des expériences de polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow$

^{13}C pour les nanocomposites à base de PEG3000, RAN2500 et RAN3900 (Chapitre V, section V.2.3). Un élargissement par les mouvements segmentaires de la largeur à mi-hauteur des pics en RMN ^{13}C se manifestant sur une gamme de température plus large a été détectée pour le nanocomposite à base de RAN2500, possédant 20 mol% d'unités PG, en comparaison de celle observée pour le nanocomposite à base de PEG3000. En outre, la distribution des fréquences des mouvements de réorientation des segments de chaînes est la plus large pour le copolymère statistique RAN3900, comportant une proportion d'unités PG de 48 mol% (voir Figure V.23).

Les expériences de RMN du solide mentionnées ci-dessus sont associées à des fréquences caractéristiques de l'ordre de la dizaine de kilohertz, c'est-à-dire à des fréquences de 4 décades plus élevées que pour les fréquences de sollicitation utilisées en DMA. Cette différence de fréquence pourrait expliquer qu'un seul processus de relaxation α est observé par ces expériences de RMN du solide. Les deux valeurs de T_α observées en DMA pourrait être attribuées à deux populations de segments de chaînes présentant des mobilités segmentaires bien distinctes. La valeur de $T_{\alpha'}$, la plus élevée, pourrait être associée aux portions de chaînes des unités dites "gelées" tandis que la T_α , la plus basse, pourrait être associée aux portions de chaînes les plus mobiles (voir Chapitre V, section V.2.3). L'extension de la relaxation α vers les hautes températures, *i.e.*, de façon équivalente vers les basses fréquences, est d'autant plus marquée pour le système à base de RAN3900 que pour celui à base de RAN2500. Ces résultats sont en accord ceux obtenus par les expériences de RMN ^{13}C du solide, pour lesquelles la mobilité segmentaire des portions de chaînes de RAN3900 est plus étendue vers les hautes températures en comparaison des chaînes de RAN2500 et PEG3000 au sein des nanocomposites (voir Figure V.23).

VIII.4 Conclusion

Des premiers essais de tests mécaniques ont été réalisés dans le but d'établir des liens entre la dynamique segmentaire des chaînes au sein du nanocomposite et le comportement visco-élastique des nanocomposites. Les thermogrammes obtenus sont bruités mais reproductibles.

L'étude de la relaxation α par analyse mécanique dynamique suggère l'existence de deux populations de portions de chaînes associées à des valeurs de T_α significativement différentes.

Ces deux populations pourraient correspondre aux unités de répétition dites "gelées" d'une part, aux portions de chaînes les plus mobiles. La mobilité segmentaire de ces dernières semble faiblement affectée par la présence des unités PG comme le suggère la faible variation de T_{α} . Cependant, la valeur de T_{α}' , associée aux unités de répétition gelées, augmente considérablement avec la proportion d'unités PG. Ce résultat suggère que la présence de nanoparticules de silice ralentit davantage la mobilité segmentaire des unités de répétition gelées à la surface lorsque la proportion d'unités PG augmente. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par RMN ^{13}C .

Conclusions

L'utilisation de copolymères comme agents compatibilisants destinés à développer des interactions attractives entre une matrice et des nanoparticules de silice peut constituer une alternative aux mélanges d'homopolymères miscibles, l'un d'entre eux présentant des interactions favorables avec les charges, ou à la fonctionnalisation des nanoparticules par des groupements hydrophobes. Bien que quelques travaux reportent l'élaboration de nanocomposites impliquant des copolymères comme agents compatibilisants, l'optimisation de leurs caractéristiques moléculaires (architecture, masse molaire, composition) pour optimiser le renfort des nanocomposites formés n'a pas été abordé. À ce jour, seuls quelques travaux ont été consacrés à l'étude de la dynamique segmentaire au sein de nanocomposites, et notamment aux interfaces, pour des matériaux dont la matrice correspond à des copolymères à blocs. De plus, quelques travaux théoriques et de simulation ont traité le cas de nanocomposites dont la matrice correspond à un copolymère statistique.

L'objectif principal de ce travail était donc d'étudier la dynamique segmentaire des chaînes d'un copolymère statistique, le P(EG-*ran*-PG), au sein des nanocomposite chargés par des nanoparticules de silice. L'une des questions importantes à laquelle nous souhaitons répondre était de comprendre l'influence de la proportion d'unités PG, plus hydrophobes que les unités EG, sur la dynamique segmentaire. Enfin, l'objectif à plus long terme était d'établir des liens entre ces informations obtenues à l'échelle locale et le comportement mécanique du nanocomposite, observé à l'échelle macroscopique.

Dans un premier temps, la transition vitreuse des chaînes amorphes de (co)polymères au sein des nanocomposites comportant 80 vol% de silice a été étudiée. Un nanocomposite dont la matrice correspond à un homopolymère PEG a été choisi comme système de référence, puisque ces chaînes ne possèdent aucune unité PG, plus hydrophobe que les unités EG. Nous avons montré que la température de transition vitreuse $T_{g,RMN}$ déterminée par RMN 1H , des chaînes de copolymères statistiques possédant 20 mol% ou 48 mol% d'unités PG au sein des nanocomposites (80/20) est plus basse que celle des chaînes de PEG. En revanche, la transition

vitreuse des nanocomposites dont la matrice correspond à un copolymère statistique est plus large qu'en l'absence d'unités PG avec, en particulier, une extension très prononcée vers les hautes températures. Ces résultats indiquent que la présence d'unités PG, plus hydrophobes que les unités EG, augmente la mobilité segmentaire de la majorité des portions de chaînes, mais induit également des hétérogénéités dynamiques de mouvements de réorientation plus lents. En résumé, dans cette première partie, nos travaux démontrent que l'introduction d'unités plus hydrophobes perturbent la dynamique segmentaire des chaînes amorphes des copolymères, en présence de nanoparticules de silice.

À une échelle plus locale, aux interfaces organique-inorganique, la dynamique segmentaire s'avère également perturbée par la présence d'unités PG. Nous avons, en effet, mis en évidence l'existence d'une **couche vitreuse**, composée d'unités de répétition dites "gelées" pour les nanocomposites dont la matrice correspond aux copolymères statistiques P(EG-*ran*-PG), composés de 20 mol% et 48 mol% d'unités PG. Par unités de répétition gelées, nous désignons les unités de répétition présentant des mouvements dont le temps caractéristique τ est grand devant la dizaine de microsecondes, à la température considérée. Les unités de répétition des couches vitreuses détectées au sein des nanocomposites étudiées sont immobiles à température ambiante et leur mobilité n'est pas activée à des températures dépassant 120 °C alors que la valeur de $T_{g,RMN}$ des chaînes de copolymères amorphes se situe aux alentours de -40 °C. La proportion de ces unités gelées varie selon la nature de la matrice polymère considérée. En effet, les nanocomposites dont la matrice correspond à un copolymère statistique présentent une proportion de protons associés aux unités dites gelées supérieure à celle déterminée pour un nanocomposite à base de PEG, ne possédant pas d'unités PG. Par des expériences de RMN ^{13}C , nous avons mis en évidence que les unités PG participent également à la formation des couches vitreuses. Les unités PG contiennent plus de protons. Ainsi, pour un nombre d'unités de répétition gelées égales, la présence des unités PG peut augmenter la valeur de la proportion de protons associés aux unités de répétition gelées. Toutefois, l'écart entre la fraction de protons associés aux unités "gelées" déterminée pour les nanocomposites à base de RAN2500 et de RAN3900, sont bien supérieures à celle déterminée pour le nanocomposite à base de PEG3000.

Nous avons proposé un mécanisme ayant lieu lors de la préparation des nanocomposites pour expliquer la différence de la proportion d'unités gelées en présence d'unités PG. Ce mécanisme repose sur la comparaison des interactions copolymère-silice et copolymère-eau (solvant). Du

fait du taux non négligeable d'unités PG, les copolymères statistiques P(EG-*ran*-PG) présenteraient des interactions copolymère-silice moins défavorables que les interactions copolymère-eau. Lors du séchage, des portions de chaînes de copolymères comportant des unités PG se trouveraient piégées à la surface des nanoparticules de silice, augmentant ainsi la proportion de protons des unités gelées.

La présence d'unités immobilisées à la surface des nanoparticules crée des points d'ancrage le long des chaînes de (co)polymère. Ainsi, les unités de répétition de cette même chaîne, qui ne sont pas immobilisées, possèdent, pour celles voisines, une mobilité segmentaire qui est ralentie, à l'image de la phase amorphe contrainte observée pour des polymères semi-cristallins. Nos expériences ont permis de mettre en évidence une proportion d'unités de répétition pouvant être assimilée à cette phase, l'**amorphe contrainte**. Leur proportion devrait être proportionnelle à la fraction d'unités gelées, résultat effectivement observé expérimentalement. Pour des distances suffisamment grandes, les segments de chaînes présentent des mobilités proches. La différence essentielle concerne la proportion relative à ces unités "mobiles". La population d'unités dites "rigides" et celles de mobilité "intermédiaire" sont plus importantes, ainsi la fraction d'unités "mobiles" est plus faible pour les nanocomposites dont la matrice correspond aux copolymères statistiques. Autrement dit, le gradient de mobilité est plus étendu pour ces systèmes que pour celui à base de PEG. Ce résultat est en accord avec la largeur de la relaxation α détectée par Magic Sandwich Echo ^1H .

Ce volet de la thèse a ainsi permis, d'une part, de décrire le gradient de mobilité des chaînes (co)polymères au sein des nanocomposites en introduisant l'existence d'unités dites gelées, d'unités assimilées à de l'amorphe contraint et d'unités plus éloignées de la surface des nanoparticules et dont la mobilité est plus élevée. D'autre part, l'amplitude des mouvements de réorientation des unités de répétition des chaînes de (co)polymères a été déterminée.

Une description plus sélective des interfaces a été obtenue en déterminant le profil de l'évolution de la concentration locale en unités EG et PG en fonction de la distance par rapport à la surface des nanoparticules de silice. Il convient de noter que ce profil ne couvre probablement pas la totalité de la couche vitreuse. Le profil obtenu pour les nanocomposites dont la matrice correspond à un copolymère statistique montre que l'interphase, c'est-à-dire la zone située autour des particules et au sein de laquelle la composition en unités [EG] et [PG] diffère de celle

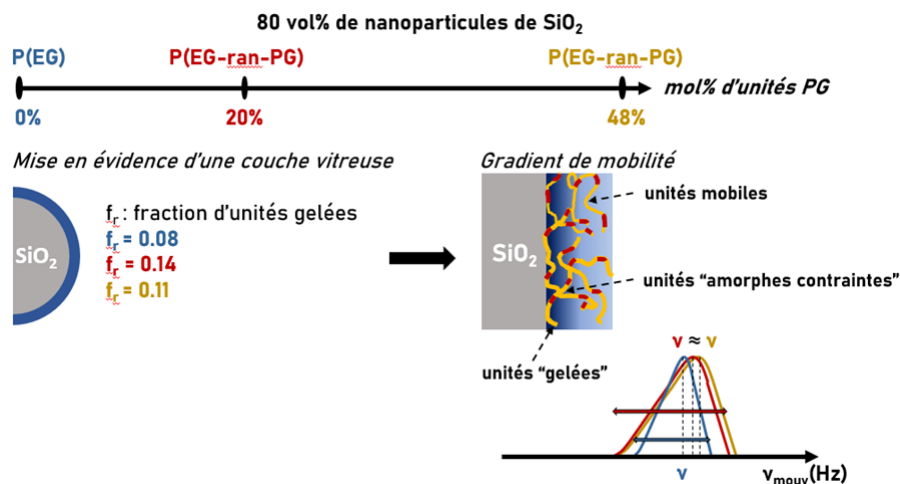


FIGURE VIII.4 – Dynamique segmentaire aux interfaces au sein de nanocomposites possédant 80 vol% de nanoparticules de silice et dont la matrice correspond à l’homopolymère PEG et aux copolymères statistiques de type P(EG-ran-PG) de composition variable.

du copolymère, s’élève à 3-3.5 nm. L’allure du profil est identique pour les nanocomposites dont la matrice correspond à un copolymère statistique P(EG-ran-PG) possédant 20 mol% et 48 mol% d’unités PG. De plus, des unités PG sont détectées à une distance de 1.3 nm par rapport à la surface des nanoparticules de silice. Nous nous proposons alors de décrire l’interphase comme étant un domaine continu (Figure VIII.5 (b)) dans lequel les unités EG et PG sont réparties de manière hétérogène en l’absence de séparation de phase ou de couche de composition distincte. Cette description est cohérente avec la nature des copolymères statistiques P(EG-ran-PG) utilisés qui présentent une microstructure aléatoire avec une proportion très faible d’unités EG ou PG consécutives, comme l’ont confirmé les expériences de RMN en solution.

Un tribloc PEG-*b*-PPG-*b*-PEG présentant une proportion d’unités PG de 52 mol% a également été choisi pour étudier l’influence de l’architecture du copolymère comportant des unités EG et PG. L’organisation en masse des nanoparticules au sein de la matrice de ce tribloc est similaire à celle des nanocomposites à base de PEG et de copolymère statistique. Nous avons également montré que le profil de l’évolution de la concentration locale en unités EG et PG en fonction de la distance est semblable pour le tribloc et le copolymère statistique de composition proche. En particulier, aucune structuration en couches, uniquement composées d’unités EG ou d’unités PG, n’a pu être détectée par nos expériences. Cette absence de structuration est donc indépendante de la microstructure du copolymère. La dynamique segmentaire des chaînes du tribloc aux interfaces, au sein des nanocomposites, est cependant plus lente et moins distribuée

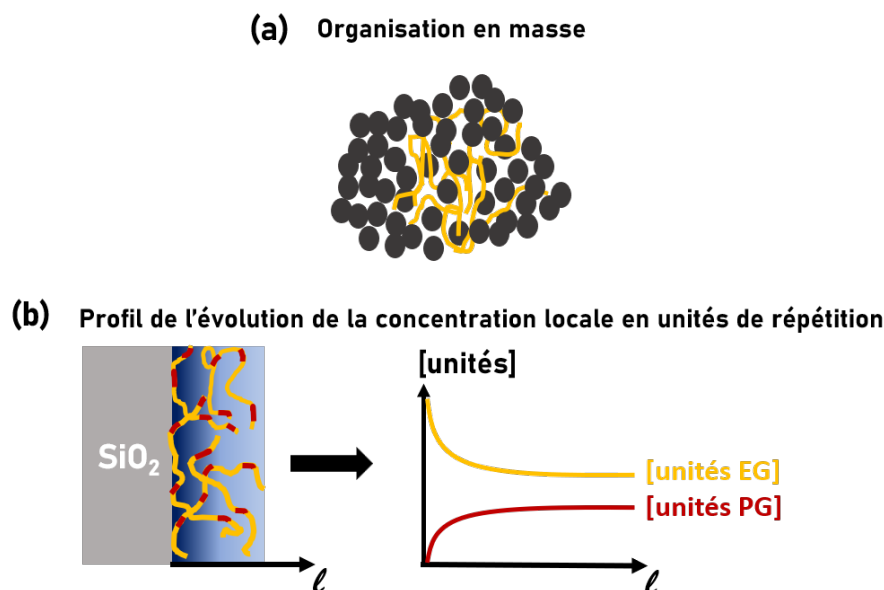


FIGURE VIII.5 – (a) Représentation schématique de l'organisation en masse des chaînes de (co)polymères et des nanoparticules de silice; (b) Profil de l'évolution de la concentration locale en unités de répétition EG et PG en fonction de la distance par rapport à la surface des nanoparticules au sein des nanocomposites. La fraction volumique ϕ_{silice} est égale à 80 vol%.

que les chaînes du copolymère statistique, possédant approximativement la même proportion d'unités PG.

La proportion élevée en nanoparticules de silice de 80 vol% a plusieurs avantages : les chaînes de (co)polymères sont amorphes au sein des nanocomposites, l'organisation en masse des nanoparticules (Figure VIII.5 (a)) ainsi que le profil d'évolution des unités EG et PG en fonction de la distance par rapport à la surface des nanoparticules sont identiques quelle que soit la nature du copolymère. Cependant, nous avons montré que la dynamique segmentaire aux interfaces est dépendante de la nature du (co)polymère. L'étude mécanique de ces nanocomposites fortement chargés a été initiée, de façon à établir des relations entre la dynamique segmentaire des chaînes, qui dépend de la nature du copolymère, avec le comportement visco-élastique des nanocomposites formés.

Des premiers essais mécaniques ont été réalisés dans le but d'établir telles relations. Les échantillons possèdent une quantité élevée de silice, rendant ces matériaux très cassants. D'une part, un renfort plus important semble être mesuré pour le nanocomposite dont la matrice correspond au copolymère statistique possédant 20 mol% en comparaison du renfort obtenu pour les nanocomposites dont la matrice correspond à celui possédant 48 mol% d'unités PG et du PEG,

présentant le plus faible renfort mesuré. D'autre part, nous avons mis en évidence l'existence de deux populations de portions de chaînes associées à des valeurs de T_{α} significativement différentes. Ces deux populations pourraient correspondre aux unités de répétition dites "gelées" d'une part, aux portions de chaînes les plus mobiles. La valeur de T_{α} , associée aux unités de répétition gelées, augmente considérablement avec la proportion d'unités PG. Ce résultat suggère que la présence de nanoparticules de silice ralentit davantage la mobilité segmentaire des unités de répétition gelées à la surface lorsque la proportion d'unités PG augmente. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par RMN ^{13}C .

Ce dernier volet de mes travaux de thèse présente les prémices de relations pouvant être établies entre la microstructure d'un copolymère, la dynamique segmentaire à l'échelle locale et le comportement mécanique du nanocomposite. Des expériences supplémentaires, notamment de reproductibilité, conduites avec des éprouvettes de dimensions bien définies devront être conduites afin de confirmer les conclusions établies précédemment.

Perspectives

La nature chimique des chaînes de copolymères influence la conformation des chaînes adsorbées à la surface des nanoparticules de silice. Selon la conformation adoptée (boucle, pont, train, queue) (Figure VIII.6), les interactions développées entre les segments de chaînes et les groupements silanols à la surface des nanoparticules de silice seront différentes. La dynamique segmentaire dépend de ces interactions et de ce fait, elle sera différente pour des portions de chaînes adoptant des types de conformation distincts.

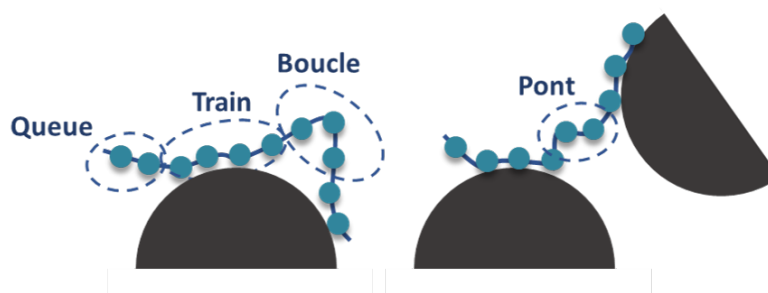


FIGURE VIII.6 – Représentation schématique des portions de chaînes adoptant des conformations différentes.

Lors des expériences de montée des cohérences à deux quanta ^1H , non exposés dans ce manuscrit, les protons des espèces présentant des mouvements de réorientation anisotropes contribuent à l'amplitude de ces cohérences, notée S_{DQ} . L'acquisition de ce signal via le schéma d'excitation des cohérences à deux quanta proposé par Baum, J. et Pines, A. [99, 100] n'autorise que des temps d'excitation t_{DQ} supérieurs à $100 \mu\text{s}$ typiquement. De ce fait, seules les cohérences des espèces anisotropes suffisamment mobiles, en conformation boucles ou ponts, n'ont pas encore relaxé à cette valeur de temps et sont donc détectées. Ces expériences permettent d'extraire la fraction d'espèces anisotropes ainsi que le couplage résiduel D_{res} qui leur est associé. Les valeurs de D_{res} obtenues peuvent conduire à l'identification d'unités de répétition en conformation boucles et ponts.

Des premières expériences ont permis de mettre en évidence deux valeurs distinctes de D_{res} pour les nanocomposites dont la matrice correspond à l'homopolymère PEG et au copolymère statistique possédant 20 mol% d'unités PG. Cette distribution bimodale du couplage dipolaire

suggère l'existence de deux types de conformations distinctes : la valeur de D_{res} la plus élevée correspondrait à des portions de chaînes en conformation "boucles" tandis que la valeur la plus basse correspondrait à des unités formant des ponts entre les nanoparticules. Une seconde description peut être cependant proposée en considérant non pas une distribution bimodale, mais une distribution log-normale de D_{res} . Cette seconde description impliquerait donc l'existence d'une distribution continue du vecteur associé à la portion de chaînes considérée, que celle-ci forme une boucle ou un pont. La valeur plus élevée de D_{res} obtenue est associée à une plus petite proportion et peut correspondre à une fraction faible d'unités de répétition. Cette valeur de D_{res} pourrait coïncider avec la fraction d'unités de répétition de mobilité intermédiaire, *i.e.* celles dont le comportement dynamique est similaire à la phase amorphe contrainte d'un polymère semi-cristallin. Toutefois, la détection de ces unités avec le schéma d'excitation de Baum, J. et Pines, A. dépend du couplage dipolaire associé à ces unités de mobilité intermédiaire : si ce couplage est trop élevé, ces espèces auront relaxé avant 100 μs et ne seront pas détectées.

Enfin, une seconde perspective à ce travail est l'étude de nanocomposites possédant une fraction volumique ϕ_{silice} plus faible, afin se rapprocher des proportions généralement utilisées pour la préparation des nanocomposites à matrice polymère en industrie. Nous avons montré lors de l'étude de l'organisation en masse des nanoparticules dans le Chapitre IV que cette organisation à plus basse valeur de ϕ_{silice} est différente de celle formée pour une proportion de 80 vol%. En parallèle, la distance entre agrégats de nanoparticules augmente, pouvant permettre, par exemple, la formation d'une structuration en couches composées uniquement d'unités EG ou d'unités PG aux interfaces organique-inorganique dans le cas du tribloc PEG-*b*-PPG-*b*-PEG. Il serait intéressant de corrélérer l'organisation des unités aux interfaces avec la dynamique segmentaire des chaînes de (co)polymère, dynamique qui s'est avérée plus rapide, lorsque la proportion de silice diminue.

Bibliographie

- (1) KIM, S. Y.; MEYER, H. W.; SAALWÄCHTER, K.; ZUKOSKI, C. F. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4225-4237.
- (2) KIM, S. Y.; ZUKOSKI, C. F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6634-6643.
- (3) OH, S. M.; ABBASI, M.; SHIN, T. J.; SAALWÄCHTER, K.; KIM, S. Y. *Physical Review Letters* **2019**, *123*, 167801.
- (4) GLOMANN, T.; SCHNEIDER, G. J.; ALLGAIER, J.; RADULESCU, A.; LOHSTROH, W.; FARAGO, B.; RICHTER, D. *Physical Review Letters* **2013**, *110*, 178001.
- (5) GOLITSYN, Y.; SCHNEIDER, G. J.; SAALWÄCHTER, K. *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *146*, 203303.
- (6) POWER, A. J.; PAPANANOU, H.; RISSANOU, A. N.; LABARDI, M.; CHRISOPOULOU, K.; HARMANDARIS, V.; ANASTASIADIS, S. H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2022**, 7745-7760.
- (7) RIVA, A.; ZANETTI, M.; BRAGLIA, M.; CAMINO, G.; FALQUI, L. *Polymer Degradation and Stability* **2002**, *77*, 299-304.
- (8) LI, X.; HA, C.-S. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *87*, 1901-1909.
- (9) PEETERBROECK, S.; ALEXANDRE, M.; JÉRÔME, R.; DUBOIS, P. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *90*, 288-294.
- (10) ZHANG, W.; CHEN, D.; ZHAO, Q.; FANG, Y. *Polymer* **2003**, *44*, 7953-7961.
- (11) LIM, Y. T.; PARK, O. O. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2001**, *18*, 21-25.
- (12) HOU, S.-S.; BONAGAMBA, T. J.; BEYER, F. L.; MADISON, P. H.; SCHMIDT-ROHR, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2769-2776.
- (13) LAN, Q.; FRANCIS, L. F.; BATES, F. S. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* **2007**, *45*, 2284-2299.
- (14) TRAZKOVICH, A. J.; WENDT, M. F.; HALL, L. M. *Macromolecules* **2019**, *52*, 513-527.

- (15) SARKAR, B.; VENUGOPAL, V.; TSIANOU, M.; ALEXANDRIDIS, P. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, 422, 155-164.
- (16) WANG, X.; WANG, L.; SU, Q.; ZHENG, J. *Composites Science and Technology* **2013**, 89, 52-60.
- (17) XU, Q.; CHEN, L.; YANG, F.; CAO, H. *Langmuir* **2018**, 34, 11612-11628.
- (18) CASALINI, R.; ROLAND, C. M. *Macromolecules* **2016**, 49, 3919-3924.
- (19) MA, F.; XU, B.; SONG, Y.; ZHENG, Q. *RSC Advances* **2018**, 8, 31972-31978.
- (20) GŁUSZEK, M.; ANTOSIK, A.; ŻUROWSKI, R.; SZAFRAN, M.; RZOSKA, S.; ZALEWSKI, M.; PAWLIKOWSKA, E.; STARZONEK, S. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2017**, 471, 95-100.
- (21) HAMEED, T. A.; MOHAMED, F.; ABDELGHANY, A. M.; TURKY, G. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* **2020**, 31, 10422-10436.
- (22) MOHAMED, F.; HAMEED, T. A.; ABDELGHANY, A. M.; TURKY, G. *Polymer Bulletin* **2021**, 78, 5205-5223.
- (23) HOLT, A. P.; GRIFFIN, P. J.; BOCHAROVA, V.; AGAPOV, A. L.; IMEL, A. E.; DADMUN, M. D.; SANGORO, J. R.; SOKOLOV, A. P. *Macromolecules* **2014**, 47, 1837-1843.
- (24) LIN, Y.; LIU, L.; XU, G.; ZHANG, D.; GUAN, A.; WU, G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, 12956-12966.
- (25) SCHÖNHALS, A.; GOERING, H.; SCHICK, C.; FRICK, B.; ZORN, R. *The European Physical Journal E* **2003**, 12, 173-178.
- (26) FÜLLBRANDT, M.; PUROHIT, P. J.; SCHÖNHALS, A. *Macromolecules* **2013**, 46, 4626-4632.
- (27) PAPON, A.; SAALWÄCHTER, K.; SCHÄLER, K.; GUY, L.; LEQUEUX, F.; MONTES, H. *Macromolecules* **2011**, 44, 913-922.
- (28) SCHÄLER, K. *Thesis Dissertation* **2012**.
- (29) Fernández-de ALBA, C.; JIMENEZ, A. M.; ABBASI, M.; KUMAR, S. K.; SAALWÄCHTER, K.; BAEZA, G. P. *Macromolecules* **2021**, 54, 10289-10299.
- (30) LESAGE, A.; DUMA, L.; SAKELLARIOU, D.; EMSLEY, L. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 5747-5752.
- (31) HOU, S.; BEYER, F.; SCHMIDT-ROHR, K. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2002**, 22, 110-127.

- (32) COELHO, C. ; ROCHA, J. ; MADHU, P. ; MAFRA, L. *Journal of Magnetic Resonance* **2008**, 194, 264-282.
- (33) KIM, T. G. ; AN, G. S. ; HAN, J. S. ; HUR, J. U. ; PARK, B. G. ; CHOI, S.-C. *Journal of the Korean Ceramic Society* **2017**, 54, 49-54.
- (34) MILEA, C. A. ; BOGATU, C. ; DU, A. *Engineering Sciences* **2011**, 4, 53.
- (35) BUCKLEY, A. M. ; GREENBLATT, M. *Journal of Chemical Education* **1994**, 71, 599.
- (36) YOKOI, T. ; SAKAMOTO, Y. ; TERASAKI, O. ; KUBOTA, Y. ; OKUBO, T. ; TATSUMI, T. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 13664-13665.
- (37) HARTLEN, K. D. ; ATHANASOPOULOS, A. P. T. ; KITAEV, V. *Langmuir* **2008**, 24, 1714-1720.
- (38) De FARIAS, R. F. ; AIROLDI, C. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1998**, 53, 751-756.
- (39) ZHURAVLEV, L. T. ; POTAPOV, V. V. *Russian Journal of Physical Chemistry* **2006**, 80, 1119-1128.
- (40) FU, S. ; SUN, Z. ; HUANG, P. ; LI, Y. ; HU, N. *Nano Materials Science* **2019**, 1, 2-30.
- (41) ANDERSON, B. J. ; ZUKOSKI, C. F. *Macromolecules* **2009**, 42, 8370-8384.
- (42) BAEZA, G. P. ; DESSI, C. ; COSTANZO, S. ; ZHAO, D. ; GONG, S. ; ALEGRIA, A. ; COLBY, R. H. ; RUBINSTEIN, M. ; VLASSOPOULOS, D. ; KUMAR, S. K. *Nature Communications* **2016**, 7, 11368.
- (43) PAPON, A. *Thesis Dissertation* **2010**.
- (44) JOUAULT, N. ; VALLAT, P. ; DALMAS, F. ; SAID, S. ; JESTIN, J. ; BOUÉ, F. *Macromolecules* **2009**, 42, 2031-2040.
- (45) JOUAULT, N. ; DALMAS, F. ; BOUÉ, F. ; JESTIN, J. *Polymer* **2012**, 53, 761-775.
- (46) TAUBAN, M. ; DELANNOY, J.-Y. ; SOTTA, P. ; LONG, D. R. *Macromolecules* **2017**, 50, 6369-6384.
- (47) ZHAO, X. ; BAI, L. ; BAO, R.-Y. ; LIU, Z.-Y. ; YANG, M.-B. ; YANG, W. *RSC Adv.* **2017**, 7, 46297-46305.
- (48) YANG, J. ; MELTON, M. ; SUN, R. ; YANG, W. ; CHENG, S. *Macromolecules* **2020**, 53, 302-311.
- (49) MADATHINGAL, R. R. ; WUNDER, S. L. *Langmuir* **2010**, 26, 5077-5087.

- (50) BARBOSA, R.; SOUZA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; de MÉLO, T. J. A. *Materials Science Forum* **2012**, 727-728, 1552-1556.
- (51) KIM, Y.-J.; KIM, J.-H.; HA, S.-W.; KWON, D.; LEE, J.-K. *RSC Adv.* **2014**, 4, 43371-43377.
- (52) YUAN, W.; WANG, F.; CHEN, Z.; GAO, C.; LIU, P.; DING, Y.; ZHANG, S.; YANG, M. *Polymer* **2018**, 151, 242-249.
- (53) ALDAKHEEL, F.; NTETSIKAS, K.; YUDHANTO, A.; LUBINEAU, G.; HADJICHRISTIDIS, N. *ACS Applied Polymer Materials* **2023**, 5, 4244-4255.
- (54) ENTEZAM, M.; KHONAKDAR, H. A.; YOUSEFI, A. A.; JAFARI, S. H.; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH, G. *Macromolecular Materials and Engineering* **2013**, 298, 113-126.
- (55) ENTEZAM, M.; KHONAKDAR, H. A.; YOUSEFI, A. A.; JAFARI, S. H.; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH, G. *Materials & Design* **2013**, 45, 110-117.
- (56) GINZBURG, V. V. *Macromolecules* **2005**, 38, 2362-2367.
- (57) ZHANG, W.; LIN, M.; WINESETT, A.; DHEZ, O.; KILCOYNE, A. L.; ADE, H.; RUBINSTEIN, M.; SHAFI, K. V. P. M.; ULMAN, A.; GERSAPPE, D.; TENNE, R.; RAFAILOVICH, M.; SOKOLOV, J.; FRISCH, H. L. *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, 22, 65-71.
- (58) AJITHA A.R.; MATHEW, L. P.; THOMAS, S. in *Compatibilization of Polymer Blends*, A.R., A., THOMAS, S., éd.; Elsevier : 2020, p. 179-203.
- (59) BIKIARIS, D. N.; VASSILIOU, A.; PAVLIDOU, E.; KARAYANNIDIS, G. P. *European Polymer Journal* **2005**, 41, 1965-1978.
- (60) PAVLIDOU, E.; BIKIARIS, D.; VASSILIOU, A.; CHIOTELLI, M.; KARAYANNIDIS, G. *Journal of Physics : Conference Series* **2005**, 10, 190-193.
- (61) ZOUKRAMI, F.; HADDAOUI, N.; VANZEVEREN, C.; SCLAVONS, M.; DEVAUX, J. *Polymer International* **2008**, 57, 756-763.
- (62) SUH, I. S.; RYU, S. H.; BAE, J. H.; CHANG, Y. W. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94, 1057-1061.
- (63) KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 66, 1781-1785.
- (64) HASEGAWA, N.; KAWASUMI, M.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 67, 87-92.
- (65) ZHANG, Q.; FU, Q.; JIANG, L.; LEI, Y. *Polymer International* **2000**, 49, 1561-1564.

- (66) VAIA, R. A.; VASUDEVAN, S.; KRAWIEC, W.; SCANLON, L. G.; GIANNELIS, E. P. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 154-156.
- (67) VAIA, R. A.; SAUER, B. B.; TSE, O. K.; GIANNELIS, E. P. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1997**, *35*, 59-67.
- (68) STARR, F. W.; SCHRØDER, T. B.; GLOTZER, S. C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4481-4492.
- (69) PAZMIÑO BETANCOURT, B. A.; DOUGLAS, J. F.; STARR, F. W. *Soft Matter* **2013**, *9*, 241-254.
- (70) *Polymer* **2019**, *178*, 121615.
- (71) HANAKATA, P. Z.; DOUGLAS, J. F.; STARR, F. W. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 244901.
- (72) MOLL, J.; KUMAR, S. K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1131-1135.
- (73) ANDERSON, B. J.; ZUKOSKI, C. F. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9326-9334.
- (74) HOUSMANS, C.; SFERRAZZA, M.; NAPOLITANO, S. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3390-3393.
- (75) THEES, M. F.; MCGUIRE, J. A.; ROTH, C. B. *Soft Matter* **2020**, *16*, 5366-5387.
- (76) MONTES, H.; LEQUEUX, F.; BERRIOT, J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8107-8118.
- (77) CHENG, S.; BOCHAROVA, V.; BELIANINOV, A.; XIONG, S.; KISLIUK, A.; SOMNATH, S.; HOLT, A. P.; OVCHINNIKOVA, O. S.; JESSE, S.; MARTIN, H.; ETAMPAWALA, T.; DADMUN, M.; SOKOLOV, A. P. *Nano Letters* **2016**, *16*, 3630-3637.
- (78) REDA, H.; CHAZIRAKIS, A.; BEHBAHANI, A. F.; SAVVA, N.; HARMANDARIS, V. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* **2022**, *395*, 114905.
- (79) COHEN-ADDAD, J.; ROBY, C.; SAUVIAT, M. *Polymer* **1985**, *26*, 1231-1233.
- (80) KIRST, K. U.; KREMER, F.; LITVINOV, V. M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 975-980.
- (81) ZHANG, Q.; ARCHER, L. A. *Langmuir* **2002**, *18*, 10435-10442.
- (82) FRAGIADAKIS, D.; PISSIS, P.; BOKOBZA, L. *Polymer* **2005**, *46*, 6001-6008.
- (83) ŞERBESCU, A.; SAALWÄCHTER, K. *Polymer* **2009**, *50*, 5434-5442.
- (84) SMITH, G. D.; BEDROV, D.; BORODIN, O. *Physical Review Letters* **2003**, *90*, 226103.
- (85) BERRIOT, J.; MONTES, H.; LEQUEUX, F.; LONG, D.; SOTTA, P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9756-9762.
- (86) BERRIOT, J.; LEQUEUX, F.; MONNERIE, L.; MONTES, H.; LONG, D.; SOTTA, P. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, *307-310*, 719-724.

- (87) WIND, B.; KILLMANN, E. *Colloid & Polymer Science* **1998**, 276, 903-912.
- (88) MORTEZAEI, M.; FARZI, G.; KALAEI, M. R.; ZABIHPOOR, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 119, 2039-2047.
- (89) KEDDIE, J. L.; JONES, R. A. L.; CORY, R. A. *Europhysics Letters* **1994**, 27, 59.
- (90) KENWRIGHT, A. M.; PACKER, K. J.; SAY, B. J. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1986**, 69, 426-439.
- (91) PACKER, K. J.; POPLETT, I. J. F.; TAYLOR, M. J. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases* **1988**, 84, 3851-3863.
- (92) DEMCO, D. E.; JOHANSSON, A.; TEGENFELDT, J. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1995**, 4, 13-38.
- (93) SPIEGEL, S.; SCHMIDT-ROHR, K.; BOEFFEL, C.; SPIESS, H. *Polymer* **1993**, 34, 4566-4569.
- (94) MELLINGER, F.; WILHELM, M.; SPIESS, H. W. *Macromolecules* **1999**, 32, 4686-4691.
- (95) CHEN, Q.; SCHMIDT-ROHR, K. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2006**, 29, 142-152.
- (96) RHIM, W.-K.; PINES, A.; WAUGH, J. S. *Physical Review B* **1971**, 3, 684-696.
- (97) MAUS, A.; HERTLEIN, C.; SAALWÄCHTER, K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, 1150-1158.
- (98) HARTMANN, S. R.; HAHN, E. L. *Physical Review* **1962**, 128, 2042-2053.
- (99) BAUM, J.; PINES, A. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, 7447-7454.
- (100) SAALWÄCHTER, K.; ZIEGLER, P.; SPYCKERELLE, O.; HAIDAR, B.; VIDAL, A.; SOMMER, J.-U. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, 119, 3468-3482.
- (101) SAALWÄCHTER, K. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2007**, 51, 1-35.
- (102) SAALWÄCHTER, K.; KLÜPPEL, M.; LUO, H.; SCHNEIDER, H. *Applied Magnetic Resonance* **2004**, 27, 401-417.
- (103) CHASSÉ, W.; VALENTÍN, J. L.; GENESKY, G. D.; COHEN, C.; SAALWÄCHTER, K. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, 134, 044907.
- (104) JAKISCH, L.; GARALEH, M.; SCHÄFER, M.; MORDVINKIN, A.; SAALWÄCHTER, K.; BÖHME, F. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2018**, 219, 1700327.
- (105) KAREKAR, A.; SCHICKTANZ, C.; TARIQ, M.; OSSWALD, K.; REINCKE, K.; CEPUS, V.; LANGER, B.; SAALWÄCHTER, K. *Polymer Degradation and Stability* **2023**, 208, 110267.

- (106) KUMARI, B.; BRODRICHT, M.; GUTMANN, T.; BREITZKE, H.; BUNTKOWSKY, G. *Applied Magnetic Resonance* **2019**, *50*, 1399-1407.
- (107) HEATLEY, F.; YU, G.-e.; BOOTH, C.; BLEASE, T. G. *European Polymer Journal* **1991**, *27*, 573-579.
- (108) BLANKENBURG, J.; KERSTEN, E.; MACIOL, K.; WAGNER, M.; ZARBAKSH, S.; FREY, H. *Polymer Chemistry* **2019**, *10*, 2863-2871.
- (109) HILL, T. Production of silica gels brev., US3647709A, 1972.
- (110) WADDON, A. J.; PETROVIC, Z. S. *Polymer Journal* **2002**, *34*, 876-881.
- (111) ZHAO, W.; SU, Y.; GAO, X.; XU, J.; WANG, D. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2016**, *54*, 414-423.
- (112) KIM, S. Y.; ZUKOSKI, C. F. *Langmuir* **2011**, *27*, 5211-5221.
- (113) GUPTA, S.
- (114) HU, Y.; HU, Y.; TOPOLKARAEV, V.; HILTNER, A.; BAER, E. *Polymer* **2003**, *44*, 5681-5689.
- (115) PIELICHOWSKI, K.; FLEJTUCH, K. *Polymers for Advanced Technologies* **2002**, *13*, 690-696.
- (116) VRANDEČIĆ, N. S.; ERCEG, M.; JAKIĆ, M.; KLARIĆ, I. *Thermochimica Acta* **2010**, *498*, 71-80.
- (117) GUIGO, N.; SBIRRAZZUOLI, N. in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*; Elsevier : 2018; t. 6, p. 399-429.
- (118) YAMAMOTO, K.; MARUTA, A.; SHIMADA, S. *Polymer Journal* **2001**, *33*, 584-589.
- (119) FRANCO, R.; BRASIL, C.; MANTOVANI, G.; AZEVEDO, E.; BONAGAMBA, T. *Materials* **2012**, *6*, 47-64.
- (120) MIYOSHI, T.; TAKEGOSHI, K.; HIKICHI, K. *Polymer* **1997**, *38*, 2315-2320.
- (121) TAKEGOSHI, K.; HIKICHI, K. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 3200-3206.
- (122) JOHANSSON, A.; TEGENFELDT, J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4712-4715.
- (123) KURZ, R.; ACHILLES, A.; CHEN, W.; SCHÄFER, M.; SEIDLITZ, A.; GOLITSYN, Y.; KRESSLER, J.; PAUL, W.; HEMPEL, G.; MIYOSHI, T.; THURN-ALBRECHT, T.; SAALWÄCHTER, K. *Macromolecules* **2017**, *50*, 3890-3902.
- (124) SKOUNTZOS, E. N.; TSALIKIS, D. G.; STEPHANOPOULOS, P. S.; MAVRANTZAS, V. G. *Macromolecules* **2021**, *54*, 4470-4487.

-
- (125) LAUPRETRE, F.; MONNERIE, L.; VIRLET, J. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1397-1405.
- (126) BEAUME, F.; LAUPRÊTRE, F.; MONNERIE, L. *Polymer* **2000**, *41*, 2989-2998.
- (127) SARKAR, B.; VENUGOPAL, V.; BODRATTI, A. M.; TSIANOU, M.; ALEXANDRIDIS, P. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *397*, 1-8.
- (128) RHIM, W.; ELLEMAN, D. D.; VAUGHAN, R. W. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *59*, 3740-3749.
- (129) LESAGE, A.; STEUERNAGEL, S.; EMSLEY, L. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 7095-7100.
- (130) HARTON, S. E.; KUMAR, S. K.; YANG, H.; KOGA, T.; HICKS, K.; LEE, H.; MIJOVIC, J.; LIU, M.; VALLERY, R. S.; GIDLEY, D. W. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3415-3421.

Résumé / Abstract

Mouvements moléculaires de copolymères statistiques aux interfaces de nanoparticules de silice

Les composites à base de polymères et de nanoparticules de silice constituent une classe importante de matériaux polymères. Dans ces systèmes, un renfort de certaines propriétés mécaniques telles que le module d'Young peut être obtenu. La dynamique des chaînes de polymères aux interfaces avec les particules de silice est l'un des mécanismes responsables de ce renfort, comme le montrent des travaux récents portant sur des nanocomposites à base d'homopolymères de poly(éthylène glycol) [3]. À notre connaissance, peu de travaux ont été consacrés aux nanocomposites dont la matrice correspond à un copolymère statistique et, plus précisément, à l'influence de la présence de deux types d'unités sur le comportement mécanique du nanocomposite [14]. L'objectif de ce travail est donc de décrire les propriétés locales des chaînes de copolymères aux interfaces des nanoparticules de silice au sein de nanocomposites dont la matrice correspond au poly(éthylène glycol-*ran*-propylène glycol), composé d'unités hydrophiles (EG) et d'unités hydrophobes (PG). Cette description inclut l'arrangement des NPs au sein de la matrice copolymère, la concentration locale des unités PG et EG ainsi que la dynamique des segments de chaîne aux interfaces. L'objectif à long terme de ces travaux est d'établir les liens entre ces informations obtenues à l'échelle locale et le comportement mécanique de ces nanocomposites.

Molecular motions of statistical copolymers at the interfaces with silica nanoparticles

Polymer-based composites with silica particles are an important class of polymer materials. In these systems, an improvement of some mechanical properties such as the elastic modulus compared to the neat polymer matrix may occur. The dynamics of polymer chains at interfaces with silica particles is one of the mechanisms responsible for this reinforcement, as shown by recent work on nanocomposites based on poly(ethylene glycol) homopolymers [3]. To our knowledge, there are only few theoretical studies on nanocomposites composed with statistical copolymers and, more precisely, to the influence of the presence of two types of units on the mechanical behavior of the nanocomposite [14]. The aim of this work is to describe the local properties of polymer chains at the organic-inorganic interfaces of nanocomposites based on silica nanoparticles and poly(ethylene glycol-*ran*-propylene glycol) P(EG-*ran*-PG), which is composed of hydrophobic units (PG) and hydrophilic units (EG). This description includes the bulk organization, the local concentration of PG and EG units as a function of the distance with the nanoparticle surface and also the segmental dynamics at the interfaces. The long-term goal is to find some links between these information obtained at the local length scale and the mechanical behavior of these nanocomposites.