

**UNIVERSITE MONTPELLIER 2
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER 2

Discipline : Physique

Ecole Doctorale : Information, Structures et Systèmes

Soutenue publiquement

par

Mouna TATOU

Le 29/11/2010

Titre :

**Nanocomposites modèles silice-latex : Etude des propriétés
rhéologiques et de la structure des charges et des chaînes
par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles.**

JURY

Mme. E. Dubois	DR CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris	Rapporteur
Mme. C. Gauthier	Prof., INSA Lyon	Rapporteur
Mme. C. Dreiss	Lecturer, King's College, London	Examineur
Mme. I. Grillo	Chercheur, ILL Grenoble	Examineur
M. J. Jestin	CR CNRS, LLB, Saclay	Examineur
M. F. Lequeux	DR CNRS, ESPCI Paris	Examineur
M. C. Ligoure	Prof., Université Montpellier II, Montpellier	Président
M. J. Oberdisse	DR CNRS, Université Montpellier II, Montpellier	Directeur de Thèse
Mme. A. C. Genix	MdC, Université Montpellier II, Montpellier	Invité
M. R. Schweins	Chercheur, ILL, Grenoble	Invité

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée en collaboration entre le Laboratoire des colloïdes verres et nanomatériaux (LCVN) à Montpellier et l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble. Je tiens à remercier Jean-Louis Sauvajol et Andrew Harrison, respectivement directeur du LCVN et directeur scientifique de l'ILL, pour l'opportunité qu'ils m'ont offert de travailler au sein de leurs laboratoires.

Je voudrais remercier Emmanuelle Dubois et Catherine Gauthier, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail et pour leur remarques pertinentes. Je tiens à remercier Christian Ligoure, Professeur à l'Université Montpellier II, d'avoir accepté d'être le Président de mon jury de thèse. Je remercie également François Lequeux, Jaques Jestin et Cécile Dreiss d'avoir accepté d'y participer.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes encadrants. En premier lieu, mon directeur de thèse Julian Oberdisse qui m'a fait confiance pour mener ce travail. Tout au long de ces trois années, il a suivi mon travail avec attention et ce malgré la distance lors de mon séjour à l'ILL. Merci de m'avoir initiée à la diffusion de neutrons ainsi que pour tout l'intérêt que tu as porté à ce manuscrit et à ma soutenance. Je tiens également à remercier Isabelle Grillo et Ralf Schweins pour leurs efforts et conseils scientifiques qui m'ont permis de mener à bien mes travaux à l'ILL dans de bonnes conditions.

Je remercie également Anne-Caroline Genix Maître de conférence à l'UM2 pour son apport à ce travail qui a permis de mieux comprendre certains aspects de l'étude. Je remercie l'équipe qui a construit l'appareil de test rhéologique: Jean Marc Fromental, Pascal Martinez (aussi pour sa disponibilité et sa rapidité à chaque fois que j'avais besoin d'une pièce pour mes manips), Rémy Jelinek et Sébastien Clément.

Une grande partie de ce travail est axée sur la diffusion de neutrons aux petits angles, je tiens ici à remercier tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien ces expériences. Je remercie en particulier Jaques Jestin au LLB pour son assistance et sa patience à venir me chercher chaque matin à la porte nord du CEA durant mes nombreuses manips, ainsi que Fabrice Cousin et Arnaud Halary. Je remercie également Marie-Soussai Appavou au FRM II à Munich et Lionel Porcar à l'ILL.

La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans une expertise en synthèse de latex, je remercie Ainara Imaz et Jaqueline Forcada du Grupo de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco/EHU en Espagne pour le temps qu'ils ont consacré à la synthèse. De nombreuses autres personnes ont contribué à l'aboutissement de ce travail, je tiens à les remercier : Franck Godiard pour les clichés TEM au service commun de l'UM2, Philippe Dieudonné pour les rayons X au LCVN, Jeremy

Gummel à l'ESRF, Sophie Monge-Darcos de l'Institut Charles Gerhardt pour la GP, et Christophe Blanc du LCVN pour ces conseils en microscopie optique. Je te tiens à remercier aussi le personnel administratif et technique qui fait que la vie au labo soit plus facile. Au LCVN, Raymond, Ty, Doris, Tina, Iris, Sylvie, Genviève et Jean-Christophe ainsi que Karine et Sandrine à l'ILL.

Ce travail a été enrichissant au plan professionnel mais aussi au plan personnel. J'ai eu la chance de passer un an au LCVN, Montpellier puis deux ans à l'ILL, Grenoble. Durant ces trois années de thèse j'ai rencontré de nombreuses personnes. Mes remerciements vont aux thésards et post-docs du LCVN qui ont fait que ma première année à Montpellier soit très agréable, je commence par Giovanni pour son accueil au labo, c'était un plaisir de partager le bureau avec toi, merci aussi de m'avoir accueilli avec ta petite famille pendant mes visites à Montpellier. Merci à Claire, Vincent, Camilo, Simona, Simon (mon partenaire de salsa), Gaele, Yuki, Seema et Chris pour tous les moments, sorties et autres activités que nous avons partagés. Je remercie Nicolas pour ses conseils, Nadia pour son soutien, Nada que j'ai rencontré plus tard pendant mes visites au LCVN. Je n'oublie pas Denise, Teresa, Mohammed, Etienne, Elisa, Nathalie et Sylvain le stagiaire.

Mes vifs remerciements à mes amis de Grenoble qui m'ont soutenu tout au long de ma thèse. Il s'agit de Jessica, merci pour tes encouragements, tout le temps qu'on a passé ensemble et ton aide pour l'organisation de ma soutenance. Kent, qui a réussi l'exploit d'expliquer à mes parents comment marche un réacteur nucléaire en Français. Martin et Audrey, les gardiens de la langue française au milieu de toutes ces nationalités. Mike toujours présent en cas de besoin et qui ne dit jamais non pour faire du Ski. Irene ma partenaire de rando. Duygu avec qui je suis amie depuis notre rencontre pendant une conférence. Grâce à vous j'ai passé deux excellentes années à Grenoble. Je remercie Peggy qui s'est déplacée pour ma soutenance et qui a supporté de partager le bureau avec moi. Merci à Manu pour les discussions utiles et inutiles et les pauses café. Je n'oublie pas Sergio, Jordi et le groupe espagnol pour leur joie de vivre, Bachir, Jad, Stefan et Matx, Sarah et Adrian de l'ESRF, et Eddy de Chambéry.

Enfin je remercie ici mes parents, mes sœurs et toute ma famille pour leur soutien indéfectible tout au long des années. Sans les efforts de mes parents en particulier, rien de ce que j'ai accompli n'aurait été possible. Je leur témoigne ici tout mon amour.

“There is delight to be had merely by looking at the world, but that delight can be deepened when the mind’s eye can penetrate the surface of things to see the connections within.”

Molecules, P. W. ATKINS

A mes parents,

A Merieme et Zineb

Table des matières

INTRODUCTION	13
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	19
I-1 LES NANOCOMPOSITES	19
I-1-1 MATRICE	19
I-1-2 CHARGE	20
I-1-3 ELABORATION DES NANOCOMPOSITES	21
I-2 STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES	23
I-2-1 STRUCTURE DES CHARGES	23
I-2-2 CONFORMATION DES CHAINES DANS LES NANOCOMPOSITES	25
I-3 PROPRIETES MECANIQUES DES NANOCOMPOSITES	28
I-3-1 COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES	28
I-3-2 COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE	29
I-3-3 RENFORCEMENT DANS LES ELASTOMERES	30
I-3-4 MODELISATION DU RENFORCEMENT DES ELASTOMERES	32
I-4 CONCLUSION	39
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	43
II-1 DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES	43
II-1-1 FACTEUR DE FORME	44
II-1-2 FACTEUR DE STRUCTURE : DETERMINATION DU NOMBRE D'AGREGATION	47
II-1-3 STRUCTURE DES CHAINES PAR VARIATION DE CONTRASTE	48
II-1-4 DISSOLUTION DES BILLES DE LATEX PENDANT LA FILMIFICATION	51
II-2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	53
II-3 TESTS MECANIQUES ET RHEOLOGIE	55
II-3-1 TRACTION UNI-AXIALE	55
II-3-2 REPRODUCTIBILITE DES TESTS RHEOLOGIQUES	57
CHAPITRE III : DES PARTICULES AUX NANOCOMPOSITES	61
III-1 CHARGE : NANOPARTICULES DE SILICE	61
III-2 MATRICE	64
III-2-1 LATEX RHODIA	65
III-2-2 LATEX SB HYDROGENE ET DEUTERIE	67
III-3 INTERACTIONS ENTRE NANOPARTICULES EN SOLUTION ET FORMATION DE FILMS NANOCOMPOSITES	70
III-3-1 INTERACTIONS ENTRE LES NANOPARTICULES DE LATEX R	71

III-3-2 INTERACTIONS ENTRE LES PARTICULES DE LATEX SBH -----	72
III-3-3 INTERACTIONS ENTRE LES PARTICULES DE SILICE -----	73
III-3-4 EFFET DES INTERACTIONS SUR LA FORMATION DE FILMS NANOCOMPOSITES -----	75
III-4 FORMATION DES FILMS NANOCOMPOSITES-----	77
III-4-1 EFFET DE LA TEMPERATURE DE LA FORMATION DU FILM -----	80
III-4-2 EFFET DE LA SYNTHÈSE DU POLYMER -----	81
III-4-3 EFFET DE LA DESIONISATION DU LATEX -----	82
III-5 CONCLUSION -----	83

CHAPITRE IV : STRUCTURE ET RHEOLOGIE DES NANOCOMPOSITES A BASE DU LATEX RHODIA 87

IV-1 STRUCTURE DES CHARGES-----	87
IV-1-1 STRUCTURE DE LA MATRICE PURE -----	87
IV-1-2 INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE SILICE SUR LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES -----	89
IV-1-3 DISCUSSION DE L'INFLUENCE DU PH SUR LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES -----	94
IV-1-4 CONCLUSION-----	98
IV-2 RHEOLOGIE DES NANOCOMPOSITES A BASE DU LATEX RHODIA-----	99
IV-2-1 INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE SILICE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES NANOCOMPOSITES -----	99
IV-2-2 INFLUENCE DU PH SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES NANOCOMPOSITES -----	101
IV-2-3 CONCLUSION-----	106
IV-3 STRUCTURE DES CHAINES-----	107
IV-3-1 PREPARATION DES FILMS-----	107
IV-3-2 ETUDE DE L'EFFET DU RECUIT -----	109
IV-3-3 CONCLUSION-----	111
IV-4 CONCLUSION -----	111

CHAPITRE V : STRUCTURE ET RHEOLOGIE DES NANOCOMPOSITES A BASE DU LATEX SB 115

V-1 STRUCTURE DE LA SILICE DANS LE LATEX SB -----	115
V-1-1 STRUCTURE DE LA MATRICE PURE -----	115
V-1-2 ETUDE PAR DNPA DE L'INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE LA SILICE ET DU PH SUR LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES -----	116
V-1-3 ETUDE PAR <i>TEM</i> DE L'INFLUENCE DU PH ET DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE SILICE SUR LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES -----	120
V-1-4 CONCLUSION -----	124
V-2 PROPRIETES RHEOLOGIQUES-----	125
V-2-1 INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE SILICE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES NANOCOMPOSITES -----	125
V-2-2 DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DU PH SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES NANOCOMPOSITES -----	127
V-2-3 CONCLUSION -----	130
V-3 STRUCTURE DES CHAINES DANS LES NANOCOMPOSITES -----	131
V-3-1 PREPARATION DES NANOCOMPOSITES A BASE DE LATEX H ET D -----	131

V-3-2 VERIFICATION DU POINT D'EXTINCTION DE LA SILICE DANS LE LATEX SB -----	131
V-3-3 EFFET DU RECUI -----	133
V-3-4 ETUDE DE LA STRUCTURE DES CHAINES SELON LA QUALITE DE L'EXTINCTION DE LA SILICE -----	137
V-3-5 CONCLUSION -----	140
V-4 CONCLUSION -----	140

CHAPITRE VI : STRUCTURE, RENFORCEMENT, ETAPES INTERMEDIAIRES DE LA FILMIFICATION, ET CONFORMATION DES CHAINES : UNE ANALYSE COMPARATIVE **143**

VI-1 COMPARAISON DES STRUCTURES DE SILICE DANS LES SYSTEMES 'LATEX RHODIA' ET 'LATEX SB' -----	144
VI-2 COMPARAISON DU RENFORCEMENT PAR LA SILICE DANS LES SYSTEMES DE LATEX R ET SB-----	146
VI-3 MODELISATION DES STRUCTURES INTERMEDIAIRES PENDANT LE RECUI : SYSTEME RHODIA -----	150
VI-4 MODELISATION DES STRUCTURES INTERMEDIAIRES PENDANT LE RECUI : SYSTEME SB -----	154
VI-5 ANALYSE DE LA TAILLE DES CHAINES DANS DIFFERENTS ENVIRONNEMENTS-----	162
VI-6 CONCLUSION -----	164

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES **167**

Références-----	169
-----------------	-----

Annexes-----	175
--------------	-----

Introduction

Introduction

L'incorporation de charges de taille nanométrique dans une matrice polymère a donné naissance à une nouvelle classe de matériaux appelée nanocomposites [1]. Cette appellation n'existe que depuis quelques décennies. Mais on retrouve déjà à travers l'histoire des exemples de matériaux que l'on peut considérer comme nanocomposites [2] ; certaines colorations de peintures mayas proviennent d'inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. Et depuis une centaine d'année des nanocomposites de caoutchouc et noir de carbone ont été développés dans l'industrie pneumatique. Ces matériaux ont suscité un intérêt grandissant ces dernières années pour la compréhension des mécanismes qui rendent leurs propriétés intéressantes. Selon le couple matrice/charge choisi, il se peut que les nanocomposites aient des propriétés intéressantes tels que l'effet barrière à l'eau et au gaz, la résistance au feu, des propriétés optique et électrique particulières, et un renfort mécanique tout en restant légers. C'est le renforcement mécanique qui nous intéresse dans notre travail.

Comparé aux matériaux composites conventionnels où les charges sont de taille micrométrique, le passage à l'échelle nanométrique augmente la surface de l'interface et apporte le même renfort à des fractions volumiques plus faibles. Il réduit aussi les distances entre particules jusqu'à atteindre l'échelle des dimensions moléculaires caractéristiques de la matrice.

Pour contribuer à la compréhension du renforcement mécanique, nous avons choisi un système nanocomposite modèle silice/latex préparé à partir de l'évaporation du solvant de deux solutions colloïdales, le copolymère PMMA/PBuA en latex et la silice colloïdale. La particularité de notre système est que la matrice est un latex de taille nanométrique proche de celle de la silice. Ce système permet d'analyser directement la silice par contraste binaire en diffusion de neutrons aux petits angles et en microscopie à transmission électronique. L'incorporation d'un latex deutérié D dans le système permet d'étudier la structure des chaînes par contraste moyen nul de la silice. La substitution isotopique d'une partie du latex a conduit à des structures intermédiaires intéressantes que nous avons modélisées.

Notre travail consiste à comprendre la relation entre la structure et la rhéologie. Nous nous sommes concentrés sur l'investigation de la structure des charges en variant les propriétés physico-chimiques de la préparation des nanocomposites silice/latex. Nous avons étudié

l'influence de la structure sur quelques aspects du renforcement, notamment le module de Young, la limite d'élasticité, l'énergie nécessaire à la rupture, et la déformation à la rupture.

Avant de discuter nos résultats, nous présentons une synthèse de l'état de l'art sur les systèmes nanocomposites, la structure des charges et des chaînes dans différents systèmes qui varient selon le type de matrice, de charge et de leur mise en œuvre surtout dans le cas de la silice. Nous présentons quelques travaux ayant contribué à la compréhension des phénomènes intervenant dans le renforcement des nanocomposites.

Un deuxième chapitre est consacré aux principales techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites. Nous présentons les caractéristiques de solutions colloïdales, l'interaction entre colloïdes avant la filmification, et la méthode d'élaboration des systèmes nanocomposites dans un troisième chapitre.

Nous avons analysé deux systèmes nanocomposites qui se différencient par le latex qui sert de matrice. Pour chaque système, nous avons étudié la structure de la silice en variant les propriétés physico-chimiques de la préparation des nanocomposites. Ensuite nous présentons les propriétés rhéologiques en fonction de la structure. Nous présentons aussi l'étude de la structure des chaînes dans les nanocomposites. Les résultats sont présentés dans le chapitre IV et V.

Nous avons consacré un dernier chapitre à une étude comparative entre les deux systèmes. Nous comparons l'effet du renforcement engendré par les structures formés, et nous discutons la conformation des chaînes ainsi que la modélisation des étapes intermédiaires observées au cours de l'homogénéisation des latex H/D pendant le recuit.

Enfin, nous terminons avec une conclusion sur les principaux résultats présentés dans ce travail et nous tracerons quelques perspectives.

Chapitre I :

Bibliographie

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	19
I-1 LES NANOCOMPOSITES	19
I-1-1 MATRICE	19
I-1-2 CHARGE	20
I-1-3 ELABORATION DES NANOCOMPOSITES	21
I-2 STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES	23
I-2-1 STRUCTURE DES CHARGES	23
I-2-2 CONFORMATION DES CHAINES DANS LES NANOCOMPOSITES	25
I-3 PROPRIETES MECANIQUES DES NANOCOMPOSITES	28
I-3-1 COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES	28
I-3-2 COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE	29
I-3-3 RENFORCEMENT DANS LES ELASTOMERES	30
I-3-4 MODELISATION DU RENFORCEMENT DES ELASTOMERES	32
I-4 CONCLUSION	39

Chapitre I : Bibliographie

Les nanocomposites que nous étudions dans cette thèse sont des nanocomposites silice/latex. Dans ce travail, nous nous intéressons à la structure de la silice (appelée « charge ») et des chaînes dans les nanocomposites d'une part, et leur influence sur le comportement mécanique d'autre part. Avant de discuter nos résultats, nous présentons dans ce chapitre une vue générale sur les nanocomposites, leurs constituants et les différents modes d'élaboration. Nous présentons ensuite les travaux effectués pour décrire la structure des charges et des chaînes dans les nanocomposites et leur contribution au renforcement mécanique, ainsi que les modèles utilisés pour décrire ce renforcement.

I-1 Les nanocomposites

Les nanocomposites sont des matériaux multiphasiques, dont au moins une des phases a une taille nanométrique. Les nanocomposites polymères consistent en une matrice polymère contenant des particules de dimension autour ou inférieure à 100 nm. La combinaison de ces deux phases conduit à des propriétés qui ne pouvaient pas être induites individuellement par les constituants. Parmi ces propriétés, on trouve les propriétés mécaniques, sur lesquelles nous nous focalisons dans cette thèse.

I-1-1 Matrice

La matrice des nanocomposites peut être en céramique, métallique ou en polymère. Nous nous limitons ici aux matrices polymères. Dans la littérature, nous trouvons une infinité de matrices couvrant tous les types de polymères. Pour en citer quelques uns, nous trouvons des matrices à base de silicone [3, 4], acrylate [5], styrène [6], butadiène, ou de copolymères comme le SBR [7] (Styrène-butadiène-rubber), qui est très utilisé dans l'industrie des pneumatiques.

Nous pouvons distinguer les matrices selon :

- les monomères constituant les chaînes : les homopolymères constitué du même monomère, des copolymères constitués de deux à plusieurs monomères, ou un mélange de polymères.
- l'organisation des chaînes : à l'état solide, le polymère peut être amorphe ou cristallin. Dans le cas des copolymères, on trouve en général des mésophases organisées.

- le type de réseau polymère : un réseau permanent peut se former par réticulation lorsque les chaînes sont connectées. Un réseau transitoire peut aussi s'établir par enchevêtrements, dans un fondu par exemple. Ces derniers dépendent de la concentration (avec solvant, ou d'autres chaînes, plus petites par exemple), du type et de la masse des chaînes. En présence de solvant, le polymère peut être aussi sous forme de gel (réseau permanent), ou sous forme d'une solution polymérique, enchevêtrée ou non.

Dans les polymères renforcés, la matrice joue le rôle de liant entre les particules ainsi que de la transmission des contraintes dans le système, elle influence l'état de dispersion des particules et les propriétés mécaniques. Le choix de la matrice se fait selon les propriétés finales recherchées. Le comportement mécanique des polymères est gouverné par l'écart entre sa température et la température de transition vitreuse. Nous décrivons plus loin ces différents comportements.

I-1-2 Charge

Les polymères utilisés dans l'industrie sont souvent modifiés en leur ajoutant des additifs, des charges ou des renforts. On appelle « charge » toute addition de particules dans une matrice. Les charges sont le plus souvent des substances minérales, mais elles peuvent être aussi des particules de polymère synthétique ou naturelles.

On peut distinguer trois types de nanoparticules suivant leur facteur de forme :

- **Particules globulaires** : lorsque trois dimensions sont nanométriques comme les nanoparticules sphériques de silice.
- **Particules tubulaires** : quand deux dimensions sont nanométriques, comme les nanotubes de carbone
- **Les nanoparticules lamellaires** : lorsqu'une dimension est nanométrique comme les argiles plaquettaires.

Les charges sont additionnées dans le but d'améliorer les propriétés des polymères : optique, électrique, magnétique, la résistance au feu, résistance aux chocs, à la rupture et à l'usure, l'augmentation du module de Young, l'effet barrière, mais aussi dans certains cas pour des raisons économiques afin de diminuer le prix des matériaux.

Plusieurs paramètres caractérisent les charges : leur structure, la surface spécifique importante due à leur taille nanométrique, la chimie de surface qui détermine la nature des interactions avec la matrice ainsi que la mobilité des particules dans le polymère fondu.

I-1-3 Elaboration des nanocomposites

I-1-3-1 Méthodes d'élaboration des nanocomposites

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des nanocomposites. Elles diffèrent par la technique d'introduction de chacune des deux phases. On peut distinguer trois méthodes :

La première consiste en un mélange physique : le mélange peut se faire par des malaxeurs qui produisent un fort cisaillement, la dispersion des charges dépend du temps de malaxage. Le mélange peut se faire aussi par des méthodes plus douces comme dans le cas du mélange de deux solutions colloïdales [8, 9]. C'est aussi notre cas : nous avons choisi une matrice de copolymère d'acrylates, pour des raisons de possibilité d'incorporation de charges nanométriques en suspension, et de chaînes marquées (cf. chapitre III). Le polymère est utilisé sous forme d'une suspension aqueuse « latex », qui forme une matrice continue et sèche par filmification. Alternativement, les nanoparticules peuvent aussi être incorporées dans le polymère dissous dans un solvant [10].

La deuxième méthode consiste en la génération des nanoparticules in situ dans le monomère (voie sol-gel), la synthèse des deux phases se fait simultanément. Dans la troisième méthode, l'un des constituant est déjà préformé comme par exemple le mélange de monomères avec des particules suivi de polymérisation [11] ou le cas de particules greffées par des monomères [12, 13].

I-1-3-2 Formation de films de latex

La formation de films à partir de latex est décrite [14] selon un processus comme présenté sur la figure (I-1). Ce processus peut être divisé en plusieurs stades : avec l'évaporation de l'eau, la distance des particules se trouve réduite. Un contact direct entre ces particules est établi après élimination des forces électrostatiques de répulsion qui assuraient au départ la stabilité de la dispersion. A l'interface entre les particules de polymère et l'eau, des ménisques concaves d'eau se forment, sous l'effet de la tension superficielle et des forces capillaires. Quand ces forces sont supérieures à la dureté des billes de latex (billes molles), les particules se déforment et coalescent par interdiffusion du polymère. Pour atteindre l'état final, qui

correspond à un état d'équilibre, plusieurs jours jusqu'à plusieurs semaines peuvent être nécessaires, en fonction des conditions selon lesquelles la coalescence s'effectue. Les particules ne peuvent former un film qu'au dessus de la température de transition vitreuse T_g du polymère ou plus exactement, la température minimale de formation de film qui est légèrement supérieure à la T_g . La température et le temps sont deux paramètres essentiels pour la formation de films de latex [15].

La coalescence des particules de latex a été étudiée par différentes techniques expérimentales : microscopie électronique à transmission [16, 17, 18], diffusion de neutrons aux petits angles [19, 20, 21, 22] ou par transfert direct d'énergie non radiatif [23, 24]. Cette dernière technique a été utilisé dans les quelques travaux ayant étudié l'interdiffusion des polymères dans des films de latex en présence de charges. Ces travaux [25, 26] ont montré la diminution de la vitesse de l'interdiffusion.

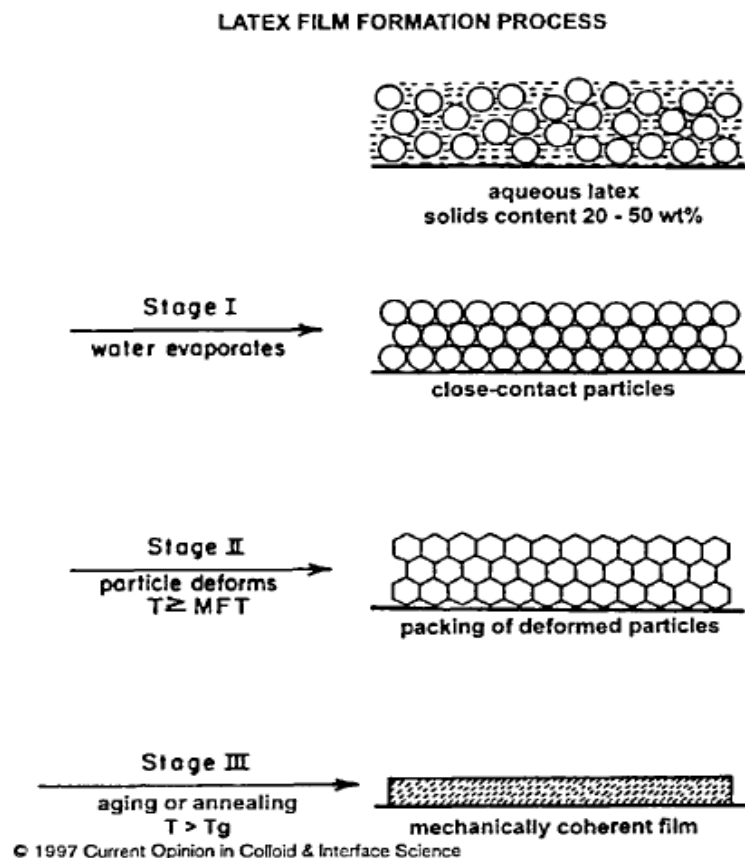


Figure (I-1) : Etapes de la filmification d'un latex [14]

I-2 Structure des nanocomposites

I-2-1 Structure des charges

La dispersion des charges dans les systèmes nanocomposites est régie par les interactions entre les charges et la compétition entre différents types d'interactions attractives et répulsives. Les particules peuvent se présenter dans les nanocomposites sous formes de particules élémentaires dispersées, d'agrégats constitués de particules élémentaires ou de réseaux comme illustré sur la figure (I-2). La grande variété de charges, et de matrices mène à plusieurs classes de structuration, que nous illustrons ici avec des exemples à base de silice uniquement.

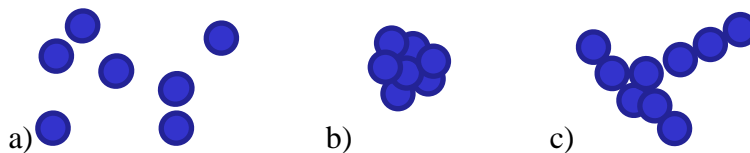


Figure (I-2) : Illustration de la structure de charges : a) particules dispersées, b) particules agrégées, c) réseau de charge.

L'étude la structure de la silice est accessible par plusieurs méthodes d'analyse [27], dans l'espace direct par microscopie électronique à transmission (TEM) et microscopie à force atomique (AFM), et dans l'espace réciproque par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) et diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA). Nous présentons ici quelques résultats obtenus dans la littérature.

Différentes classes, dispersion aléatoire, ordonnée ou agrégation : Pu et al [28] ont établi une relation entre le comportement mécanique et la structure, dans un système de silice dispersé dans un élastomère de polyacrylate de méthyle. Ils ont modifié la structure en variant la méthode de préparation des échantillons. L'analyse par TEM d'échantillons à 40% (figure I-3) a montré que quand la silice est mélangée avec le monomère avant polymérisation, les particules sont dispersées aléatoirement. Quand le mélange a été fait longtemps avant polymérisation, les particules sont ordonnées. Quand la silice est séchée avant de la mélanger avec le monomère, des agrégats sont observés.

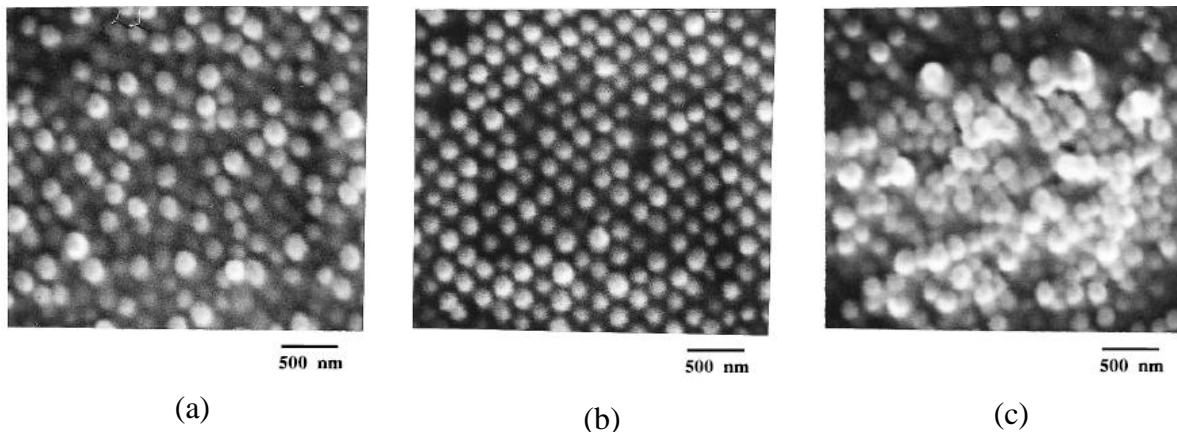


Figure (I-3) : Images de microscopie électronique obtenues par Pu et al. [28] d'échantillons contenant 40%wt de silice (a) aléatoirement dispersée, (b) ordonnée, et (c) agrégée, selon la méthode de préparation.

Dispersion individuelle des charges : Dans le système étudié par Montes et al [29], les particules de silice greffées sont suspendues dans un monomère d'acrylate après une dialyse, puis la polymérisation des chaînes polyacrylates et le couplage avec les particules de silice se passent simultanément. L'observation par DNPA a montré que les particules de silice (50 nm) étaient bien dispersées grâce à la liaison (couplage) avec le polyacrylate d'éthyle.

Agrégation contrôlée : Rharbi et al. [8] ont étudié des nanocomposites préparés à partir d'un mélange de latex et de silice de 25 nm de diamètre, et ont montré que le degré d'ionisation des groupes silanols obtenu en variant le pH, c'est-à-dire en variant la répulsion électrostatique, influençait le degré d'agrégation dans la matrice. A pH faible, la silice est fortement agrégée. A pH élevée, la silice est bien dispersée. Notre travail s'est fortement inspiré de cet article, ses auteurs ayant été les premiers à développer les systèmes de latex étudiés par BASF vers les nanocomposites silice-latex [30].

Persello et al. [31] ont étudié un mélange de silice de taille 27 nm et de polyalcool de vinyle dispersé dans l'eau. Les films nanocomposites sont obtenus par évaporation du solvant. Ils ont étudié des mélanges jusqu'à une fraction volumique de silice de 25%. La structure étudiée par TEM et SANS, dépend de la force ionique présente dans le milieu. Durant l'évaporation du solvant, la force ionique augmente, ce qui induit la diminution de la répulsion électrostatique et de l'affinité de la surface de silice pour le polymère. Ces effets induisent une micro-séparation de phases et formation d'agrégats bien ordonnés et une distance bien définie entre eux. Plus la fraction volumique de la silice est élevée, plus la taille des agrégats est grande et la distance entre eux est faible.

Agrégation : Schaefer et al. [32] ont combiné plusieurs méthodes de diffusion, SAXS, USAXS et diffusion de lumière pour étudier l'évolution de la silice, en commençant par la poudre puis la silice en solution et finalement incorporée dans le SBR (Styrene-Butadiene Rubber). La poudre de silice précipitée a été aussi analysée par TEM, cette technique a révélé la présence de structures de particules de 100 Å agrégées avec un nombre d'agrégation de 10 à 100 particules primaires. En solution, les agrégats de silice évoluent vers une structure d'agglomérats denses à l'intérieur et rugueux à l'extérieur. Ces agglomérats sont fragiles, ils se divisent par sonification, contrairement aux agrégats qui restent intacts. Dans le SBR, seuls les agrégats sont observés après le malaxage.

I-2-2 Conformation des chaînes dans les nanocomposites

Dans les nanocomposites, la matrice joue le rôle de liant pour les charges d'une part, et assure le transfert des contraintes mécaniques entre les charges d'autre part. Quelques études ont porté sur la compréhension de la conformation des chaînes en présence de charges dans le but de mieux comprendre leur rôle dans le renforcement. L'étude de la structure des chaînes par DNPA après substitution isotopique est accessible - mais pas facile- pour des systèmes modèles dont la composition est contrôlable. Nous présentons dans cette partie les quelques travaux effectués pour l'étude de la conformation des chaînes en fondu, dans les nanocomposites avant et après déformation.

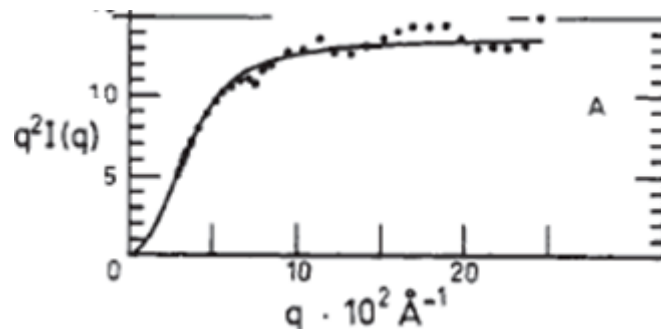


Figure (I-4) : Représentation $q^2I(q)$ en unités arbitraires en fonction de du PSD dans une matrice de PSH. La ligne continue est la courbe calculée à partir de la fonction de Debye.

Parmi les premiers travaux qui ont porté sur l'étude par DNPA de la structure des chaînes dans un fondu, on trouve ceux de Cotton et al. [34], qui ont introduit quelques chaînes deutériées dans un fondu de polystyrène, afin de mesurer leur facteur de forme. Ils ont montré que les chaînes polymères se comportent comme dans un solvant θ et par conséquent peuvent être modélisées par la fonction de Debye comme le montre la figure (I-4). Depuis les travaux

de Des Cloiseaux, on sait que l'on peut mélanger des chaînes dans n'importe quelle proportion, cf. la section sur le théorème 50/50 en chapitre II.

Chaînes au repos :

Des études ont montré un **changement dans la conformation** des chaînes. Dans le cas des systèmes non enchevêtrés, Nakatani et al. [33] ont étudié un mélange de H/D poly (diméthyle siloxane) chargé par des particules de polysilicates pour des chaînes H/D de même taille ou de tailles différentes. Ils ont extrait le facteur de structure des chaînes par des mesures DNPA d'un système multicomposant par une méthode élaboré par Akcasu et al. et Williams et al. [35, 36] pour les systèmes de haute concentration. Elle consiste à fixer la composition du 3^{ème} constituant qui est le solvant (molécules beaucoup plus petites que les autres constituants) et la quantité totale du polymère (deuterié/hydrogéné) et varier le rapport H/D dans l'échantillon. Après soustraction de l'intensité pondérée des échantillons avec différents rapports H/D, la structure de la chaîne du polymère peut être déduite. Dans leur travail, les particules de polysilicates ont été considérées comme solvant. Pour les polymères de même taille que les charges, ils observent **une diminution** de la dimension des chaînes pour toutes les concentrations. Pour des chaînes plus grandes, à faible concentrations ils observent une augmentation de la dimension des chaînes. A grandes concentrations de charges, les chaînes atteignent un maximum avant de diminuer à des valeurs qui restent toujours supérieures à celle du polymère non chargé. Des simulations Monte Carlo [37, 38] ont abouti aux mêmes résultats.

Les résultats de Tuteja et al. [39] vont dans le même sens. Ils ont observé une **augmentation** de 10 à 20% du rayon de giration des chaînes du polystyrène deuterié dans un réseau de polystyrène hydrogéné, chargé par des nanoparticules du même polymère à une fraction volumique inférieure à 10%. Ce système permet d'accéder directement au rayon par une fonction de Debye. Cette augmentation du rayon de giration est observée seulement quand le rayon de giration du polymère est plus grand que celui des particules.

Dans d'autres systèmes, l'incorporation des nanoparticules **n'a pas affecté la conformation des chaînes**. Sen et al. [40] ont étudié une matrice polystyrène chargée par la silice par la méthode du contraste moyen nul. Bien que le signal de la silice ne soit pas bien effacé, ils ont pu extraire un rayon à partir d'une représentation de Kratky (q^2I vs q), et ont observé que la conformation des chaînes suit une statistique Gaussienne qui ne change pas en présence des

charges, et qui est indépendante du poids moléculaire des chaînes et de la composition des charges. Dans la thèse de Jouault [41], la conformation des chaînes de polystyrène renforcées par la silice n'a pas été modifiée non plus.

Quelques groupes ont aussi contribué à la compréhension de la structure des chaînes dans les nanocomposites par des **simulations**. Les travaux de simulations par Monte Carlo de Vacatello [42] montrent que l'ajout de nanoparticules dans un polymère conduit à **une augmentation** de la taille des chaînes dans tous les cas même pour des particules qui ont une taille plus grande que les chaînes. Mark et al. [43] ont travaillé sur un réseau de chaînes chargé par des particules sphériques dispersées aléatoirement. Les petites particules **augmentent** le comportement non Gaussien des chaînes. Le rayon de giration est affecté par la taille des particules, leurs résultats vont dans le même sens que ceux de Nakatani et al, cités plus haut.

Chaînes sous contrainte :

L'étude des chaînes sous déformation par Blanchard et al. [44] a montré que les chaînes linéaires enchevêtrées **non chargées** de poly(isoprène) se rétractent après un rapide étirement non linéaire. Dans le système de Jouault et al. [10] ont observé que dans les chaînes de polystyrène renforcées par la silice, quel que soit la structure des charges, le taux de déformation et la longueur des chaînes, la déformation des chaînes est la même dans la matrice pure et dans le polymère renforcé.

Un autre groupe [45, 46] a étudié les chaînes sous déformation dans des nanocomposites de poly(isoprène) chargé par la silice, même quand le signal de la silice n'est pas bien effacé, en combinant les rayons X aux neutrons. Ils ont observé une inhomogénéité de déformation. Westermann et al. [47] ont étudié le poly(isoprène) dans un polymère triblocks de poly(isoprène)-polystyrène- poly(isoprène) où le PS est dans des domaines sphériques. Ils ont mis en évidence une non affinité de la déformation des chaînes avec une déformation affine du déplacement de la charge avec l'étirement macroscopique de la charge.

Les résultats changent d'un système à l'autre selon la taille des chaînes, le volume et la taille de la charge incorporée. Le rayon de giration des chaînes peut augmenter, diminuer ou rester le même.

I-3 Propriétés mécaniques des nanocomposites

I-3-1 Comportement mécanique des polymères

Le comportement mécanique des polymères est important pour la maîtrise de la mise en œuvre et les propriétés finales des matériaux. Il peut être classifié en trois grandes catégories [48, 1], représentées sur la figure (I-5) :

- Comportement caoutchoutique (a) : comportement type élastomère, l'échantillon se déforme d'une façon homogène sur un large domaine de déformation. Cette dernière est élastique jusqu'au point de rupture, et la forte augmentation du module qui le précède indique un alignement selon l'axe de la déformation.
- Comportement ductile (b) : un maximum de contrainte apparaît, le matériau se déforme d'une manière permanente avant de se rompre. Aux grandes déformations le matériau est plastique, les chaînes se réorientent sur de grandes échelles.
- Comportement fragile (c) : la rupture de l'échantillon se produit à un allongement faible, inférieur à 10% vers la limite d'élasticité.

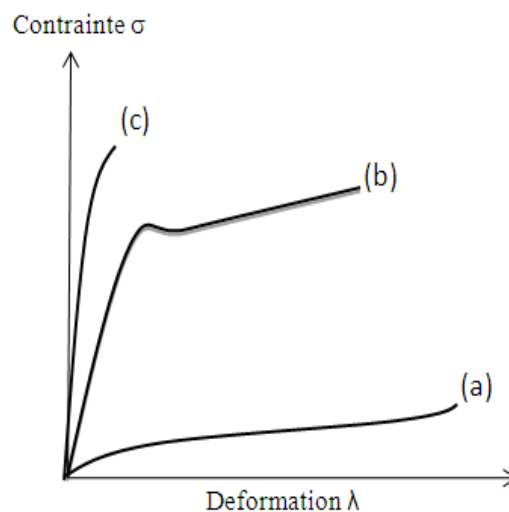


Figure (I-5) : Courbe contrainte-déformation de comportements mécaniques de polymère. (a) comportement caoutchoutique, (b) comportement ductile et (c) comportement fragile.

Une représentation de Mooney-Rivlin permet d'examiner l'écart entre la partie linéaire et la partie non linéaire en analysant la contrainte σ par l'expression :

$$\sigma = (\lambda^2 - \lambda^{-1}) * (2C_1 + 2C_2\lambda^{-1}) \quad (I-1)$$

σ est la contrainte, λ est la déformation. C_1 et C_2 sont des constantes indépendantes de λ . Cette représentation a eu son utilité pour décrire certaines courbes d'élastomères, afin de les caractériser par deux constantes. Elle s'est avérée peu adaptée pour décrire nos mesures.

I-3-2 Comportement viscoélastique

Les élastomères présentent simultanément deux comportements mécaniques : le comportement élastique du solide caractérisé par un module élastique, d'origine entropique et le comportement visqueux du liquide se manifestant par un retard à la réponse mécanique et une perte d'énergie à chaque déformation. Le comportement viscoélastique (figure I-5) est le résultat des mouvements moléculaires au sein des chaînes macromoléculaires, les mouvements aux temps plus courts que celui de la sollicitation auront une contribution visqueuse. La nature de ces mouvements est fortement liée aux caractéristiques de la chaîne polymère.

Les études de renforcement dans les caoutchoucs parlent toujours de mécanique. Nos échantillons n'étant pas réticulés, ils possèdent toujours une partie visqueuse, et nous parlons dans les chapitres suivants plutôt de leurs propriétés rhéologiques que mécaniques.

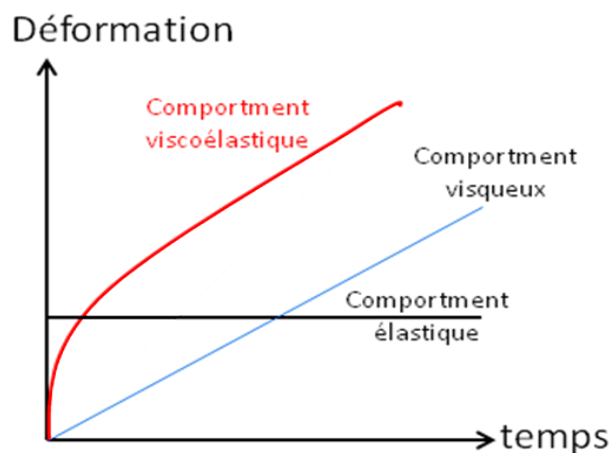


Figure (I-6) : Déformation en fonction du temps d'un matériau viscoélastique comparé au comportement visqueux et élastique, soumis à une contrainte constante (courbe de fluage).

Grace à la superposition temps-température, il est très utile de caractériser le module élastique d'un élastomère en fonction de la température. Son évolution dans le domaine linéaire en fonction de la température comporte quatre domaines illustrés sur la figure (I-7) :

Zone vitreuse : l'élastomère est dans l'état vitreux, la cohésion est assurée par des liaisons faibles intermoléculaires de type van der Waals, le module élastique est de l'ordre de quelques GPa.

Zone de transition : le module élastique diminue fortement, pour une température de relaxation associée à la transition vitreuse, cette température est influencée par la mobilité intrinsèque des chaînes.

Plateau caoutchoutique : dans cette zone, l'agitation thermique devient prédominante sur les interactions entre les chaînes. La hauteur et la largeur du plateau dépendent de la structure du polymère, de l'enchevêtrement des chaînes et de la réticulation éventuelle. La valeur du module élastique est typiquement entre 0.1 et 1MPa.

Zone liquide : à très haute température, on arrive à la zone liquide où les chaînes sont très mobiles, le polymère s'écoule comme un fluide. Cet état n'est jamais atteint dans les cas des élastomères réticulés à cause des ponts chimiques existants.

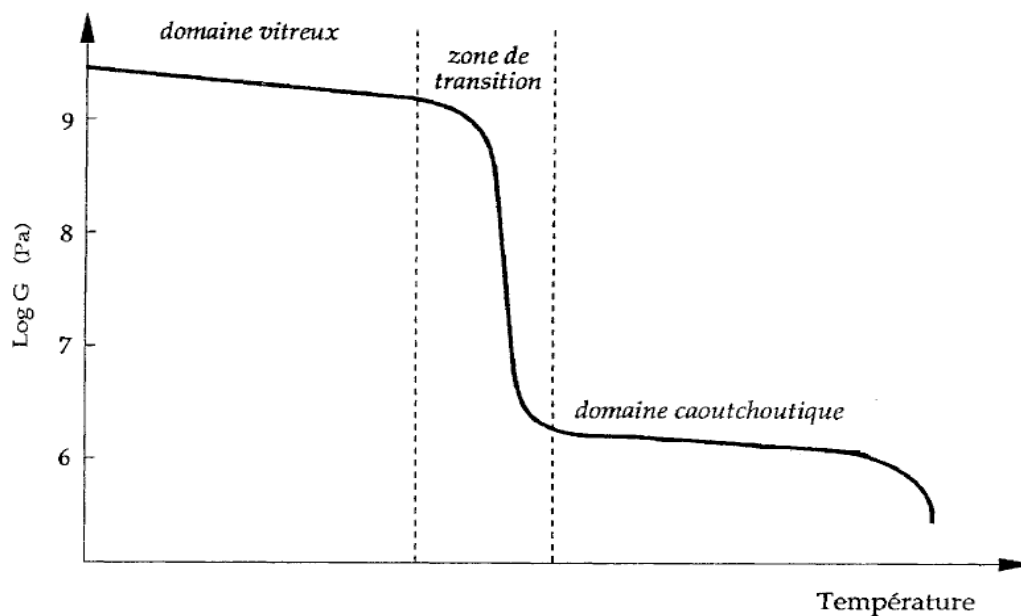


Figure (I-7) : Evolution du module d'élasticité en fonction de la température

I-3-3 Renforcement dans les élastomères

Pour améliorer les propriétés mécaniques des élastomères, l'incorporation de charges dures est un procédé qui a largement montré son efficacité [49]. Le renforcement des élastomères

est défini selon l'application désirée, ce qui peut signifier l'augmentation du module, de l'énergie à la rupture, de l'élasticité, de la résistance à l'abrasion, ou de la résistance à la fatigue.

L'influence des charges sur les propriétés mécaniques a fait l'objet de plusieurs études les résultats varient selon les systèmes étudiés. L'addition de nanotubes de carbone [50] a montré l'augmentation du module de Young d'un facteur trois dans des fibres de polypropylène dès une concentration de 1% comme le montre la figure (I-8).

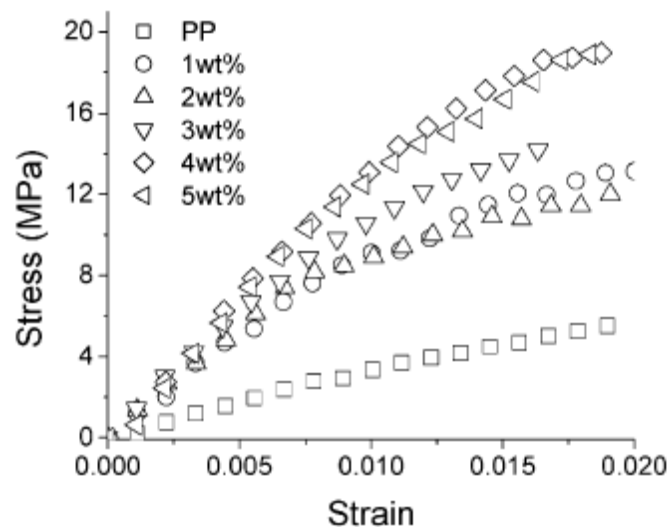


Figure (I-8) : Courbe contrainte déformation du polypropylène pure et des fibres de propylène nanocomposites à différentes concentrations de nanotubes de carbone [50].

Un autre exemple illustre bien l'influence de la structure des charges sur les propriétés mécaniques : Pu et al. [28] ont établi une relation entre le comportement mécanique et la structure, dans un système de silice dispersée dans un élastomère de polyacrylate de méthyle. La comparaison entre les isothermes contrainte-déformation des échantillons à 45% de silice dispersée aléatoirement, ordonnée ou agrégée (figure I-3), montre que le comportement à faible déformation est assez similaire. Aux grandes déformations, les échantillons où la silice est ordonnée ou aléatoirement dispersée rompent. Quand la silice est agrégée, l'échantillon rompt à la même contrainte mais plus tard.

Reynaud et al. [51] ont fait des tests mécaniques sur des nanoparticules de silice dans du polyamide 6. Ils ont comparé un échantillon de matrice pur à un échantillon à 5% et 15% de silice de taille 80 nm, les résultats sont présentés sur la figure (I-9), ils ont montré que la limite

d'élasticité augmente avec la fraction volumique de la charge incorporée dans les nanocomposites.

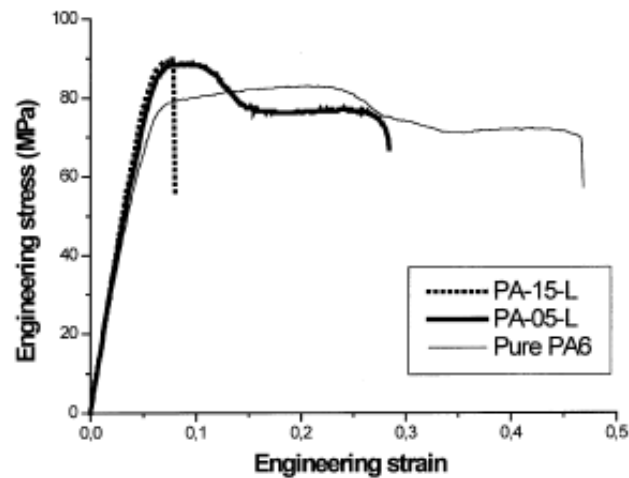


Figure (I-9) : Influence de la fraction volumique sur la limite d'élasticité du nanocomposite. Comparaison entre la matrice pure PA6 et un nanocomposite à 5% silice (PA-05-L) et 15% silice (PA-15-L) [51].

L'addition de nanoparticules dans des élastomères peut aussi induire des effets particuliers. Le module élastique $G'(\omega)$ d'élastomères chargés chute aux basses fréquences avec l'augmentation de l'amplitude de la déformation. L'ampleur de cette chute augmente avec la quantité de particules dans la matrice. Cette variation est connue sous le nom d'effet Payne [52]. Une autre instabilité connue sous le nom d'effet Mullins présente une hystérésis lorsque l'on soumet au matériau des rampes en déformation [53], nous ne discuterons pas ces effets dans notre travail.

I-3-4 Modélisation du renforcement des élastomères

Dans notre travail nous nous intéressons au renforcement du module de Young E . Nous l'exprimons en terme de facteur d'augmentation par rapport au module de la matrice, i.e. E est normalisé par le module de Young de la matrice, $E/E_{matrice}$. Cette expression est un cas particulier du renforcement de la contrainte, $\sigma/\sigma_{matrice}$, qui nous dit pour chaque élongation λ de combien de fois plus fort est le composite par rapport à la matrice. En ce sens, cette représentation en 'facteur de renforcement' se rapproche de la représentation de Mooney Rivlin (équation I-1), qui est une normalisation par la contrainte d'un réseau parfait, donc non chargé.

Plusieurs phénomènes interviennent dans le renforcement,

- Le renforcement hydrodynamique
- Interaction charge/charge
- Les interactions charge/matrice

A. Renforcement hydrodynamique de particules dispersées :

Pour décrire la relation entre la structure des particules dures et le renforcement dans les élastomères, plusieurs modèles ont été proposés.

Le modèle proposé par Einstein [54] pour décrire la viscosité en fonction de la fraction volumique ϕ de suspensions diluées de particules sphériques, a été transposée par Smallwood [55] pour décrire l'augmentation du module de Young des nanocomposites E par rapport à E_{matrice} :

$$\frac{E}{E_{\text{Matrice}}} = 1 + 2.5 \phi + \dots \quad (\text{I-2})$$

Où E_{matrice} est le module de Young de la matrice non chargée.

Cette équation ne tient pas compte des interactions entre particules, Guth et Gold [56] ont proposé d'ajouter un terme quadratique B pour l'étendre aux systèmes concentrés :

$$\frac{E}{E_{\text{Matrice}}} = 1 + 2.5 \phi + B\phi^2 \quad (\text{I-3})$$

Où B vaut 14.1 dans le cas des particules sphériques.

Pour remédier à l'écart dû à une forte augmentation du module de Young avec la fraction volumique de la charge, une équation avec une croissance exponentielle a été proposée [57] :

$$\frac{E}{E_{\text{Matrice}}} = \exp(2.5 \phi) \quad (\text{I-4})$$

B. Renforcement hydrodynamique des agrégats dispersés :

La fraction volumique de la charge incorporée dans la matrice influence considérablement la structure et les propriétés mécaniques. Les particules sous forme d'agrégats (figure I-10) contribuent également au renforcement hydrodynamique. Comme il sera discuté dans la partie

suivante, certaines parties du polymère (polymère occlus et lié) peuvent être exclues de la déformation en étant liées aux particules ou piégées à l'intérieur des agrégats, ce qui augmente la fraction volumique effective -noté ϕ_{eff} ou ϕ_{agg} - de la charge à partir d'une certaine concentration ϕ_c comme discuté dans le papier de Klueppel [58].

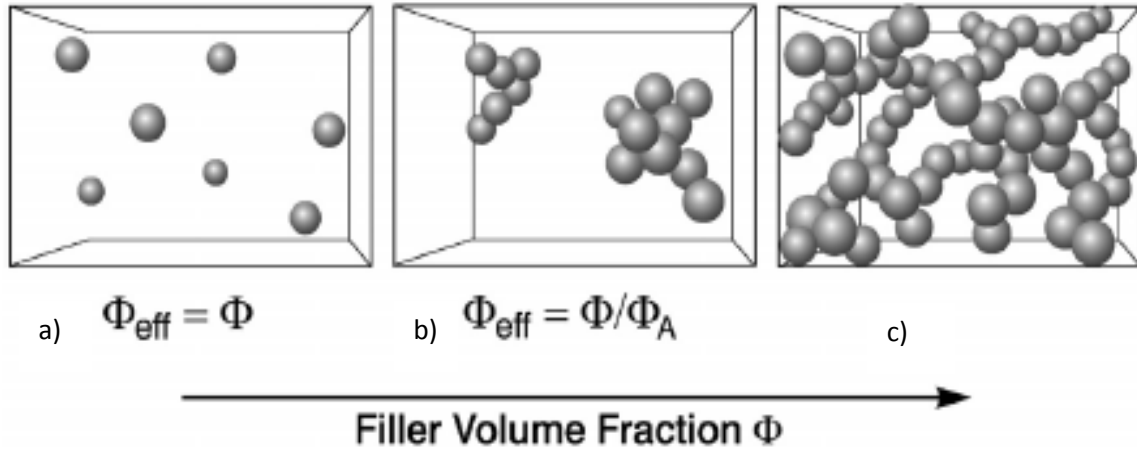


Figure (I-10) : Schéma d'illustration de la dispersion des particules dans trois régimes. Pour $\phi < \phi_c$, le renforcement est dû à une amplification hydrodynamique par des particules individuelles ou des agrégats avec $\phi_{\text{eff}} = \phi$ ou $\phi_{\text{eff}} = \phi/\eta$, ($\eta = \phi_A$ sur le schéma). Pour $\phi > \phi_c$, le renforcement est dû à la déformation d'un réseau flexible [58].

La fraction volumique des agrégats est définie comme suit :

$$\phi_{\text{agg}} = \phi/\eta \quad (\text{I-5})$$

η est la compacité. En supposant que l'agrégat est contenu dans une sphère [59] de rayon R_{agg} , le volume des particules V dans l'agrégat et le volume de la sphère définit la compacité :

$$\eta = \frac{N_{\text{agg}}V}{\frac{4\pi}{3}R_{\text{agg}}^3} \quad (\text{I-6})$$

N_{agg} : est le nombre moyen de particules dans un agrégat.

Pour tenir compte de la compacité nous remplaçons dans les équations (I-2) et (I-3) ϕ par ϕ/η .

Le niveau d'agglomération des charges au sein d'un élastomère dépend du processus de mise en œuvre, de la nature et de la quantité de charges. Lorsque le taux de charges augmente, il

s'établit un réseau continu au-dessus d'un certain seuil, appelé seuil de percolation géométrique, souvent noté ϕ_c .

La mise en évidence du seuil de percolation est possible par différentes techniques expérimentales :

- des mesures mécaniques,
- des mesures de conductivité électrique lorsque les particules sont conductrices, lors de la destruction du réseau une forte chute de la conductivité du matériau est mesurée,
- la microscopie électronique à transmission.

C. Renforcement par un réseau de charges

Le développement des agrégats dans les nanocomposites mène à la formation d'une percolation mécanique à une fraction volumique critique ϕ_c en dessous de la percolation des sphères individuelles comme présenté sur la figure (I-10).

Pour les sphères dures polydisperses Pade [60] a proposé une approximation de puissance du second ordre, où ϕ_{eff} tient compte des parties de la matrice moins déformable.

$$\frac{E}{E_{\text{Matrice}}} = 1 + \frac{2.5 \phi}{1 - 2\phi_{\text{eff}}} \quad (\text{I-7})$$

Une autre équation semi-empirique a été proposée par Mooney [61], elle prend en compte l'effet de percolation en introduisant une divergence du module quand ϕ est proche de la fraction volumique du compactage :

$$\frac{E}{E_{\text{Matrice}}} = \exp\left(\frac{2.5 \phi}{1 - 2\frac{\phi}{\phi_{\text{max}}}}\right) \quad (\text{I-8})$$

Des travaux récents effectués dans le cadre de la thèse de N. Jouault [41] figure (I-11) ont montré une corrélation directe entre l'apparition du réseau de charges et l'augmentation du module. La percolation mécanique (caractérisé par une forte augmentation du module de Young) coïncide avec la percolation géométrique (un chemin de particules s'établit d'un bout à l'autre de l'échantillon).

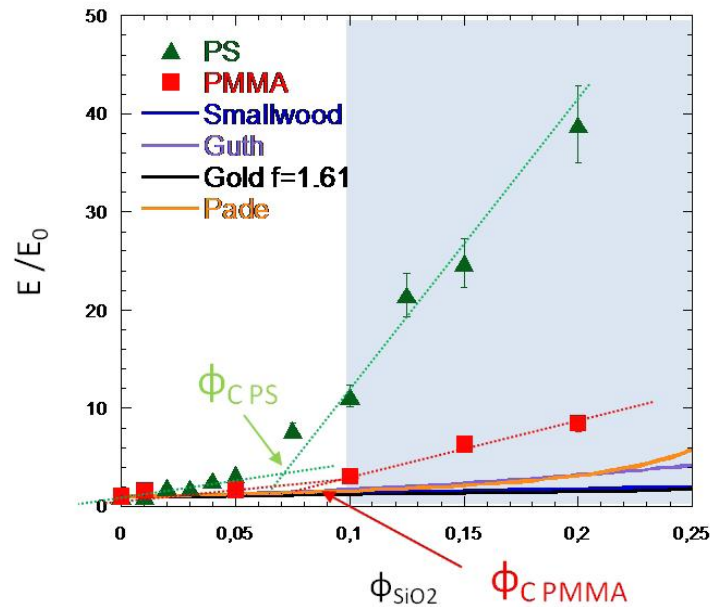


Figure (I-11): Facteurs de renforcement uni-axiaux obtenus aux faibles déformations en divisant le module d'Young E des nanocomposites par le module d'Young E_0 de la matrice non chargée pour différentes fractions volumiques en silice pour des systèmes Nissan/PS et Nissan/PMMA. Les modèles de Smallwood, Guth et Gold sont également représentés. L'intersection entre les deux traits en pointillés noirs permet de déterminer de manière empirique le seuil de percolation mécanique qui est localisé aux alentours de 7% v/v pour le PS et 9% pour le PMMA. La zone bleue délimite la zone où le réseau de charge est présent [41].

D. Interaction polymère/charge

Les propriétés du polymère renforcé par des charges dépendent des propriétés des constituants individuels mais aussi de leur interface. Plusieurs facteurs interviennent dans les propriétés de cette interface, notamment la forme, la surface spécifique et l'activité chimique de la charge [62] et la nature chimique de la matrice. Ceci induit des interactions entre le polymère et la charge qui peuvent être de nature physique (liaisons hydrogène, van der Waals) ou chimique (liaison covalente) en fonction de la nature des constituants. Selon le type d'interactions entre polymère et charge, on peut obtenir du polymère chimiquement lié, ou physisorbé. Dans tous les cas, il en résulte une couche de polymère lié à la charge, appelée polymère lié. Une autre partie du polymère se trouve piégée entre les agrégats, le polymère occlus.

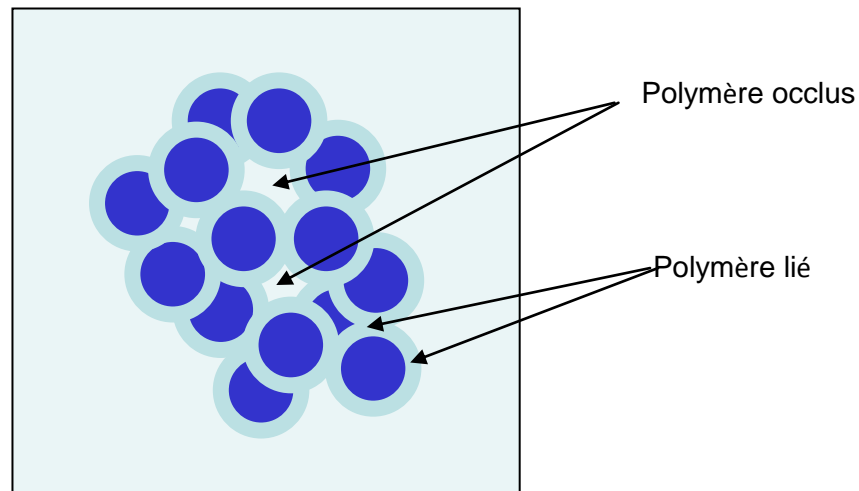


Figure (I-12) : Représentation schématique du polymère lié et occlus

Polymère lié

Les interactions entre le polymère et la charge font qu'un bon solvant ne peut extraire la totalité du polymère du mélange. Le reste est un gel de polymère-charge gonflé. Le polymère lié (I-12), est le polymère contenu dans ce gel. Le polymère lié est un indicateur de l'activité de la surface de la charge. Ces interactions sont essentiellement de nature physique pour la silice et le noir de carbone [63, 64, 65]. La quantité du polymère lié dépend de la surface, de la structure et l'activité de la surface de la charge, de l'état du mélange et de la période de maturation (temps de stockage) [62, 66, 67].

La mobilité des chaînes proches des interfaces peut être affectée, ce qui peut induire un changement local de T_g , résultant en l'augmentation de la fraction de charge 'dure' effective. Il a été montré qu'autour de l'interface particule/polymère une coquille de polymère vitreux se forme. Les propriétés mécaniques des polymères se trouvent affectées par cette couche de polymère [68].

Polymère occlus

Aux fortes fractions volumiques les particules forment des agrégats. L'espace entre ces agrégats contient un polymère piégé qu'on appelle polymère occlus (figure I-12). Ce polymère est immobilisé dans l'espace et protégé de la contrainte macroscopique [69, 70]. Il existe deux sortes d'élastomère occlus : l'intra-agrégats, occlus entre deux branches d'un

même agrégat et l'inter-agrégat, occlus entre deux branches de deux agrégats connectés. Dans le cas d'une bonne dispersion, le polymère occlus est principalement d'origine intra-agrégats. Pour le taux de charge élevée, le polymère occlus peut être également de type inter-agrégats. La quantité de polymère occlus augmente la fraction volumique effective [71, 72].

Zone vitreuse à l'interface

Au niveau des propriétés mécaniques, il existe une différence entre un réseau de charges lié uniquement par des liaisons directes (charge-charge) et un réseau constitué de liaisons charge-matrice-charge pour lequel la transmission des contraintes se fait par l'intermédiaire d'une phase de polymère, aux propriétés éventuellement modifiées (phase appelé couche vitreuse ou ponts vitreux). Cette phase a été mise en évidence par Berriot et al. [73] dans des élastomères renforcés par des billes de silice monodisperses. Dans un autre système d'élastomère renforcé par du noir de carbone [74] une augmentation progressive de la mobilité des chaînes polymères en s'éloignant de la surface de la charge a été observée par des expériences de RMN réalisées sur les protons du polymère.

	Crystalline	Amorphous	
Elastic modulus	Increase w/volume fraction	Increase w/volume fraction	Good interaction
	Increase or no change with decrease of size	Increase w/decrease size	
	Increase w/volume fraction	Increase w/volume fraction	Poor interaction
	Increase w/decrease size Greater increase than for good interaction	Increase w/decrease size	
Yield stress/strain	Increase w/volume fraction	N/A	Good Interaction
	Increase w/decrease size		
	Decrease with addition of particles	Decrease with addition of particles	Poor interaction
Ultimate stress/strain	Increase w/decrease size	Nano>micro after 20%weight	Good interaction
	No unified result for change in Vf		
	Lower than pure for small volume fractions	Decrease with addition of particles	Poor interaction
Density/volume	Increased volume as size decreases	Increased volume as size decreases	Good interaction
	N/A	N/A	Poor interaction
Strain-to-failure	Decrease with addition of particles	Increase with addition of particles	Good interaction
	Decrease with addition of particles	Increase w/decrease size Increase with addition of particles	Poor interaction
Tg	Decrease with addition of particles	Increase w/decrease size	Good interaction
	N/A	Level until 0.5%, drops off level from 1-10%	Poor interaction
Crystallinity	No major effect	N/A	Good interaction
	No major effect	N/A	Poor interaction
Viscoelastic	Increase w/volume fraction	Increase w/volume fraction nano less regular	Good interaction
	Increase w/decrease size		
	N/A	Decrease with addition of particles—drop at 1% with rise following	Poor interaction

Tableau (I-1) : Sommaire des propriétés des nanocomposites polymère selon les interactions à l'interface [75]

Jordan et al. [75] ont fait un résumé sous forme de tableau (tableau I-1) à partir de nombreuses publications portant sur la variation des propriétés mécaniques par l'addition de

nanoparticules dans une matrice polymère amorphe ou cristalline, en fonction de la taille et de la fraction volumique de la charge ajoutée et son interaction avec la matrice.

Quelques tendances sont observées, mais aucun modèle universel n'existe. En général, les propriétés des nanocomposites polymère sont supérieures à celle du polymère pur ou des composites à inclusions de taille plus grande. L'effet des nanoparticules dépend de nombreuses variables surtout la nature cristalline ou amorphe du polymère ainsi que les interactions entre la matrice et le polymère.

1-4 Conclusion

Nous avons vu que les principales contributions au renforcement mécanique dans les nanocomposites sont les interactions charge/charge et charge/matrice. Ces interactions sont influencées par la nature des charges et de la matrice ainsi que la méthode d'élaboration des nanocomposites. Ainsi, la structure de la charge change d'un système à l'autre, elles peuvent être dispersées, agrégées, ou former un réseau. La conformation des chaînes en présence de nanoparticules varie aussi d'un système à l'autre, le rayon de giration peut augmenter, diminuer ou ne pas changer.

Pour relier la structure des charges et chaînes aux propriétés mécaniques des nanocomposites, nous avons choisi un système de silice/latex où la structure de la silice dans les échantillons peut être contrôlée par les interactions entre les colloïdes. Ces interactions sont de natures électrostatiques répulsives modulables par ajout de sel et changement de pH. La matrice choisie est faite de particules de polymère de taille nanométrique : il s'agit d'un latex de copolymère de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polyacrylate de butyle (PBuA). Ce copolymère a été choisi pour avoir une température de transition vitreuse entre 33 et 45°C, donc une température de formation de film dans la même gamme, ce qui facilite la filmification.

Nous faisons les tests mécaniques à une température qui est au-dessus de la T_g de 30°C afin d'avoir des échantillons viscoélastiques. C'est pour ça que nous parlons de rhéologie dans la partie résultats.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	43
II-1 DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES	43
II-1-1 FACTEUR DE FORME	44
II-1-2 FACTEUR DE STRUCTURE : DETERMINATION DU NOMBRE D'AGREGATION	47
II-1-3 STRUCTURE DES CHAINES PAR VARIATION DE CONTRASTE	48
II-1-4 DISSOLUTION DES BILLES DE LATEX PENDANT LA FILMIFICATION	51
II-2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	53
II-3 TESTS MECANQUES ET RHEOLOGIE	55
II-3-1 TRACTION UNI-AXIALE	55
II-3-2 REPRODUCTIBILITE DES TESTS RHEOLOGIQUES	57

Chapitre II : Méthodes expérimentales

Nous présentons dans ce chapitre les principales techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites.

II-1 Diffusion de neutrons aux petits angles

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est une méthode qui permet d'accéder à des informations structurales depuis le nanomètre jusqu'à la dizaine de micromètres, comme la taille des particules, leur forme et leur organisation dans un milieu homogène.

Une expérience DNPA consiste à envoyer un faisceau de neutrons de longueur d'onde λ sur un échantillon. Lors du passage dans l'échantillon, les neutrons sont diffusés. Nous nous intéressons uniquement à la diffusion élastique. Sur un détecteur, nous mesurons l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q (figure II-1). Le vecteur de diffusion est relié à l'angle de diffusion θ et à la longueur d'onde λ par : $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, avec θ l'angle de diffusion [78]. L'intensité peut être réduite à la quantité physique décrivant l'échantillon, la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume $d\Sigma/d\Omega$. Par convention nous appelons cette grandeur l'intensité $I(q)$, elle est donnée en cm^{-1} . Les détails pour l'obtention de la densité absolue sont présentés dans l'annexe A. Nous résumons dans ce chapitre seulement les outils nécessaires pour l'analyse de nos données de diffusion aux petits angles. Pour une présentation plus pédagogique du phénomène de diffusion, de très bons livres existent [78, 79].

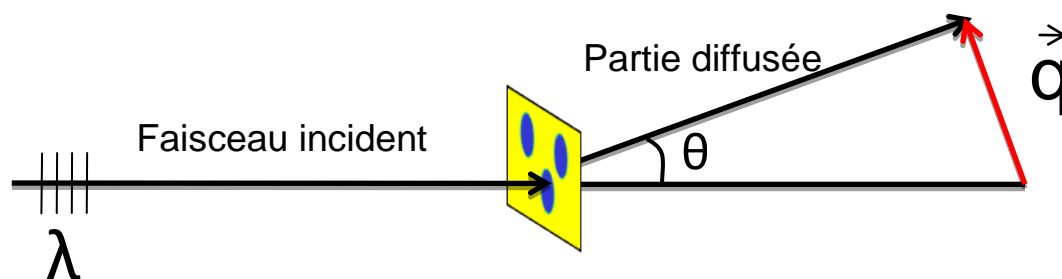


Figure (II-1) : Schéma de principe de la diffusion des neutrons

L'intensité diffusée par des particules identiques et de symétrie sphérique, dispersées dans un milieu homogène, contient des informations sur la forme (facteur de forme $P(q)$) et sur l'organisation des particules (facteur de structure $S(q)$). Dans la limite des grandes dilutions

$S(q)$ vaut un, et on accède directement à $P(q)$. Dans le cas concentré, pour des particules de volume V et de fraction volumique ϕ l'intensité s'écrit comme suit :

$$I(q) = \Phi (\Delta\rho)^2 V P(q) S(q) \quad (\text{II-1})$$

Quand $q \rightarrow 0$:

$$I_0 = \Phi (\Delta\rho)^2 V \quad (\text{II-2})$$

$\Delta\rho = \rho_s - \rho_p$, la différence de longueur de diffusion entre le solvant et la particule de volume V , $\Delta\rho$ est appelée contraste.

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été faites sur PACE au LLB, D11 et D22 à l'ILL. Nous avons mesuré nos échantillons dans une gamme de q qui couvre par exemple un domaine allant de $3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ à 0.3 \AA^{-1} sur PACE au LLB. Les configurations de distance détecteur-échantillon et longueurs d'onde utilisées sont les suivantes :

PACE	D22	D11
4.5m 12Å, 4.5m 6Å et 1m 6Å	17m, 5m, 1m à 6Å	34m, 8m, 1.2m à 6Å

Tableau (II-1) : Configurations utilisées en DNPA.

II-1-1 Facteur de forme

Le facteur de forme $P(q)$ est obtenu à partir de l'analyse de diffusion d'objets sans interaction ($S(q)=1$), tel est le cas des échantillons dilués ou de charges électrostatiques écrantées.

Dans la représentation log-log de l'intensité diffusée (figure II-2), nous distinguons trois régions :

- quand $q \rightarrow 0$, la courbe de diffusion atteint un plateau, c'est le régime de Guinier où l'intensité s'écrit comme suit : $I = I_0 \exp(-q^2 R_g^2 / 3)$ pour $q R_g \ll 1$. (II-3)
Pour une sphère, le rayon de giration est lié au rayon de la sphère par $R_g^2 = (3/5) R_G^2$.
On peut donc modéliser les courbes directement par une loi $I = I_0 \exp(-q^2 R_G^2 / 5)$ (II-4)
où R_G est le rayon de Guinier, i.e. le rayon de la sphère ayant la même diffusion aux petits angles.
- une région intermédiaire qui décrit la forme des particules : on observe des oscillations pour des objets symétriques comme des sphères, superposées à des décroissances typiques, e.g. q^{-1} pour des fibres, et q^{-2} pour des disques.
- aux grands q , dans le cas des particules, l'intensité diffusée est due à l'interface entre les particules et la matrice qui décroît fortement suivant une loi, la loi de Porod qui est

proportionnelle à Aq^{-4} . Le facteur A est lié à la surface spécifique des particules S/V et s'écrit comme suit : $A=2\pi (\Delta\rho)^2S/V$. Dans le cas des chaînes polymère, on ne voit pas d'interface à l'échelle mésoscopique, mais l'organisation spatiale de la chaîne. Pour des chaînes idéales (Gaussiennes), la pente décroît en q^{-2} , et pour des chaînes en bon solvant, en $q^{-1.7}$.

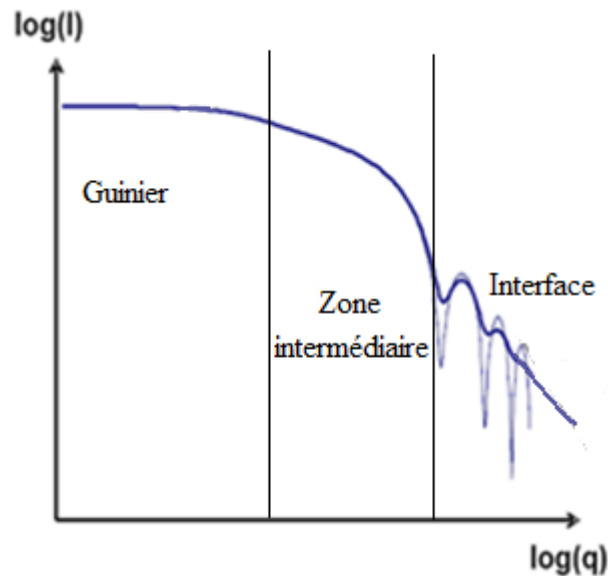


Figure (II-2) : Courbe type du facteur de forme

A partir de ces trois régions, on peut calculer le rayon de particules sphériques par exemple. Si ces trois rayons sont identiques, il s'agit de sphères monodisperses. Pour certaines géométries simples, le facteur de forme complet a été calculé. Afin de déterminer la taille, la forme et le rayon des objets mesurés, nous comparons les courbes expérimentales à des modèles qui existent dans la littérature. Nous présentons ici ceux qui sont utilisés pour l'interprétation de nos données.

Sphère :

Pour des sphères monodisperses le facteur de forme s'écrit de la façon suivante :

$$F(q, R) = 3 \frac{\sin(qR) - (qR) \cos(qR)}{(qR)^3} \text{ et } P(q, R) = [F(q, R)]^2 \quad (\text{II-5})$$

Afin de déterminer la polydispersité en taille des nanoparticules, nous utilisons une fonction de distribution log-normal, donnant la proportion en nombre d'espèce de rayon R dans une distribution de maximum R_0 et un écart type σ :

$$p(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R\sigma}} \exp\left(-\frac{\ln\left[\frac{R}{R_0}\right]^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{II-6})$$

Le facteur de forme prenant en compte la polydispersité est calculé à partir de l'intégrale suivante :

$$F^2(q) = \int_0^\infty P(R, R_0, \sigma) F^2(q, R) dR \quad (\text{II-7})$$

A partir du R_0 et de l'écart type σ , nous calculons le rayon moyen $\langle R \rangle$ et le volume moyen et plus généralement tous les moments $\langle R^n \rangle$ qui en découlent à partir de l'équation générale suivante :

$$\langle R_n \rangle = R_0^n e^{n^2 \frac{\sigma^2}{2}} \quad (\text{II-8})$$

Chaîne Gaussienne :

Le facteur de forme d'une chaîne Gaussienne de marche aléatoire de N pas de longueur l est décrite par la fonction de Debye [80] :

$$P(q) = \frac{2}{X^2} (e^{-X} - 1 + X) ; \quad X = q^2 R_g^2 = q^2 \frac{Nl^2}{6} \quad (\text{II-9})$$

Modèle de Pedersen à couronne de chaînes Gaussiennes sans interaction :

Le modèle développé par Pedersen [81] décrit la structure de micelles se composant d'un cœur sphérique dense formé par la partie insoluble du polymère entouré par une couronne de chaînes polymères solubles de nombre fixé de chaînes Gaussiennes N n'interagissant pas entre elles, que nous appelons ici cheveu, pour ne pas les confondre avec les chaînes libres.

Dans l'expression du facteur de forme, on a plusieurs termes :

- la fonction d'auto corrélation de sphère : $F_{\text{cœur}}(q)$;
- la fonction d'auto corrélation de cheveux : $F_{\text{cheveu}}(q)$;
- le terme croisé entre cheveux et sphère : $S_{\text{cœur-couronne}}(q)$;
- le terme croisé entre cheveu-cheveu : $S_{\text{couronne-couronne}}(q)$.

Le terme d'auto corrélation normalisé ($F_{\text{cœur}}(q \rightarrow 0)$) d'une sphère est donné dans l'équation (II-5). La fonction d'auto corrélation des cheveux (chaînes Gaussiennes) est donnée par la fonction de Debye, équation (II-9)

L'expression générale du facteur de forme s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned}
P(q) = & \frac{N_{\text{objet}}}{V} [\Delta\rho^2 V_{\text{coeur}}^2 F_{\text{coeur}}(q) + \Delta\rho^2 V_{\text{cheveu}}^2 N_{\text{cheveu}} F_{\text{cheveu}}(q) \\
& + \Delta\rho^2 V_{\text{cheveu}}^2 N_{\text{cheveu}} (N_{\text{cheveu}} - 1) S_{\text{couronne-couronne}}(q) \\
& + \Delta\rho^2 2N_{\text{cheveu}} V_{\text{coeur}} V_{\text{cheveu}} S_{\text{coeur-couronne}}(q)] \quad (\text{II-10})
\end{aligned}$$

$N_{\text{objet}/V}$: est le nombre de sphères chevelues par unité de volume V . V_{coeur} et V_{cheveu} sont les volumes du cœur et d'une chaîne de polymère de la couronne (cheveu). $\Delta\rho^2$ dans notre cas est le carré du contraste entre le polymère H et le polymère D, étant donné que le cœur et les cheveux sont constitués du même polymère. Les termes croisés ont les expressions suivantes :

Terme croisé cœur-couronne :

$$S_{\text{coeur-couronne}}(q) = F_{\text{coeur}}(q) \left(\frac{1 - e^{-q^2 R_g^2}}{q^2 R_g^2} \right) \times \frac{\sin(q(dR_g + R_{\text{coeur}}))}{q(dR_g + R_{\text{coeur}})} \quad (\text{II-11})$$

Avec R_g le rayon de giration des cheveux. On considère ici que les chaînes commencent à une distance dR_g de la surface du cœur, $d=1$.

Terme croisé couronne-couronne :

$$S_{\text{couronne-couronne}}(q) = \left(\frac{1 - e^{-q^2 R_g^2}}{q^2 R_g^2} \right)^2 \times \left[\frac{\sin(q(dR_g + R_{\text{coeur}}))}{q(dR_g + R_{\text{coeur}})} \right]^2 \quad (\text{II-12})$$

Dans la modélisation de notre système nous allons utiliser le facteur de forme normalisé :

$$P_{\text{normalisé}}(q) = P(q)/P(q \rightarrow 0) \quad (\text{II-13})$$

Quand $q \rightarrow 0$, l'expression du facteur de forme est la suivante :

$$P(q) = \frac{N_{\text{objet}}}{V} \Delta\rho^2 (V_{\text{coeur+couronne}} N_{\text{cheveu}} V_{\text{cheveu}})^2 \quad (\text{II-14})$$

$$P(q) = \frac{N_{\text{objet}}}{V} \Delta\rho^2 V_{\text{coeur+couronne}}^2 \quad (\text{II-15})$$

II-1-2 Facteur de structure : détermination du nombre d'agrégation

Les interactions des particules peuvent mener à leur organisation dans la matrice. Ceci se traduit par l'apparition d'un pic d'interaction dans l'intensité mesurée par DNPA. La position du pic, q_{max} , nous permet d'estimer le nombre d'agrégation, connaissant la fraction volumique et le volume des particules. En utilisant un modèle imitant l'ordre liquide (répulsif) local où

les particules sont placées dans une matrice cubique de périodicité $D=(2\pi /q_{\max})$ nous pouvons estimer le nombre d'agrégation à partir de la conservation du volume des particules [82]. Pour des particules de silice nous appliquons l'équation (II-16) :

$$N_{agg} = \frac{\phi_{si} (2\pi / q_{\max})^3}{V_{si}} \quad (\text{II-16})$$

Φ_{si} est la fraction volumique de la silice dans le nanocomposite. V_{si} est le volume d'une bille de silice. Des calculs de Monte Carlo inverse ont montré que cette estimation est compatible avec une modélisation complète de l'intensité dans le cas de nanocomposites silice-latex [83].

II-1-3 Structure des chaînes par variation de contraste

Les systèmes nanocomposites silice-latex ne permettent pas d'accéder directement au signal des chaînes par diffusion de neutrons aux petits angles à cause du contraste binaire chaînes-silice. Dans le but d'étudier la structure des chaînes dans les nanocomposites silice-latex, pour différentes structures de silice (agrégée ou dispersée), nous introduisons des chaînes deutériées pour créer le contraste entre chaînes tout en effaçant celui de la silice (qui est en contraste moyen nul) et accéder à la conformation des chaînes par la suite [84, 85, 86].

L'intensité diffusée par une solution de N_c chaînes de polymères comportant chacun Z monomères dans un volume V , est la somme de deux fonctions [87] : l'une comprend le facteur de forme $P(q)$ du polymère ($P(0) = 1$) qui correspond aux corrélations de positions entre motifs monomères appartenant à la même chaîne. L'autre est proportionnelle à $S_2(q)$, fonction qui traduit les corrélations entre motifs monomères appartenant à des chaînes différentes :

$$S(q) = (\Delta\rho^2/V) (N_c Z^2 P(q) + N_c^2 S_2(q)) \quad (\text{II-17})$$

Avec :

$\Delta\rho^2 = b_m - b_s (V_m/V_s)$ est la longueur de contraste des motifs monomères dans le solvant

b_m et b_s : longueurs de diffusion cohérentes des monomères et des molécules de solvant

V_m et V_s : volumes molaires partiels des motifs monomères et des molécules de solvant

Un fondu de polymère peut être considéré comme un système incompressible sans fluctuation de concentrations, l'intensité qu'il diffuse est nulle, $S(q)=0$ dans l'équation II-17. Il y a

compensation entre les fluctuations de concentrations intra-chaînes et inter-chaînes, l'équation (II-17) devient :

$$Z^2 P(q) = -N_c S_2^2(q) \quad (\text{II-18})$$

Le facteur de forme des chaînes ne peut être obtenu qu'en créant des fluctuations de concentrations artificiellement en changeant le contraste de certaines d'entre elles en les marquant par substitution isotopique.

Le théorème 50/50 [87, 79] montre que l'intensité diffusée par un mélange de polymères H/D, est proportionnelle au facteur de forme d'une chaîne dans le mélange. Nous allons l'appliquer pour décrire ici le cas de mélange de chaînes de masses identiques et de masses différentes.

II-1-3-1 Diffusion des chaînes H et D de même masse

Dans un fondu de polymère constitué de chaînes identiques, une partie X_H est hydrogénée, l'autre X_D est deutériée, dont les monomères possèdent des longueurs de diffusions respectives b_D et b_H (en cm), en utilisant l'équation (II-17) et (II-18), l'intensité diffusée s'écrit de la façon suivante [79] :

$$I'(q) = (b_D - b_H)^2 X_H X_D N_c Z^2 P(q) \quad (\text{II-19})$$

$P(q)$: facteur de forme des chaînes normé à 1 quand $q \rightarrow 0$

N_c : nombre de chaînes H et D

Z : le nombre de monomères dans une chaîne

$X_H, X_D = 1 - X_H$: fraction (en nombre) de chaînes H et D

Pour faire la différence avec nos notations ($I(q) = d\Sigma/d\Omega|_V$ en cm^{-1}) nous écrivons l'intensité donnée par certaines références [87, 79] I' (en cm^2) pour indiquer que cette quantité n'a pas été normalisée par le volume d'échantillon. Dans un premier temps, nous nous intéressons au préfacteur I'_0 uniquement. Pour $q \rightarrow 0$, $P(q) = 1$, et nous trouvons :

$$I'_0 = (b_D - b_H)^2 X_H X_D N_c Z^2 \quad (\text{II-20})$$

En ramenant au volume total d'échantillon V_{tot} , et en faisant apparaître le volume du monomère V_{mono} , nous en déduisons I_0 dans nos unités (cm^{-1}) :

$$I_0 = \frac{(b_D - b_H)^2}{V_{mono}^2} X_H X_D \frac{N_c}{V_{tot}} Z^2 V_{mono}^2 \quad (\text{II-21})$$

Par ailleurs, le volume d'une chaîne est donné par $V_c = Z V_{mono}$. Les chaînes occupent tout l'espace de l'échantillon, donc $\frac{N_c Z V_{mono}}{V_{tot}} = 1$. Le premier facteur correspond au carré du contraste $\Delta\rho$, et l'équation devient donc : $I_0 = \Delta\rho^2 X_H X_D V_c$. En observant que pour des chaînes H et D identiques la fraction volumique des chaînes ϕ_i est égal à la fraction en nombre X_i , et en réintroduisant le facteur de forme des chaînes, cela donne :

$$I_0 = \Delta\rho^2 \phi_H \phi_D V_c P(q) \quad \text{avec} \quad \phi_H + \phi_D = 1 \quad (\text{II-22})$$

II-1-3-2 Diffusion des chaînes de masses différentes

Dans le cas de mélange de chaînes H et D de masses différentes, l'intensité s'écrit comme suit [87] :

$$\frac{(b_D - b_H)^2}{I'} = \frac{1}{X_D N_c Z_D^2 P_D(q)} + \frac{1}{X_H N_c Z_H^2 P_H(q)} \quad (\text{II-23})$$

Ici, $P_D(q)$ et $P_H(q)$ sont les facteurs de forme respectifs des chaînes H et D normés à 1 quand $q \rightarrow 0$.

Nous ramenons l'équation au volume total de l'échantillon, et nous faisons apparaître le volume du monomère V_{mono} , avec $X_D N_c = N_D$ et $X_H N_c = N_H$. Le préfacteur I_0 quand q tend vers zéro, s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{(b_D - b_H)^2 / V_{mono}^2}{I_0' / V_{tot}} = \frac{1}{(N_D V_D^2 / V_{tot})} + \frac{1}{(N_H V_H^2 / V_{tot})} \quad (\text{II-24})$$

La fraction volumique des chaînes deutériées est donnée par $\phi_D = \frac{N_D}{V_{tot}} V_D$, ce qui est maintenant différent de la fraction en nombre X_D à cause de la différence de masse entre chaînes. Celle des chaînes hydrogénées s'écrit de la même manière. En les introduisant dans l'équation (II-24), on obtient :

$$I_0 = \Delta\rho^2 \phi_D \phi_H \frac{1}{(\phi_H / V_D) + (\phi_D / V_H)} \quad (\text{II-25})$$

D'une autre manière, en réintroduisant le facteur de forme des chaînes :

$$I_0 = \Delta\rho^2 \phi_D \phi_H \frac{V_D V_H}{(\phi_H V_H)/P_D(q) + (\phi_D V_D)/P_H(q)} \quad (\text{II-26})$$

II-1-4 Dissolution des billes de latex pendant la filmification

Initialement, la formation d'un film avec un mélange de billes de latex H/D (sans silice) conduit à un film hétérogène composé de régions riches en H et de régions riches en D. Un point crucial de ma thèse a été d'homogénéiser ces chaînes au niveau moléculaire afin d'accéder à leur structure. Notamment un recuit a permis dans certains cas l'interdiffusion des chaînes entre elles (voir chapitre IV et V). Au cours de ce recuit nous avons observé des structures intermédiaires Figure (II-3) à gauche, qui correspondent à un mélange de billes chevelues et de chaînes libres. La courbe de diffusion de ce type d'objets est présentée sur la figure (II-4).

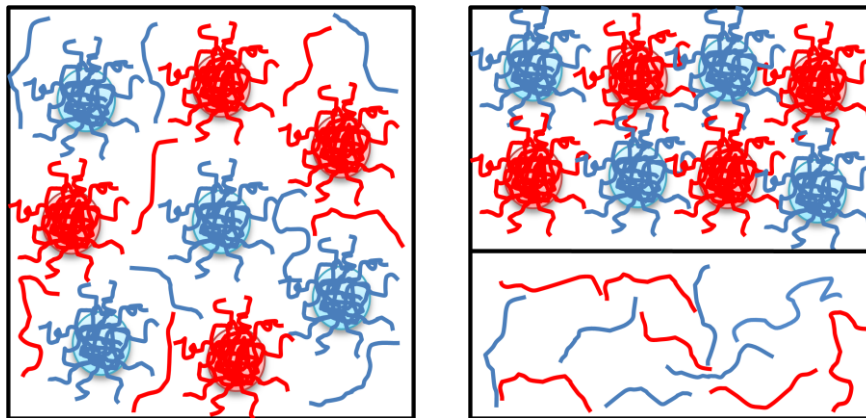


Figure (II-3) : Illustration des structures intermédiaires observées pendant le recuit, à gauche. Système simplifié, à droite. Les chaînes en bleu et rouge correspondent respectivement au polymères hydrogéné et deutérié.

Pour étudier ces structures durant le recuit nous avons procédé à une simplification du système. Nous considérons qu'il n'y a pas d'interaction entre les billes chevelues et les chaînes. Et nous les mettons dans 2 ensembles séparés, tels qu'illustrés sur la Figure (II-3) à droite :

- Ensemble 1 : billes chevelues H + billes chevelues D qui occupent tout l'espace où on peut appliquer le théorème 50/50 : $I_1(q) = \Delta\rho^2 \phi_H (1-\phi_H) V_{\text{bille chevelue}} P_{\text{bille chevelue}}(q)$
- Ensemble 2 : chaînes H et chaînes D qui occupent tout l'espace

$$I_2(q) = \Delta\rho^2 \phi_H (1-\phi_H) V_{\text{chaîne}} P_{\text{chaîne}}(q) \quad (\text{II-27})$$

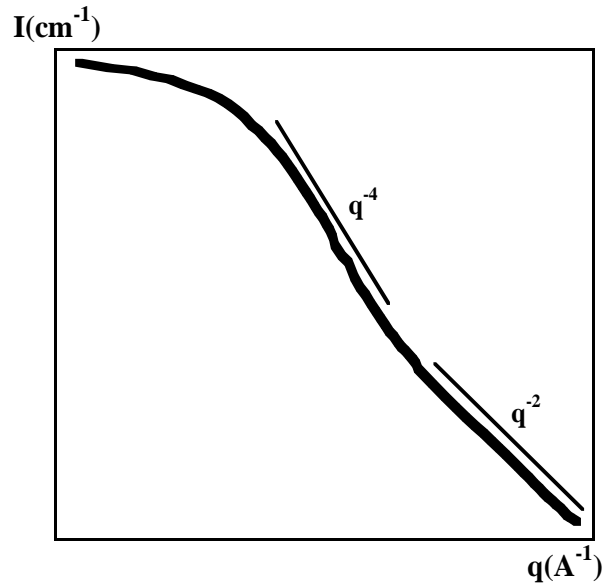


Figure (II-4) : courbe de diffusion observée pour des structures intermédiaires durant le recuit.

Nous supposons que l'intensité totale est telle que : $I(q)=I_1(q) + I_2(q)$, et que le volume V_0 de latex est conservé durant le recuit, partagé entre la bille chevelue et les chaînes libérées. Nous admettons aussi que les billes H et D ont le même rayon, comme illustré sur la figure (II-5). La conservation s'écrit donc :

$$V_0 = V_{\text{cheveu}} N_{\text{cheveux}} + N_{\text{chaîne}} V_{\text{chaîne}} + V_{\text{coeur}} \quad (\text{II-28})$$

Avec : V_0 = volume de la bille de latex de rayon R_0 .

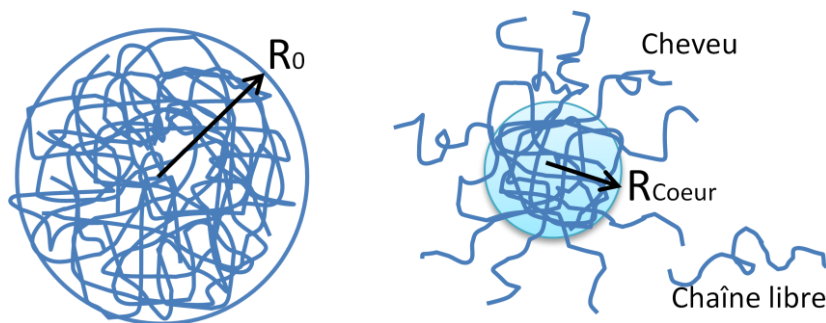


Figure (II-5) : Structure de la particule de latex avant (à gauche) et après dissolution (à droite) partielle dans le mélange H/D.

La dissolution des billes de latex est contrôlée par le paramètre α qui varie de 0 à 1 au cours du processus :

$$V_{\text{bille cheveu}}(\alpha) = (1-\alpha)V_0$$

$$N_{\text{chaîne}}(\alpha)V_{\text{chaîne}}(\alpha) = \alpha V_0$$

Le paramètre β tient compte du partage cœur/couronne dans la bille chevelue :

$$V_{\text{cœur}}(\alpha, \beta) = \beta V_{\text{bille chevelue}}(\alpha) = \beta(1 - \alpha)V_0$$

$$V_{\text{cheveux}}(\alpha, \beta) = (1 - \beta) V_{\text{bille chevelue}}(\alpha) = (1 - \beta)(1 - \alpha)V_0$$

L'intensité peut s'écrire alors comme suit :

$$I(q) = \phi_H(1 - \phi_H)[(1 - \alpha)V_0 P_{\text{bille chevelue}}(q) + \frac{\alpha V_0}{N_{\text{chaînes}}(\alpha)} P_{\text{chaîne}}(q)] \quad (\text{II-29})$$

$P_{\text{chaîne}}(q)$ est la fonction de Debye pour une chaîne Gaussienne (II-9)

$P_{\text{bille chevelue}}$ est le modèle de Pedersen Normé (II-13).

II-2 Microscopie électronique à transmission

Nous avons étudié l'état de dispersion des charges et la microstructure dans les nanocomposites par microscopie électronique à transmission (TEM) par le microscope JEOL 1200 EX II (figure II-6) à différents grossissements. Les mesures ont été réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique de l'université Montpellier II en collaboration avec Franck Godiard.

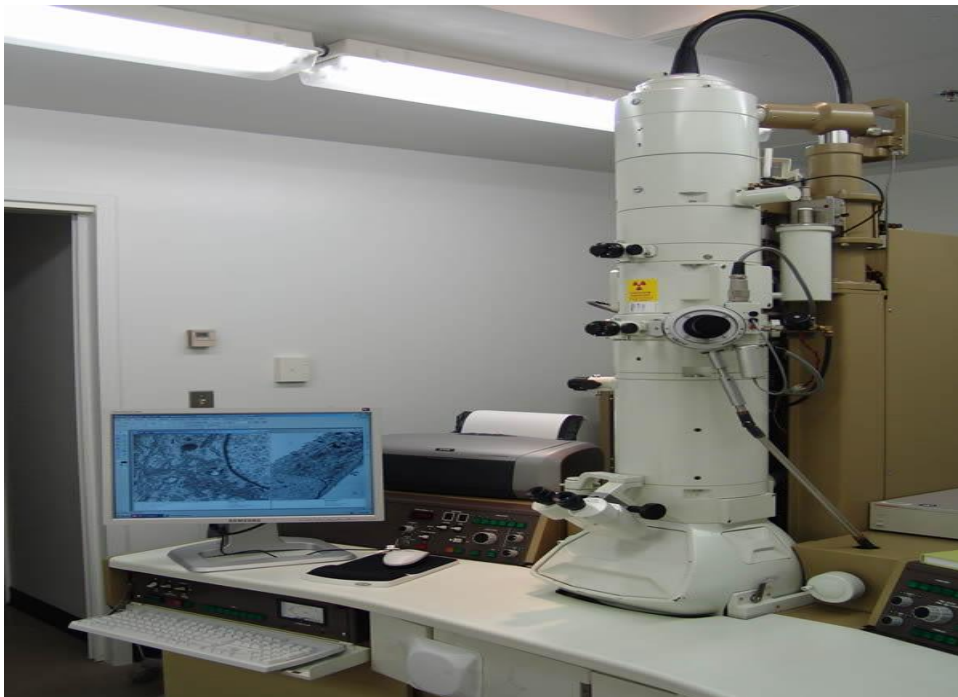


Figure (II-6) : Microscope JEOL 1200 EX II

En microscopie électronique à transmission, un faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Le faisceau

électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci. Les électrons sont guidés par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet.

Les matériaux que nous observons sont amorphes, le contraste de l'image est assuré par l'effet de diffusion des électrons. Lorsque le faisceau traverse une zone de l'échantillon pauvre en atomes lourds, la zone apparaît claire sur l'image. Quand la zone de l'échantillon est riche en atomes lourds (par exemple le silicium), la zone apparaît plus sombre sur l'image.

Les films nanocomposites observés sont des films de 70nm d'épaisseur déposés sur une grille de cuivre. Ces échantillons ont été préparés par ultramicrotomie, et Cryo- ultra microtomie pour les plus mous à l'aide de l'appareil « Leica ultracut UCT » (figure II-7) équipé d'un couteau de diamant. Les films ont été ensuite observés à température ambiante.



Figure (II-7) : Leica Ultracut UCT ultramicrotome.

Cette méthode permet de voir l'état de dispersion de la silice dans les nanocomposites dans l'espace direct et complète les résultats observés par DNPA.

II-3 Tests mécaniques et rhéologie

II-3-1 Traction uni-axiale

L'étude des propriétés rhéologiques des nanocomposites est effectuée par des tests de traction uni-axiale. Ces expériences sont réalisées sur un dispositif, dont la partie inférieure est fixe, et la partie supérieure est mobile. Le tout est immergé dans un bain d'huile thermostaté pour régler la température. L'étirement longitudinal est fait à un gradient de vitesse constant $\dot{\gamma} = 0.001s^{-1}$. Les échantillons ont une forme rectangulaire, de dimensions : longueur $L=3cm$, largeur $b=1cm$ et épaisseur de $e=0.1cm$. L'épaisseur des échantillons est uniformisée par un ponçage au papier de verre. Aux deux bouts des échantillons est collé du papier émeri par une colle cyanoacrylate, qui vont ensuite être accroché à l'appareil de traction selon la Figure (II-8).

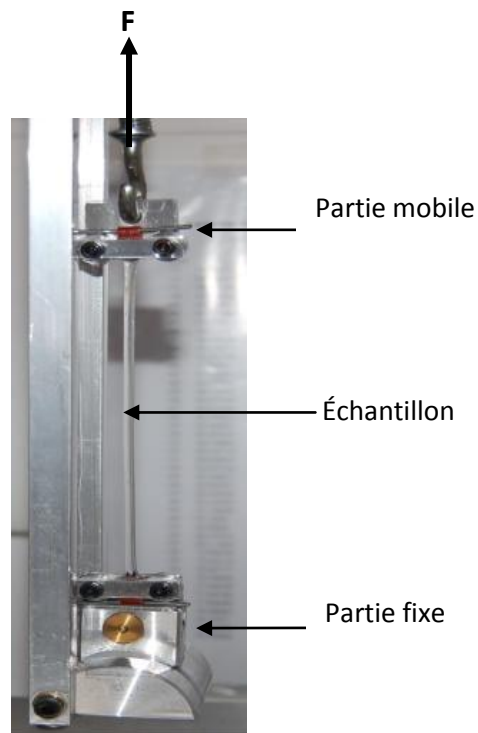


Figure (II-8): film nanocomposite fixé dans la machine de traction

Les échantillons sont étirés à 65°C pour les nanocomposites à base du latex Rhodia, et 75°C pour ceux à base du latex SB, des températures qui dépassent la T_g de 30°C. A cette température le polymère pur à un comportement caoutchoutique.

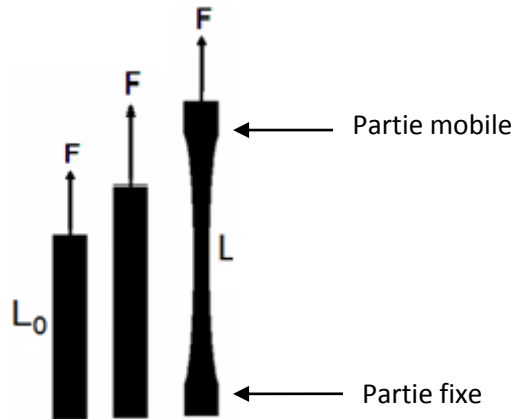


Figure (II-9) : Forme schématisée d'un échantillon avant (à gauche), durant (au milieu) et après (à droite) déformation.

Le test de traction permet d'obtenir une courbe de contrainte(σ)-déformation(λ). La déformation λ , est le rapport de la longueur finale L sur la longueur initiale L_0 (voir figure II-9) de l'échantillon :

$$\lambda = L/L_0$$

La contrainte est la contrainte réelle dans l'échantillon, obtenue par division de la force mesurée par le capteur par la section S de l'échantillon :

$$\sigma = \frac{F}{S} \tag{II-30}$$

Notons que cette contrainte est différente de celle appelée « contrainte d'ingénieur », qui est le rapport de la force et de la section initiale S_0 . Pour connaître la section réelle, nous utilisons la conservation du volume de l'échantillon : $L*S = L_0*S_0$. Ce qui donne :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \lambda \tag{II-31}$$

L'énergie par unité de volume de l'échantillon e/V nécessaire pour étirer un échantillon jusqu'à la rupture est la somme du produit de la force et du déplacement durant l'étirement de l'échantillon :

$$e/V = \int_1^{\lambda_{\text{rupture}}} \frac{\sigma(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad (\text{II-32})$$

Afin de décrire le renforcement dans les nanocomposites, nous avons utilisé deux types de facteurs de renforcement. Le premier est établi à partir des mesures $\sigma/\sigma_{\text{latex}}$, σ_{latex} est la contrainte du latex pur. Le deuxième facteur de renforcement est celui établi à partir du module de Young E/E_{latex} . Le module de Young est défini par l'équation (II-33).

$$E = \left. \frac{d\sigma}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} \quad (\text{II-33})$$

II-3-2 Reproductibilité des tests rhéologiques

Dans le but de tester la reproductibilité des tests rhéologiques, nous avons effectué des tests de traction sur des échantillons de nanocomposites :

- deux échantillons de latex pur provenant de deux films préparés séparément, figure (II-10)
- deux échantillons nanocomposites chargés de silice à 20% coupés à partir du même film nanocomposite, figure (II-11).

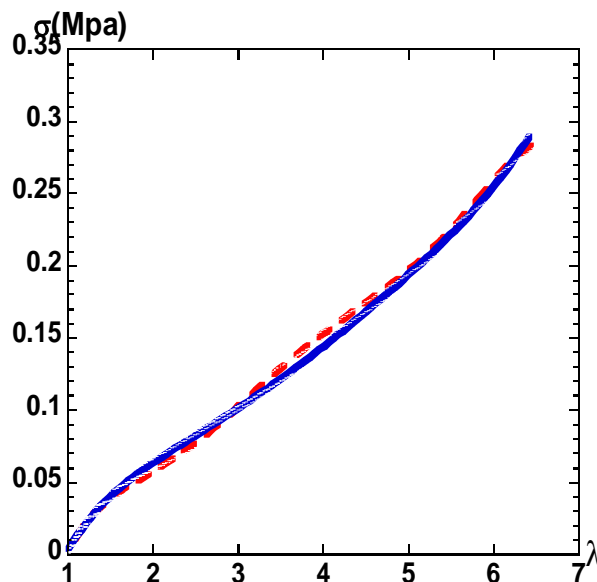


Figure (II-10) : Courbe contrainte-déformation de deux échantillons de latex pur, provenant de deux films préparés séparément.

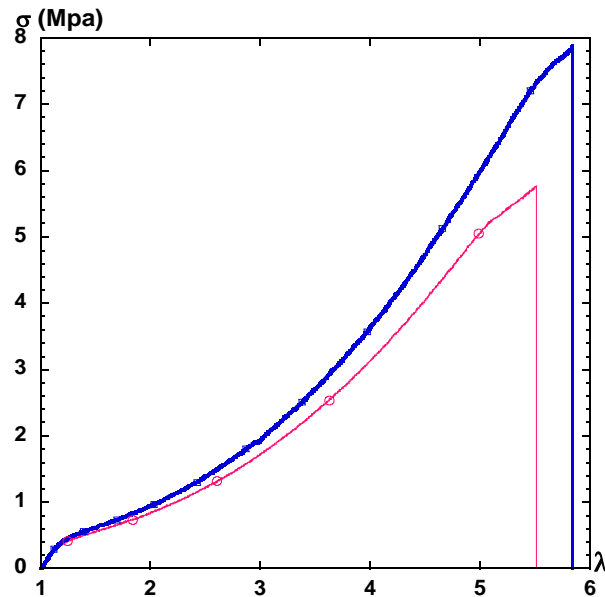


Figure (II-11) : courbe contrainte-déformation de deux échantillons nanocomposites chargés de silice à 20% coupés à partir du même film nanocomposite

Les films présentés sur la première Figure (II-10) se superposent bien, aussi bien aux faibles déformations qu'aux grandes déformations. Les films présentés sur la deuxième figure (II-11), se superposent aux faibles déformations, puis nous observons un écart entre la contrainte nécessaire pour la même déformation, cet écart est croissant. Le point de rupture du premier film est à $\lambda=5.51$ avec $\sigma_{\max}=15.49$ MPa. Le point de rupture du deuxième film est à $\lambda=5.84$ avec $\sigma_{\max}=20.22$ MPa. L'erreur obtenue sur λ est de 5.65%, 23% pour σ_{\max} . Il n'est pas étonnant que la rupture apparaisse à un moment légèrement différent, puisqu'il s'agit par nature d'un phénomène catastrophique. La valeur exacte de la contrainte pendant l'étirement dépend elle essentiellement des facteurs géométriques, et notamment des dimensions exactes des échantillons, qui ne sont pas connues mieux que quelques pourcents chacune. Seulement aux grandes déformations, la forme de l'éprouvette étirée peut varier en fonction des qualités du collage de la toile émeri par exemple. En observant les courbes de la figure II-11, nous estimons que nos courbes d'étirement sont fiables à environ 10% près jusqu'à $\lambda=4.5$, i.e. jusqu'aux grandes déformations, mais avant rupture. Nous verrons dans les chapitres IV et V que cette précision est largement suffisante pour décrire des phénomènes du renforcement mécanique dans les nanocomposites silice-latex.

Chapitre III :

Des nanoparticules aux nanocomposites

CHAPITRE III : DES PARTICULES AUX NANOCOMPOSITES	61
III-1 CHARGE : NANOPARTICULES DE SILICE	61
III-2 MATRICE	64
III-2-1 LATEX RHODIA	65
III-2-2 LATEX SB HYDROGENE ET DEUTERIE	67
III-3 INTERACTIONS ENTRE NANOPARTICULES EN SOLUTION ET FORMATION DE FILMS NANOCOMPOSITES	70
III-3-1 INTERACTIONS ENTRE LES NANOPARTICULES DE LATEX R	71
III-3-2 INTERACTIONS ENTRE LES PARTICULES DE LATEX SBH	72
III-3-3 INTERACTIONS ENTRE LES PARTICULES DE SILICE	73
III-3-4 EFFET DES INTERACTIONS SUR LA FORMATION DE FILMS NANOCOMPOSITES	75
III-4 FORMATION DES FILMS NANOCOMPOSITES	77
III-4-1 EFFET DE LA TEMPERATURE DE LA FORMATION DU FILM	80
III-4-2 EFFET DE LA SYNTHESE DU POLYMERE	81
III-4-3 EFFET DE LA DESIONISATION DU LATEX	82
III-5 CONCLUSION	83

Chapitre III : Des particules aux nanocomposites

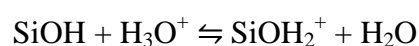
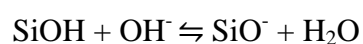
Pour relier la structure des charges et des chaînes aux propriétés mécaniques des nanocomposites, nous étudions un système préparé à partir de solutions colloïdales de nanoparticules dispersées dans l'eau. Dans ce système, la structure de la silice est contrôlable par la variation de la force ionique du milieu, ainsi que du pH. Les particules de polymère composant la matrice choisie sont aussi de taille nanométrique : il s'agit de latex d'un copolymère PMMA/PBuA. Ce copolymère a été choisi pour avoir une température de transition vitreuse entre 33 et 45°C, donc une température de formation de film dans la même gamme, ce qui facilite la filmification.

Pour comprendre la structure de ces nanoparticules après filmification, il est nécessaire de connaître leurs caractéristiques initiales telles que la taille, la masse, le contraste, et l'état de dispersion.

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans un premier temps nous présentons les caractéristiques des nanoparticules constituant les charges et la matrice. Nous avons utilisé plusieurs méthodes de caractérisation, notamment la DNPA et la diffusion de lumière pour analyser la taille et la forme des nanoparticules, ainsi que la GPC et RMN pour caractériser les chaînes polymère. Nous avons ensuite étudié dans une deuxième partie par DNPA les interactions dans une solution aqueuse entre les nanoparticules de même nature à une concentration proche de celle du mélange avant filmification, et nous discutons de l'état de dispersion avant la filmification. Nous terminons en troisième partie par le processus qui nous a mené à une méthode d'élaboration des nanocomposites.

III-1 Charge : nanoparticules de silice

Les nanoparticules de silice utilisées dans cette thèse sont des billes de SiO₂ offertes par Akzo Nobel, qui portent le nom commercial de B30/220. Ces nanoparticules de silice sont des billes sphériques stabilisées par la présence de groupes silanols (-SiOH) sur la surface. Ces groupes peuvent être ionisés selon l'équation d'équilibre :



Le point isoélectrique de la silice est à pH 2. A $\text{pH} < 2$, la silice est chargée positivement. A $\text{pH} > 2$, la silice porte une charge négative. Et à $\text{pH} > 11$, la silice se dissout dans l'eau. Entre pH 2 et 11 la densité de charge augmente avec l'augmentation du pH (voir figure III-1[88]). Les nanoparticules de silice que nous utilisons sont suspendues dans l'eau à une concentration de 30% en masse et à un pH entre 9 et 10.

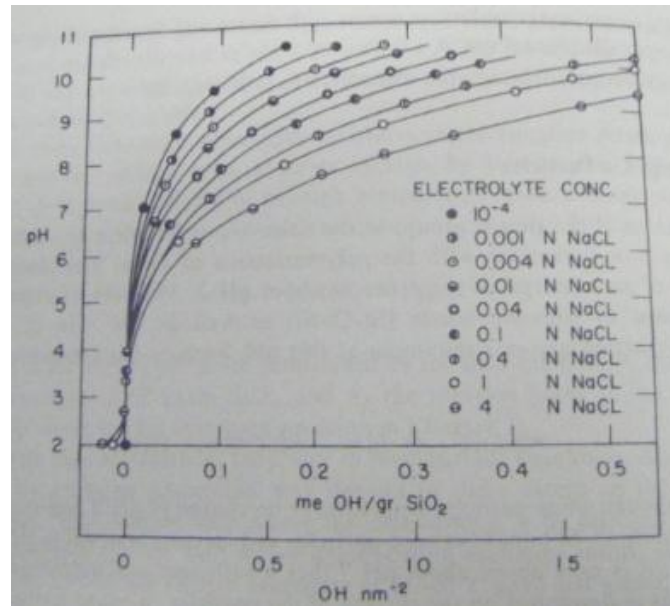


Figure (III-1) : Densité de charge exprimé en ions OH⁻ sur la surface de particules de silice colloïdale avec une surface spécifique de 180m²/g, en présence de différentes concentrations de chlorure de sodium [88].

Afin de caractériser la forme des nanoparticules de silice, nous les avons analysées par DNPA. Les résultats sont présentés sur la figure (III-2). Cette courbe nous renseigne sur la forme, la taille et la polydispersité de la silice. Nous avons mesuré une solution de silice diluée dans du D₂O à 1.2%v pour un maximum de contraste, le solvant est donc composé d'un mélange de D₂O et de H₂O. Nous avons comparé l'intensité expérimentale à l'intensité d'une sphère convoluée par une fonction log-normale qui représente la polydispersité sur le rayon (Eq. II-7) et la résolution de l'instrument. Le volume obtenu ainsi que le volume moyen et le rayon moyen qui en découle par la loi normal (Eq. II-8) est donné dans le tableau (III-1). C'est le volume moyen que nous avons utilisé comme V_{si} pour l'estimation du nombre d'agrégation dans les nanocomposites (chapitres IV et V). Par ailleurs, aux petits angles de la figure (III-2), nous observons une déviation par rapport au facteur de forme due à un pic d'interaction entre les particules. A partir de la position de ce pic nous pouvons estimer le

nombre d'agrégation selon l'équation (II-16). Nous trouvons N_{agg} proche de un. Nous pouvons en conclure l'absence d'agrégation, la silice est bien dispersée dans la solution.

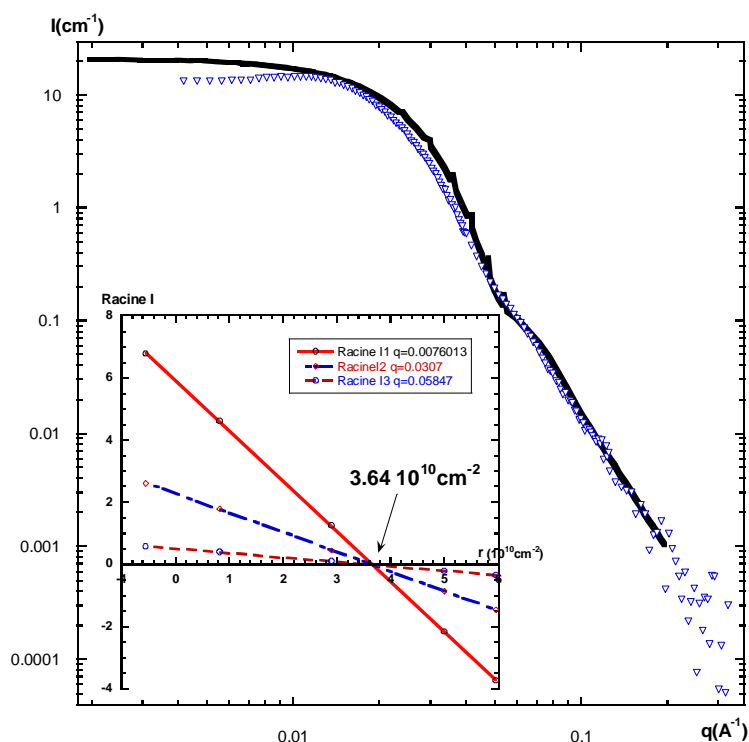


Figure (III-2) : La courbe de diffusion des nanoparticules de silice en solution aqueuse (H_2O/D_2O) à 1.2% v : intensité cohérente diffusée, comparée à un facteur de forme théorique pour sphères polydisperses ($R_0=78.5 \text{ \AA}$, $\sigma=18\%$). Encadré : la variation de contraste de la silice.

Dans la courbe encadré de la figure (III-2), nous présentons la variation de contraste de la silice dans des mélanges H_2O/D_2O à partir de concentrations en D_2O de 0, 20, 40, 80, et 94%v (voir détails dans l'annexe B). Elle nous a permis de déterminer la densité de longueur de diffusion cohérente de la silice. Celle-ci peut être estimée théoriquement (cf. l'annexe B) en utilisant une densité de $2.2g/cm^3$: $\rho(SiO_2) = 3.5 \cdot 10^{10} cm^{-2}$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur obtenue à partir de notre variation de contraste donnée dans le tableau (III-1).

Nous avons caractérisé aussi ces particules par diffusion de la lumière à forte dilution (0.01%). Le rayon hydrodynamique R_H obtenu par DLS est donné dans le tableau (III-1). Il est plus grand mais du même ordre de grandeur que celui obtenu par diffusion de neutrons. Cet écart peut être expliqué par la domination de la mesure DLS par les grandes particules. Nous avons également tenté une mesure en SLS, mais la petite taille des particules nous empêche de bien mesurer R_g par cette technique.

Les caractéristiques de ces billes sont regroupées dans le tableau (III-1).

$\rho(\text{cm}^{-2})$	Distribution log-normal		$\langle R \rangle (\text{Å})$	$\langle V \rangle (\text{Å}^3)$ $=V_{\text{si}}$	$R_{\text{H}} (\text{Å})$
	$R_0 (\text{Å})$	σ			
$3.64 \cdot 10^{10}$	78.5	18%	82.3	$2.34 \cdot 10^6$	120

Tableau (III-1) : Caractéristiques des nanoparticules de silice mesurées par DNPA et DLS.

III-2 Matrice

La matrice qui constitue les films nanocomposites étudiés dans ce manuscrit est à base de nanolatex, c'est-à-dire des suspensions de nanoparticules de polymère dans l'eau, de taille de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Nous avons utilisé deux types de latex. Le premier est une solution offerte par Rhodia. Ce sont des nanoparticules d'un copolymère statistique hydrophobe, le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le Polyacrylate de butyle (PBuA), stabilisées par une couronne d'acide acrylique hydrophile. Leur structure est représentée sur la figure (III-3). Dans tout ce manuscrit, nous appellerons ce latex « latex Rhodia » ou « latex R ». Malheureusement, il n'est plus produit, et il n'existe pas non plus sous forme deutériée. Nous nous sommes donc tournés vers un laboratoire spécialisé dans la synthèse de latex, le « Grupo de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco/EHU, Espagne ». Au sein de ce laboratoire, Ainara Imaz nous a synthétisé plusieurs lots de nanolatex, deutérié ou non, que nous appellerons respectivement latex SB h et latex SB d. Ce deuxième latex est aussi un copolymère PMMA/PBuA stabilisé par un tensioactif (SDS), pour rester le plus proche possible du système Rhodia.

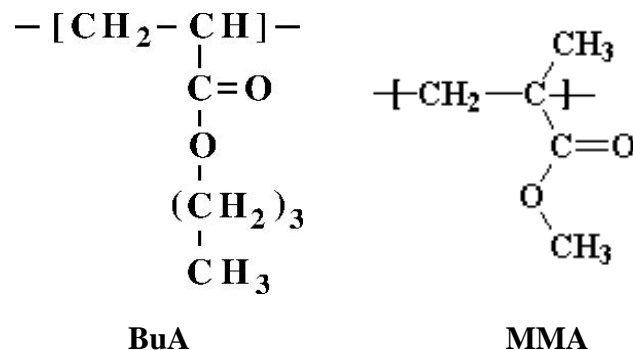


Figure (III-3) : Structure du BuA et du MMA

Dans la suite de ce chapitre nous présentons les caractéristiques des deux latex.

III-2-1 Latex Rhodia

Pour caractériser la taille des nanoparticules du latex en suspension, nous avons effectué des mesures de DNPA, DLS et SLS. Les rayons obtenus sont présentés dans le tableau (III-2) ainsi que la densité de longueur de diffusion obtenue par variation de contraste. Nous avons mesuré aussi la taille des particules après désionisation de la solution avec une résine échangeuse d'ions. En DLS, le rayon hydrodynamique est de l'ordre de 240 Å, il est légèrement supérieur à celui obtenu avant désionisation : les interactions entre particules changent légèrement.

Le facteur de forme obtenu par DNPA et présenté sur la Figure (III-4). Aux petits angles, aucune remonté ni pic d'interaction n'apparaît, ce qui indique de faibles interactions entre les particules et l'absence d'agrégation de particules : le facteur de structure est égal à un. Pour la modélisation, le facteur de forme d'une sphère pleine (Eq. II-5) est convolué par une fonction log-normale qui représente la polydispersité sur le rayon des billes puis par la fonction de résolution de l'instrument.

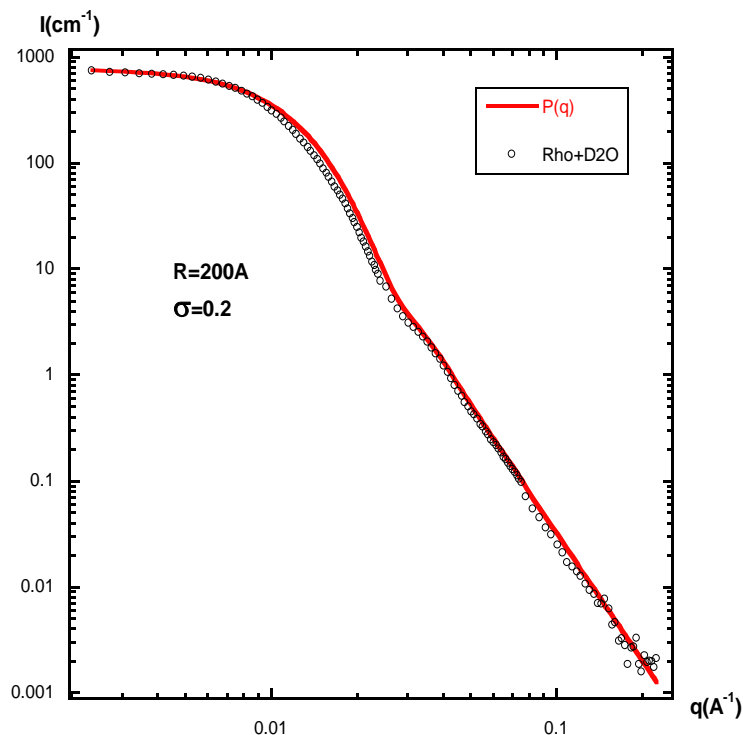


Figure (III-4) : Courbe de diffusion des billes de latex R en solution aqueuse ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$) à 1%v. Intensité cohérente diffusée, comparée à un facteur de forme théorique pour sphères polydisperses ($R=200\text{\AA}$, $\sigma=20\%$).

ρ (cm ⁻²)	Distribution log-normal		$\langle R \rangle$ (Å)	$\langle V \rangle$ (Å ³)	R_H (Å)	R_g (Å)
	R_0 (Å)	σ				
1.16 10 ¹⁰	200	20%	212	40 10 ⁶	240	210

Tableau (III-2) : Caractéristiques des nanoparticules du latex R.

Afin de connaître la dispersion des masses de polymère, nous avons mesuré M_w et M_n par GPC. Celle-ci est calibrée avec du PMMA, nous espérons donc avoir une estimation fiable de la masse totale de notre copolymère.

La composition chimique des latex a été évaluée par RMN 1H dans du chloroforme deutérié. L'aire du signal de résonance des protons des groupements OCH₂ et OCH₃ dans les unités acrylate de butyle et méthacrylate de méthyle, respectivement, permet de déterminer la proportion de chaque monomère : 45% MMA et 55% BuA. La T_g du PMMA étant égale à 120°C et celle du PBuA de l'ordre de -49°C, la valeur de T_g du copolymère calculée par la loi de Fox (Eq. III-1) donne

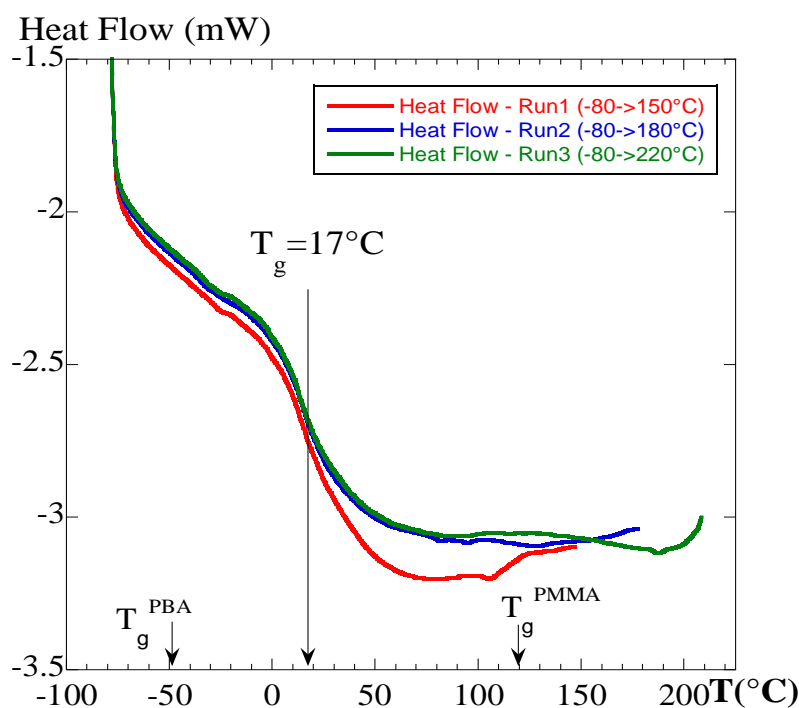


Figure (III-5) : Analyse de la transition vitreuse du latex R par DSC. La mesure a été faite à une vitesse de 10K/min sur 7,45mg de latex.

5°C. La mesure de la T_g par DSC donne 17°C, la courbe est présentée sur la figure (III-5). Cet écart entre le calcul et le résultat DSC pourrait être dû à la présence d'acide acrylique qui s'insère dans les chaînes (T_g du poly(acide acrylique) entre 100 et 120°C). Ces deux valeurs sont plus faibles que celle donnée par le fournisseur qui est de 33°C. Le copolymère a d'ailleurs été choisi pour des raisons de filmification et tests rhéologiques à 65°C ($T > T_g$) d'une part ; et de vitrification facile à température ambiante ($T < T_g$) d'autre part. L'ensemble des caractéristiques chimiques est présenté dans le tableau (III-3).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_1}{T_{g1}} + \frac{X_2}{T_{g2}} \quad (\text{III-1})$$

T_g est la température de transition vitreuse du copolymère, T_{g1} , T_{g2} et X_1 , X_2 sont respectivement les températures et les fractions massiques des monomères constituant le copolymère.

Composition chimique		T_g fournisseur	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PD
45% MMA	55% BuA	33°C	133 267	34 761	3.83

Tableau (III-3): Caractéristiques des chaînes du latex R.

III-2-2 Latex SB hydrogéné et deutérié

Afin d'étudier la structure des chaînes dans les nanocomposites, nous avons besoin de deux latex similaires, synthétisés de la même manière, l'un est hydrogéné, l'autre est deutérié. Pour cela, nous avons utilisé le latex SB h et SB d. Ces latex sont synthétisés à San Sebastian [90, 91], et livrés en plusieurs lots. Nous avons analysé les nanoparticules de polymères par DNPA, DLS et SLS afin de caractériser leur taille, forme, et densité de longueur de diffusion. Nous avons aussi caractérisé leur T_g par DSC et leur masse par GPC.

III-2-2-1 Latex SB h

Le latex SB est un copolymère PMMA/PBuA. Les facteurs de formes des nanolatex H sont présentés sur la figure (III-6), les rayons de Guinier obtenus selon l'équation (II-4) ont des valeurs entre 110 et 140 Å. La densité de longueur de diffusion du latex SB h a été mesuré par une variation (cf. Annexe B) de contraste, la valeur obtenue est $0.94 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

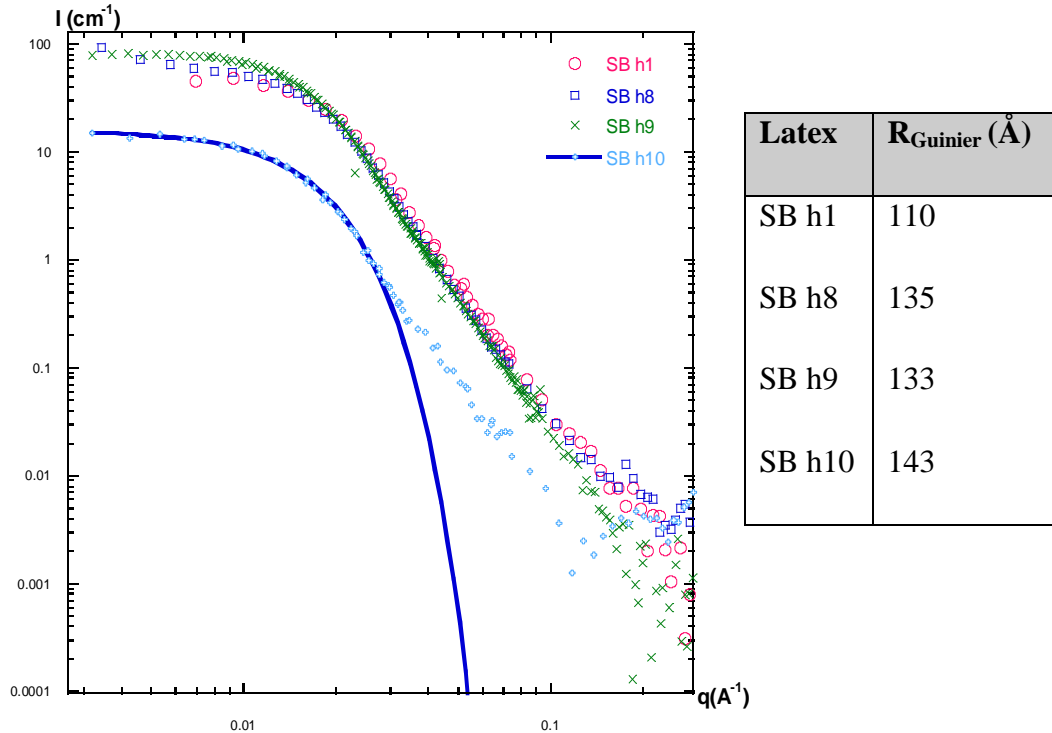


Figure (III-6) : A gauche, les facteurs de forme des billes des lots de latex SB h (h1, h8, h9, et h10) analysés par DNPA. A droite, le tableau récapitulatif des rayons de Guinier obtenus par l'équation (II-4).

L'analyse GPC a permis de mesurer la masse des polymères, quant à la T_g , elle a été mesurée par DSC, la courbe est présentée sur la figure (III-7), elle correspond à la T_g calculée par la loi de Fox (Eq. III-1) à partir de la T_g du PMMA et PBuA et qui donne 51°C. Cet accord avec la DSC suggère qu'il s'agit bien d'un copolymère statistique. Les résultats sont regroupés sur le tableau (III-4).

Composition chimique		T_g DSC	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PD
72% PMMA	28% PBuA	47°C	(SB h4) 68 315	11 335	6.02
			(SB h8) 244 191	61 177	3.99
			(SB h9) 304 512	71 410	4.26

Tableau (III-4): Caractéristiques des chaînes du latex SB h.

Les masses moléculaires des chaînes polymères des latex sont différentes d'un lot à l'autre, et la longueur des chaînes est polydisperse.

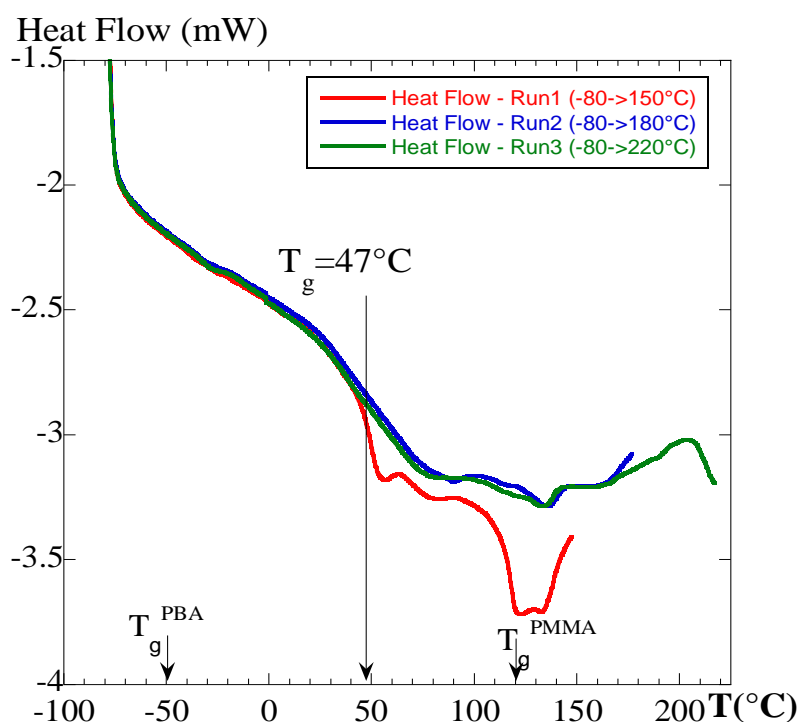


Figure (III-7) : Analyse de la transition vitreuse de SB h par DSC. La mesure a été faite à une vitesse de 10K/min sur 8.56 mg de latex.

III-2-2-2 Latex SB d

Le latex SB d a la même composition chimique que le latex SB h, donc à priori les mêmes rapports MMA/BuA et la même T_g . La seule différence c'est que l'hydrogène sur les monomères a été remplacé par son isotope le deutérium pour changer la densité de longueur de diffusion afin d'effacer le signal de la silice et accéder au signal des chaînes dans les nanocomposites. Le méthyle méthacrylate a été remplacé par un monomère totalement deutérié. Dans le butyle méthacrylate, seulement neuf hydrogènes parmi les douze ont été remplacés. La nouvelle densité de longueur de diffusion déterminée par variation de contraste, donne une valeur de $6.4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Les rayons des nanolatex synthétisés sont résumés sur le tableau à droite de la figure (III-8), et les facteurs de forme qui ont permis d'extraire les rayons sont représentés sur la figure (III-8) à gauche. Les rayons sont compris entre 117 et 126 Å, des valeurs proches de celles obtenues pour le latex SB h.

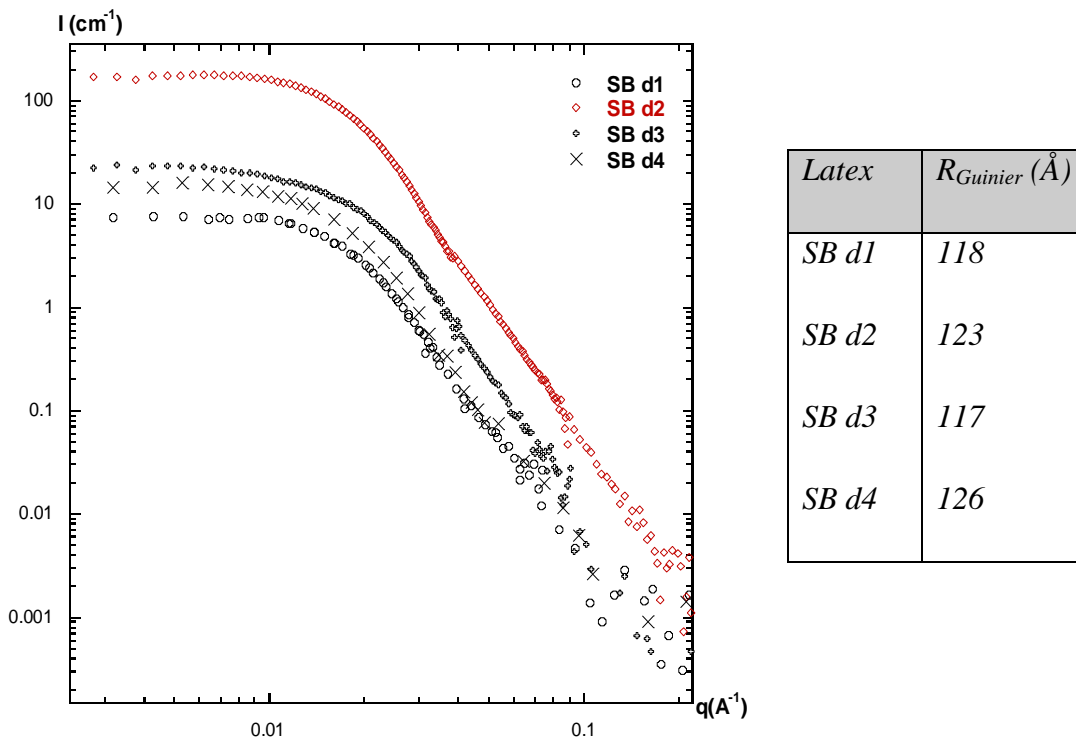


Figure (III-8) : A gauche, les facteurs de forme des billes des différents lots du latex SB d (d1, d2, d3 et d4) analysés par DNPA. A droite, le tableau récapitulatif des rayons de Guinier obtenus par l'équation (II-4).

Nous avons caractérisé la longueur des chaînes par GPC, les résultats sont présentés sur le tableau (III-5) :

Composition chimique		T_g DSC	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PD
72% PMMA	28% PBuA	47°C	(SB d2) 62 126	8 592	7.2
			(SB d3) 227 716	63 852	3.56

Tableau (III-5) : Caractéristiques des chaînes du latex SB d.

Comme pour le SB h, les lots du SB d possèdent des caractéristiques différentes, les masses moléculaires sont différentes et polydisperses.

III-3 Interactions entre nanoparticules en solution et formation de films nanocomposites

Parmi les phénomènes qui interviennent dans le renforcement des nanocomposites, on trouve les interactions charge-charge et charge-polymère. Les interactions charge-charge sous déformation dépendent de la structure des charges au sein des nanocomposites au repos. Cette structure est elle-même déterminée par les interactions entre nanoparticules en solution. Nous

avons donc étudié l'état des interactions entre les particules de même nature en solution afin d'avoir une idée de la dispersion des colloïdes avant la formation des films. Nous avons caractérisé les billes de silice, les billes de latex R ainsi que les billes de latex SB h concentrées à 5%v dans un mélange de H₂O/D₂O. Nous avons d'abord désionisé les solutions, ce qui fait descendre le pH vers 3, puis nous avons ajusté le pH par une base, le NaOH préparé à pH=12. Pour ces particules, nous avons analysé des solutions à pH 4, 5, 7 et 9. Ces pH sont similaires à ceux utilisés pour la préparation des nanocomposites que nous étudions dans les chapitres suivants. Le suivi des interactions au cours du séchage n'était pas possible, car avec l'évaporation de l'eau, il est difficile de contrôler la concentration, le pH et la salinité du mélange.

III-3-1 Interactions entre les nanoparticules de latex R

Les nanoparticules de latex R composées de copolymères de PMMA et de PBuA sont stabilisées par une couronne d'acide acrylique hydrophile ionisable à pH basique ($pK_a \approx 4.5$). La courbe de diffusion des nanoparticules du latex R dispersées à 5%v dans un mélange H₂O/D₂O pour différentes valeurs du pH est représentée sur la figure (III-9), comparée au facteur de forme mesuré expérimentalement à une concentration de 1%v. Nous représentons l'intensité normalisée par la concentration et le contraste $\Delta\rho^2$, pour tenir compte des variations de la concentration provenant de l'ajout de la solution de soude. Nous observons l'apparition d'un pic d'interaction à la même position pour tous les pH à $q=0.0081\text{\AA}^{-1}$. Le pic est plus prononcé pour les pH faibles et s'atténue à pH 9. Aux plus petits q, l'intensité des solutions à pH 4 et 5 est plus faible, ce qui signifie une répulsion plus importante, alors que les colloïdes sont plus chargés à pH basique et devraient être moins chargés à pH acide. Les plus faibles interactions à pH 9 peuvent être expliquées par l'ajout du NaOH, qui diminue aussi la longueur de Debye. Nous avons calculé le nombre d'agrégation à partir de la position du pic selon l'équation (II-16), et nous avons trouvé une valeur proche de un ($N_{agg} \approx 0.6$). Cette valeur est obtenue à partir du modèle cubique présenté précédemment (cf. paragraphe II-1-2), la valeur réelle pourrait être obtenue par un modèle plus adapté aux solutions diluées. Néanmoins, nous pouvons en conclure que les nanoparticules de latex restent bien dispersées dans la solution avant la formation des films nanocomposites, malgré le changement du pH. En résumé, le pH a une influence mineure sur les interactions entre les nanoparticules de latex R en solution. Cependant, nos résultats suggèrent que l'influence de la concentration ionique

et du pH se compensent en partie, les deux ayant un impact sur la structure finale du nanocomposite.

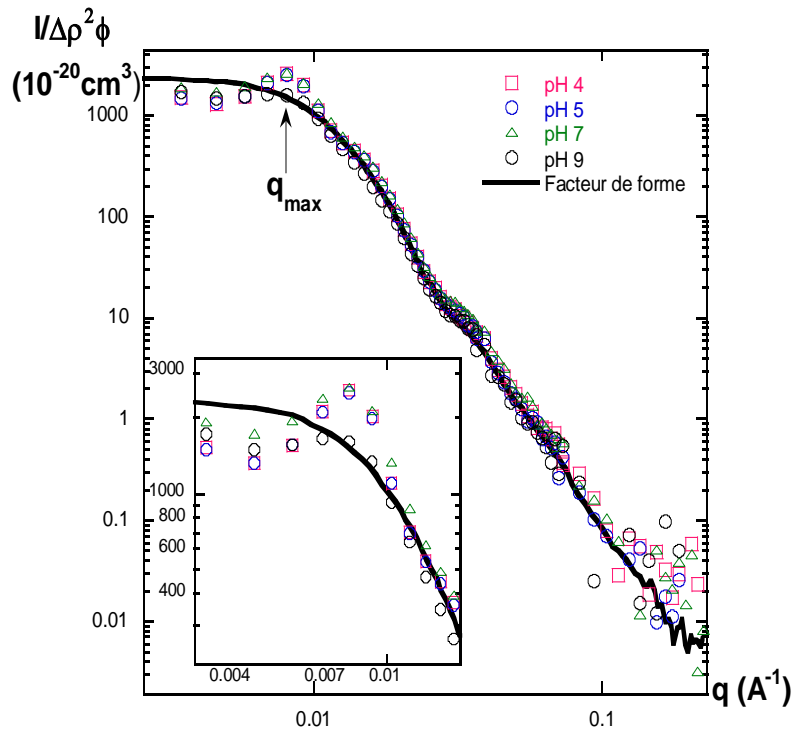


Figure (III-9) : La courbe de diffusion des billes du latex R (H) dispersées à 5%v dans un mélange H₂O/D₂O avec variation du pH: 4, 5, 7, et 9 comparés au facteur de forme mesuré expérimentalement à 1%v. Encadré : agrandissement de la zone des petits q.

III-3-2 Interactions entre les particules de latex SB h

Les nanoparticules de latex SB h sont composées de copolymères de PMMA et de PBuA stabilisées par une couronne de tensioactifs de SDS. Nous avons étudié la structure de ces nanoparticules concentrées à 3.6%v dans une solution de mélange de H₂O/D₂O comme précédemment. Nous avons désionisé la solution, puis ajouté de la soude préparée à pH=12, jusqu'à un pH=7. La structure est représentée sur la figure (III-10). Contrairement au cas du latex R, nous n'observons pas d'apparition de pic, mais une diminution de l'intensité aux petits q.

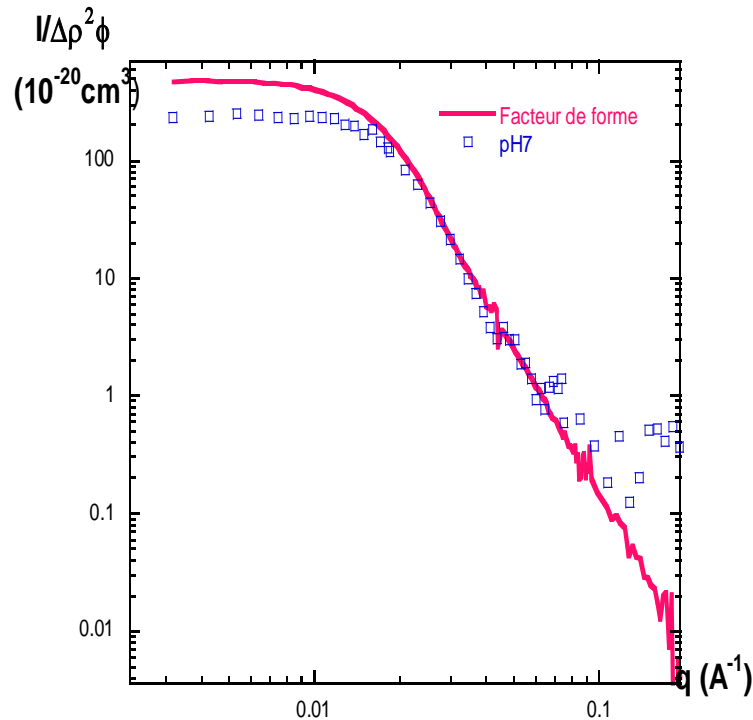


Figure (III-10) : Courbe de diffusion des billes du latex SB h9 dispersées à 3.6%v dans un mélange H₂O/D₂O à un pH=7 comparé au facteur de forme expérimental mesuré à 1%v (le pH est ajusté avec une solution de soude).

L'absence de pic et la diminution de l'intensité à $q \rightarrow 0$, fait penser à une interaction de type « sphère dure ». Sur la figure (III-11), nous avons fait des calculs modèles suivant l'équation (II-1), avec $R=130 \text{ \AA}$, et $S(q)$ décrit par la théorie de Percus-Yevick [92]. Le niveau de « sphère dure » de $I(q \rightarrow 0)$ baisse, et les courbes ressemblent fortement au résultat expérimental. Cependant, il faut une concentration plus élevée (8% au lieu de 3.6%) pour un bon accord quantitatif. Cela correspond à une augmentation du rayon de 130 à 170 \AA , potentiellement due à une forte répulsion électrostatique fortement écrantée.

III-3-3 Interactions entre les particules de silice

Le renforcement de matrice de polymère par des nanoparticules de silice dépend de leurs interactions en solution, ces dernières ont été étudiées dans une solution à 10%v dans le D₂O [93]. L'analyse d'une solution à pH 9 a montré la présence d'une forte répulsion électrostatique et un nombre d'agrégation égal à un. Tandis que pour une autre solution préparée à pH 6 mesuré après une semaine, un décalage du pic d'interaction vers les petits angles a été observé, ce qui signifie l'agrégation des particules avec un $N_{\text{agg}}=5$ [93].

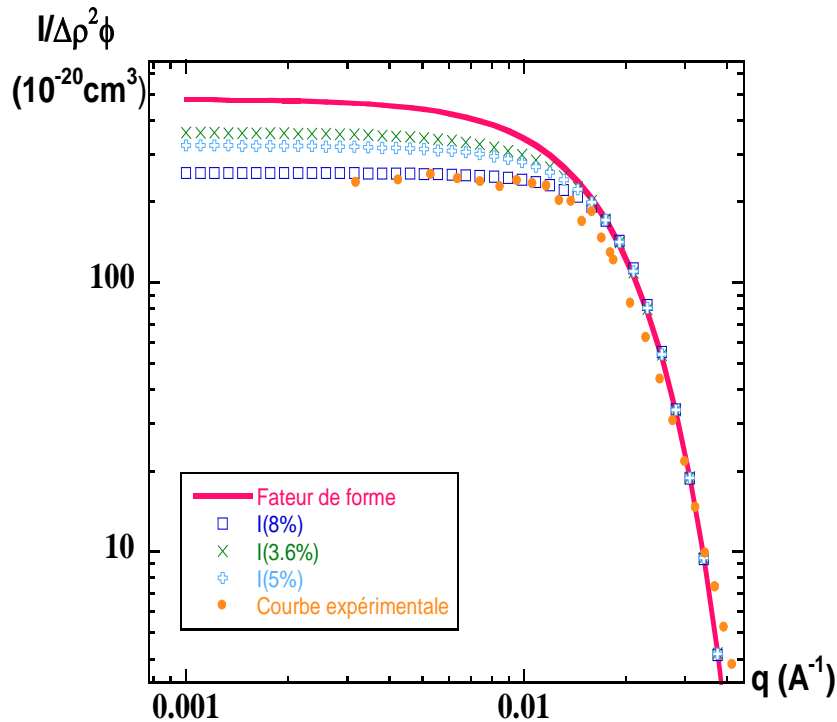


Figure (III-11) : Modélisation de l'intensité des billes du latex SB h par un facteur de forme de Guinier et un facteur de structure Percus Yevick, avec un rayon de 130 Å et à des concentrations 3.6, 5, et 8%v.

Pour notre étude, nous avons caractérisé la structure des nanoparticules de silice à une concentration de 5%v dans un mélange H₂O/D₂O à différents pH : 4, 5, 7 et 9. Les nanoparticules de silice ont été désionisées puis leur pH a été ajusté par l'ajout du NaOH. Les résultats sont présentés sur la figure (III-12). Nous observons l'apparition d'un pic d'interaction à la même position pour tous les pH, le nombre d'agrégation correspondant à cette position étant de l'ordre de deux : à $\phi=5\%$, les nanoparticules restent bien dispersées dans la solution à tous les pH. Au niveau du pic, les intensités des solutions à différents pH sont très proches. Par contre, aux plus petits angles la différence est plus visible. La solution à pH 4 présente l'intensité la plus basse, la solution à pH 9 présente l'intensité la plus élevée. Cela signifie que les nanoparticules sont plus répulsives à pH acide qu'à pH basique, alors qu'on s'attend à l'effet contraire, puisque les nanoparticules de silice sont plus chargées à pH basique.

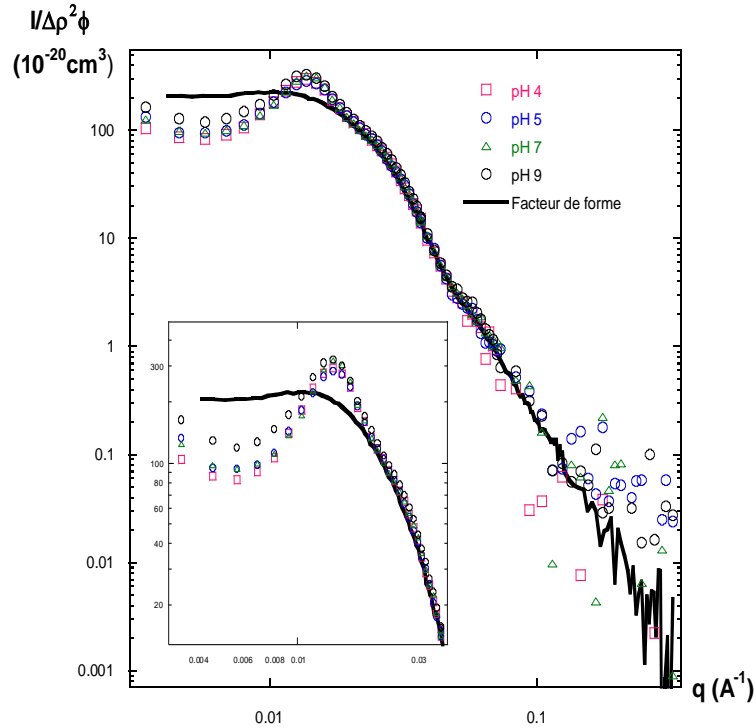


Figure (III-12) : La structure des billes de silice dispersées à 5%v dans un mélange H₂O/D₂O avec variation du pH : 4, 5, 7 et 9, comparés au facteur de forme de la silice.

Comme dans le cas des latex, nous pensons que l'apport en ions Na⁺OH⁻ modifie les interactions de deux manières qui peuvent se compenser partiellement : (1) en éloignant le système du point isoélectrique (pH 2), on augmente la charge électrostatique sur chaque nanoparticule. (2) En ajoutant des ions supplémentaires en solution, on diminue la portée de l'interaction, la longueur de Debye.

III-3-4 Effet des interactions sur la formation de films nanocomposites

Afin de comprendre ce qui se passe lors de la formation de films, il faut d'abord se souvenir que le système est mixte, et que sa concentration évolue lors du séchage. Pour préparer un film nanocomposite, nous mélangeons une solution de silice préparés à 10%v avec une autre de latex préparé à la même concentration volumique et même pH (Cf. paragraphe III-4). Ce protocole modifie encore la concentration de la silice et son environnement, notamment les concentrations ioniques.

Lorsque l'on prépare une solution de départ à un pH et une concentration d'ions donnés, la phase de séchage pendant laquelle la structure s'établit s'étend de $\Phi_{init} = 10\%$ à $\Phi_{bloquage} = 50\%$, ce que nous avons présenté schématiquement sur la figure (III-13). Au delà, le système

devient trop concentré, et probablement figé ('jammed'). En effet, cette valeur de la fraction volumique se rapproche de l'ordre de grandeur des empilements denses.

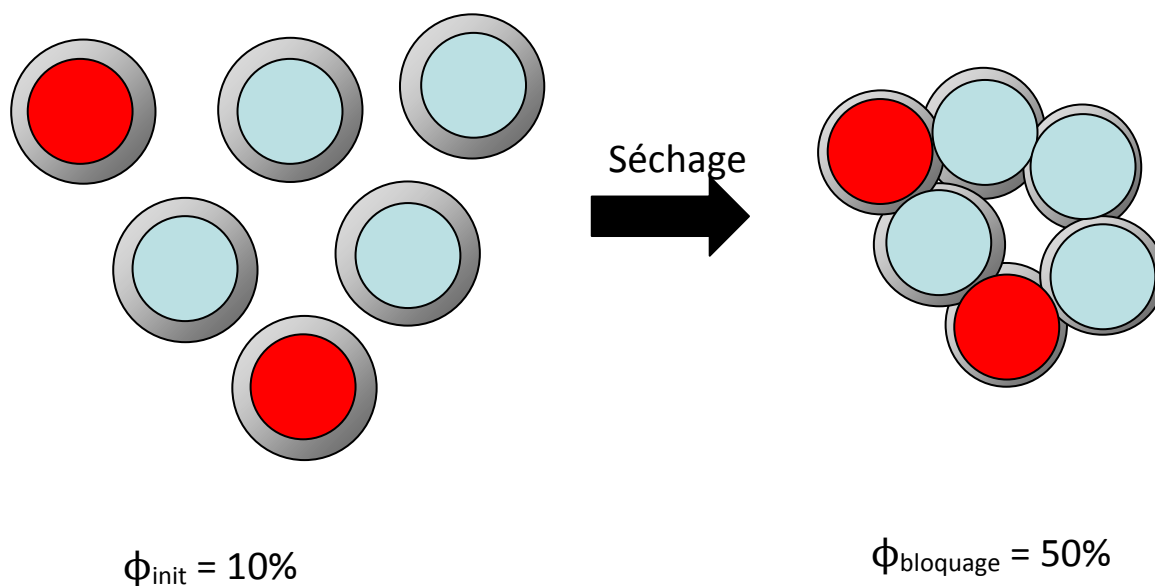


Tableau (III-13) : Schéma du séchage des solutions mixtes contenant des billes de latex (bleu clair) et de silice (rouge). L'épaisseur du nuage de contre-ions est symbolisée par la bande grise autour des particules.

Pendant le séchage, toutes les concentrations varient donc d'un facteur cinq environ. Suivant les lois des équilibres acido-basiques, le pH évolue, mais comme il s'agit d'une échelle logarithmique à base de dix, le décalage en pH est mineur. Par contre, la salinité varie d'un facteur cinq, et donc la longueur de Debye (25\AA) - calculée à partir de la conductivité et la concentration du SDS et schématisée par un nuage ionique autour des particules dans la figure (III-13) - diminue d'un peu plus de deux ($\sqrt{5}$) à 11\AA . En même temps, les centres de masses des particules se rapprochent d'un facteur $(\phi_{\text{bloquage}}/\phi_{\text{init}})^{1/3} = 5^{1/3}$, ce qui fait que leur distance surface-à-surface descend d'environ 180\AA (supposant R environ 120\AA en moyenne) à une valeur proche de zéro : le système s'approche d'une situation figée.

En résumé, dans la phase du séchage où les nanoparticules sont concentrées, de 25 à 50%, elles se trouvent en forte interaction puisque leur distance surface-à-surface devient inférieure au double de la longueur de Debye, qui diminue de 50 à 22\AA . Cette interaction est donc dominée par les charges de surface, qui sont elles déterminées par le pH. Nous nous attendons donc à une forte répulsion entre particules pour les systèmes à pH élevé (i.e. proche de 9), et moindre pour un pH plus faible (4 ou 5). La subtilité du processus réside dans la question si le système a eu le temps d'adapter sa structure au passage entre un système peu interagissant (dilué, grandes distances) et très interagissant (concentré). Si c'est le cas, le pH doit avoir une

influence forte sur la structuration finale dans les films. Ceci dit, *toutes* les particules (silice et latex) sont en interaction mutuelle dans la solution concentrée, et il n'est pas clair à priori comment se structure une telle solution. Notons cependant qu'il existe des calculs modèles basés sur des équations intégrales décrivant des mélanges de deux types de particules en interaction [94].

III-4 Formation des films nanocomposites

Nous avons indiqué au paragraphe I-1-3 qu'il existe plusieurs méthodes de fabrication de films. La notre consiste à mélanger deux solutions colloïdales, de silice et de latex, et à les sécher dans une étuve à 65°C pendant cinq jours. Dans ce travail nous étudions deux types de films, le premier préparé avec le latex R (paragraphe III-2) dispersé dans l'eau à 10% massique et le deuxième avec le latex SB (paragraphe III-3) dispersé dans l'eau à 5% massique (latex fourni à cette concentration). Ces films seront chargés par la silice, présentée au paragraphe III-1 dispersée dans l'eau à 10% massique. Les solutions colloïdales de latex et de silice sont désionisées par une résine échangeuse d'ion. A la fin de la désionisation, le pH diminue, et nous pouvons l'ajuster au pH voulu par l'ajout d'une solution de NaOH. Ensuite les deux solutions sont dégazées séparément dans un dessiccateur sous vide. Le moule qui sert à la préparation des films (figure III-14), est à son tour dégazé dans l'étuve à 90°C. Le dégazage des solutions et du moule permet d'éviter la formation des bulles d'air dans le film nanocomposite.

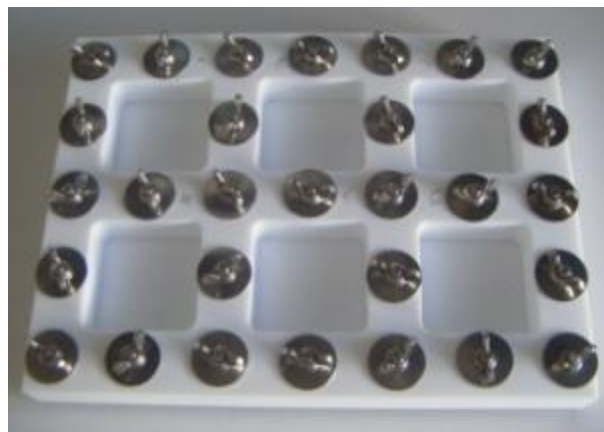


Figure (III-14) : Moule de préparation des films nanocomposites

Selon la concentration volumique de la silice voulue dans le nanocomposite, nous mélangeons dans une case du moule déjà mis à l'étuve à 65°C les solutions colloïdales de latex et de silice

afin d'avoir un film de 2.5g de matière après séchage, de 1mm d'épaisseur, et de dimensions 5x5cm². Les films sont ensuite coupés en plusieurs morceaux de dimensions 1x3cm². Ils sont transparents et homogènes. La composition des nanocomposites est donnée par la fraction volumique de la silice, ϕ_{si} , et le rapport H/D de la matrice comme suit :

$$\phi_{si} = V_{silice}/V_{tot} \quad \text{III-2}$$

$$V_{latexH} + V_{latexD} + V_{silice} = V_{tot} \quad \text{III-3}$$

V_{silice} (en cm³) représente le volume de silice au sein du nanocomposite (sec, c'est-à-dire après filmification), V_{latexH} le volume de latex hydrogéné, et V_{latexD} celui du latex deutérié. La somme des volumes de chaque composant donne le volume total de l'échantillon sec.

Le rapport volumique des latex H et D définit le taux d'hydrogénisation (rapport H/D) de la matrice :

$$\%H = V_{latexH}/(V_{latexH}+V_{latexD})$$

La somme de %H + %D vaut donc un. La méthode de préparation des films nanocomposites est schématisée sur la figure (III-15).

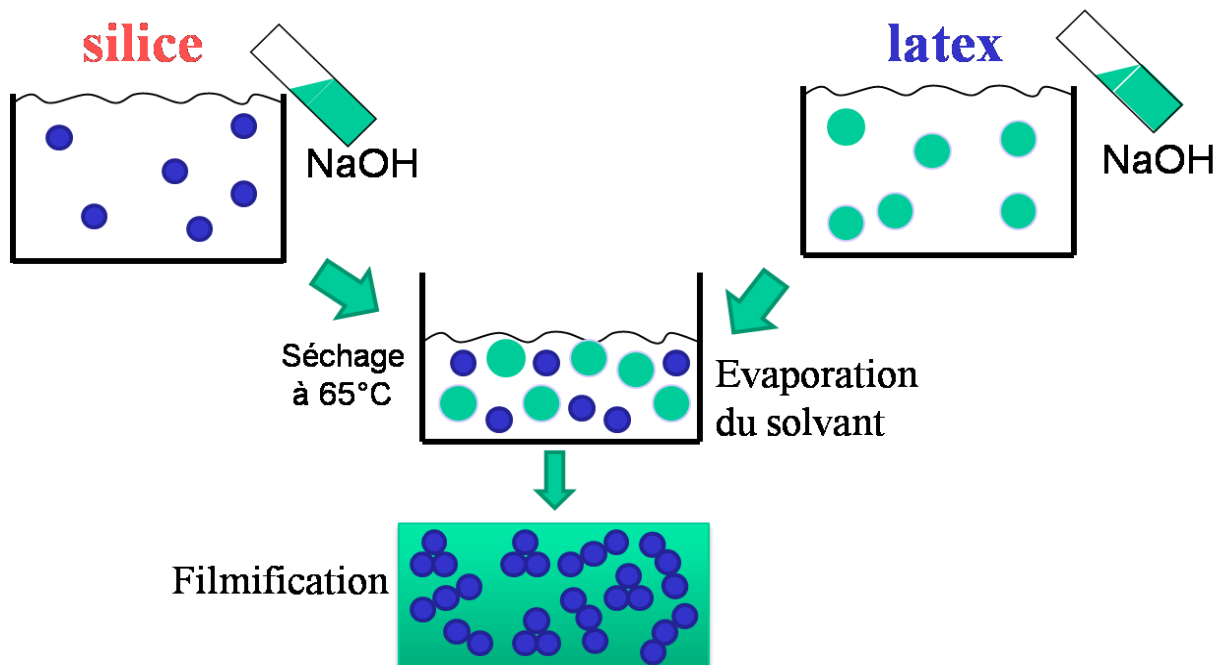


Figure (III-15) : Méthode de préparation des films nanocomposites

Cette méthode de filmification a été utilisée systématiquement pour le latex R. Les films obtenus sont transparents et homogènes. Par contre les films obtenus par le latex SB sont blanchâtres, une image du film prise par microscope à lumière polarisée (figure III-16), montre la présence de croix de malte, ce qui indique la présence de cristallites dans le film.

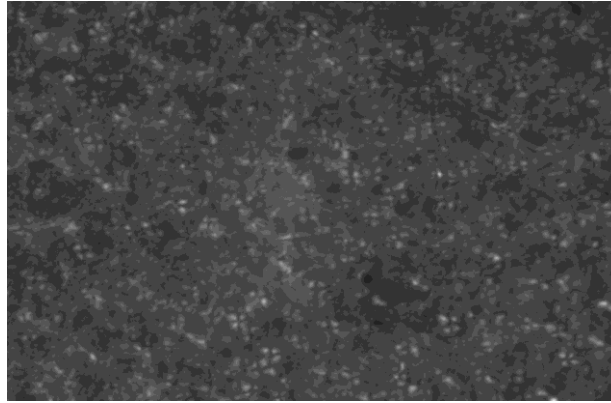


Figure (III-16) : structures biréfringentes dans un film préparé à partir du latex SB vues par microscope à lumière polarisée.

Afin de détecter la structure à l'origine de la biréfringence dans nos échantillons nous avons mesuré un échantillon par Rayons X et DNPA. Sur la figure (III-17) est présentée la courbe de diffusion de neutrons aux petits angles d'un film de latex SB préparé à partir du latex sans aucun traitement. L'intensité aux petits angles est élevée, proche de l'intensité diffusée par la silice. La courbe présente une décroissance en q^{-3} indiquant l'existence d'hétérogénéités dans le film. Aux grands angles, nous observons la présence d'un pic autour de $q=0.16 \text{ \AA}^{-1}$.

L'analyse aux rayons X du même film présenté sur la figure (III-17), montre la présence de pics de coordonnées $(q_0, 2q_0, 3q_0)$, caractéristique des structures lamellaires. Ceci présente un inconvénient pour notre étude, car ces structures formées dans les films peuvent interférer avec la structure de la silice. La décomposition d'un signal provenant des hétérogénéités dans la matrice et de la structure de la silice peut s'avérer impossible.

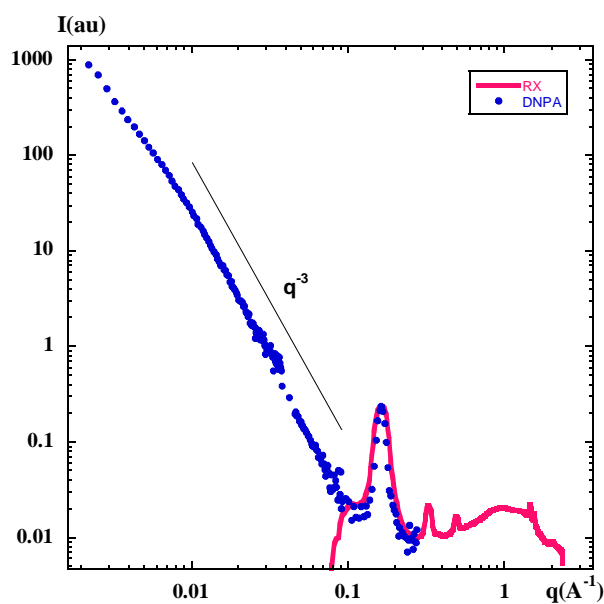


Figure (III-17) : analyse d'un film préparé à partir du latex SB par DNPA et Rayons X

Afin de remédier à cette formation d'une mésophase, nous avons essayé plusieurs méthodes, elles sont présentées ci-dessous.

III-4-1 Effet de la température de la formation du film

Nous avons augmenté la température de formation des films, dans l'espoir d'empêcher la formation des cristallites. L'analyse par rayons X d'un film préparé à 65°C et un autre à 150°C est présenté sur la figure (III-18). Le pic qui apparaît dans le film préparé à 65°C disparaît du film préparé à 150°C. Mais cette méthode présente un inconvénient. Les solutions sont dispersées dans l'eau, à 150°C nous sommes au dessus de la température d'ébullition de l'eau, ce qui laisse des traces de bulles sur le film final et ne permet pas d'avoir un film d'épaisseur homogène pour les tests rhéologiques et l'étude de la structure par DNPA.

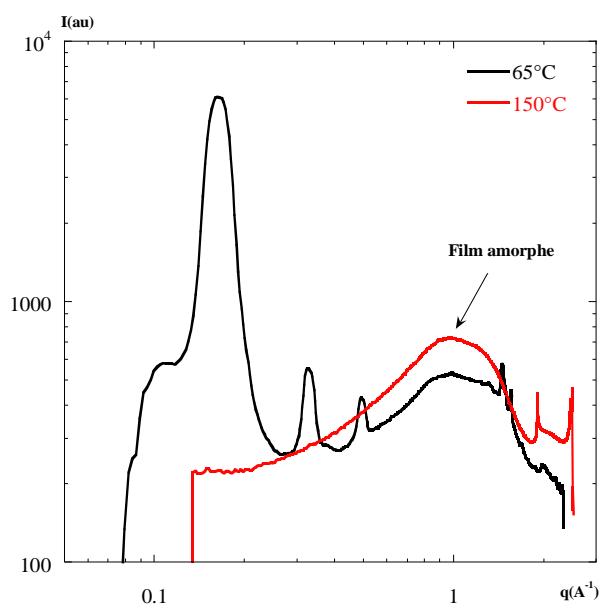


Figure (III-18) : Courbe de diffusion des Rayons X de deux films préparés à partir du latex SB séché à 65°C et à 150°C.

La disparition des cristallites avec l'augmentation de la température nous mène à deux hypothèses. La première est la présence d'un copolymère dont la structure n'est pas parfaitement aléatoire (se rapprochant d'un copolymère à bloc) : la structure de la matrice s'homogénéiserait avec l'augmentation de la température. La deuxième est la formation de cristallites à partir du tensioactif présent dans la solution et qui fond à des températures élevées. Pour vérifier ces deux hypothèses, nous avons changé la méthode de synthèse et étudié la structure après élimination des tensioactifs par désionisation.

III-4-2 Effet de la synthèse du polymère

Le latex utilisé est un copolymère PMMA / PBuA. Afin de s'assurer que le copolymère est statistique, nous avons demandé à Ainara Imaz de modifier la méthode de synthèse afin d'éviter d'obtenir des copolymères à blocs, en injectant progressivement les monomères dans le réacteur de synthèse.

Nous avons analysé deux films préparés à partir du latex de la synthèse 1 et un autre à partir du latex de la synthèse 2. Les résultats sont présentés sur la figure (III-19), nous observons que le pic persiste toujours malgré le changement de la synthèse.

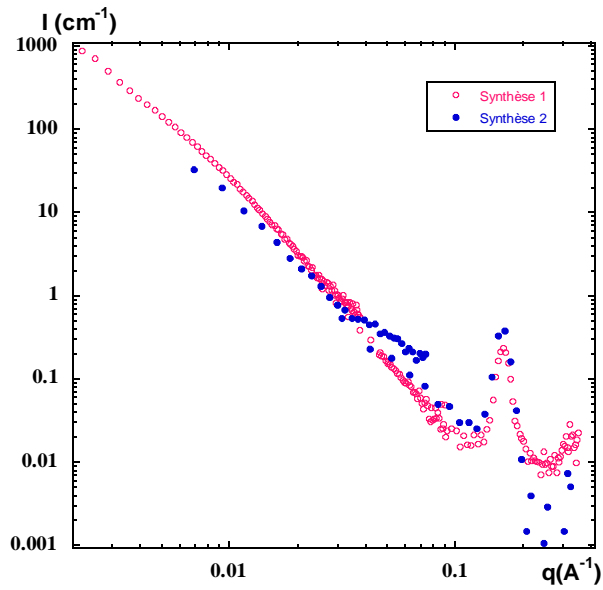


Figure (III-19) : Structure mesurée par DNPA de deux films préparés à partir du latex de la synthèse 1 et un autre à partir du latex de la synthèse 2, séchés à 65°C.

III-4-3 Effet de la désionisation du latex

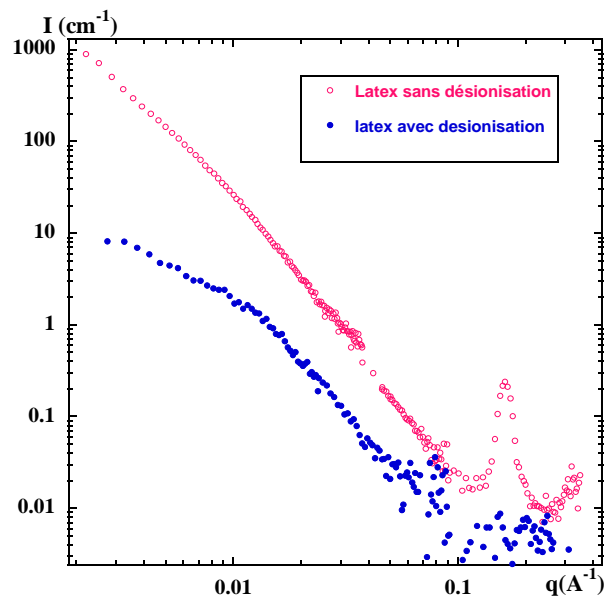


Figure (III-20) : Structure mesurée par DNPA de deux films préparés à partir du latex SB désionisé et non désionisé

Afin de contrôler les interactions ioniques dans notre solution, nous avons désionisé le latex par une résine échangeuse d'ion avant le séchage. Le film obtenu avec le latex désionisé a été analysé par DNPA, le résultat est présenté sur la figure (III-20), et nous constatons une forte diminution de l'intensité diffusée par le film, ainsi que la disparition du pic. Ce résultat suggère que les cristallites formées dans les échantillons ne sont pas dus à une organisation du

polymère, mais à l'organisation des tensioactifs ioniques présents dans la solution. La désionisation nous a permis de les éliminer en grande partie. C'est cette solution que nous avons adoptée afin de préparer le latex pour tous les films étudiés dans les chapitres suivants.

III-5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons caractérisé les nanoparticules qui ont servi à la formation des nanocomposites. Le rayon de la silice est le plus petit, de l'ordre de 82 ± 7 Å. Les rayons des latex SB h et SB d sont proches, entre 110 et 143 Å. Les nanoparticules du latex R sont les plus grandes avec une taille de l'ordre de 212 ± 21 Å. Les masses moléculaires des latex changent d'un lot à l'autre et sont polydisperses. L'analyse par DNPA de ces nanoparticules à une concentration de 5%v a montré qu'elles restent bien dispersées à tous les pH. L'augmentation des charges provoquées par l'ajout des ions Na^+ OH^- est compensée par une diminution de la longueur de Debye. La structure de la silice dans les nanocomposites n'est donc pas prédéfinie avant le mélange de tous les constituants, mais se construit au cours du séchage.

La formation des échantillons nanocomposites est la même pour ceux à base d'une matrice de latex R, et ceux à base d'une matrice de latex SB. Pour ce dernier, nous préparons les films avec le latex de la nouvelle synthèse, pour garantir l'utilisation d'un copolymère statistique. La structure des films dépend des paramètres chimiques des solutions colloïdales. Pour cela, nous avons choisi de désioniser toutes les solutions, puis leur pH est ajusté avec l'ajout de NaOH. Ensuite les solutions sont dégazées sous vide et séchées pendant 3 à 5 jours au dessus de la température de formation du film (65°C). Cette température est au dessus de la température de transition vitreuse. Après l'évaporation de l'eau, les particules coalescent et forment un film continu.

Les films à base d'une matrice faite par un mélange de latex SB h et SB d avec des concentrations permettant l'extinction du signal en DNPA, sont faits eux aussi de la même manière, les détails sont présentés dans le chapitre IV et V.

Chapitre IV :

Structure et rhéologie des nanocomposites à base du latex Rhodia

CHAPITRE IV : STRUCTURE ET RHEOLOGIE DES NANOCOMPOSITES A BASE DU LATEX RHODIA 87

IV-1 STRUCTURE DES CHARGES -----	87
IV-1-1 STRUCTURE DE LA MATRICE PURE -----	87
IV-1-2 INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE SILICE SUR LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES -----	89
IV-1-3 DISCUSSION DE L'INFLUENCE DU PH SUR LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES -----	94
IV-1-4 CONCLUSION-----	98
IV-2 RHEOLOGIE DES NANOCOMPOSITES A BASE DU LATEX RHODIA -----	99
IV-2-1 INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE SILICE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES NANOCOMPOSITES -----	99
IV-2-2 INFLUENCE DU PH SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES NANOCOMPOSITES -----	101
IV-2-3 CONCLUSION-----	106
IV-3 STRUCTURE DES CHAINES -----	107
IV-3-1 PREPARATION DES FILMS-----	107
IV-3-2 ETUDE DE L'EFFET DU RECUIIT -----	109
IV-3-3 CONCLUSION-----	111
IV-4 CONCLUSION -----	111

Chapitre IV : Structure et rhéologie des nanocomposites à base du latex Rhodia

Dans ce premier chapitre de résultats nous étudions la structure des charges et des chaînes dans des nanocomposites à base du latex Rhodia (R) ainsi que leurs propriétés rhéologiques. Ainsi, ce chapitre est divisé en trois parties. Dans la première nous présentons l'évolution de la structure en fonction de la fraction volumique de la silice et du pH en combinant deux techniques, TEM et DNPA, pour caractériser l'état de dispersion et de connectivité. Une deuxième partie est consacrée aux propriétés rhéologiques étudiées par traction uni-axiale, toujours en variant la fraction volumique de silice et le pH de formation des nanocomposites. Dans la troisième partie, nous discuterons la structure des chaînes en présence de la silice.

IV-1 Structure des charges

L'objectif de cette partie de notre travail est d'étudier l'arrangement spatial de la silice dans les nanocomposites. Le mélange des nanoparticules de silice et de latex mène à des films homogènes où la structure de la silice est influencée par les interactions entre les particules silice/silice et silice/latex, avant et pendant la filmification. Il est possible d'étudier la structure de la silice dans les nanocomposites dans l'espace direct par TEM, et dans l'espace réciproque par DNPA. L'avantage de cette dernière est qu'elle permet de décrire la structure de la silice dans le volume, contrairement à la TEM qui donne une projection en deux dimensions. La comparaison entre ces deux techniques est intéressante pour avoir une vision quantitative et qualitative de l'état de dispersion des nanoparticules de silice.

L'arrangement spatial des nanoparticules de silice dans les films nanocomposites dépend fortement des paramètres physico-chimiques [95, 96]. Nous avons donc varié deux paramètres, la fraction volumique de silice et le pH, dans le but de varier la force ionique autour des nanoparticules ainsi que leur état d'ionisation.

IV-1-1 Structure de la matrice pure

Le latex Rhodia (latex R) constitue la matrice pour les films étudiés dans ce chapitre. L'analyse d'un film pur de ce latex par DNPA est représentée sur la figure (IV-1) à gauche. La courbe est de faible intensité (en comparaison avec des films chargés, cf. figure IV-2), et présente une décroissance en q^{-2} . Cette intensité diffusée pourrait être attribuée à des 'crazes'

(microfissures) et a été observée aussi dans des systèmes similaires [41]. La figure (IV-1) présente le cliché obtenu par TEM à l'échelle de 50nm du même film (à droite), elle confirme l'absence de structuration à l'échelle de quelques nanomètres. Le film est très homogène, ce qui signifie que l'eau (sauf sous forme de traces moléculaires) s'est totalement évaporée et que les billes de latex (rayon d'origine ca. 21nm cf. paragraphe III-2-1) ont totalement coalescé entre elles.

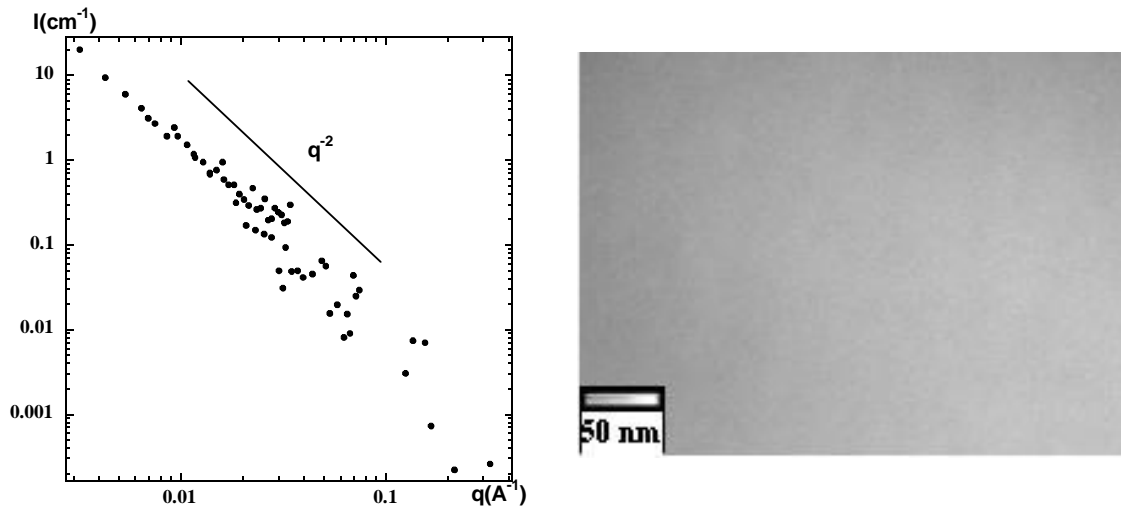


Figure (IV-1): Courbe de diffusion d'un film de latex R à pH5. A gauche, est représenté $I(q)$ obtenue par DNPA. A droite, cliché TEM (barre indiquant 50nm).

Afin de vérifier la faible contribution à la diffusion de la structure de la matrice pure dans les films chargés par la silice, nous avons comparé sur la figure (IV-2) la structure d'un film nanocomposite chargé de silice à 5%v, avec ou sans soustraction de l'intensité de la matrice pure suivant l'équation (IV-1)

$$I(q) = I_{\text{nanocomposite}} - (1 - \phi_{\text{silice}}) * I_{\text{matrice}} \quad (\text{IV-1})$$

Nous n'observons aucun changement significatif de la structure. Il n'est donc pas nécessaire de soustraire l'intensité de la matrice pure de celles des nanocomposites dont la matrice est constituée du latex R.

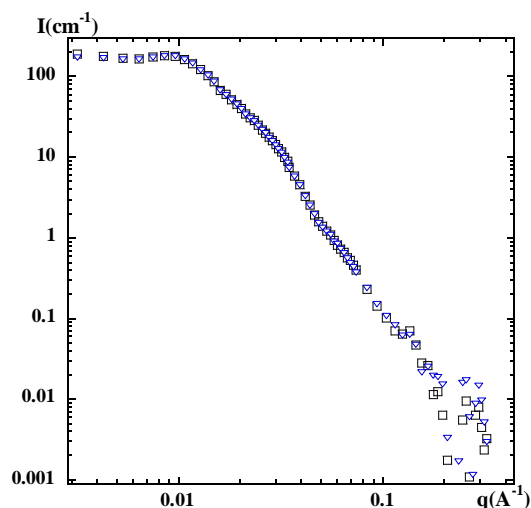


Figure (IV-2): Courbe de diffusion d'un film nanocomposite à 5%v à pH5 avant (□) et après (▽) soustraction de l'intensité diffusée par la matrice pure.

IV-1-2 Influence de la fraction volumique de silice sur la structure des nanocomposites

IV-1-2-1 Etude par DNPA de l'influence de ϕ_{si}

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la fraction volumique de la silice sur sa structure dans les nanocomposites. Sur les figures IV-3 et IV-4 à gauche, est présentée l'intensité diffusée en fonction de q de nanocomposites formés à des pH fixes de pH 9, 7, 5, et 4, à des fractions volumiques de silice variant de 1% à 25%v. Au-delà de 25%, les films nanocomposites obtenus se cassent en plusieurs morceaux, il n'y a plus assez de polymère pour couvrir toute la surface de la silice et lier les particules.

Dans la représentation log-log, les courbes ont une allure globalement similaire, sauf pour $\phi_{si}=1\%$ où la silice est très diluée dans la matrice et on ne voit pas de pic de structure, mais peut-être la trace d'une agrégation à plus grande échelle sous forme d'une remontée aux petits angles. Prenant l'exemple de la figure (IV-3), l'intensité semble suivre la même loi de diffusion pour tous ϕ_{si} , avec une légère différence de la position du pic et une intensité qui croît avec l'augmentation de la concentration en silice. Pour le pH 9 et 7 le pic apparaît autour de $q=0.009 \text{ \AA}^{-1}$ à partir de $\phi_{si} = 5\%$, tandis qu'à pH 5 et 4 le pic n'apparaît qu'à partir de $\phi_{si} = 10\%$ autour de $q=0.005 \text{ \AA}^{-1}$. Ceci peut être dû soit à une absence de structure, soit à la présence d'un pic, mais hors du domaine de q dans lequel nous avons fait nos mesures.

Pour mieux mettre en évidence la variation de la structure de la silice pour des ϕ_{si} différentes, nous avons normalisé ces courbes par la fraction volumique de la silice $I(q)/\phi_{si}$ sur les figures (IV-3) et (IV-4) à droite. Toutes les courbes se superposent sur une large gamme, et notamment aux grands q , les courbes suivent la même pente en q^{-4} : c'est donc bien le signal provenant de la silice qui est mesuré. Aux moyens angles, une oscillation apparaît autour de $q=0.035\text{\AA}$ (voir flèche), qui se creuse avec l'augmentation de ϕ_{si} , indiquant ainsi la formation d'agrégats de plus en plus denses ou qui grossissent avec l'augmentation de ϕ_{si} . Aux petits angles, le pic d'interaction s'accroît avec l'augmentation de la fraction volumique de la silice dans les

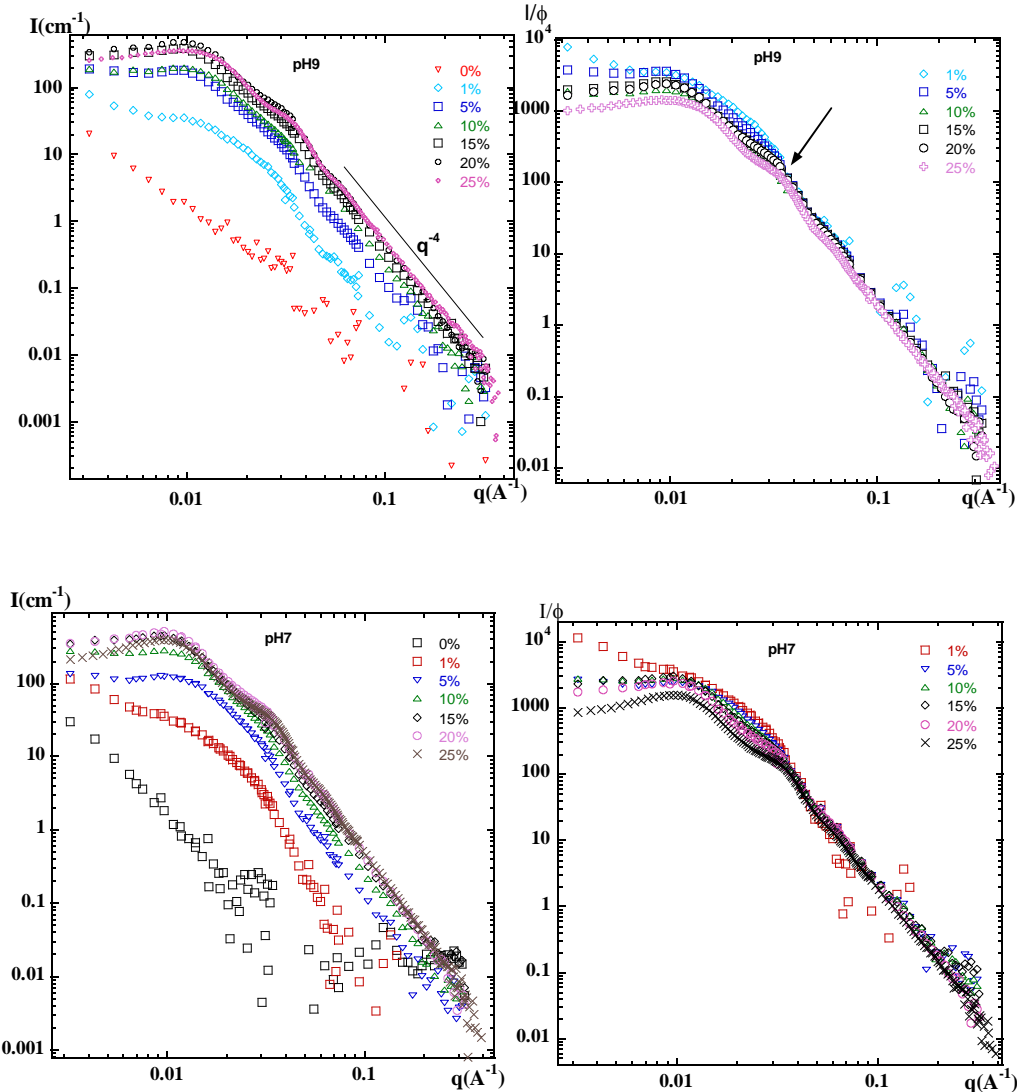


Figure (IV-3) : Courbes de diffusion des neutrons aux petits angles de la silice dans des films nanocomposites silice/latexR en fonction de la fraction volumique de la silice pour les pH 9 et 7 de haut en bas. A gauche $I(q)$. A droite $I(q)/\phi$.

nanocomposites, ce qui vient de l'effet de concentration, mais peut-être aussi d'une évolution de la taille des agrégats. Comme la position du pic nous permet d'estimer le nombre d'agrégation moyen selon l'équation (II-16), nous allons maintenant vérifier la deuxième hypothèse (évolution de la taille). Les courbes à 1% à tous les pH et 5% pour pH 5 et 4, ne présentant pas de pic d'interaction, nous avons estimé le nombre d'agrégation à partir de I_0 , selon l'équation (II-2). Cependant cette estimation est approximative car il n'existe pas de plateau. Un résumé des nombres d'agrégations obtenus pour tous les films nanocomposites est présenté dans le tableau (IV-1) (avec en gris ceux estimés à partir de I_0).

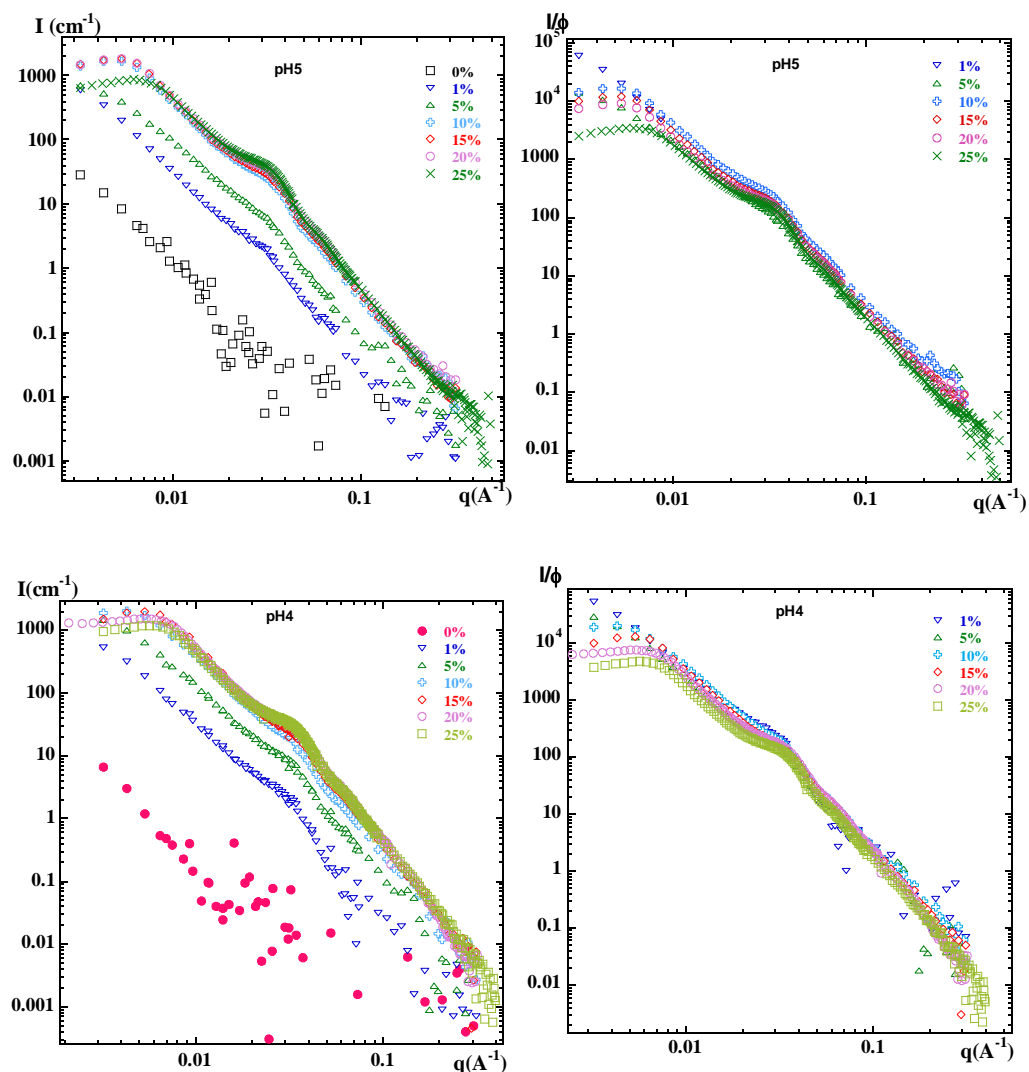


Figure (IV-4): Courbes de diffusion des neutrons aux petits angles de la silice dans des films nanocomposites silice/latexR en fonction de la fraction volumique de la silice pour les pH 5 et 4 de haut en bas. A gauche $I(q)$. A droite $I(q)/\phi$.

ϕ_{si}	$q_{max}(\text{\AA})$ pH9	N_{agg} pH9	$q_{max}(\text{\AA})$ pH7	N_{agg} pH7	$q_{max}(\text{\AA})$ pH5	N_{agg} pH5	$q_{max}(\text{\AA})$ pH4	N_{agg} pH4
0.01	$I_0=78\text{cm}^{-1}$	>6	$I_0=120\text{cm}^{-1}$	>7	$I_0=604\text{cm}^{-1}$	>43	$I_0=545\text{cm}^{-1}$	>40
0.05	0.0085	8	0.0096	6	$I_0=845\text{cm}^{-1}$	>12	$I_0=1480\text{cm}^{-1}$	>21
0.1	0.0096	12	0.0096	12	0.0053	69	0.0042	135
0.15	0.0096	18	0.0096	18	0.0053	104	0.0053	104
0.2	0.0092	27	0.0096	24	0.0053	138	0.0054	133
0.25	0.0091	35	0.0091	35	0.0061	113	0.0056	145

Tableau (IV-1): Nombre d'agrégation des films nanocomposites mesurés par DNPA. La zone grise correspond au N_{agg} estimé à partir du I_0 . Les autres N_{agg} sont estimés à partir de q_{max} .

Nous avons présenté dans la figure (IV-5), l'évolution du nombre d'agrégation moyen en fonction de ϕ_{si} à pH constant. Rappelons que le nombre d'agrégation est calculé à partir d'un volume moyen des nanoparticules de $2.34 \cdot 10^6 \text{\AA}^3$ (cf. paragraphe III-1). Pour les pH 9 et 7, nous observons la même tendance et des valeurs du nombre d'agrégation très proches : le nombre d'agrégation augmente avec la concentration de silice ϕ_{si} , allant de 2 à 35 pour $\phi_{si} = 25\%$. A pH 5, le nombre d'agrégation augmente fortement avec ϕ_{si} , jusqu'à 113 à 25%. Pour pH 4 le nombre d'agrégation augmente aussi fortement jusqu'à 135 pour 10% puis diminue pour reprendre une nouvelle fois une tendance croissante jusqu'à 145 pour 25%. Nous ne savons pas si cette non monotonie de la courbe de N_{agg} aux faibles pH est physique, ou due à une fluctuation statistique. Il pourrait aussi s'agir d'un artefact induit par le modèle de réseau cubique, qui ne décrit pas correctement les agrégats aux fortes concentrations.

La tendance générale de l'agrégation semble être une forte augmentation avec ϕ_{si} , ce que nous avons illustré par une courbe continue en figure (IV-5). Il semble aussi qu'il y a une valeur de pH critique, vers pH 6, en dessous de laquelle les agrégats sont très grands.

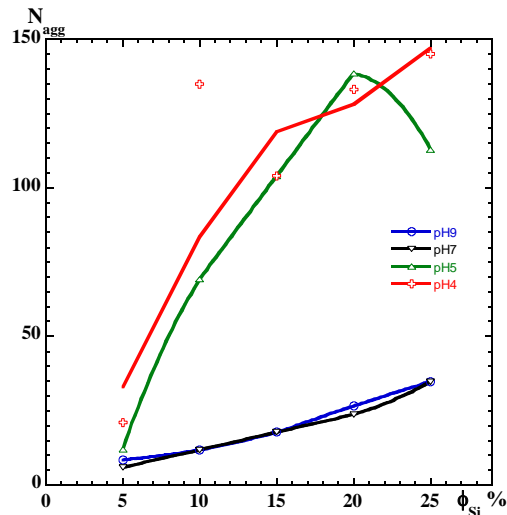


Figure (IV-5): Evolution du nombre d'agrégation dans les nanocomposites en fonction de ϕ_{si} , à pH 4, 5, 7 et 9, pour $\phi_{si} > 5\%$.

IV-1-2-2 Etude de l'influence de ϕ_{si} sur la structure vue par TEM

Afin de consolider les résultats obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles, nous avons analysé quelques films nanocomposites par microscopie électronique à transmission. Ceci nous permet d'avoir une image en 2D de la dispersion des charges dans la matrice. Nous avons mesuré des films de faible fraction volumique de silice, coupés en tranches fines de 70 nm. A haute fraction volumique, la structure de la silice n'est plus visible, à cause de la superposition de plusieurs couches de silice. A cause de la projection en 2D, la fraction surfacique dans les films est supérieure à la fraction volumique de la silice présente dans l'échantillon. Nous n'observons pas seulement les charges en surface, mais aussi des charges qui existent sur toute l'épaisseur de l'échantillon observé [97].

Dans la figure (IV-6) est présentée la structure d'un film à pH 5 et à fraction volumique de silice de 1 et 5%v. Nous observons déjà à 1% la formation d'agrégats, de forme et de taille très variées ; ceux-ci sont dispersés d'une façon homogène dans le film. Leur taille typique est de l'ordre de 200nm, mais plusieurs agrégats plus petits sont également visibles. A 5% nous trouvons également une dispersion de la silice sur toute la matrice, et le développement d'un réseau de charge irrégulier. La taille des domaines de silice semble plus grande, mais il est difficile d'être plus quantitatif. Etant donné le caractère bidimensionnel de cette méthode d'observation, il n'est pas aisé de conclure quant à la structuration de la silice en volume. Des agrégats dans des couches voisines ont peut-être pénétré dans la couche observée, et la coupe

elle-même a pu altérer la microstructure. Malgré ces réserves, il semble clair que la silice est distribuée sur toute la matrice, sous forme d'agrégats, qui croissent et se connectent lorsque l'on augmente la fraction volumique de la silice.

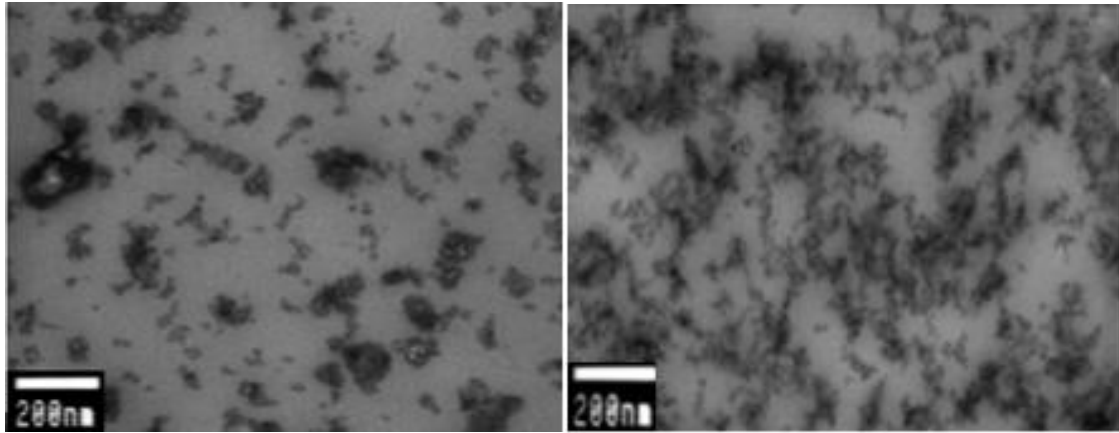


Figure (IV-6): Clichés de microscopie électronique à transmission de films nanocomposites à pH 5. A droite film à $\phi_{si}=1\%$ v. A gauche, film à $\phi_{si}=5\%$ v. Les zones noires correspondent à la silice, et les zones grises au polymère Rhodia.

IV-1-3 Discussion de l'influence du pH sur la structure des nanocomposites

IV-1-3-1 Effet du pH sur la structure vue par DNPA

Nous venons de voir dans la section IV-1-2 que ϕ_{si} influence la structure de la silice, mais aussi le pH. Dans la figure (IV-7), nous présentons maintenant les mêmes résultats obtenus sur des nanocomposites à base de latex R, regroupés à ϕ_{si} constante. Les courbes de même fraction volumique se superposent aux grands angles. Aux petits angles, à toutes les fractions volumiques de silice nous observons une différence entre la structure aux pH élevés (7 et 9), et celle aux pH faibles (4 et 5). La position du pic de ces derniers se décale vers les petits angles, ce qui signifie que le nombre d'agrégation augmente avec la diminution du pH. Nous pouvons voir cette tendance pour toutes les fractions volumiques mesurées, sur la figure (IV-8). A pH4, le nombre d'agrégation est élevé dès une fraction volumique de silice de 5% v, il est de l'ordre de 21, 12 pour le pH 5 et ne dépasse pas 8 pour les pH 7 et 9. L'écart entre le nombre d'agrégation à pH faibles et pH élevées s'accroît à partir d'une fraction volumique de silice de 10%. Le nombre d'agrégation à pH 4 et 5 est élevé, il dépasse la centaine pour toutes les fractions volumiques, à l'exception de l'échantillon à 10%v pH 5. Le nombre d'agrégation pour les échantillons à pH 9 et 7 ne dépasse pas 35. Les valeurs du N_{agg} des échantillons préparés à ces deux derniers pH sont très proches. Tous ces résultats confirment

de nouveau qu'il y a une valeur de pH critique, vers pH6, en dessous de laquelle les agrégats sont très grands.

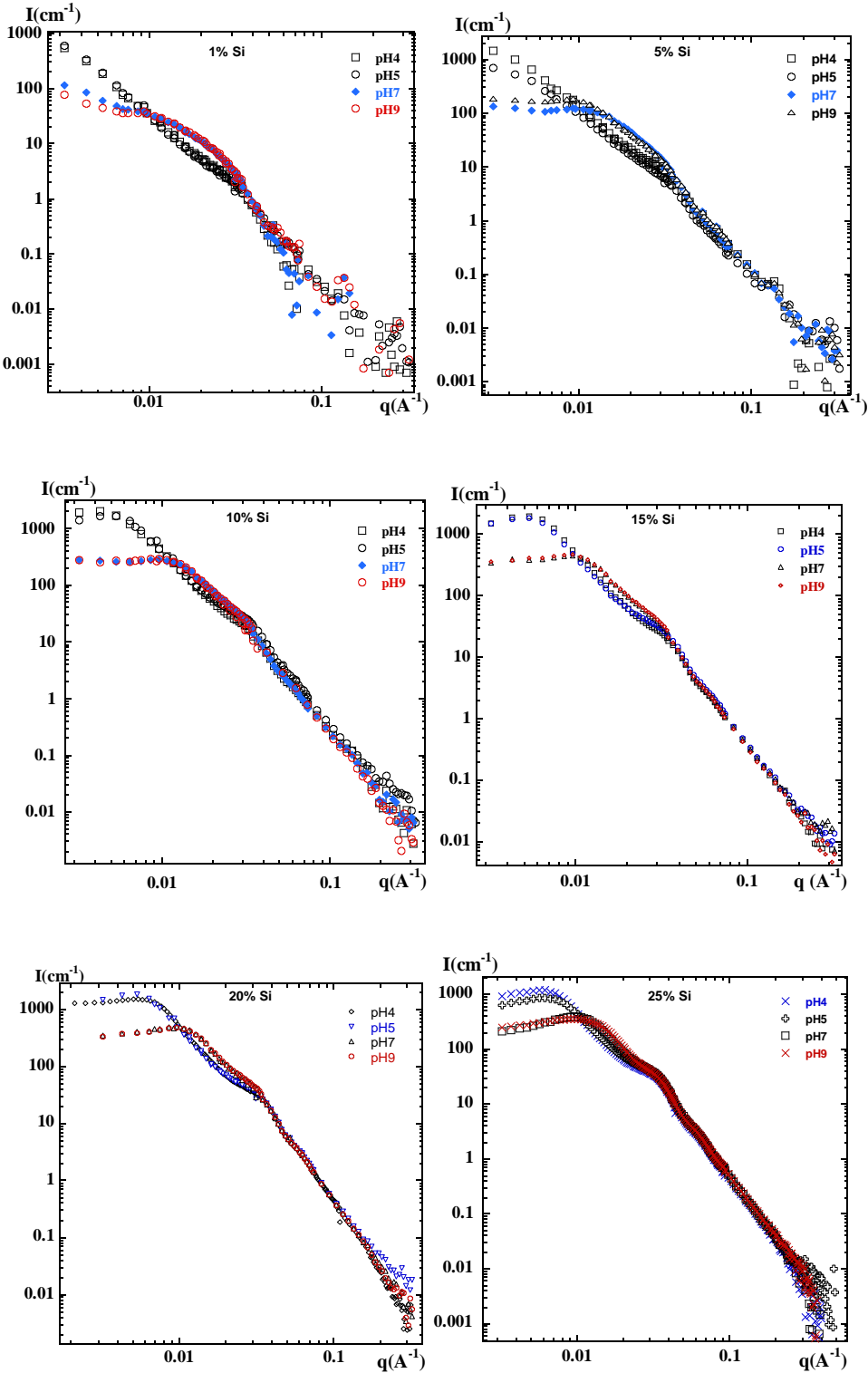


Figure (IV-7): Courbes de diffusion de la silice dans des films nanocomposites silice/latexR pour les pH 9, 7, 5, et 4 à des fractions volumiques de la silice de 1, 5, 10, 15, 20 et 25%v.

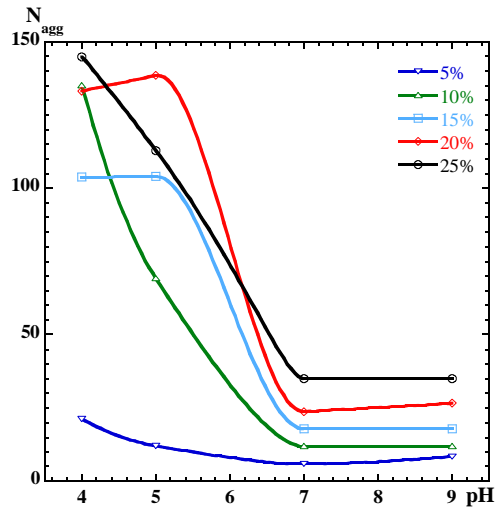


Figure (IV-8): Evolution du nombre d'agrégation dans les nanocomposites en fonction du pH à ϕ_{si} allant de 1 à 25% v.

IV-1-3-2 Etude de la structure par TEM

Sur la figure (IV-9) est représentée l'analyse par TEM de films nanocomposites à $\phi_{si}=1\%$ v aux pH 9, 7, 5, et 4. La structure de la silice change en fonction du pH.

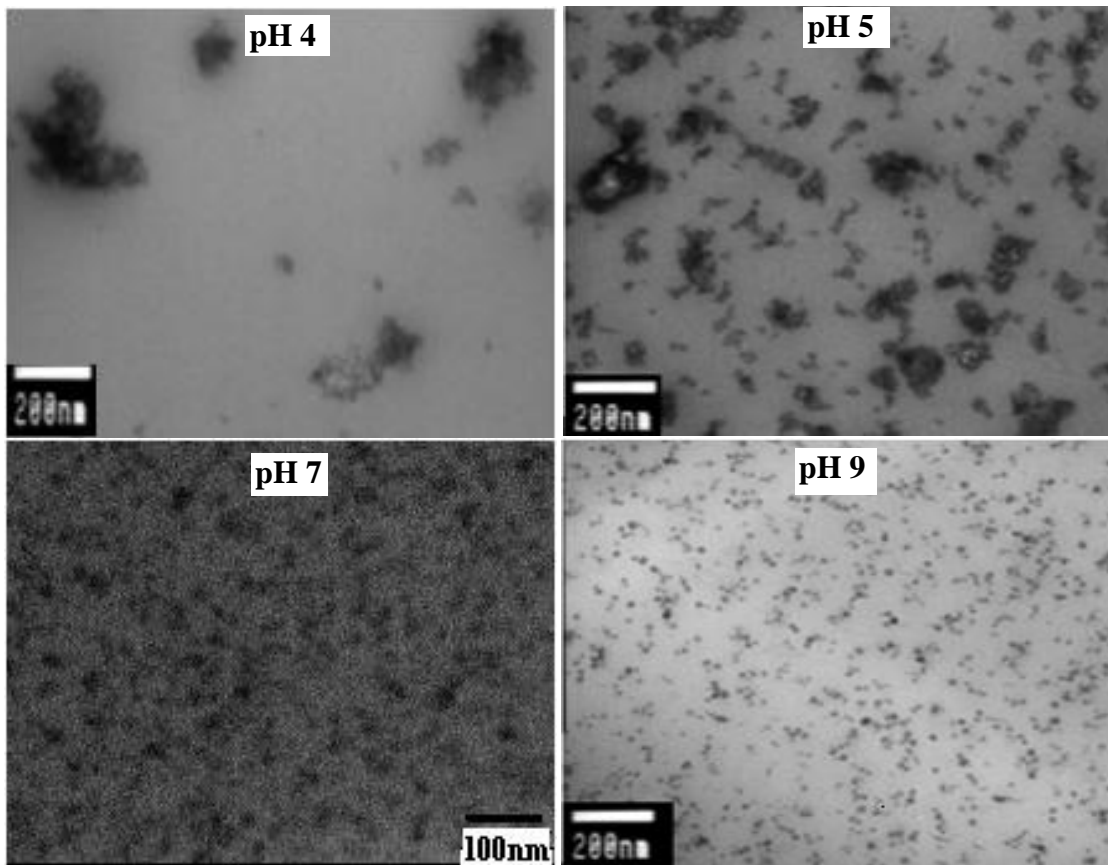


Figure (IV-9): Clichés de microscopie électronique à transmission de films nanocomposites à $\phi_{si} = 1\%$ aux pH4, 5, 7 et 9.

A pH 4 et 5 la silice est agrégée, et elle l'est d'avantage à pH 4 qu'à pH 5 ce qui explique le nombre d'agrégation que nous avons obtenu à partir des courbes de diffusion des neutrons. A pH 4 la distance entre les centres de masse est supérieure à 4380 \AA , ce qui correspond à un pic en DNPA à $q=0.0014 \text{ \AA}^{-1}$. Cette valeur sort de la gamme de q à laquelle nous faisons les mesures de DNPA. Ceci est aussi en accord avec les résultats présentés précédemment dans la figure IV-7. A pH 5, la taille des agrégats et la distance entre ceux-ci sont polydisperses. Nous observons une distance moyenne de 2000 \AA , qui correspondrais à un pic vers $q=0.003 \text{ \AA}^{-1}$, une valeur qui se trouve à la limite inférieure du domaine de q dans lequel nous faisons les mesures DNPA.

A pH 9 et 7, les nanoparticules de silice sont nettement mieux dispersées dans la matrice. Nous observons beaucoup de nanoparticules individuelles et quelques agrégats qui ne dépassent pas un N_{agg} de 10. Ceci est en accord avec les résultats de DNPA, où nous n'observons pas de pic, mais juste une petite remontée aux petits angles, inférieure à celle observée pour le pH 4 et 5.

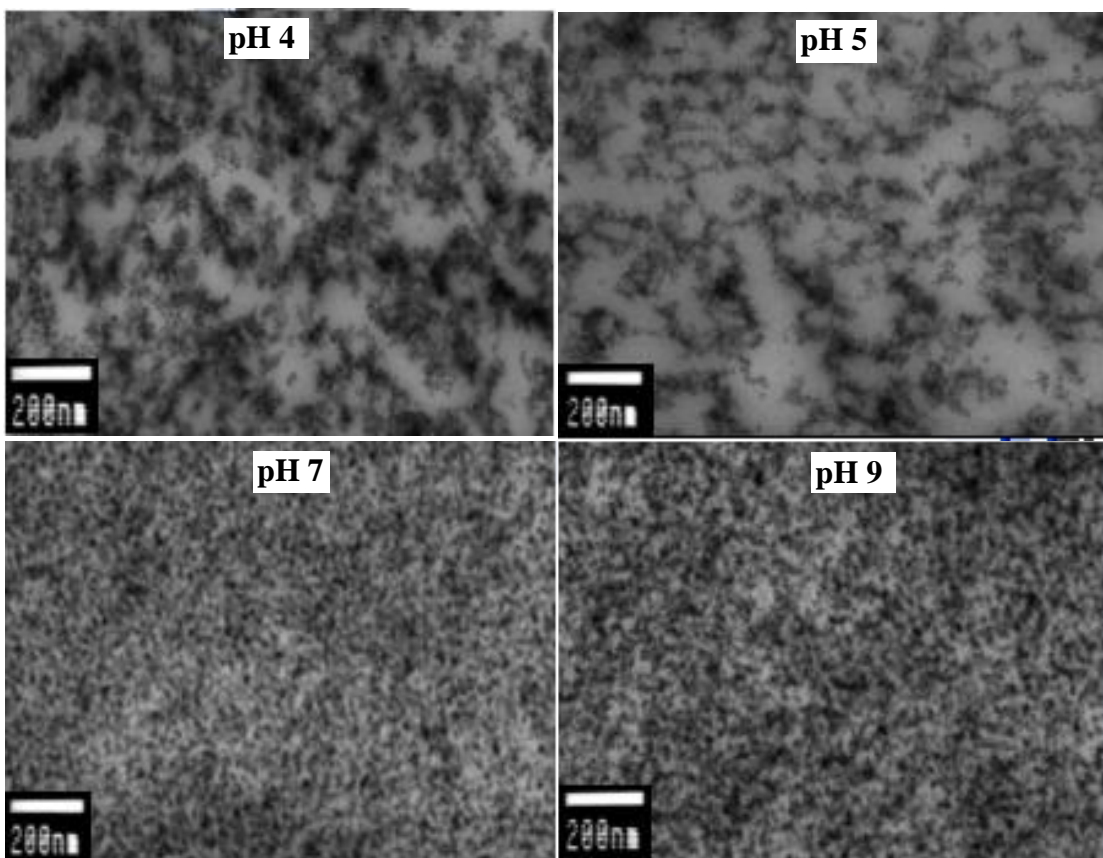


Figure (IV-10) : Clichés de microscopie électronique à transmission de films nanocomposites à $\phi_{\text{si}} = 5\%$ aux pH4, 5, 7 et 9.

Nous avons analysé une seconde série d'échantillons à une fraction volumique de silice de 5% aux pH 9, 7, 5 et 4 (figure IV-10). Nous observons de nouveau une différence de structure entre les échantillons à faibles pH et ceux à pH élevés. Aux pH 9 et 7, les nanoparticules de silice sont dispersées sur toute la matrice et présentent un faible taux d'agrégation en comparaison avec les échantillons à pH 4 et 5. Dans ces derniers, nous observons des agrégats plus denses de forme allongée, qui tendent à former un réseau percolant. Ces formes sont en accord avec les résultats trouvés par des simulations Monte Carlo Inverse [98].

IV-1-4 Conclusion

La combinaison de la diffusion de neutrons aux petits angles et la microscopie électronique à transmission a permis de bien caractériser la structure de la silice dans les nanocomposites à base du latex R.

Nous avons observé une distribution de la silice sur toute la matrice, et une augmentation du nombre d'agrégation avec l'augmentation de la fraction volumique et la diminution du pH. Il existe un pH critique autour de 6 en dessous duquel les agrégats sont plus grands. Nous avons observé aussi qu'à partir de 10%v de silice le N_{agg} est très élevé.

En général, quelle que soit la qualité de la dispersion de la silice à faible fraction volumique, avec l'augmentation de celle-ci, la structure de la silice passe d'une forme d'agrégats à des agrégats parfois allongés en TEM qui se connectent jusqu'à atteindre la percolation.

IV-2 Rhéologie des nanocomposites à base du latex Rhodia

Dans la deuxième partie de ce chapitre de résultats sur le latex R, nous étudions l'influence de l'arrangement spatial des charges et des chaînes sur les propriétés rhéologiques des nanocomposites. Nous avons vu dans la partie précédente que la structure change selon les paramètres physico-chimiques auxquels les nanocomposites ont été formés. Pour relier les propriétés rhéologiques à la structure, nous avons étudié le comportement des films nanocomposites préparés à des pH et fractions volumiques de silice variables sous étirement uni-axial à gradient de vitesse constant $\dot{\gamma} = 0.001\text{s}^{-1}$. Nous avons mesuré la contrainte σ en fonction de l'élongation λ , pour étudier quelques aspects du renforcement, notamment l'évolution du module de Young et de l'élasticité avant rupture. Les films ont été étirés à 65°C, environ 30°C au dessus de la T_g , une température à laquelle le polymère a un comportement caoutchoutique.

IV-2-1 Influence de la fraction volumique de silice sur les propriétés rhéologiques des nanocomposites

Les propriétés rhéologiques d'un nanocomposite dépendent de la quantité de matière dure (silice) incorporée. En effet, le module de Young de la silice est de 30000 MPa, celui d'un polymère amorphe est de 1MPa. Dans ce paragraphe, les propriétés rhéologiques d'une série d'échantillons préparés à pH constant (pH=7), et de fraction volumique de silice variable, de 0 à 25%v ont été étudiées. Les résultats de l'évolution du comportement rhéologique des échantillons nanocomposites sont reportés sur la figure (IV-11) à gauche. Nous traçons la contrainte en fonction de l'élongation. Le changement de la réponse mécanique en fonction de la fraction volumique de silice dans les nanocomposites est visible. Aux faibles fractions volumiques $\phi < 15\%$, les films nanocomposites ont un comportement typique d'élastomères : les courbes contrainte-déformation couvrent un large domaine de déformation et présentent une faible contrainte. En augmentant la fraction volumique de la silice, les courbes évoluent vers des comportements ductiles, puis fragiles.

Aux faibles déformations $\lambda < 1.3$ -cf. l'encadré de la figure (IV-11) à gauche- nous remarquons l'apparition d'un pic de contrainte à partir de $\phi_{\text{si}}=15\%$. Aux grandes déformations, la force nécessaire pour déformer l'échantillon est plus importante pour les fractions volumiques élevées. Par exemple, la contrainte nécessaire pour déformer un film jusqu'à $\lambda=5$, peut aller

de 0.2 MPa pour un film non chargé, à 8MPa pour un film à 15%v de silice. En même temps, l'allongement à la rupture se décale vers les faibles valeurs de λ avec l'augmentation de la fraction volumique.

Afin de mettre en évidence l'influence de la fraction volumique de la silice sur les propriétés rhéologiques des nanocomposites, nous déterminons le facteur de renforcement à partir des mesures $\sigma=f(\lambda)$ et $\sigma_{\text{latex}}=f(\lambda)$. Cette dernière mesure provient d'un échantillon du même latex, au même pH, mais sans silice. Il est connu [59] que le pH influence les propriétés mécaniques de la matrice. Cette influence peut être attribuée à la présence d'ions qui peut influencer la T_g aussi bien que l'interdiffusion des chaînes entre les billes de latex. Une normalisation par la matrice permet de s'affranchir de l'influence du paramètre pH sur la matrice seule. Nous avons représenté le stress réduit $\sigma/\sigma_{\text{latex}}$ sur la figure (IV-11) à droite. Nous observons que le renforcement est faible aux fractions volumiques inférieures à 15%. Aux déformations supérieures à 1.5, l'évolution du renforcement est la même, et les courbes sont parallèles et constantes. Cela suggère qu'il n'y a plus de réorganisation de la charge lors de l'étirement. Pour les modules de Young, déterminés par la pente aux petites déformations, le facteur de renforcement est simplement donné par E/E_{latex} . Les résultats sont présentés sur la figure (IV-12). Le facteur de renforcement augmente fortement avec la fraction volumique de silice, il atteint des valeurs très élevées (370 pour l'échantillon à 25%v de silice).

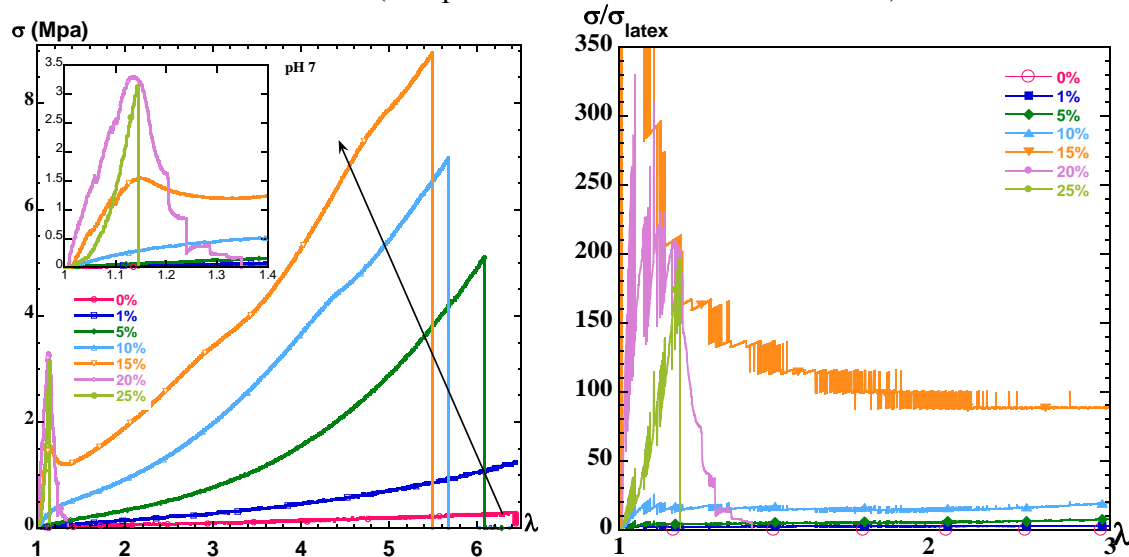


Figure (IV-11) : à gauche, courbes contrainte-déformation de films nanocomposites à ϕ_{si} de 0 à 25% et à pH 7. A droite, la contrainte réduite en fonction de la déformation pour les mêmes films.

Nous avons comparé les résultats obtenus avec quelques modèles théoriques présentés dans le chapitre I, et qui décrivent la relation entre le facteur de renforcement et la fraction volumique

de la silice incorporée. L'équation d'Einstein (I-2) et de Guth (I-3) avec un terme quadratique=14.1) donnent des estimations très faibles du facteur de renforcement par rapport aux résultats expérimentaux. En introduisant la compacité dans l'équation de Einstein, celle-ci décrit le comportement du facteur de renforcement jusqu'à $\phi_{si}=5\%$ avec une compacité faible de 3%. L'équation de Guth décrit le renforcement jusqu'à 10% avec une compacité de 9%. Il existe une divergence vers $\phi_{si}=10\%$, qu'il est difficile de décrire avec les modèles théoriques ; cette divergence correspond à la percolation de la silice dans l'échantillon. Même avec l'équation de Mooney (I-4) avec une croissance exponentielle, le modèle ne reproduit que les faibles fractions volumiques.

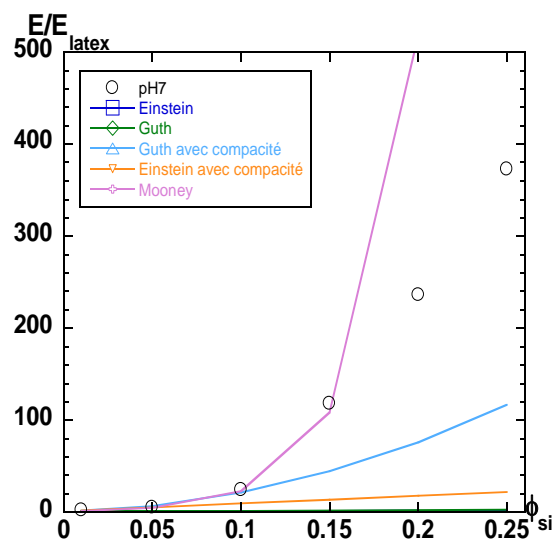


Figure (IV-12) : Facteur de renforcement du module de Young des nanocomposites représenté par E/E_{latex} en fonction de ϕ_{si} .

IV-2-2 Influence du pH sur les propriétés rhéologiques des nanocomposites

Pour voir comment le pH influence les propriétés rhéologiques, nous avons analysé d'autres séries de films, préparés cette fois à pH 4, 5 et 9 à ϕ_{si} allant de 0 à 25%. Les courbes contrainte-déformation sont présentées sur la figure (IV-13).

Les films ont généralement le même comportement que celui observé pour les propriétés rhéologiques de la série des nanocomposites préparés à pH7. Avec l'augmentation de ϕ_{si} :

- les nanocomposites passent d'un comportement d'élastomère, à un comportement ductile puis fragile.

- l'apparition d'un pic de contrainte à partir d'une certaine concentration.
- la force nécessaire pour déformer les films est plus importante.
- l'allongement à la rupture se décale vers des valeurs plus faibles.

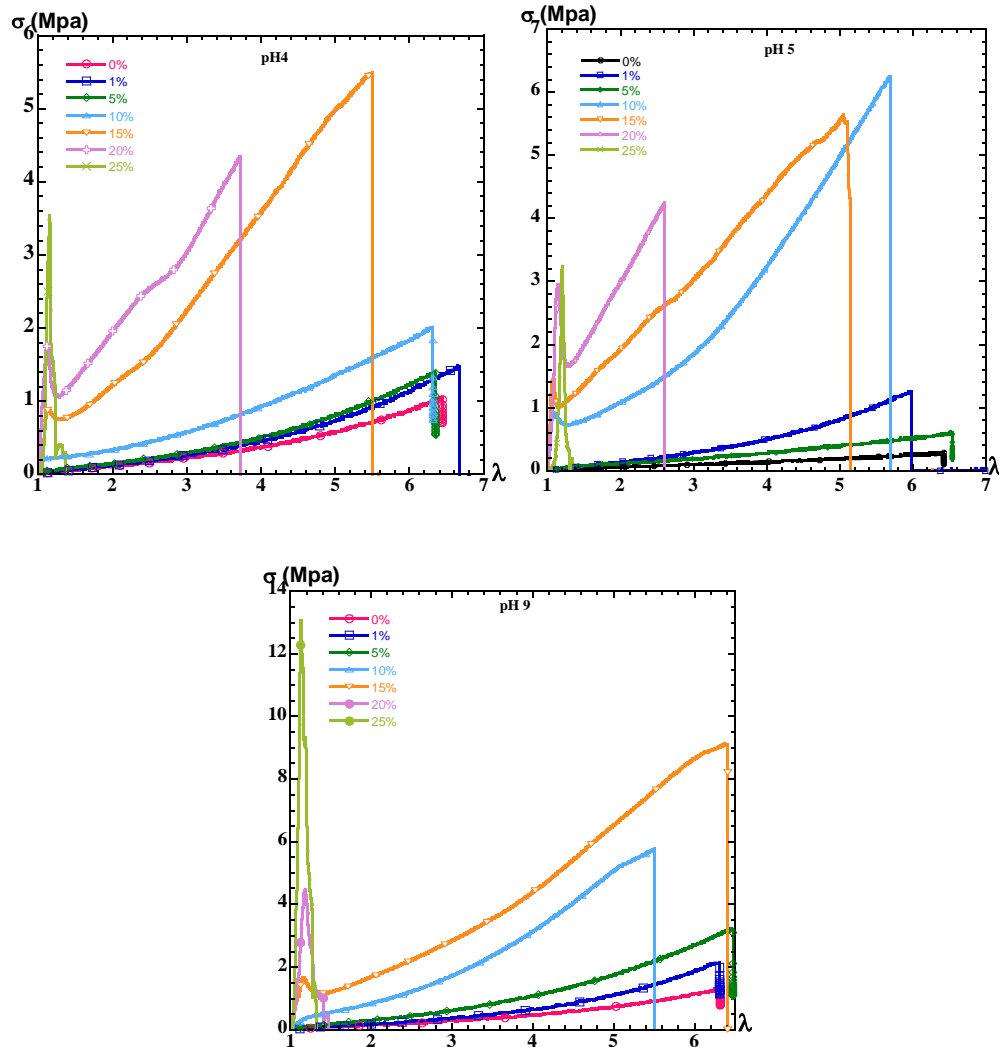


Figure (IV-13) : Courbes contrainte-déformation de films nanocomposites à ϕ_{si} de 0 à 25% à pH 4, 5 et 9.

Un pic à la limite d'élasticité apparaît autour de $\lambda=1.1$ à partir de 10%v de silice pour le pH 5, quand aux pH 4, 7 et 9, le pic apparaît à partir de 15%v de silice. Sur la figure (IV-14) à droite, le pic de contrainte est plus faible pour les pH acides. Sur la figure (IV-14) à gauche, à 20% de silice, le pic de contrainte est toujours plus faible pour les pH acides. Les films à pH 7 et 9 ont rompu avant les nanocomposites préparés à pH 4 et 5. Ces derniers sont plus extensibles. Dans l'étude de Pu et al. [28], les auteurs ont observé que lorsque la silice est agrégée, les échantillons rompent plus tard que ceux où la silice est dispersée d'une façon

ordonnée ou aléatoire. Ces résultats vont dans le même sens que les nôtres puisqu'à pH 4 et 5, la silice est plus agrégée qu'à pH 7 et 9.

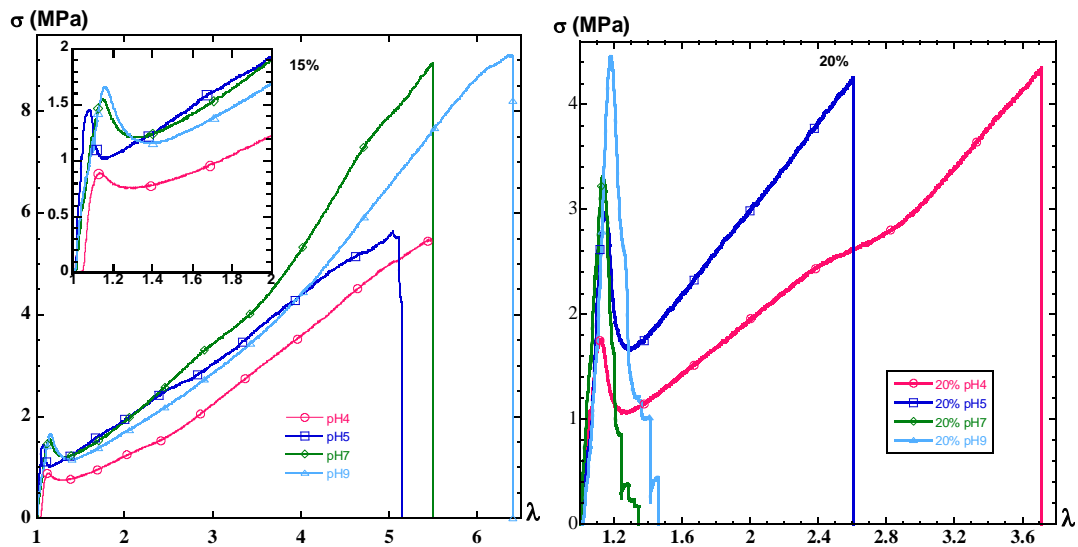


Figure (IV-14) : Courbes contrainte-déformation des films nanocomposites à pH 4, 5, 7 et 9. A gauche : films à $\phi_{si}=15\%$ v. A droite : films à $\phi_{si}=20\%$ v.

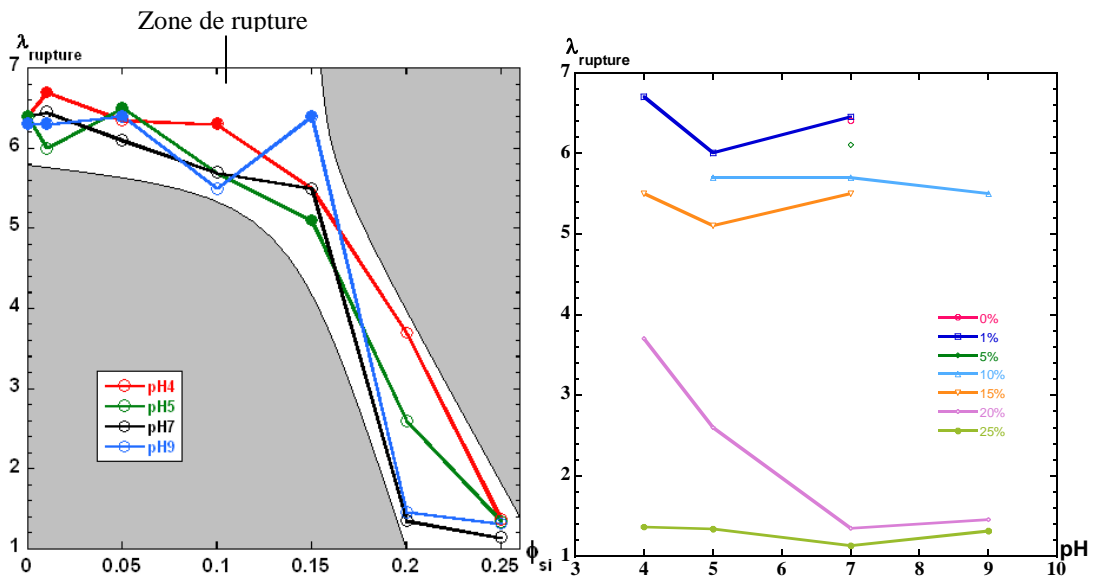


Figure (IV-15) : A gauche, domaine de rupture des films nanocomposites ϕ_{si} de 0 à 25% et à pH 4, 5, 7, et 9. En cercles creux l'allongement à la rupture, en cercles pleins, le maximum d'allongement atteint sans rupture. A droite, l'allongement à la rupture en fonction du pH.

Sur la figure (IV-15) à gauche, est présenté **l'allongement à la rupture**. Celui-ci diminue avec l'augmentation de la fraction volumique pour tous les pH. La zone de rupture est ouverte vers le haut, car les films vers les basses fractions volumiques ne présentent pas tous une rupture, mais c'est le maximum d'allongement que nous avons pu atteindre avec la machine

de traction. Sur la figure (IV-15) à droite est représenté l'allongement à la rupture en fonction du pH. Nous remarquons que les nanocomposites rompent moins à pH 9 qu'aux autres pH. Pour les fractions volumiques 0 et 5%, il n'y a eu rupture qu'à pH 7. Aux fractions volumiques 1 et 15%, un minimum d'allongement à la rupture apparaît à pH 5. Pour les fractions volumiques 20 et 25%, le minimum apparaît à pH 7.

Nous avons comparé sur la figure (IV-16) le facteur de renforcement représenté par E/E_{latex} pour les nanocomposites à tous les pH. Le facteur de renforcement est plus élevé pour les pH 4 et 5 par rapport aux pH 7 et 9. Nous observons une divergence vers de grandes valeurs de renforcement vers 10%v de silice.

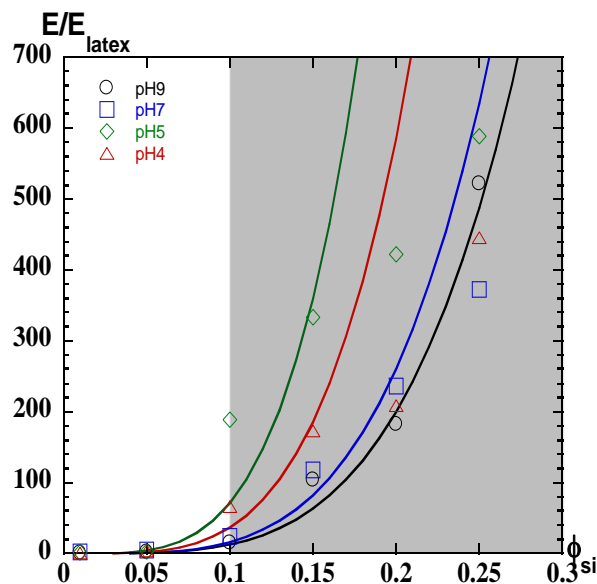


Figure (IV-16) : Evolution du facteur de renforcement du module de Young des nanocomposites normalisé par celui de la matrice pure pour les séries de films présentés dans les figures (IV-11 et IV-13). La partie grise correspond à un renforcement très important. Les lignes continues sont juste un guide pour l'œil.

Un autre aspect du renforcement des matériaux est l'augmentation de l'énergie nécessaire pour déformer un film, ainsi que l'augmentation de la contrainte maximale que peut supporter un matériau. Sur la figure (IV-17) à gauche nous avons représenté l'énergie nécessaire pour étirer un film jusqu'à la rupture. Celle-ci est faible aux faibles fractions volumiques, puis elle augmente aux fractions volumiques moyennes et diminue aux grandes ϕ_{si} . L'énergie nécessaire pour étirer un nanocomposite est maximale pour un échantillon à 15%v de silice et à pH 9. Ceci représente un film où la surface en dessous de la courbe contrainte-déformation est importante, le film a nécessité une grande force pour le déformer sans se rompre jusqu'à

un allongement de 550%. L'énergie nécessaire pour étirer les films préparés à partir de solutions basiques est supérieure à celle nécessaire pour les films préparés à partir de solutions acides. Le maximum d'énergie est à 15%v de silice pour tous les pH.

La contrainte maximale mesurée à partir des courbes contrainte-déformation est représentée en fonction de la fraction volumique de silice et pour chaque valeur de pH sur la figure (IV-17) à droite. Elle a une forme de cloche, avec un maximum à 15%v de silice pour les pH 9, 7, et 4. A pH 5, le maximum est à 10%. Plus le pH est élevé, plus la contrainte maximale est élevée.

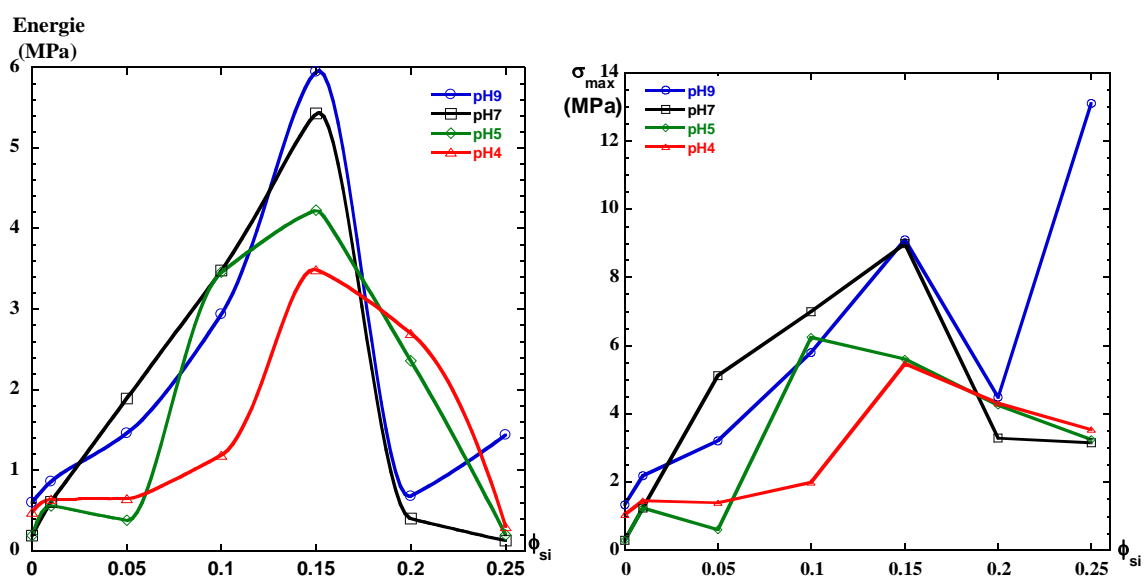


Figure (IV-17) : A gauche, énergie nécessaire pour la déformation des films nanocomposites jusqu'à la rupture. ϕ_{si} de 0 à 25% et à pH 4, 5, 7, et 9. A droite σ_{max} mesurée pour les mêmes films que sur la figure à gauche.

Sur la figure (IV-18) nous présentons les courbes de contrainte-déformation de films à forte fraction volumique de silice $\phi_{si}=25\%v$. Le point de rupture est atteint avant la fin de la région élastique. La rupture n'est pas complète dans les films nanocomposites, sauf pour celui préparé à pH7. La rupture se fait sur plusieurs étapes, le film se fissure partiellement, puis après un allongement, il se fissure une deuxième fois puis s'étire jusqu'à une rupture complète, ce qui explique la forme en escalier des courbes. Ces courbes ne présentent pas non plus une région linéaire au début de l'étirement, ceci est peut être dû à la mesure d'un mouvement qui se produit dans l'interface nanocomposite/ papier d'accroche. Nous avons estimé le module de Young de la pente comme indiqué sur la figure (IV-18).

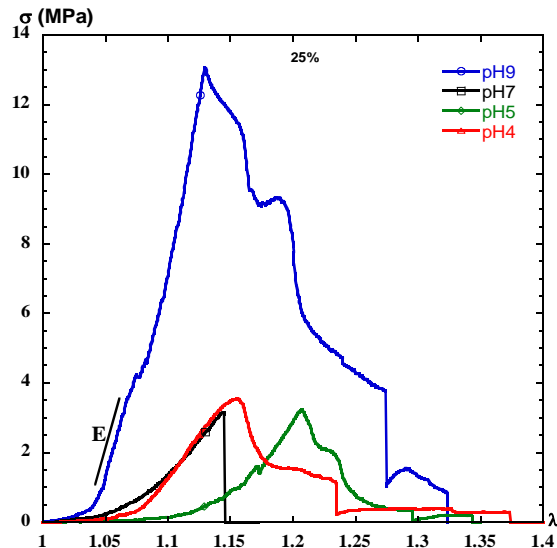


Figure (IV-18) : A droite les courbes contrainte-déformation des films nanocomposites à $\phi_{\text{si}}=25\%$ et pH 4, 5, 7 et 9.

IV-2-3 Conclusion

Les tests rhéologiques sur les nanocomposites par traction uni-axiale, nous ont permis de mesurer l'influence de la fraction volumique de la silice et du pH sur les propriétés rhéologiques des nanocomposites, et de comprendre certains aspects du renforcement.

Lors de l'augmentation de la fraction volumique de la silice, les nanocomposites passent d'un comportement d'élastomère à un comportement ductile puis fragile. La force nécessaire pour déformer les films est de plus en plus importante. L'allongement à la rupture se décale vers les faibles valeurs de déformation. L'effet renforcement par l'addition de la silice augmente en fonction de ϕ_{si} , et nous observons une augmentation brutale vers 10% de silice.

Nous observons la même évolution du comportement rhéologique des nanocomposites à différents pH avec quelques différences sur la fraction volumique de la silice à partir de laquelle le pic de contrainte apparaît. Il est observé à partir de 10%v de silice pour le pH 5 et 15% pour les autres pH et il est plus faible pour les pH acides. Aux fortes fractions volumiques, les nanocomposites préparés aux pH 4 et 5 rompent plus tard que ceux préparés à pH 7 et 9. Pour ces derniers pH nous avons aussi observé la contrainte maximale et l'énergie les plus élevées pour leur étirement.

IV-3 Structure des chaînes

La structure des chaînes dans les nanocomposites silice/latex n'est pas directement visible par DNPA. Afin de rendre cette structure visible, il est nécessaire d'effacer le signal de la silice et d'introduire des chaînes marquées. Nous créons un contraste moyen nul pour la silice en remplaçant une partie du latex H par le latex D (voir figure IV-19) pour que la densité de longueur de diffusion du mélange H /D soit égale à celle de la silice (Voir chapitre II).

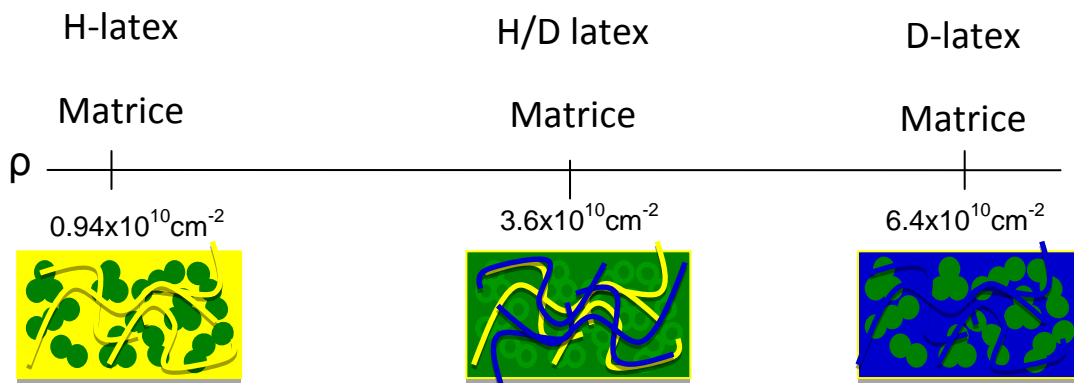


Figure (IV-19) : Illustration schématique de l'extinction du signal de la silice par une matrice composée de latex H et son équivalent D

IV-3-1 Préparation des films

La préparation des films nanocomposites contenant un mélange de latex H/D se fait de la même façon que pour les films ne contenant que du latex H (voir chapitre II). Comme nous l'avons expliqué précédemment, nous n'avons pas de latex deutérié synthétisé de la même façon que le latex R. Nous l'avons remplacé par des chaînes deutériées du latex SB d2.

La densité de longueur de diffusion de la silice a été mesurée par une variation de contraste, la valeur obtenue est $3.6 \cdot 10^{-10} \text{cm}^{-2}$ (cf. Annexe B). Celle du latex R est : $1.16 \cdot 10^{-10} \text{cm}^{-2}$ et celle du latex SB d est $6.4 \cdot 10^{-10} \text{cm}^{-2}$. Le mélange qui permet d'effacer le signal de la silice est un rapport H/D de 53%/47% volumique. Dans ce qui suit, la fraction volumique du latex H sera toujours donnée par rapport à la matrice. Celle de la silice est donnée par rapport au volume total, donc incluant la matrice (H/D) et la silice.

Les échantillons sont préparés de la même façon que ceux préparés avec une matrice H seule, c.à.d. après désionisation et dégazage, ils sont séchés dans un moule à 65°C . Par souci de

coût, nous préparons des échantillons de masse de un gramme. Leur séchage dure moins longtemps (trois jours au lieu de cinq).

Nous avons préparé 4 échantillons, deux au point d'extinction de la silice (53%H) et deux à une concentration plus loin du point d'extinction (62%H) de la silice. Les échantillons sont les suivants :

- deux échantillons à 53%H, un sans silice et un à 15%v de silice ;
- deux échantillons à 62%H, un sans silice et un à 15%v de silice.

Les résultats de l'analyse par DNPA des échantillons sont présentés sur la courbe (IV-20). Les courbes se superposent aux grands angles et suivent une pente q^{-4} . Les rayons de giration obtenus sont de l'ordre de 210 Å. Les rayons obtenus pour des films chargés et des films non chargés sont proches, donc la structure de la silice n'est plus visible. Mais la structure observée n'est pas celle des chaînes car aux grands angles les courbes suivent une pente q^{-4} . Le rayon obtenu est supérieur à celui du latex D (123 Å), est proche de celui du latex H (212 Å). Il s'agit probablement d'une structure intermédiaire où les nanoparticules de latex ne sont pas bien dissoutes et homogènes.

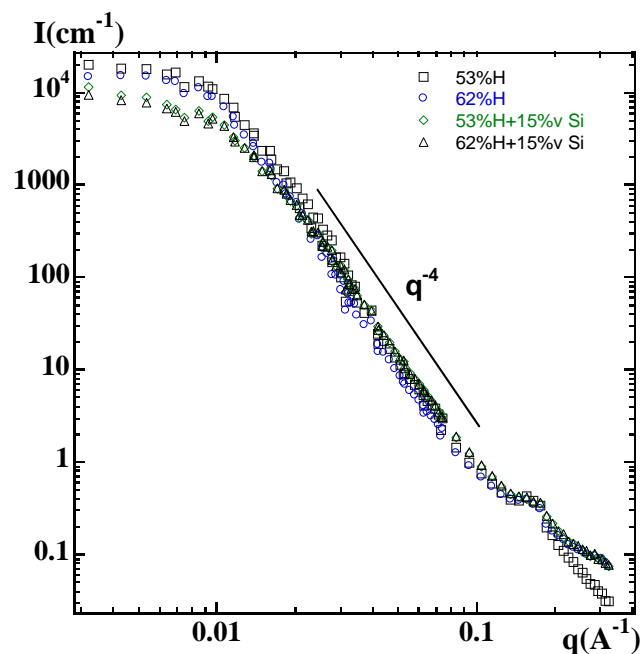


Figure (IV-20) : Structure d'échantillons nanocomposites à 15%v de silice dans une matrice à 53%H et 62%H comparés à deux échantillons sans silice faits avec la même matrice.

IV-3-2 Etude de l'effet du recuit

La méthode classique de la formation des films que nous utilisons pour former des films de matrice de latex H chargé par la silice consiste à sécher le mélange des deux solutions colloïdales à 65°C. Elle ne nous a pas permis d'avoir des films de mélange H/D homogènes et d'accéder au signal des chaînes. Un recuit des nanocomposites a été nécessaire pour permettre l'interdiffusion des chaînes H et D.

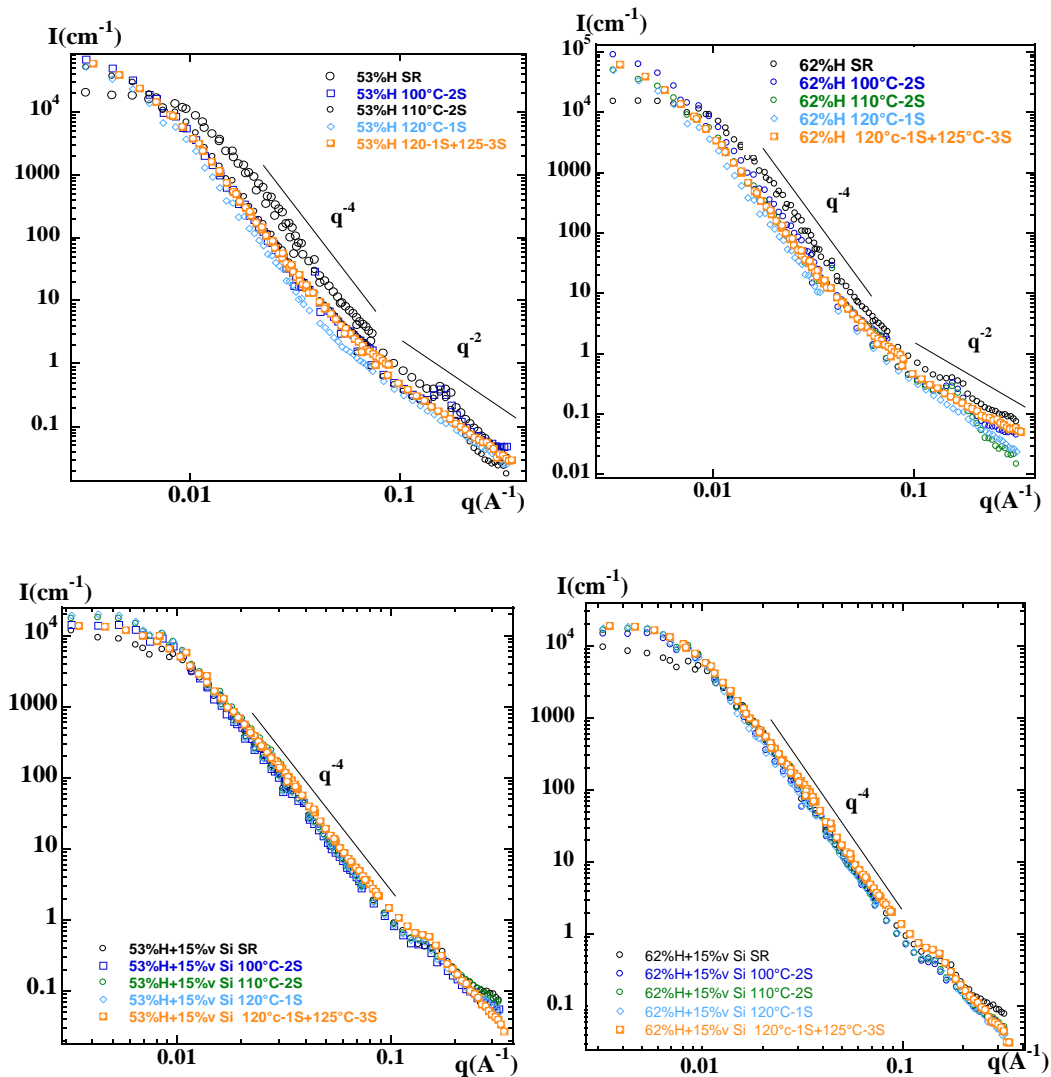


Figure (IV-21) : Courbes de diffusion : en haut, des nanocomposites à 53% H et 62% H. En bas, des échantillons à 15% v de silice dans une matrice à 53% H et 62% H. Dans chaque figure est présentée la courbe de diffusion de l'échantillon sans recuit (SR), avec recuit de deux semaines à 100°C, deux semaines à 110°C, une semaine à 120°C et enfin une semaine à 120°C puis 3 semaines à 125°C.

Nous avons varié la température du recuit ainsi que la durée. Nous avons fait des recuits sur les échantillons présentés au paragraphe précédent en coupant chaque échantillon en quatre

morceaux. Les recuits réalisés sont : deux semaines à 100°C, deux semaines à 110°C, une semaine à 120°C et enfin une semaine à 120°C puis 3 semaines à 125°C. Les courbes de diffusion sont regroupées sur la figure (IV-21).

Les échantillons sans silice suivent toujours une pente de q^{-4} aux moyens angles, mais elle change aux grands angles pour devenir q^{-2} . Quant aux échantillons avec silice, la pente ne change pas, elle est toujours en q^{-4} . Aux petits angles, l'intensité augmente après le recuit. Même après le recuit à des températures élevées et des temps longs, les courbes de diffusion ne correspondent toujours pas à une structure de chaînes.

Nous avons extrait les rayons de giration à partir des courbes de diffusion, les résultats sont présentés dans le tableau (IV-2) :

	53%H sans silice $R_g(\text{Å})$	62%H sans silice $R_g(\text{Å})$	53%H +15% silice $R_g(\text{Å})$	62%H +15%v silice $R_g(\text{Å})$
Film sans recuit	210	210	210	200
Recuit à 100°C deux semaine	340	340	180	180
Recuit à 110°C deux semaine	295	310	185	180
Recuit à 120°C une semaine	355	350	190	200
Recuit à 120°C une semaine + 3 semaines à 125°C	330	350	170	190

Tableau (IV-2) : les rayons de giration des échantillons présentés sur la figure (IV-21)

Dans les échantillons sans silice, les rayons augmentent fortement après le premier recuit et puis changent légèrement en fonction du recuit. Par contre, dans les échantillons avec silice le rayon garde une valeur entre 180 et 200 Å. Les rayons de giration des échantillons sans silice sont bien supérieurs à ceux avec silice. Cette dernière augmente la viscosité dans les échantillons et gêne la mobilité et la diffusion des chaînes. Nous reviendrons sur ces évolutions dans le chapitre VI.

IV-3-3 Conclusion

Le mélange du latex rhodia H avec le latex SB d2, n'a pas permis d'accéder à la structure de chaînes dans les nanocomposites. Le recuit des nanocomposites a permis de modifier le rayon des particules, ceci indique un gonflement des billes du latex ou la création de régions de latex H et des régions de latex D.

Malgré la difficulté d'accéder au signal des chaînes, la faible augmentation du rayon de giration dans les échantillons avec silice nous permet de conclure que la silice influence la mobilité des chaînes et empêche l'interdiffusion.

IV-4 Conclusion

Afin de relier la structure de la silice dans les nanocomposites à base de latex R, dans ce chapitre nous avons étudié la structure de la silice dans un premier en variant sa fraction volumique et le pH de préparation des nanocomposites. Dans un deuxième temps nous avons étudié les propriétés rhéologiques et nous avons pu établir quelques relations entre la structure et la rhéologie des nanocomposites que nous avons résumées sous forme de tableau (tableau IV-3).

	Agrégation	Comportement mécanique	Allongement à la rupture	Renforcement du module de Young	Pic de contrainte	Optimum de l'énergie
Φ_{si} ↗	↗	Passage d'un comportement d'élastomère à un comportement ductile puis fragile	Se décale vers les faibles valeurs	↗	↗	15%
pH ↗	↘		Plus faible pour les pH basiques	↘	↘	pH 7 à 9

Tableau (IV-3) : Relation entre structure et rhéologie dans les nanocomposites avec une matrice de latex R

L'augmentation de la taille des agrégats augmente le renforcement et le pic de contrainte, mais mène à une rupture des films plus précoce. Nous avons observé un optimum des propriétés mécaniques à 15% de silice et à pH 9, que nous avons matérialisé par l'énergie et le maximum de contrainte. Cet optimum correspond à un compromis dans l'état d'agrégation qui se trouve élevée dans cet échantillon mais plus faible par rapport aux autres pH.

Nous n'avons pas pu accéder à la structure des chaînes en fonction de la structure de la silice, car nous n'avons pas pu homogénéiser les chaînes H et D. Mais cette étude nous a permis de conclure que la silice diminue la mobilité des chaînes et empêche leur interdiffusion.

Chapitre V :

Structure et rhéologie des nanocomposites à base du latex SB

CHAPITRE V : STRUCTURE ET RHEOLOGIE DES NANOCOMPOSITES A BASE DU LATEX SB	115
V-1 STRUCTURE DE LA SILICE DANS LE LATEX SB	115
V-1-1 STRUCTURE DE LA MATRICE PURE	115
V-1-2 ETUDE PAR DNPA DE L'INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE LA SILICE ET DU PH SUR LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES	116
V-1-3 ETUDE PAR <i>TEM</i> DE L'INFLUENCE DU PH ET DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE SILICE SUR LA STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES	120
V-1-4 CONCLUSION	124
V-2 PROPRIETES RHEOLOGIQUES	125
V-2-1 INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE SILICE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES NANOCOMPOSITES	125
V-2-2 DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DU PH SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES NANOCOMPOSITES	127
V-2-3 CONCLUSION	130
V-3 STRUCTURE DES CHAINES DANS LES NANOCOMPOSITES	131
V-3-1 PREPARATION DES NANOCOMPOSITES A BASE DE LATEX H ET D	131
V-3-2 VERIFICATION DU POINT D'EXTINCTION DE LA SILICE DANS LE LATEX SB	131
V-3-3 EFFET DU RECUIT	133
V-3-4 ETUDE DE LA STRUCTURE DES CHAINES SELON LA QUALITE DE L'EXTINCTION DE LA SILICE	137
V-3-5 CONCLUSION	140
V-4 CONCLUSION	140

Chapitre V : Structure et rhéologie des nanocomposites à base du latex SB

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la structure finale et les propriétés rhéologiques des nanocomposites dépendent fortement du taux de charge incorporée, ainsi que du pH auquel les nanocomposites à base du latex R ont été préparés. Dans ce chapitre, nous étudions l'influence de ces deux paramètres sur la structure et les propriétés rhéologiques des nanocomposites formés à partir de la matrice SB afin de vérifier si nous retrouvons le même comportement. Notre stratégie est toujours de caractériser d'abord la structure de l'environnement dur au sein duquel nous étudierons les conformations moyennes des chaînes par la suite. Nous avons choisi ce deuxième système (SB) pour améliorer la compatibilité entre les chaînes H et D, les deux échantillons étant préparés selon le même protocole, en espérant les mélanger plus intimement.

V-1 Structure de la silice dans le latex SB

V-1-1 Structure de la matrice pure

La matrice qui compose les nanocomposites étudiés dans ce chapitre est à base de latex SB. La structure de cette matrice à différents pH a été mesurée par DNPA et elle est représentée sur la figure (V-1). Pour la majorité des échantillons, nous observons des courbes de faible intensité, similaires à celles déjà observées dans le latex Rhodia. Elles présentent une pente entre q^{-3} et q^{-2} . Comme dans le chapitre précédent, nous avons choisi de ne pas soustraire l'intensité de la matrice de celle des films nanocomposites chargés par la silice, vu le faible impact sur les courbes en valeur absolue sauf dans deux cas où les échantillons ont été préparés à partir de lots différents. Dans deux échantillons préparés avec le même lot (SB h 11), nous observons une forte structuration, avec une taille typique. Pour l'instant, il n'est pas clair s'il s'agit de formation de bulles (nanométriques ?) ou d'une pollution accidentelle. Un récapitulatif de la composition des nanocomposites et les différents lots ayant servi à leur préparation sont présentés dans l'annexe E.

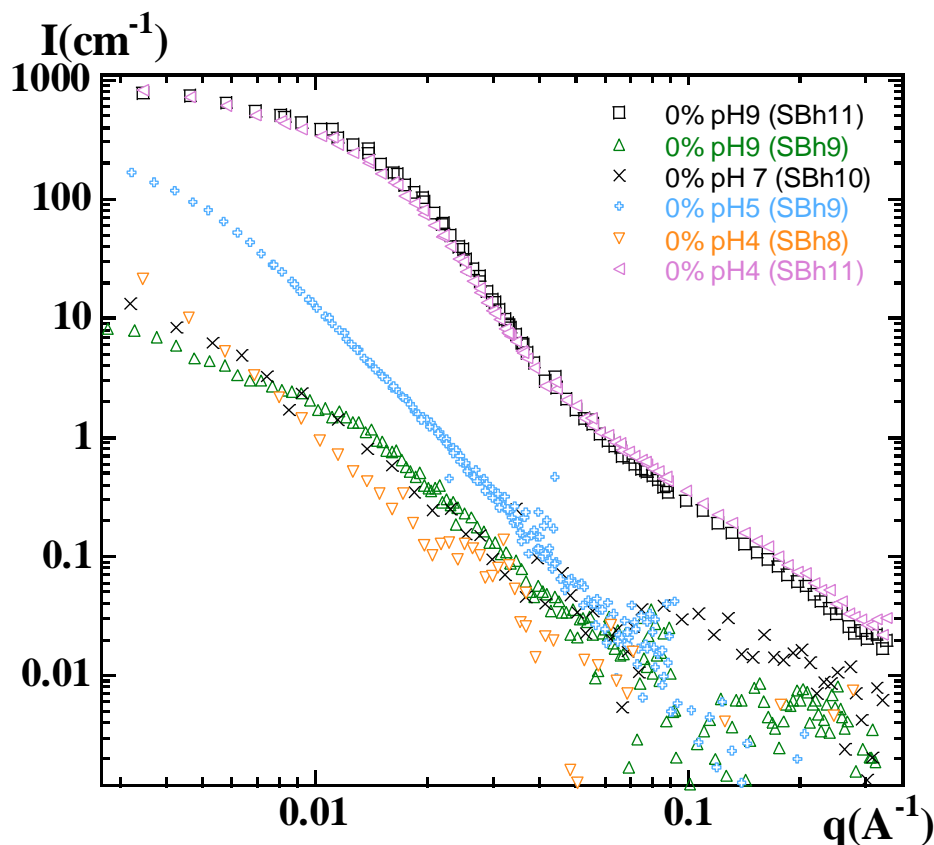


Figure (V-1) : Structure de la matrice préparée à partir du latex SB à différents pH.

V-1-2 Etude par DNPA de l'influence de la fraction volumique de la silice et du pH sur la structure des nanocomposites

V-1-2-1 Influence de ϕ_{si}

Dans cette partie, nous étudions l'influence de la fraction volumique la silice incorporée sur la structure des nanocomposites vue par DNPA en contraste silice-polymère. Nous présentons sur la figure (V-2), la structure des nanocomposites formés à des fractions volumiques allant de 1% à 25%v de silice, et aux pH 4, 5, 7 et 9.

Nous observons que toutes les courbes suivent une pente q^{-4} aux grands angles. Aux petits angles, contrairement aux nanocomposites à base du latex R, nous n'observons quasiment jamais de pic qui changerait d'intensité avec la fraction volumique de la silice dans les nanocomposites. La plupart des courbes présentent un début de plateau. Nous avons utilisé deux méthodes nous donnant deux estimations du nombre d'agrégation N_{agg-1} , N_{agg-2} . La première consiste à estimer N_{agg-1} à partir de la position du pic en utilisant le modèle cubique (équation (II-16)) pour les courbes présentant un pic. La deuxième méthode est de calculer le

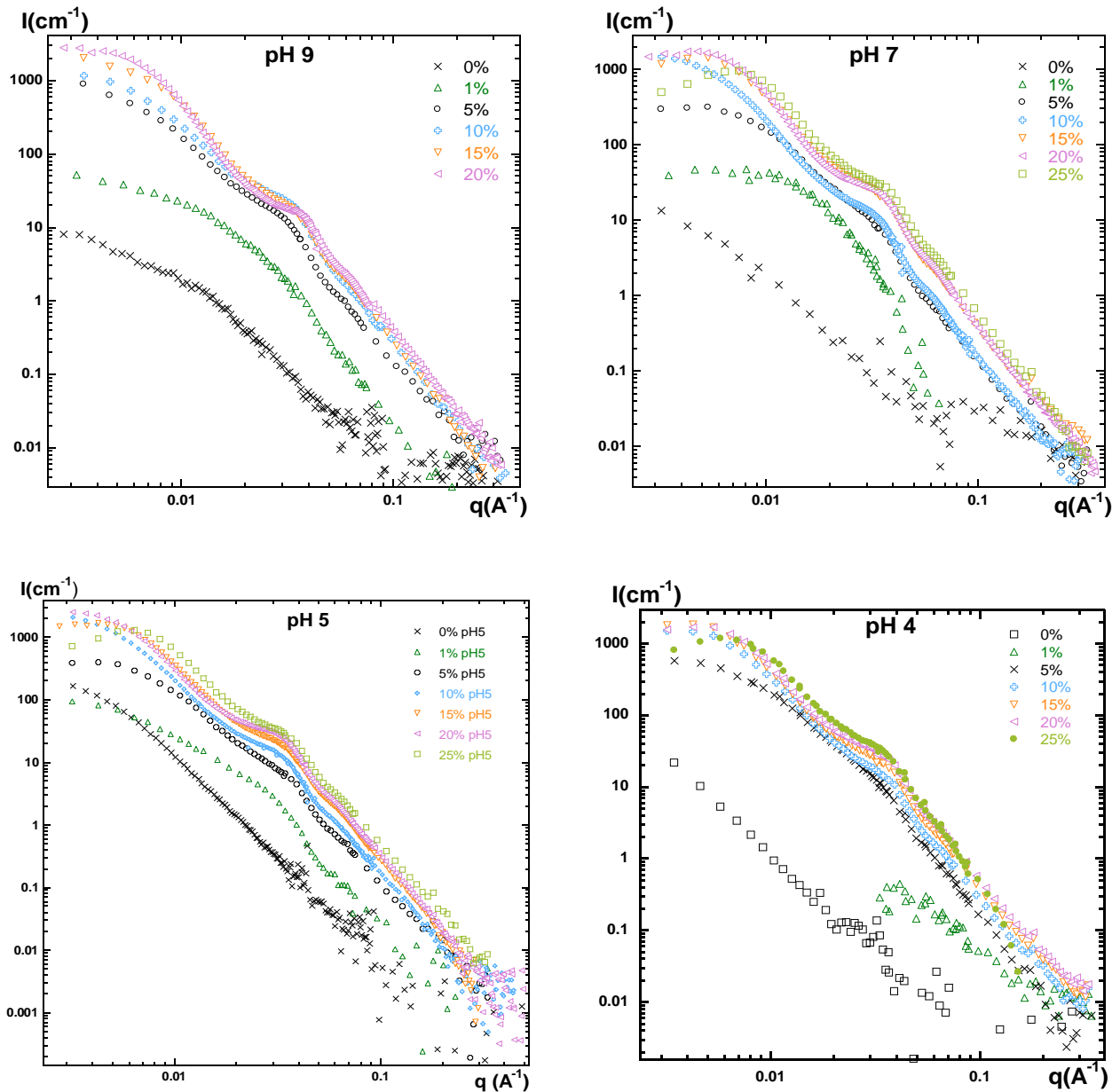


Figure (V-2) : Structure de la silice dans des nanocomposites silice/latex SB en fonction de la fraction volumique de la silice pour les pH 9 et 7 du haut, 5 et 4 en bas.

nombre d'agrégation $N_{\text{agg-2}}$ à partir de I_0 pour toutes les courbes selon l'équation (II-3), supposant mesurer la masse des agrégats sans interactions aux petits angles. Les résultats sont présentés sur les tableaux (V-1).

Nous trouvons que le nombre d'agrégation obtenu à partir de la position du pic est très supérieur à celui obtenu par I_0 . A pH 5, le nombre d'agrégation estimé par la position du pic est compris entre 70 et 200. Il ne semble pas y avoir de tendance avec la fraction volumique, sauf peut-être une augmentation puis diminution de l'agrégation avec ϕ_{si} . Aussi, l'estimation

manque sûrement de précision puisque la position du pic n'est pas toujours bien définie. Par contre, le N_{agg} calculé à partir de I_0 est compris entre 2 et 16. Ces valeurs restent en général aux alentours de dix particules par agrégat.

Nous observons le même ordre de grandeur de N_{agg} pour les autres pH et sans variation systématique avec ϕ_{si} . Le pic d'interaction est absent des courbes de nanocomposites préparés à pH 9. Ceci peut avoir deux explications : a) soit les particules sont bien dispersées et les interactions sont absentes, b) soit le pic n'est pas visible, il est hors de l'échelle à laquelle nous mesurons en DNPA.

pH 4

ϕ_{si}	$q_{max}(\text{Å})$	N_{agg-1}	$I_0 (\text{cm}^{-1})$	N_{agg-2}
0.01	-	-		
0.05	-	-	620	7
0.1	-	-	1872	11
0.15	0.0042	206	1795	7
0.2	0.0042	275	1544	5
0.25	0.0057	140	780	2

pH 5

ϕ_{si}	$q_{max}(\text{Å})$	N_{agg}	$I_0 (\text{cm}^{-1})$	N_{agg-2}
0.01	-	-	100	6
0.05	0.0042	70	457	5
0.1	-	-	2681	16
0.15	0.0042	210	1488	6
0.2	-	-	3337	10
0.25	0.0063	100	717	2

pH 7

ϕ_{si}	$q_{max}(\text{Å})$	N_{agg-1}	$I_0 (\text{cm}^{-1})$	N_{agg-2}
0.01	-	-	50	3
0.05	0.0053	35	344	4
0.1	-	-	1814	10
0.15	0.0053	105	1182	5
0.2	0.0047	200	1457	4
0.25	0.0074	64	498	1

pH 9

ϕ_{si}	$I_0 (\text{cm}^{-1})$	N_{agg-2}
0.01	44	3
0.05	1007	12
0.1	1393	8
0.15	2288	9
0.2	3370	10

Tableau (V-1) : récapitulatifs du nombre d'agrégation (N_{agg-1}) calculé à partir de la position du pic d'interaction en utilisant le modèle cubique. Et le nombre d'agrégation (N_{agg-2}) calculé à partir de I_0 pour les pH 4, 5, 7 et 9.

Nous n'avons pas pu soustraire l'intensité de l'échantillon 0% de celui à 1% v de silice à pH 4, car l'intensité de l'échantillon sans silice est plus élevée que celui avec silice. La matrice de l'échantillon avec silice, est probablement différente de celle de l'échantillon sans silice du point de vue de la structure, celle-ci a dû évoluer.

Nous avons vu dans la discussion des tableaux (V-1) que nos estimations du nombre d'agrégation par la diffusion à angle nul ne sont pas compatibles avec celles estimées à partir du pic d'interaction et le modèle cubique simple. Etant donné que l'intensité à angle nul peut être convertie en masse moyenne d'agrégat uniquement en l'absence d'interactions inter-agrégats, ces estimations semblent a priori moins fiables. Nous allons maintenant essayer de décrire ces interactions par des modèles simples, afin de vérifier si cela peut rendre les mesures compatibles.

Prenons un des cas de désaccord frappant, par exemple l'échantillon à $\phi_{si} = 20\%$, pH 7. Le rapport des estimations de N_{agg} vaut cinquante, ce qui correspondrait selon l'équation (II-1) à une valeur de la compressibilité osmotique de $S(0)=0.02$. Si nous supposons pour l'instant des interactions purement « sphère dure », ce qui n'est pas totalement déraisonnable à cause de l'importance de cette interaction aux fortes concentrations, nous pouvons en déduire la fraction volumique équivalente de sphères dures, dans le cadre de la théorie de Percus-Yevick [92], à partir du chapitre de R. Klein [78] :

$$S(0, \phi_{HS}) = \frac{1}{1 + \Phi_{HS} \frac{(8 - 2 * \phi_{HS} + 4 * \phi_{HS}^2 - \phi_{HS}^3)}{(1 - \phi_{HS})^4}} \quad (V-1)$$

Dans notre cas, il faudrait une fraction volumique de sphères dures de 47% environ, c'est-à-dire 2.35 fois plus que la fraction volumique de silice dans l'échantillon. Comme les agrégats ne peuvent pas être parfaitement denses, cela revient à une fraction volumique interne, i.e. à une compacité d'un peu plus de 40% des agrégats, ce qui semble tout à fait possible. D'un autre côté, le facteur de structure complet, $S(q)$, présenterait une succession de pics pour ce type de liquide très ordonné. Dans le cadre de notre description, seule une population très polydisperse permettrait de lisser ces pics suffisamment pour ne plus les voir, comme cela

semble être le cas de la plupart des échantillons de latex SB. Dans le cas de l'échantillon en question (20%, pH 7), si nous supposons un rayon d'agrégat d'environ 650 Å (ce qui suit du nombre d'agrégation de 200), le pic attendu se situerait à 0.0053 \AA^{-1} , ce qui est en assez bon accord avec la position réellement observée. Un dernier commentaire sur cette modélisation s'impose : nous sommes partis du modèle cubique simple, qui est basé sur une idée d'agrégats en interaction répulsive. Or, pour des raisons de simplicité de calcul, nous avons décrit l'ordre local par une théorie de sphères dures. Il se trouve que nos valeurs sont cohérentes, et notamment les positions du pic, et nous pensons que cela est dû à la domination du facteur de structure par la répulsion à courte distance dans cette gamme de concentrations.

V-1-2-2 Discussion de l'influence du pH

Nous avons vu dans le chapitre IV que la structure des billes de silice dans les nanocomposites Rhodia est influencée par le pH. Pour vérifier si c'est le cas pour les nanocomposites à base d'une matrice du latex SB, nous avons pris les résultats du paragraphe précédent, et nous les avons regroupés sur la même figure. Ce sont les courbes obtenues par DNPA des échantillons à la même fraction volumique, de 1 à 25% et à différents pH, 4, 5, 7 et 9. Les courbes sont représentées sur la figure (V-3).

Les courbes se superposent sur une grande partie de la gamme de q , ce n'est qu'aux petits angles qu'il y a une différence d'intensité. Ceci peut s'expliquer soit par l'absence d'influence du pH sur la structure des nanocomposites, soit le pic d'interaction est hors du domaine de q de notre mesure. Pour vérifier ces hypothèses, nous avons analysé ces nanocomposites par TEM.

V-1-3 Etude par TEM de l'influence du pH et de la fraction volumique de silice sur la structure des nanocomposites

Nous avons analysé par microscopie électronique à transmission une série de films aux fractions volumiques, 1, 5 et 10%. Il est difficile d'analyser des nanocomposites à hautes fractions volumiques comme expliqué dans le paragraphe (IV-1-2-2). La méthode de préparation des films est présentée dans le chapitre II.

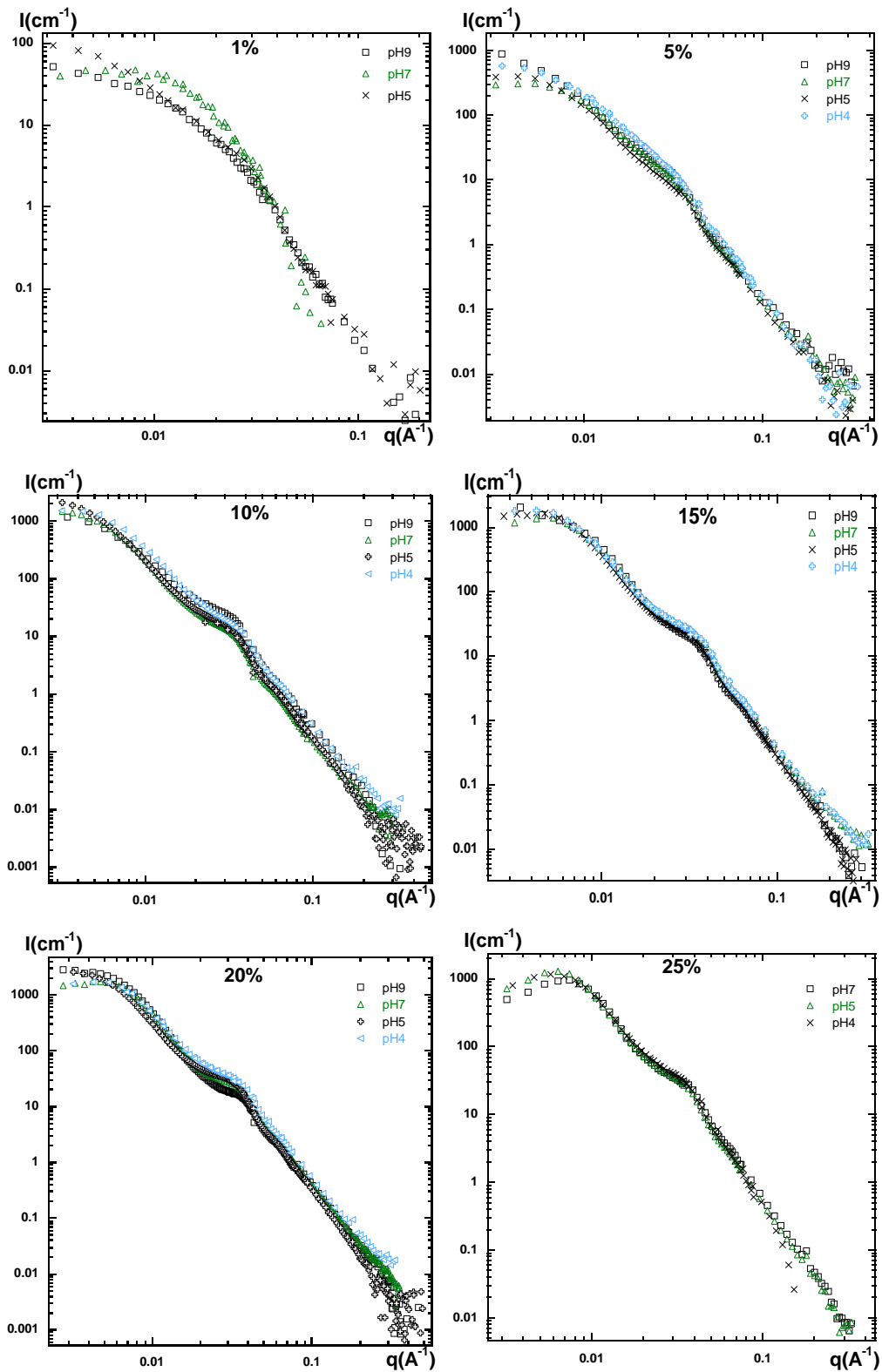


Figure (V-3): Structure de la silice dans des films nanocomposites silice/latex SB pour les pH 9, 7, 5, et 4 à des fractions volumiques de silice de 1, 5, 10, 15, 20 et 25% v.

V-1-3-1 Influence du pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur la structure de la silice dans les nanocomposites, nous avons analysé trois échantillons avec différentes fractions volumiques de silice 1, 5 et 10%v à un pH acide, pH 5, et un autre basique, pH 9. Les images TEM sont présentées sur la figure (V-4). A 1%v de silice, les nanocomposites présentent un faible taux d'agrégation aux deux pH. A pH 9, nous observons des nanobilles de silice avec une dispersion homogène dans tout l'échantillon avec un nombre d'agrégation allant de un à cinq. Sur l'image du nanocomposite avec la même concentration à un pH 5, nous observons beaucoup moins de billes individuelles, les agrégats contiennent un nombre de nanobilles de silice plus élevé, qui dépasse parfois la dizaine. Nous remarquons aussi que les agrégats de silice prennent souvent une forme allongée, une forme qui semble déjà s'amorcer à pH 9. Le nombre d'agrégation observé est proche de $N_{\text{agg-2}}$ obtenu par DNPA.

A une fraction de 5%v de silice dans les nanocomposites, à pH 9 nous observons quelques grands agrégats mais, la silice reste bien dispersée sur tout le volume de l'échantillon, on observe encore des billes individuelles dispersées partout. Par contre dans le film à pH 5, les agrégats sont bien isolés, la silice n'occupe pas tout l'espace dans le nanocomposite, et il semble qu'il y est une orientation particulière des agrégats, toujours en forme allongée. La distance entre les centres de masse des agrégats est de l'ordre de 3500 Å. Ce qui correspondrait à un pic vers $q=0.0017 \text{ \AA}^{-1}$ par une analyse DNPA, cette distance sort de notre gamme de mesure qui se situe entre 0.003 \AA^{-1} et 0.3 \AA^{-1} . Ceci est compatible avec nos résultats de DNPA, car nous n'observons aucun pic de structure pour ce même échantillon.

Dans les films à une fraction volumique de silice de 10%, les structures observées dans les nanocomposites faits à pH 5 et pH 9 ne sont pas très différentes.

Nous pouvons conclure que le pH a une influence sur la taille des agrégats. À pH acide, le nombre d'agrégation est plus élevé qu'à pH basique. Mais cette influence ne serait visible qu'aux très petits angles en DNPA.

V-1-3-2 Influence de ϕ_{si} :

Si nous observons le film nanocomposite fait à pH 5 (figure V-4), nous remarquons que le nombre d'agrégation augmente considérablement entre l'échantillon à 1%v de silice et celui à 5%v, le nombre d'agrégation passe d'une dizaine à une centaine. Dans le nanocomposite

contenant 10% de silice, nous ne distinguons plus les agrégats, à la place, nous observons un réseau d'agrégats. Dans la série des nanocomposites faite à pH 9, nous observons la même tendance, une augmentation du nombre d'agrégation, même si elle est moins importante que dans les nanocomposites à pH 5, et que la silice reste dispersée dans tout le volume du film. A 10%v de silice dans le film, nous observons la formation d'un réseau d'agrégats.

L'augmentation de la fraction volumique de la silice dans les nanocomposites mène à une

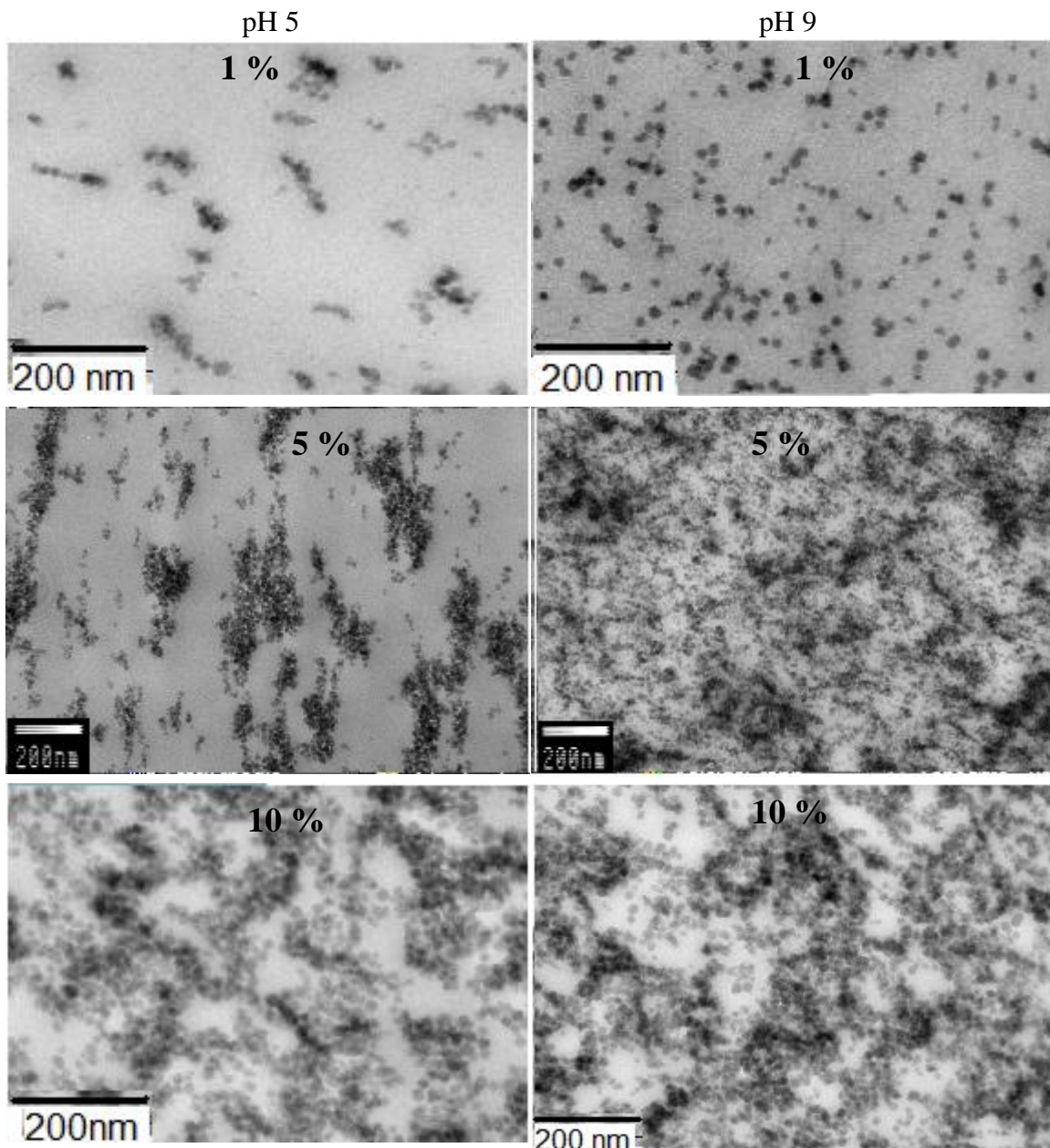


Figure (V-4) : Clichés de microscopie électronique à transmission de films nanocomposites à $\phi_{si} = 1, 5$ et 10% v de haut en bas et à pH 5 à gauche, et pH 9 à droite.

augmentation de la taille des agrégats puis à une formation d'un réseau vers les plus fortes fractions volumiques. Le nombre d'agrégation obtenu par TEM à 1% pour les deux pH est proche de celui observé en DNPA à partir de I_0 . Par contre, pour les autres fractions volumiques, le N_{agg} est sous estimé par DNPA. Ceci est dû à la présence d'un facteur de structure qui fait diminuer le I_0 . Le N_{agg} estimé à 5%v de silice à pH 5 à partir de la position du pic est proche de ce que nous observons en TEM. Nous n'observons pas de pic à 10% v de la silice à pH 5, ni à toutes les fractions volumiques à pH 9.

V-1-4 Conclusion

La combinaison de la DNPA et du TEM a permis de conclure sur l'état de dispersion de la silice. La taille des agrégats observés par TEM pour les faibles fractions volumiques indique que s'il existait un pic d'interactions entre ces agrégats, sa position serait aux très petits angles, hors du domaine de q dans lequel nous faisons nos mesures. L'estimation du nombre d'agrégation à partir de l'intensité à angle nul est sous estimée à cause du facteur de structure qui fait baisser l'intensité. Celle estimée à partir de la position du pic aux petits angles, semble plus cohérente avec nos observations par TEM.

L'analyse TEM a permis de mieux identifier la structure de la silice dans les nanocomposites. L'état de la dispersion de la silice observée dans les nanocomposites par TEM peut être résumé comme dans le tableau (V-2) :

	pH 5	pH 9
1% v de silice	Dizaine de billes	Unités
5% v de silice	Centaine de billes	Une taille d'agrégats polydisperse
10% v de silice	Réseau percolant	Réseau percolant

Tableau (V-2): Tableau récapitulatif de l'état de dispersion de la silice dans les nanocomposites à pH 5 et 9 contenant 1, 5 et 10%v de silice.

Nous pouvons conclure que le pH a une influence sur la taille des agrégats comme dans le système Rhodia. À pH acide, le nombre d'agrégation est plus élevé qu'à pH basique. L'augmentation de la fraction volumique mène à la formation d'agrégats qui percolent pour former un réseau vers 10%v de silice.

V-2 Propriétés rhéologiques

Dans le chapitre IV, nous avons étudié l'influence de la structure de la silice dans les nanocomposites à base du latex R sur leurs propriétés rhéologiques. Nous avons trouvé que des propriétés telles que le module de Young, l'allongement à la rupture, l'apparition du pic de contrainte sont modifiés considérablement selon l'état d'agrégation de la silice.

Dans la première partie de ce chapitre nous avons étudié la structure de la silice dans le latex SB h. Celle-ci présentait un comportement différent de celui des nanocomposites à base du latex R, lors de l'étude par DNPA. Afin d'étudier les propriétés rhéologiques des nanocomposites avec cette nouvelle structure, nous avons effectué des tests rhéologiques sur des séries d'échantillons préparés à pH et fractions volumiques différents dans le but de varier la structure de la silice. Les tests rhéologiques consistent en un étirement uni-axial à gradient de vitesse constant tel que décrit dans le chapitre II. Nous avons mesuré le module de Young et l'élasticité avant rupture. Les films ont été étirés à 75°C, environ 30°C au dessus de la T_g , une température à laquelle le polymère a un comportement caoutchoutique.

V-2-1 Influence de la fraction volumique de silice sur les propriétés rhéologiques des nanocomposites

Nous avons étudié les propriétés rhéologiques d'une série de nanocomposites préparés à pH=9, pH auquel nous avons vu par TEM que les nanoparticules de silice sont bien dispersées. Nous avons mesuré des nanocomposites avec une fraction volumique de silice allant de 0 à 25%. Sur la figure (V-5) à gauche est présentée la variation de la contrainte en fonction de l'élongation. L'augmentation de la fraction volumique de silice a plusieurs effets sur le comportement rhéologique des nanocomposites.

Aux faibles fractions volumiques $\phi_{si} < 15\%$, les films nanocomposites ont un comportement typique d'élastomère, les courbes contrainte-déformation couvrent un large domaine de déformation et présentent une faible contrainte. En augmentant la fraction volumique de silice, l'allongement à la rupture diminue, jusqu'à une rupture dans le domaine linéaire qu'on observe pour l'échantillon contenant 25%v de silice. L'échantillon contenant 5%v de silice se rompt avant celui à 10%v, ceci est peut être dû à la présence d'un défaut dans l'échantillon,

une fissure par exemple. A λ donnée, la force nécessaire pour étirer un échantillon augmente avec l'augmentation de la fraction volumique de la silice incorporée.

Aux faibles déformations $\lambda < 1.3$, que nous avons représentées dans la figure (V-5) à droite, nous remarquons l'apparition d'un pic de contrainte à partir de $\phi_{si}=15\%$, l'échantillon contenant 25%v de silice se rompt avant d'atteindre le maximum de contrainte.

Nous avons déterminé le facteur de renforcement du module de Young exprimé par E/E_{latex} . Le résultat est présenté sur la figure (V-6), nous observons une forte augmentation allant jusqu'à 230 MPa. Pour décrire le renforcement, nous avons comparé les résultats expérimentaux à quelques modèles théoriques déjà présentés dans le chapitre I, et qui décrivent la relation entre l'incorporation des charges et le renforcement dans les élastomères dans la figure (V-6). L'équation d'Einstein et de Guth donne des estimations très faibles du facteur de renforcement par rapport aux résultats expérimentaux. En tenant compte de la compacité l'équation d'Einstein décrit le renforcement jusqu'à 5% avec une compacité très faible $\eta=3\%$. Avec l'équation de Guth, en utilisant un terme quadratique avec un préfacteur de 14.1 nous arrivons à décrire le renforcement jusqu'à 15% avec une compacité de 11%. Pour mieux décrire l'écart dû à la forte augmentation du facteur de renforcement, nous avons appliqué l'équation avec une croissance exponentielle de Mooney, mais cette dernière n'est valable que pour les faibles fractions volumiques.

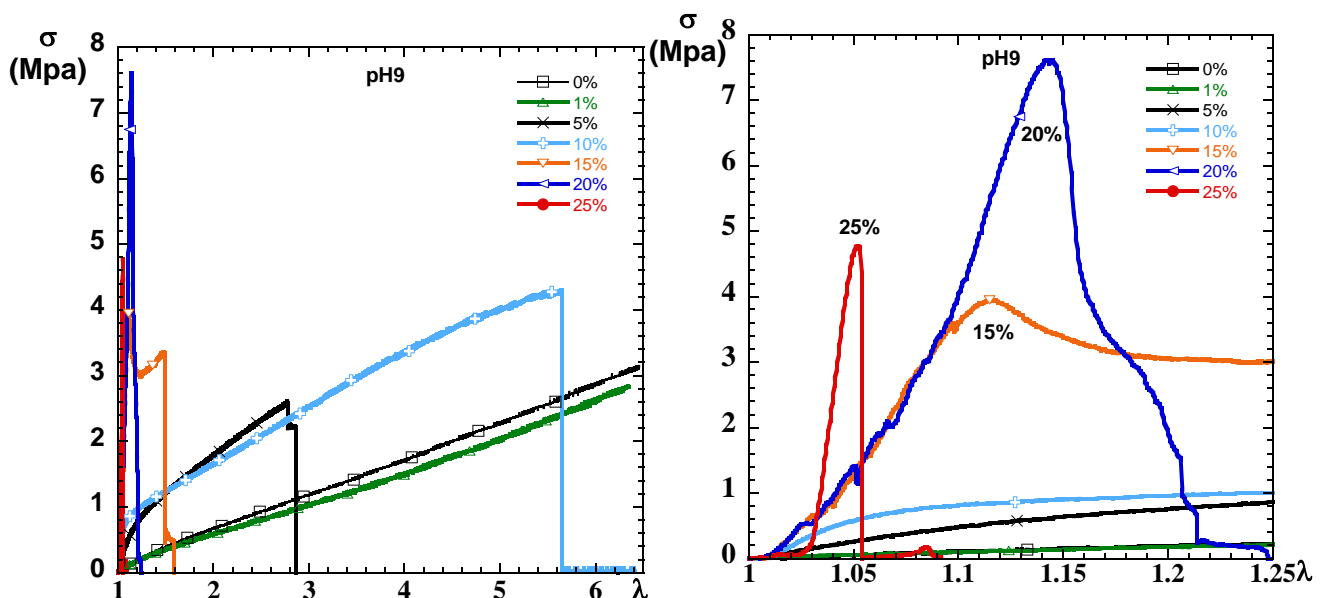


Figure (V-5) : A gauche, les courbes contrainte-déformation de films nanocomposites à ϕ_{si} de 0 à 25% et à pH 9. A droite, zoom sur la zone des faibles déformations.

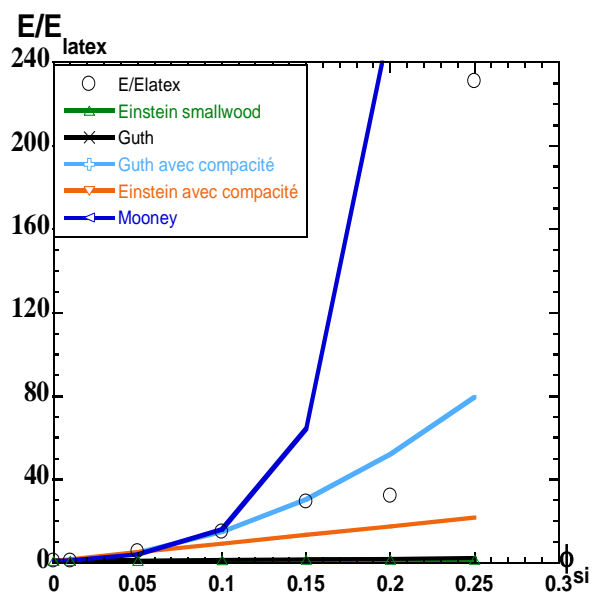


Figure (V-6) : le renforcement des nanocomposites à pH 9 représenté par E/E_{latex} en fonction de ϕ_{Si} .

V-2-2 Discussion sur l'influence du pH sur les propriétés rhéologiques des nanocomposites

Dans la première partie de ce chapitre nous avons vu que le pH auquel les échantillons sont préparés influence considérablement l'arrangement spatiale de la silice dans les nanocomposites, plus le pH est faible, plus on observe de gros agrégats. Pour établir une relation entre la variation de la structure induite par le pH, et les propriétés rhéologiques, nous avons mesuré des séries d'échantillons faits à différents pH (4, 5 et 7) et à des fractions volumiques de silice allant de 0 à 25%v. Les résultats sont présentés sur la figure (V-7).

Nous observons la même tendance générale de la variation de la réponse rhéologique à tous les pH avec l'augmentation de la fraction volumique de la silice présente dans les nanocomposites. Nous avons comparé le facteur de renforcement de ces échantillons et le résultat est présenté sur la figure (V-8), avec le facteur de renforcement des échantillons à pH 9 présenté dans le paragraphe précédent pour comparaison.

Nous observons que le facteur de renforcement pour tous les échantillons augmente fortement dès les faibles fractions volumiques de silice présentes dans les nanocomposites. Aux pH 9 et 5, cette augmentation est moins importante. L'échantillon à 25% de silice à pH 9 présente quand même la valeur la plus élevée de tous les échantillons.

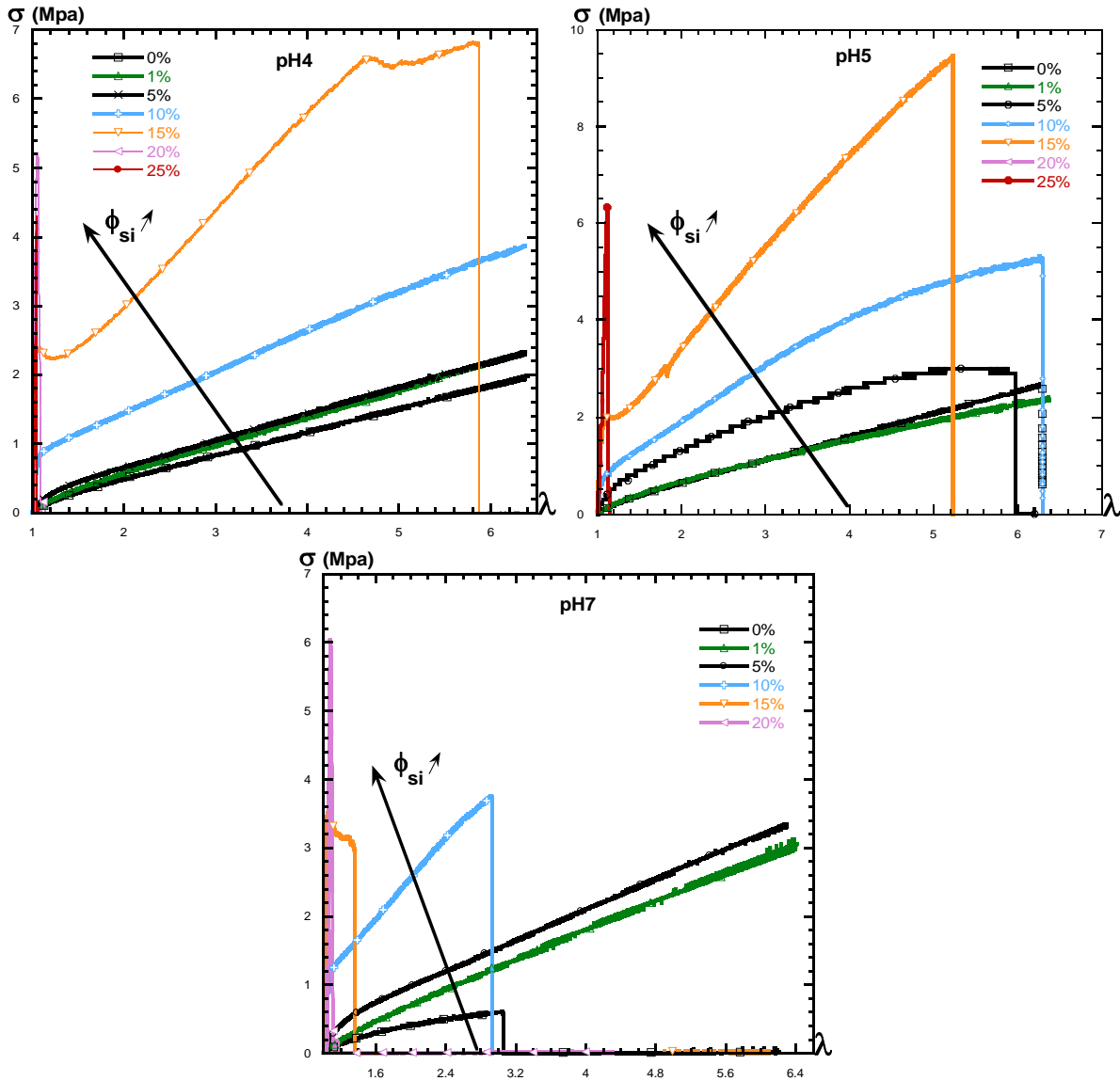


Figure (V-7) : courbes contrainte-déformation de films nanocomposites à ϕ_{Si} de 0 à 25% v à pH 4, 5 et 7. Le pH 9 est présenté dans la figure (V-5).

Comme nous l'avons fait pour le facteur de renforcement des nanocomposites à pH 9 dans le paragraphe précédent, nous avons comparé les résultats expérimentaux du facteur de renforcement des nanocomposites à pH 7, 5 et 4 aux modèles théoriques dans la figure (V-8) à droite. Les équations d'Einstein et Guth donnent toujours une sous-estimation du facteur de renforcement. On introduisant la compacité dans l'équation d'Einstein, on obtient une compacité croissante avec la diminution du pH qui va de $\eta=3\%$ pour le pH 9 à 10% pour le pH 4. L'équation de Guth donne une compacité entre 8 et 18%, mais ce modèle ne décrit le facteur de renforcement que jusqu'à 10%. Aucun modèle pour le moment ne décrit parfaitement la divergence du facteur de renforcement aux grandes fractions volumiques. Une

divergence vers les grandes valeurs de renforcement qui se produit à tous les pH vers une fraction volumique de 10%v de silice et qui se traduit par un seuil de percolation, ceci est en bon accord avec les images TEM, où nous avons observé une formation de réseau percolant à cette même fraction volumique. Nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec des résultats publiés dans la thèse de Jouault [41], où les modèles théoriques n'arrivent pas à décrire le facteur de renforcement et la divergence qui se produit à un seuil de percolation vers 10%.

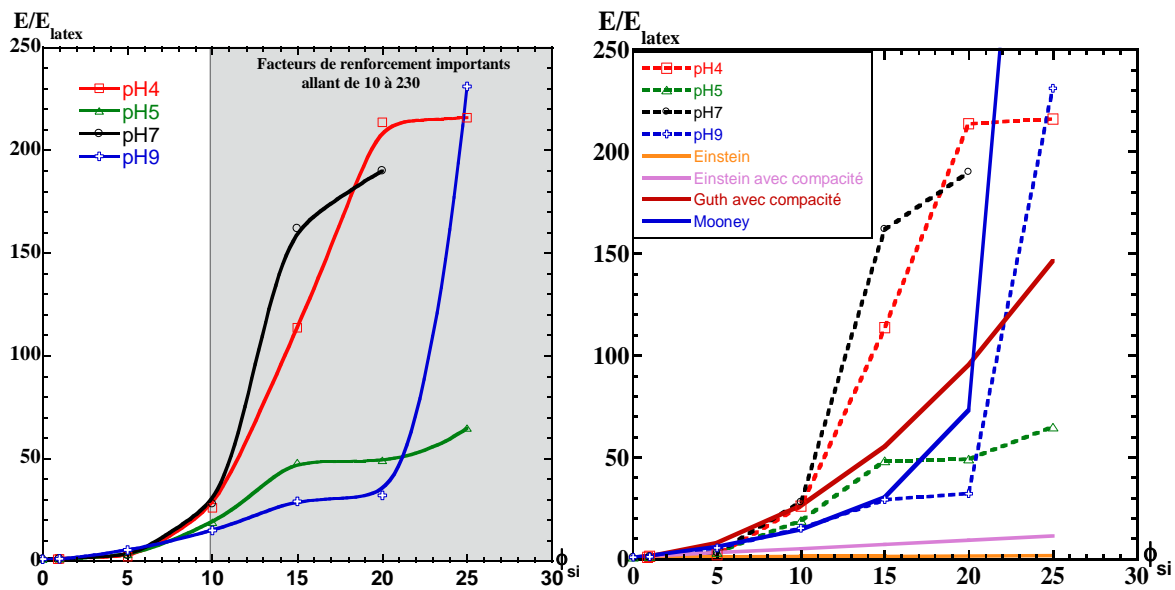


Figure (V-8) : Renforcement des nanocomposites représenté par E/E_{latex} en fonction de ϕ_{Si} et à pH 4, 5, 7 et 9. A gauche, les résultats expérimentaux. A droite, les résultats expérimentaux comparés aux modèles théoriques d'Einstein, Guth et Mooney.

Nous avons étudié une autre propriété importante résultant de l'incorporation de charges dures et l'effet du renforcement dans les nanocomposites, qui est l'allongement à la rupture. Ce phénomène est catastrophique, il se produit à cause de la rupture de chaînes polymères ou de l'incohésion. Mais il peut se produire aussi à cause de l'existence de points de tension dans l'échantillon tel qu'une bulle d'air ou une fissuration. Pour avoir une meilleure compréhension, faire une étude statistique serait nécessaire. Dans notre étude nous avons collecté les informations à partir du point de rupture des échantillons que nous avons étudié à différents pH et fractions volumiques, et nous avons représenté l'allongement à la rupture dans la figure (V-9) à gauche afin d'établir une zone où la probabilité de rupture est élevée. L'allongement à la rupture diminue avec l'augmentation de ϕ_{Si} . Nous distinguons un allongement élevé avant la rupture pour les pH 4 et 5, il en résulte la nécessité d'une énergie

volumique plus élevée pour étirer ces échantillons. Nous avons représenté cette énergie sur la figure (V-9) à droite. Effectivement les pH 4 et 5 présentent une énergie plus élevée avec un optimum à 15% v de silice ; pour les pH 7 et 9, l'optimum est entre 5 et 10%v.

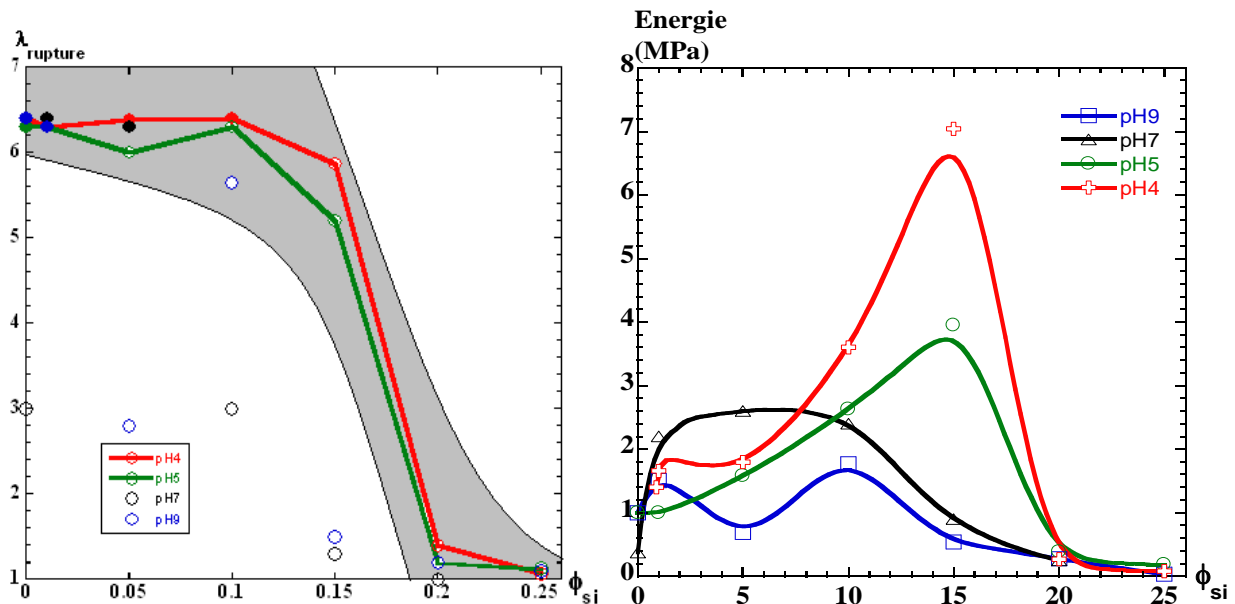


Figure (V-9) : A gauche, l'allongement à la rupture des films nanocomposites : ϕ_{si} de 0 à 25% v et à pH 4, 5, 7, et 9. La partie grise représente le domaine de rupture des échantillons à pH 4 et 5. En cercles creux l'allongement à la rupture, en cercles pleins, le maximum d'allongement atteint sans rupture. A droite, l'énergie en fonction de ϕ_{si} pour les mêmes films.

V-2-3 Conclusion

Les tests de traction uni-axiale des nanocomposites à base du latex SB ont permis d'identifier l'effet de la fraction volumique de la silice incorporée et du pH sur les propriétés rhéologiques.

En augmentant ϕ_{si} , les nanocomposites passent d'un comportement typique d'élastomère à un comportement ductile puis fragile. L'allongement à la rupture diminue, jusqu'à une rupture dans le domaine linéaire à 25%v de silice. Un pic de contrainte apparaît à 15%v de silice pour tous les pH, et diminue avec la diminution du pH. Le renforcement augmente fortement surtout à partir de 10%v de silice et ce à tous les pH.

Les films à pH élevé rompent plus rapidement que ceux à pH basique. Ces derniers nécessitent aussi une énergie élevée pour les étirer qui atteint un maximum à $\phi_{si}=15\%$, pour les autres pH l'optimum se situe entre 5% et 10%v.

V-3 Structure des chaînes dans les nanocomposites

V-3-1 Préparation des nanocomposites à base de latex H et D

Dans le but d'effacer le signal de la silice et rendre celui des chaînes visible, nous avons remplacé une partie du latex SB h par le latex SB d pour que la densité de la longueur de diffusion du mélange H/D soit égale à celle de la silice. Le mélange qui permet d'effacer le signal de la silice est un rapport H/D de 51%/49%. Pendant nos essais, nous avons typiquement utilisé des mélanges H/D allant de 44%/56% à 62%/38%.

V-3-2 Vérification du point d'extinction de la silice dans le latex SB

Afin de vérifier que le signal de la silice est bien effacé et que nous pouvons accéder au signal des chaînes, nous avons analysé par DNPA trois nanocomposites contenant 5%v de silice préparés à des rapports H/D (SB h8/SB d3) de la matrice proches du point d'extinction de la silice : 40, 53, et 62%v de latex H, ce qui donne des valeurs de densité de longueur de diffusion respectives de 4.2, 3.5 et 3.10^{10}cm^{-2} . Nous les avons comparés avec un échantillon sans silice à 62%v de latex H. Les résultats sont présentés sur la figure (V-10) à gauche. Les quatre nanocomposites diffusent presque de la même façon, nous n'observons pas de différence entre les différentes structures. Cela suggère que la silice est bien effacée dans tous les cas. Il n'y a pas non plus de différence entre les nanocomposites avec silice et sans silice. Le signal de ce dernier est déjà assez élevé : le contraste entre les chaînes H et D domine le signal. Aux grands angles les courbes suivent une pente en q^{-2} , caractéristique de chaînes polymères. Vers $q=0.05 \text{ \AA}^{-1}$, les courbes entrent dans un nouveau régime et suivent une pente en q^{-4} .

Nous avons cherché à modéliser la contribution de la silice « presque » effacée au signal de diffusion. Nous connaissons la diffusion par la silice seule mesurée en contraste binaire dans le latex H, $I_{\text{silice}}(q)$, aux mêmes pH et concentration, et il suffit de la renormaliser au contraste dans la matrice H/D. La diffusion par la matrice, mesurée avec l'échantillon H/D sans silice, doit être également renormalisée au bon mélange H/D, et corrigée par la présence de silice :

$$I_{\text{mod}} = \frac{\Delta\rho^2(Si/H/D)}{\Delta\rho^2(Si/H)} I_{\text{silice}} + \frac{\phi_{H1}(1-\phi_{H1})}{\phi_{H2}(1-\phi_{H2})} (1-\phi_{si}) I_{\text{matrice}} + \text{terme croisé} \quad (\text{V-2})$$

Avec :

$\Delta\rho^2(Si/H/D)$: Carré du contraste entre la silice et la matrice H/D

$\Delta\rho^2(Si/H)$: Carré du contraste entre la silice et la matrice H

ϕ_{H1} est la fraction volumique de latex H dans l'échantillon avec silice, et ϕ_{H2} celle dans la matrice pure. Nous avons négligé le terme croisé, dont le calcul nécessiterait des hypothèses structurales ainsi que des simulations numériques. S'il n'y a pas d'interaction préférentielle entre le latex H ou D et la silice, on peut estimer que ce terme est négligeable.

Les résultats sont présentés sur la figure (V-10) à droite. Nous retrouvons la même allure des courbes avec le même ordre dans l'intensité diffusé des échantillons. L'échantillon à 40%H a l'intensité la plus élevée, l'échantillon à 53%H et celui sans silice se superposent, et l'échantillon à 62%H a l'intensité la plus faible. Les courbes expérimentales et théoriques sont proches. Une estimation de la valeur de I_0 par les premiers points expérimentaux est présentée dans le tableau (V-3) afin de permettre une comparaison. Nous observons que les valeurs sont proches, à quelques pourcents près, ce qui suggère que nous avons compris l'importance des différentes contributions à la diffusion. Notamment celle de la silice est donc négligeable même en se décalant du point idéal d'extinction.

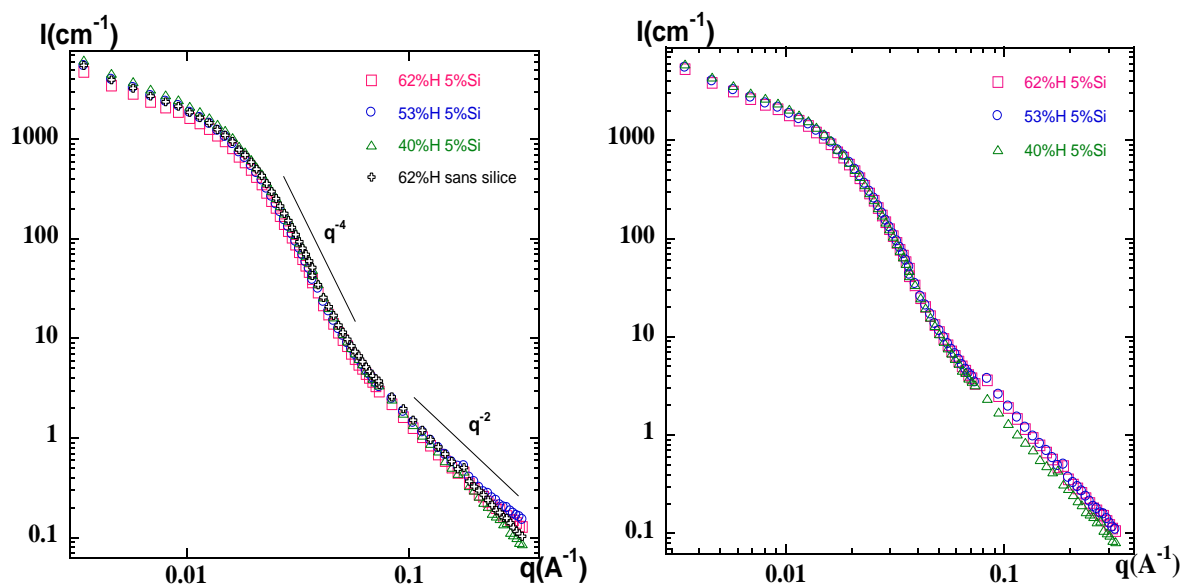


Figure (V-10) : A gauche, structure des nanocomposites contenant 5%v de silice préparés à des rapports H/D de la matrice proches du point d'extinction de silice 40, 53, et 62%v H comparés avec un échantillon sans silice à 62%v de latex H. A droite, une modélisation des mêmes courbes suivant l'équation (V-2)

	I₀ expérimentale (cm⁻¹)	I₀ théorique (cm⁻¹)
40%H	6260	6000
53%H	5500	5500
62%H	4750	5300
62%H sans silice	5500	-

Tableau (V-3) : Valeur de I₀ extraite à partir des courbes expérimentales et les modèles présentés sur la figure (V-10)

Le signal obtenu sur la figure (V-10) n'est ni celui d'une chaîne Gaussienne, ni celui d'une sphère, ce qui laisse penser à un état intermédiaire : des sphères de latex gonflées où quelques chaînes commencent à diffuser dans la matrice et qui se comportent comme des chaînes Gaussiennes. Nous modéliserons ces courbes dans le chapitre VI avec le modèle de Pedersen de sphère avec des chaînes Gaussiennes attachées.

V-3-3 Effet du recuit

v-3-3-1 Variation de la température du recuit

Dans un premiers temps, nous avons fait un recuit pour des échantillons à 62%H et 53%H (SB h4, SB d2), sans silice et à 15% silice, en coupant chaque échantillon en trois morceaux. Les recuits réalisés sont : 100°C et 110°C pendant deux semaines, et 120°C pendant une semaine. Les résultats des rayons de giration obtenus par une analyse de Guinier ou par modélisation par une fonction de Debye sont présentés dans le tableau (V-4) pour les nanocomposites sans silice et dans le tableau (V-5) pour les nanocomposites avec silice. Les courbes expérimentales sont présentées dans l'annexe C et seront modélisées dans le chapitre VI.

Dans les films nanocomposites sans silice, nous observons que le rayon augmente puis diminue avec la température, à durée constante (2 semaines). Cela nous conforte dans l'idée (cf. le paragraphe V-3-2) que les particules de latex gonflent dans un premier temps, avant de se « dissoudre » sous forme de chaînes plus petites. Ce processus semble donc être plus rapide

à température plus élevée. Nous avons pu obtenir un signal des chaînes que nous modélisons par la fonction de Debye (Eq. II-9) après un recuit à 120°C pendant une semaine.

Dans les films contenant de la silice, les rayons observés augmentent avec la température du recuit à durée constante (2 semaines). Ils ne passent jamais par des valeurs élevées comme en l'absence de silice. Nous n'avons pas pu accéder au signal des chaînes, la courbe n'ayant jamais une forme compatible avec une description par une fonction de Debye. Le recuit n'est pas suffisant pour bien homogénéiser la matrice. Cependant, nous verrons dans le chapitre VI qu'il est possible de modéliser les structures intermédiaires.

	Rayon de giration (Å) 53%H	Rayon de giration (Å) 62%H
Echantillon sans recuit	176	152
Recuit à 100°C deux semaines	481	370
Recuit à 110°C deux semaines	500	365
Recuit à 120°C une semaine	245*	170*

Tableau (V-4) : Rayons de giration extraits des courbes des échantillons à 53%H et 62%H sans silice analysés par DNPA. L'étoile (*) indique que l'intensité est en accord avec le facteur de forme d'une chaîne idéale, c.-à-d. elle suit une loi de Debye.

	Rayon de giration (Å) 53%H+15%Si (Å)	Rayon de giration (Å) 62%H+15%Si (Å)
Film sans recuit	128	133
Recuit à 100°C deux semaines	205	208
Recuit à 110°C deux semaines	213	225
Recuit à 120°C une semaine	224	293

Tableau (V-5) : Rayons de giration extraits des courbes des échantillons à 15% silice dans une matrice à 53%H et 62%H analysés par DNPA.

V-3-3-2 Variation de la durée du recuit

Dans la série d'échantillons contenant de la silice mesurée précédemment, le recuit n'était pas suffisant pour bien homogénéiser la matrice et accéder au signal des chaînes. Nous avons donc effectué un recuit des échantillons présentés au paragraphe V-3-2 et nous l'avons prolongé à deux semaines à 120°C. Les résultats sont présentés sur la figure (V-11) où nous

avons comparé pour chaque échantillon la structure avant recuit, après un recuit d'une semaine et le recuit de deux semaines à 120°C. Comme on peut voir dans l'évolution de l'intensité, ceci nous a permis d'accéder au signal des chaînes dans les échantillons avec et sans silice. Toutes les courbes de diffusion des échantillons avec et sans silice, après un recuit de deux semaines à 120°C suivent la loi de Debye pour les chaînes Gaussiennes.

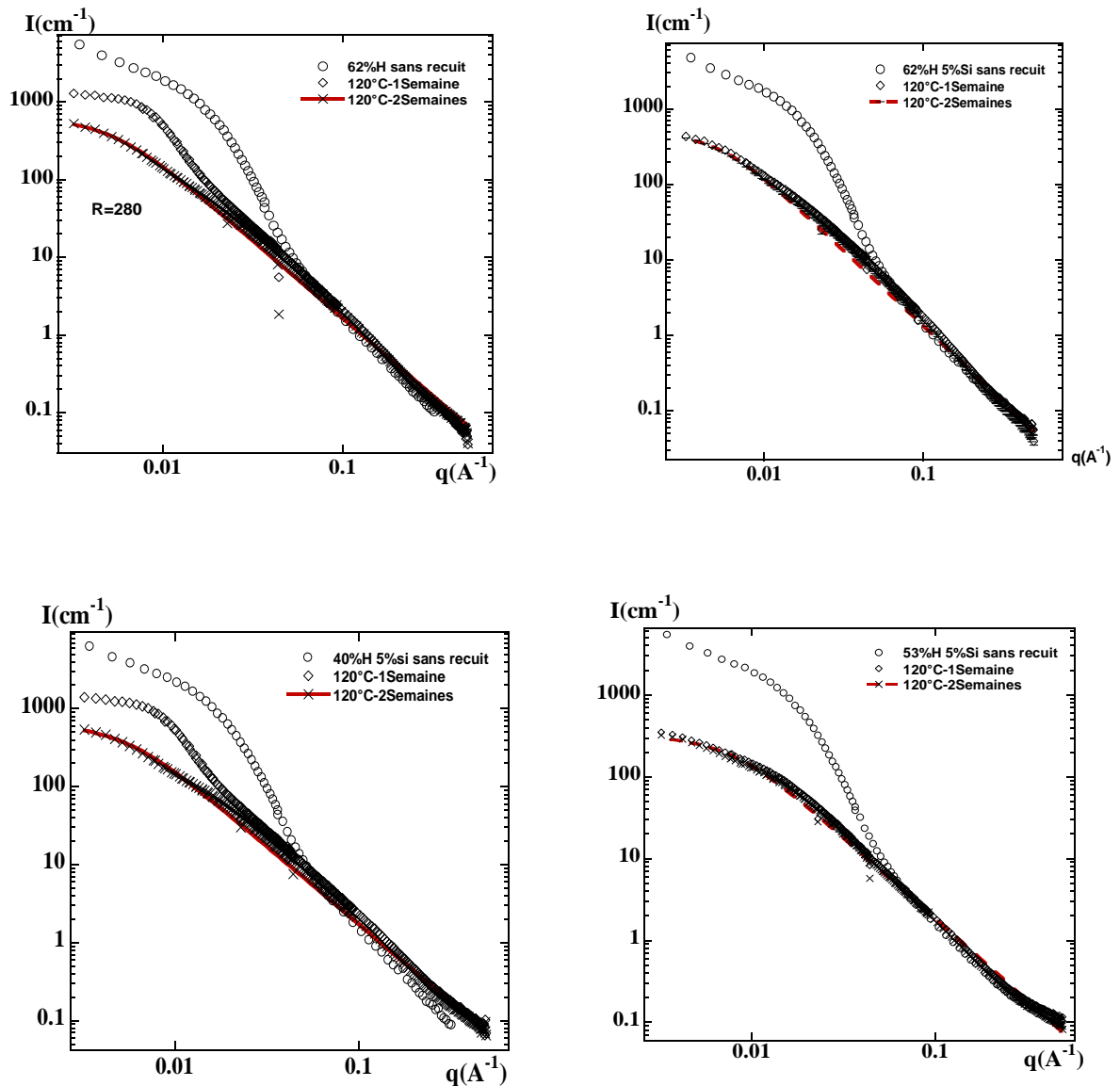


Figure (V-11) : la structure de nanocomposites contenant 5%v de silice préparés à des rapports H/D de la matrice, proches du point d'extinction de la silice : 40, 53, et 62%v H avant recuit, après recuit d'une semaine, et après un recuit de deux semaines à 120°C. Les courbes de recuit à 120°C pendant deux semaines ont été modélisées par une fonction de Debye.

Ces résultats sont encourageants. Nous allons rediscuter l'influence de la silice « presque effacée » sur ces courbes dans la section V-3-4, et exploiter ces résultats à la fin du chapitre.

V-3-3-3 Recuit prolongé

Pour vérifier si un recuit plus prolongé changerait encore la structure, nous avons fait un recuit de 0, 2 et 3 semaines sur trois morceaux coupés à partir du même échantillon nanocomposite à 44%H (SB h10/SB d4). Les résultats sont présentés sur la figure (V-12).

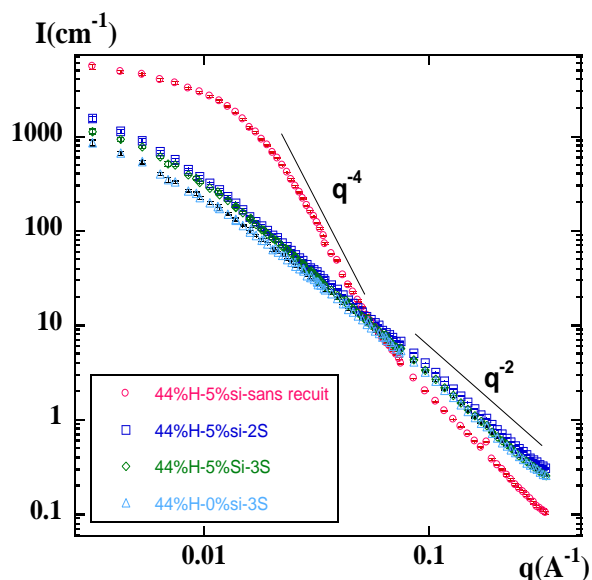


Figure (V-12) : Structure d'un nanocomposite contenant 5%v de silice dans une matrice H/D à 44%H, avant recuit, après recuit de deux semaines, et après un recuit de trois semaines à 120°C comparés à un échantillon sans silice recuit pendant 3 semaines.

Les courbes de diffusion des échantillons après un recuit de deux et trois semaines se superposent presque sur toute la gamme de q , sauf pour les deux premiers points aux petits angles. Si on extrait un rayon de giration des courbes aux petits angles, on trouve $R_g = 167 \text{ \AA}$, 345 \AA , et 288 \AA pour des échantillons après filmification, puis après deux et trois semaines de recuit. Nous savons que pendant les premiers jours du recuit, la structure change radicalement, puisque la taille typique augmente fortement par rapport aux sphères initiales. Ensuite, ces valeurs se rapprochent du rayon de giration dans le film sans silice (308 \AA). Nous estimons donc que trois semaines de recuit sont suffisantes pour détruire la structure sphérique initiale et obtenir une bonne dispersion des chaînes.

V-3-3-4 Effet du recuit sur la structure de la silice

Le recuit des films mène à l'interdiffusion des chaînes H et D. Ceci nous a fait penser que la structure de la silice pourrait être affectée par ce recuit. Pour vérifier cette hypothèse, nous

avons fait un recuit d'un échantillon de matrice H contenant 15% de silice. La courbe obtenue par DNPA avant et après recuit est présentée sur la figure (V-13). Ces courbes avant et après recuit se superposent, nous pouvons en conclure que l'état de l'agrégation n'est pas modifié.

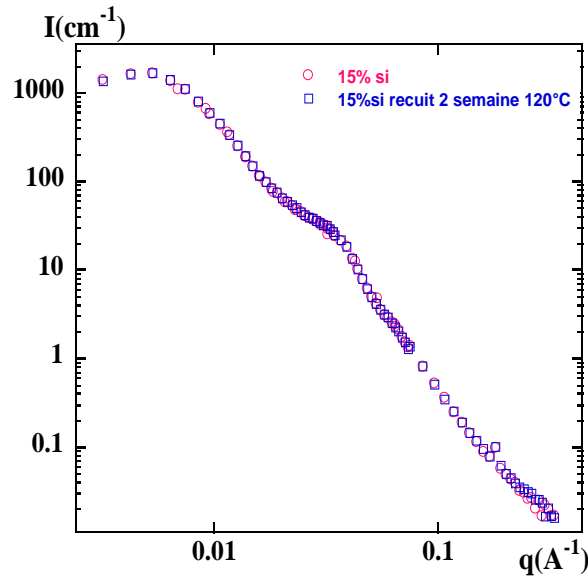


Figure (V-13) : Structure de la silice dans un film nanocomposite à 15%si, avant et après recuit à 120°C pendant 2 semaines.

Notons aussi que nous avons fait une expérience de diffusion des rayons X aux petits angles, avec des nanocomposites de latex H et D, avec et sans recuit. Les intensités se superposent, ce qui montre de nouveau que la structure de la silice n'est pas affectée par le recuit. Cependant, ces courbes sont plus difficiles à interpréter, peut-être parce que le contraste n'est pas purement binaire (comme dans le cas des neutrons).

V-3-4 Etude de la structure des chaînes selon la qualité de l'extinction de la silice

Pour vérifier jusqu'à quel point nous pouvons être loin du point d'extinction de la silice tout en continuant à voir la structure des chaînes, nous avons comparé la série de nanocomposites préparés à des concentrations proches du point d'extinction présentés dans la figure (V-11), à une autre série d'échantillons préparés avec des rapports H/D éloignés de ce point. Notons qu'ici, contrairement à la section (V-3-2), les chaînes ne sont plus sous forme de sphères massives de latex.

V-3-4-1 Contraste proche du point d'extinction de la silice

Après un recuit de deux semaines à $T=120^{\circ}\text{C}$, les courbes (figure (V-14) à gauche) se superposent aux grands angles. Aux petits angles, nous observons une petite différence d'intensité. Nous avons extrait les rayons de giration en modélisant les courbes par une fonction de Debye.

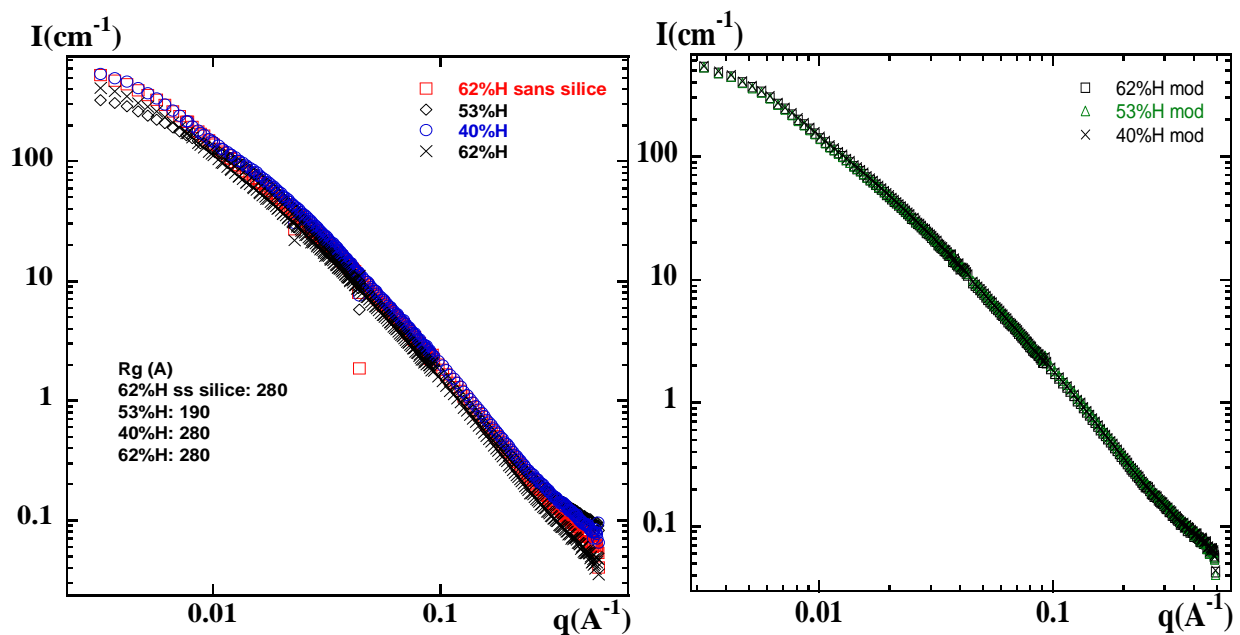


Figure (V-14) : A gauche, structure des nanocomposites contenant 5% v de silice préparés à des rapports H/D de la matrice, proches du point d'extinction de silice 40, 53, et 62%H et un échantillon sans silice à 62%H après recuit de 2 semaines à 120°C . A droite, une modélisation suivant l'équation (V-2) des courbes contenant de la silice présentées à gauche.

Les rayons obtenus sont de 280 \AA pour les échantillons avec silice à 40 et 62%H ainsi que celui sans silice et 190 \AA pour celui à 53%H. Les courbes modélisées (figure (V-14) à droite) à partir de l'équation (V-2) se superposent, indiquant l'absence d'influence de la silice. Nous pensons que la différence entre les intensités aux petits angles est due au changement de l'environnement des chaînes.

V-3-4-2 Contraste loin du point d'extinction de la silice

Nous avons fait une variation de contraste de la silice en préparant des films à différents rapports H/D (SB h10/SB d(1/5)), 90%, 70% et 44%H et à 5% de silice. Les films ont été recuits à 120°C pendant 3 semaines, les résultats sont représentés sur la figure (V-15) à gauche,

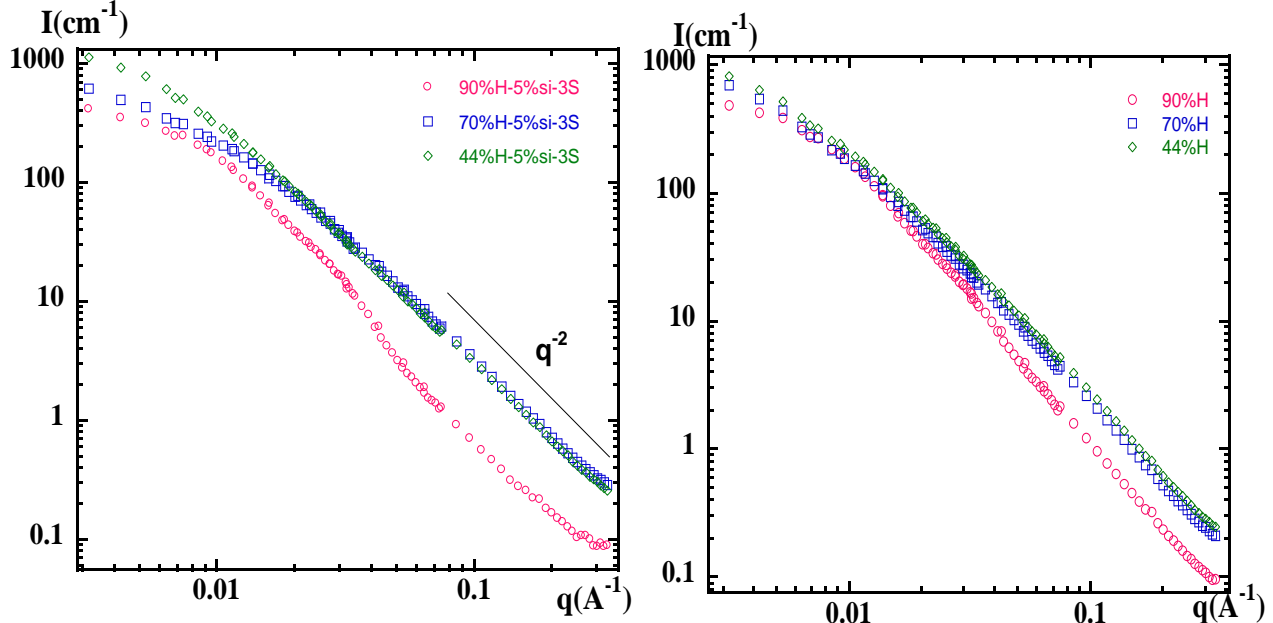


Figure (V-15) : A gauche, structure des nanocomposites contenant 5%v de silice préparés à des rapports H/D de la matrice, loin du point d'extinction de la silice 44, 70, et 90%H après recuit de 3 semaines à 120°C. A droite, une modélisation suivant l'équation (V-2) des courbes présentées à gauche.

Aux grands angles les courbes suivent une pente en q^{-2} , les intensités sont proches pour les courbes à 70 et 44% H. Les deux courbes suivent la loi de Debye. Le film qui a la plus basse concentration en D (90%H), a une intensité plus faible, le spectre suit une pente en q^{-2} aux grands angles puis change de pente et présente un plateau aux petits angles. Les rayons de giration obtenus pour les films sont respectivement 150, 215 et 288 Å pour les échantillons avec 90%, 70% et 44%H.

Les courbes modélisées sur la figure (V-15) à droite présentent la même tendance dans l'évolution de la structure en fonction du rapport H/D de la matrice. On ne commence à voir l'influence de la structure de la silice qu'en s'éloignant considérablement du point d'extinction. A 70%H, on peut encore voir une courbe caractéristique de structure de chaînes.

V-3-5 Conclusion

La structure des chaînes dans les nanocomposites silice/latex n'est accessible par DNPA qu'en effaçant le signal de la silice en substituant une partie du latex H par du latex D. Le mélange de ces deux latex n'est pas immédiat après filmification. Il est nécessaire de faire un recuit prolongé et à température élevée. Nous avons vu que la structure du mélange des deux latex H/D passe par des structures intermédiaires durant le recuit jusqu'à l'obtention de structure de chaînes après un recuit à 120°C pendant deux à trois semaines. Même en s'éloignant du point d'extinction de la silice, jusqu'à 70%H, nous avons pu continuer à voir une structure caractéristique de chaînes Gaussiennes. Le recuit a l'avantage de laisser la structure de la silice intacte.

V-4 Conclusion

L'ajout des particules de silice dans le latex SB conduit à un comportement similaire à celui des nanocomposites à base du latex R. Les films passent d'un comportement type élastomère à un comportement ductile puis fragile. L'augmentation du nombre d'agrégation augmente le renforcement, accélère la rupture et prolonge l'élasticité. Par contre cette fois l'optimum de l'énergie varie selon le pH, il est plus élevé et apparaît à des fractions volumiques plus grandes pour les pH acides. Lorsque la silice forme un réseau dans les nanocomposites, nous observons des taux de renforcement très élevés.

Nous avons pu introduire du latex deutérié dans les nanocomposites à base du latex SB. Malgré leur origine identique, l'homogénéisation a nécessité un recuit important. Une fois encore nous avons constaté que la présence de la silice diminue la mobilité des chaînes. Nous avons pu effacer le signal de la silice après deux à trois semaines de recuit à 120°C. Durant le recuit nous avons observé des structures intermédiaires, qui ne sont pas celles des chaînes ni des particules sphériques du latex. Nous revenons sur ces structures dans le chapitre VI, ainsi que sur l'évolution du rayon durant le recuit.

Chapitre VI :

Structure, renforcement, étapes intermédiaires de la filmification, et conformation des chaînes : une analyse comparative

**CHAPITRE VI : STRUCTURE, RENFORCEMENT, ETAPES INTERMEDIAIRES DE LA FILMIFICATION, ET
CONFORMATION DES CHAINES : UNE ANALYSE COMPARATIVE 143**

VI-1 COMPARAISON DES STRUCTURES DE SILICE DANS LES SYSTEMES 'LATEX RHODIA' ET 'LATEX SB' -----	144
VI-2 COMPARAISON DU RENFORCEMENT PAR LA SILICE DANS LES SYSTEMES DE LATEX R ET SB-----	146
VI-3 MODELISATION DES STRUCTURES INTERMEDIAIRES PENDANT LE RECUIT : SYSTEME RHODIA -----	150
VI-4 MODELISATION DES STRUCTURES INTERMEDIAIRES PENDANT LE RECUIT : SYSTEME SB -----	154
VI-5 ANALYSE DE LA TAILLE DES CHAINES DANS DIFFERENTS ENVIRONNEMENTS-----	162
VI-6 CONCLUSION -----	164

Chapitre VI : Structure, renforcement, étapes intermédiaires de la filmification, et conformation des chaînes : une analyse comparative

Le dernier chapitre de cette thèse propose une analyse des données rassemblées dans les chapitres IV et V, où nous avons étudié deux systèmes à base de latex différents. Il est rappelé que les deux ont la même charge, la silice nanométrique « B30/200 », dont le rayon typique est de l'ordre de la centaine d'Ångström. Les lots des suspensions de latex pour ces matrices ont été faits avec les mêmes monomères, mais proviennent de deux synthèses assez différentes : l'une est d'origine industrielle, l'autre a été faite sur mesure à San Sebastien. Ces deux suspensions se différencient par une légère différence du ratio entre monomères, et par leur mode de stabilisation, qui est dû soit à des chaînes de poly(acide acrylique) en surface, soit à une présence de SDS. Les deux types de sphères sont donc chargés négativement en solution aqueuse, mais la dépendance de la charge au pH n'est pas la même, ce qui affecte leurs interactions au cours du séchage.

Dans la première partie de ce chapitre d'analyses, nous comparons la structuration des charges au sein du nanocomposite, en fonction du taux de charge – la fraction volumique Φ_{si} dans le film final – et du pH de préparation. Dans la 2^e partie, nous utilisons ensuite cette vue d'ensemble de l'agrégation de la silice dans les deux systèmes pour proposer un point de vue, à notre connaissance original, sur le renforcement : nous avons interpolé nos données de structure pour présenter le renforcement non plus en fonction des paramètres de préparation, mais en fonction de la fraction volumique d'agrégats de masse donnée.

L'objectif initial de cette thèse était de mesurer la conformation des chaînes de polymère marqué au sein du nanocomposite, pour différentes structures de silice, et à différentes concentrations de cette dernière. Il s'est avéré qu'il n'est pas simple de formuler un système permettant cette mesure, et nous avons dû explorer un grand nombre de pistes, variant les synthèses du polymère, les concentrations, le mode de filmification et le recuit. Dans cette recherche de l'échantillon idéal, nous avons le plus souvent obtenu des résultats partiellement satisfaisants, faisant état de structures intermédiaires. Il est alors devenu important de comprendre et caractériser ces structures intermédiaires, afin de savoir si une méthode de préparation était plus performante qu'une autre, et si nous étions vraiment sur le chemin d'une dispersion moléculaire des chaînes marquées. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous

présentons une modélisation détaillée de la diffusion par les structures intermédiaires. Cette modélisation est très différente pour les deux systèmes, indiquant deux processus bien distincts. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que le latex Rhodia était incompatible avec les chaînes de latex San Sébastien marquées, et que nous assistions à une séparation de phase en cours de filmification. Dans le système purement San Sébastien par contre, nous avons identifié le paramètre clé de la dissolution des chaînes, et pu mener à bien cette dissolution dans quelques cas.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons cherché à mettre en perspective les différentes conformations des chaînes, caractérisées par leur rayon de giration et leur caractère idéal, en solvant, au sein des matrices non chargées, et finalement au sein des nanocomposites.

VI-1 Comparaison des structures de silice dans les systèmes 'latex Rhodia' et 'latex SB'

Aux chapitres IV et V, nous avons présenté les mesures de diffusion de neutrons en contraste silice-latex, i.e. les courbes de diffusion caractérisent la structure de la silice au sein de la matrice. La modélisation de ces courbes est non triviale, mais une tendance nette peut être déduite en observant soit la hauteur du signal (qui est en première approximation proportionnel à la masse des agrégats aux petits angles), soit la position du pic répulsif entre agrégats (s'il existe). Dans la Figure (VI-1), nous avons résumé l'ensemble de ces résultats sous la forme d'un « diagramme de phases », pour les deux systèmes. Dans le cas des latex SB, nous nous sommes basés sur les estimations du nombre d'agrégation à partir de la position du pic de diffusion. Comme déjà discuté au chapitre V, le nombre d'agrégation apparemment plus faible déduit de la hauteur du signal aux petits angles pourrait être dû à la dépression du signal par le facteur de structure. De plus, les nombres d'agrégation déduits de la position du pic semblent plus cohérents, comme nous pouvons nous en convaincre en observant la figure (VI-1). Notons que nos observations relativement bruitées de DNPA (induit parfois à des artefacts) sont en accord avec les résultats de TEM, et nous avons obtenu une représentation cohérente de l'état d'agrégation de la silice dans nos échantillons.

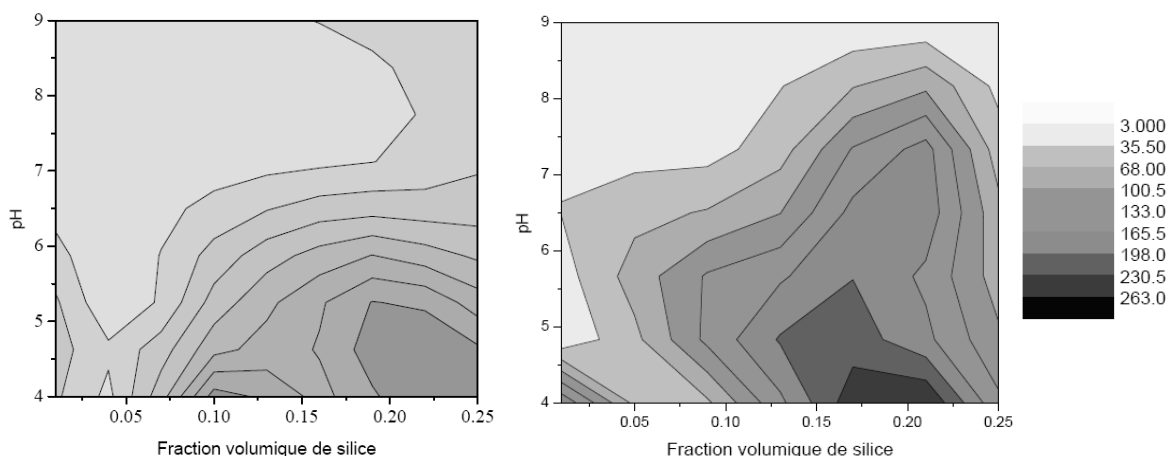


Figure (VI-1) : « Diagrammes de phases » de l'aggrégation en fonction de la fraction volumique de silice et du pH de préparation. (a) Système latex Rhodia, (b) Système latex San Sébastien. L'estimation de N_{agg} se fait à partir de la position du pic dans les deux systèmes.

Les deux « diagrammes de phases » représentés sur la figure VI-1 se ressemblent. A faible fraction volumique et pH élevé, une dispersion quasi individuelle des nanoparticules de silice est obtenue. Au contraire, à forte concentration et faible pH, des agrégats contenant une ou plusieurs centaines de particules existent. Cette forte agrégation mène à une percolation du système visible sur les clichés de microscopie électronique (cf. figures V-4). La similarité des diagrammes obtenus pour les deux latex nous montre que le mécanisme de formation de structures dures au sein du nanocomposite est qualitativement le même. Une comparaison plus quantitative indique que la silice est plus agrégée dans le système San Sébastien que dans le système Rhodia, ce qui peut avoir des origines variées. En effet, les particules de silice perdent leur stabilité colloïdale au cours de la filmification – et il n'est pas bien clair à quel moment, sauf qu'elles la perdent plus tard si elles portent une charge électrique initialement plus élevée. La cinétique de formation d'agrégats dépend de la mobilité au moment de la perte de stabilité, donc de la viscosité du milieu, et du temps disponible pour la réorganisation avant que l'échantillon se fige. On peut alors imaginer que les viscosités des solutions concentrées dépendent du détail moléculaire des polymères. Cela inclut la masse des polymères, mais aussi leur nature. Dans le cas du latex Rhodia notamment, l'existence de groupements hydrophiles (acides polyacrylique) sur les bouts de chaînes pourrait mener à un gel de la mobilité à une plus grande fraction volumique en eau, grâce au gonflement de la couche de surface des nanoparticules, et donc à une agrégation plus faible.

En revenant à la figure (VI-1), notons qu'il existe dans les deux systèmes une « diagonale » allant des faibles pH et Φ_{si} aux forts pH et Φ_{si} . Le long de cette ligne, le nombre d'agrégation reste à peu près constant. Cela suggère de ne pas comparer comme nous l'avons fait en chapitres IV et V, l'évolution d'un paramètre (e.g. rhéologique) le long d'une ligne à pH et fraction volumique constants, mais le long d'une telle diagonale. Il s'agit alors d'une ligne en concentration d'agrégats de nombre d'agrégation fixé. Nous allons tenter une telle comparaison dans la section suivante.

VI-2 Comparaison du renforcement par la silice dans les systèmes de latex R et SB

Nous avons procédé à des mesures d'élongation et rapporté les résultats aux chapitres IV (latex Rhodia) et V (latex SB). Les courbes de contrainte σ en fonction de l'élongation relative λ ont toutes la même allure typique pour l'étirement d'élastomères renforcés, mais se différencient par le niveau général de la contrainte et par le point de rupture λ_{max} . Nous avons décrit ces résultats en termes du module de Young, de l'énergie nécessaire pour amener un échantillon à la rupture, et de λ_{max} . Afin de mettre l'accent sur l'influence de la charge, nous avons représenté dans les chapitres 'résultats' le facteur de renforcement du module de Young, E/E_{latex} , en fonction des paramètres physico-chimiques (pH et concentrations).

Nous essayons maintenant d'analyser ces caractéristiques non plus en fonction de la physico-chimie, mais de la structuration de chaque échantillon. Cette dernière est bien sûr assez hétérogène, et comme nous l'avons toujours fait, nous l'avons réduit à un seul paramètre, le nombre d'agrégation moyen N_{agg} . Cette approche se justifie bien lorsqu'un fort pic est présent en diffusion aux petits angles, et moins en son absence. En pratique, nous traçons donc le renforcement (E/E_{latex} pour le module) en fonction de N_{agg} . Les résultats sont montrés dans la Figure (VI-2) pour le système avec la matrice Rhodia.

Sur la figure (VI-2a), nous observons que pour une fraction volumique de silice donnée (i.e. en suivant une ligne reliant les points), le renforcement change avec le pH, mais en même temps le nombre d'agrégation change aussi. Notre nouvelle représentation permet de fixer un nombre d'agrégation, par exemple en choisissant celui défini par le rectangle sur la figure (VI-2a) (pour $N_{agg} = 70$). Nous suivons maintenant comment le renforcement augmente en

fonction de la fraction volumique d'agrégats d'un nombre d'agrégation donné. Dans ce cas, l'observation se fait d'une ligne à l'autre à l'intérieur du rectangle. A ce stade, il est tentant de tracer le facteur de renforcement en fonction de la concentration d'agrégats même si à cause de la statistique médiocre de nos mesures cela semble difficile. Nous avons donc estimé des valeurs moyennes du renforcement pour $N_{agg} = 35, 70,$ et 120 à partir de la figure (VI-2a). Le résultat est montré en (figure VI-2b). On observe une forte augmentation du facteur de renforcement avec la fraction volumique de silice à N_{agg} constant. Pour différents nombres d'agrégation, le renforcement se décale légèrement, ce qui reflète la tendance générale déjà visible sur la figure VI-2a : plus le nombre d'agrégation est grand, plus le renforcement est important.

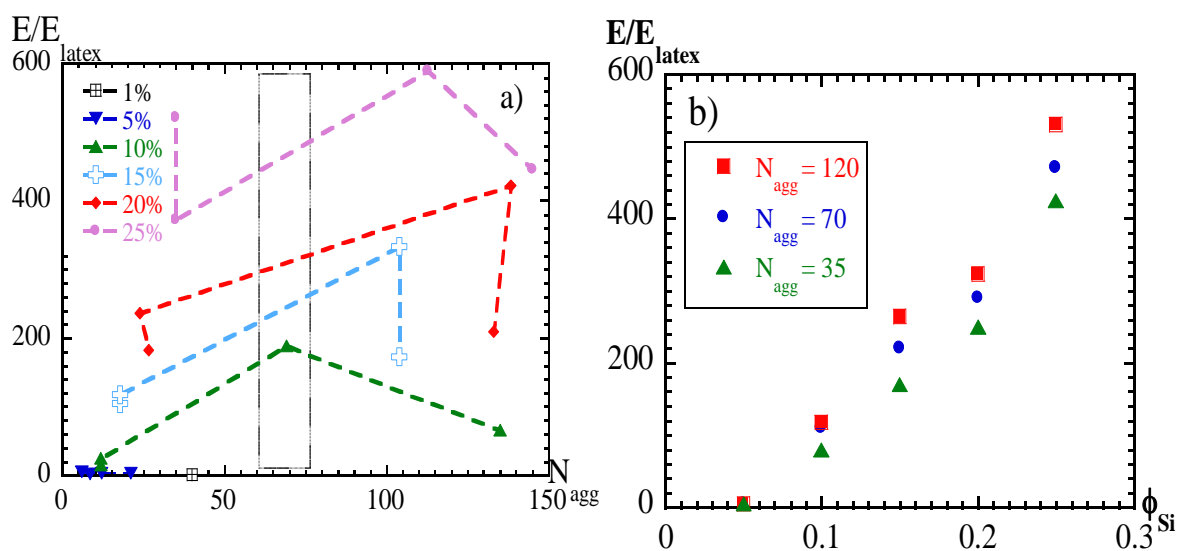


Figure VI-2: (a) facteur de renforcement du module de Young en fonction du nombre d'agrégation moyen de chaque échantillon N_{agg} pour le système latex Rhodia pour différentes fractions volumiques de silice. (b) Même facteur de renforcement pour différents $N_{agg} = 35, 70, 120$. La valeur à 5% est extrapolée.

Dans le chapitre IV, nous avons discuté l'énergie nécessaire pour amener un échantillon à la rupture, par unité de volume d'échantillon. Sur la figure (VI-3), nous avons reporté ces mêmes données, mais normalisées par l'énergie de la matrice pure au même pH. Cette représentation modifie l'ordre sans changer la position du maximum, qui se trouve toujours à 15% de silice (voir figure IV-17). Maintenant, c'est la courbe à pH 7 qui a le renforcement le plus important, et en augmentant et en diminuant le pH, le renforcement de l'énergie baisse. Notons que le maximum en fraction volumique de silice n'existe pas dans le renforcement du module de Young. Ceci reflète le fait que quand le module augmente fortement, la rupture se

produit plus tôt, et l'intégrale sous la courbe de traction (en σ/λ) devient donc moins importante. Si nous essayons maintenant de corrélérer les propriétés rhéologiques avec la structure, nous observons que le maximum se situe à un pH en dessous duquel il y a une forte agrégation sur le « diagramme de phases », figure (VI-1). Cette position suggère qu'à ces concentrations les agrégats sont proches de la percolation mécanique, et la moindre augmentation de taille mène le système au blocage.

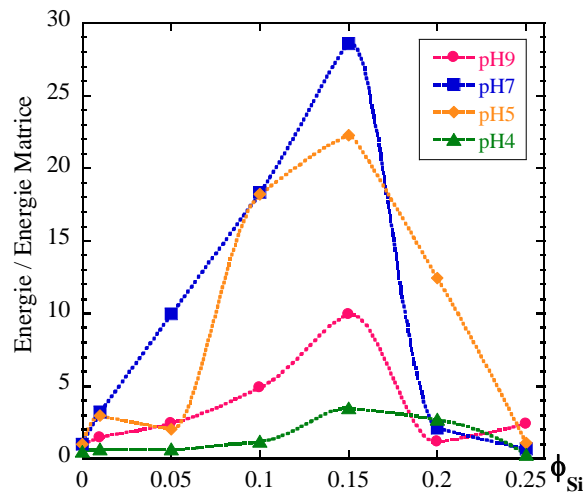


Figure (VI-3) : Energie de rupture par unité de volume normalisée par celle de la matrice pure pour le système latex Rhodia, en fonction de la fraction volumique de silice, pour différents pH de préparation.

Le renforcement du module de Young du système à base de matrice de latex SB peut en principe être analysé selon la même méthode. Malheureusement, les données sont beaucoup plus erratiques, et la position du pic de diffusion par exemple ne tombe pas systématiquement dans notre fenêtre d'observation. Afin de rendre le graphique lisible, nous avons inter- ou extrapolé les données disponibles. Aux forts pH, par exemple, la dispersion semble être assez bonne, et nous avons complété les tableaux (cf. V-1) pour ces valeurs même si aucun pic n'a été observé en diffusion. Le résultat est montré sur la figure (VI-4a).

Nous observons des facteurs de renforcement plus faibles qu'avec le latex Rhodia. En fonction de la fraction volumique, il y a une forte augmentation du renforcement, même si nous observons une inversion entre le 15% et le 20%, ce qui est probablement une fluctuation statistique. Si nous regroupons maintenant les facteurs de renforcement à $N_{agg} = 100$ fixé, nous obtenons la courbe montrée en figure (VI-4b). Nous avons choisi de représenter des valeurs

moyennes afin de lisser les effets erratiques observées sur la figure (VI-4a). Le nombre d'agrégation choisi est le plus grand pour lequel nous avons une série de données complète.

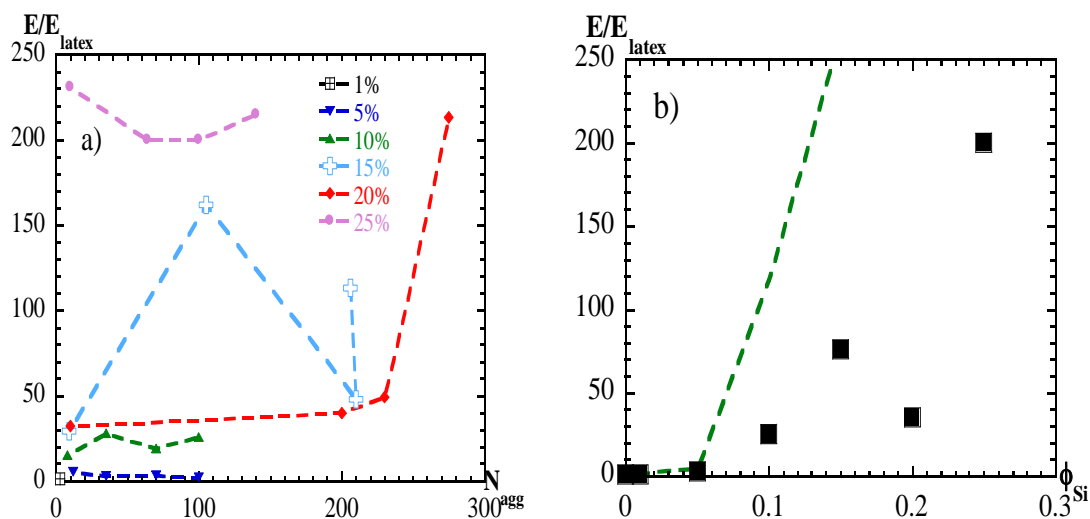


Figure (VI-4): (a) Facteur de renforcement du module de Young en fonction du nombre d'agrégation moyen de chaque échantillon N_{agg} pour le système latex San Sébastien. (b) Même facteur de renforcement pour $N_{\text{agg}} = 100$. Pour comparaison, le renforcement à $N_{\text{agg}} = 120$ du système Rhodia en pointillés.

En Figure VI.4b, nous observons un renforcement très fort, de l'ordre de la centaine de fois supérieur à la matrice, comme c'était le cas des nanocomposites à base de latex Rhodia. Cependant, les nanocomposites SB sont notablement moins forts que ceux faits avec le latex Rhodia, ce qui indique probablement que les structures sont différentes. Il se peut, par exemple, que les agrégats percolent plus tôt dans le système Rhodia que dans le système SB. En tout cas, nos graphiques du renforcement en fonction de la structure (exprimée par le nombre d'agrégation moyen N_{agg}) sont à notre connaissance les premiers à montrer – pour une large diversité dans la structure – la dépendance du renforcement de la quantité d'agrégats de taille donnée.

Pour finir cette discussion sur le renforcement, nous nous sommes intéressés au renforcement e/e_{latex} de l'énergie de rupture par la silice, en fonction du pH et de Φ_{Si} . Cette représentation ne modifie pas la position de l'optimum, mais elle change l'ordre des courbes. Sur la figure (VI-5), nous observons que l'échantillon à pH 7 atteint le taux de renforcement le plus élevé, vers 5% à 10% de fraction volumique de silice. Pour les pH 4 et 5, le renforcement reste élevé, et l'optimum se décale vers 15%. En termes de structure, il se trouve donc dans des zones de forte agrégation dans le « diagramme de phase » construit au début de ce chapitre. Par contre, l'optimum du renforcement de l'énergie qui se trouve à pH 7 se trouve de nouveau juste au

dessus d'une zone de forte agrégation, comme c'était déjà le cas du système Rhodia. Un autre point commun avec le renforcement du module de Young est que le renforcement des énergies de rupture est bien moindre dans le système San Sébastien que dans le système Rhodia.

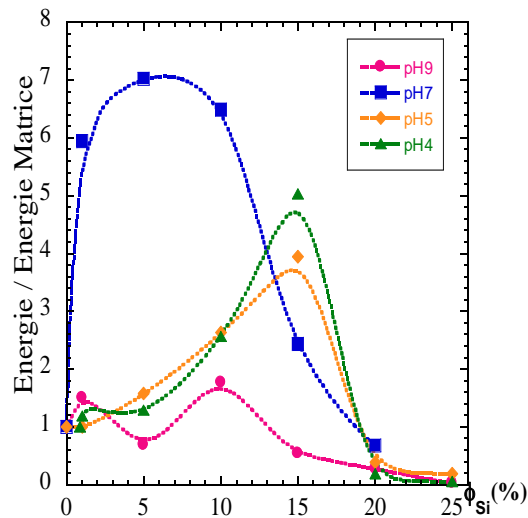


Figure (VI-5): Energie de rupture rapportée à l'énergie de rupture du latex pur pour le système à base de latex SB, en fonction du pH et de la fraction volumique de silice.

VI-3 Modélisation des structures intermédiaires pendant le recuit : système Rhodia

Nous avons mis en évidence dans le chapitre IV que les recuits du système basé sur le latex Rhodia ne mènent pas à une dispersion moléculaire des chaînes de latex au sein de l'échantillon. Dans les courbes de diffusion, nous observons toujours un signal provenant d'objets globulaires, avec une diffusion de Porod typique des interfaces entre zones D et zones H. Nous avons essayé de décrire quantitativement l'évolution de la microstructure des échantillons au cours du recuit, en utilisant deux modèles différents :

- (a) un modèle à un composant, existant sous forme hydrogénée et deutériée, et supposé remplir totalement l'espace. Cette hypothèse nous permet d'appliquer le théorème 50/50 comme présenté dans le deuxième chapitre. Nous nous imaginons que la sphère de latex initiale se déforme lors des premiers instants de la filmification. Pour des raisons de faisabilité de calcul, nous avons approché la forme géométrique de

cet objet par une simple sphère. Ses ordres de grandeur – taille, surface, volume – sont de bonne indications pour la géométrie de la sphère déformée.

(b) un modèle à deux composants, un pour la sphère de latex H et un pour celle de D. En utilisant le théorème 50/50 pour des objets de taille différente comme également présenté dans le chapitre II, nous avons décrit quantitativement les courbes expérimentales. Comme la différence de taille entre les latex H (Rhodia) et latex D (San Sébastien) est non négligeable, nous nous sommes posé la question si cette différence affectait les courbes de DNPA.

Le modèle à une sphère n'a qu'un seul paramètre, le rayon des sphères R . Le volume des sphères, qui détermine la limite de diffusion aux très petits angles, est à priori imposé par $4\pi/3 R^3$. L'ajustement des courbes de diffusion de films sans silice, et contenant $\Phi_{si} = 15\%v$ de silice, est très médiocre. Cependant, une tendance sort clairement de cette modélisation : Avec silice, le rayon ne varie quasiment pas après les différents recuits. Sans silice, les rayons augmentent considérablement, d'à peu près 50%. Cette tendance est en bon accord avec l'évolution des rayons de Porod, qui sont légèrement inférieurs, et augmentent également.

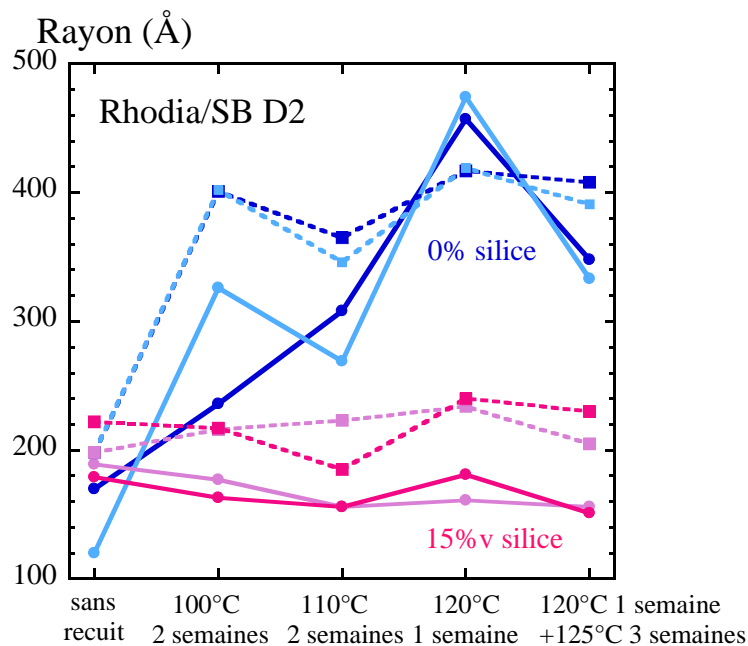


Figure (VI-6): Rayons observés en DNPA après différents recuits, par un modèle à une sphère (courbes en pointillées) ou extrait du domaine de Porod (courbes pleines). En rouge pour des échantillons avec silice, et en bleu sans silice, à différents taux de H/D (62% H : foncé et 53% H : clair).

Dans un deuxième temps, nous avons relâché la contrainte sur le volume afin d'obtenir des fits satisfaisants. Dans ce cas, le volume est toujours plus petit que celui de la sphère de rayon R , ce qui suggère des formes 'de ballon dégonflé'. Les (bons) ajustements nous donnent qualitativement les mêmes résultats qu'avant : avec silice, les rayons et les volumes restent environ constants, et ils augmentent fortement avec le recuit pour les films sans silice. Le rayon associé au volume augmente moins que le rayon géométrique venant du domaine de Guinier ; il vaut environ 75% du rayon géométrique après recuits. En figure (VI-6), nous avons représenté l'évolution des rayons géométriques et de Porod en fonction du recuit, avec et sans silice. L'influence de la silice est assez nette, elle semble empêcher la diffusion des chaînes. En son absence, la microstructure évolue, mais malheureusement pas dans le sens que nous aurions souhaité : les domaines de latex H et D grossissent, jusqu'à doubler leur rayon, ce qui suggère une incompatibilité entre les deux latex. On peut aussi noter le très bon accord entre des expériences totalement indépendantes avec des matrices de rapport H/D différent, 62%H et 53%H.

Par la suite, nous avons appliqué le modèle à deux sphères comme énoncé ci-dessus. L'introduction d'un deuxième paramètre, le rayon des sphères de latex D (R_D) en plus du rayon du latex H (R_H) nous permet de coupler de nouveau le volume des sphères à leur rayon par $4\pi/3 R^3$. Les fits sont de bonne qualité, comme on peut le voir dans l'exemple montré en figure (VI-7), aux oscillations dues à la monodispersité près.

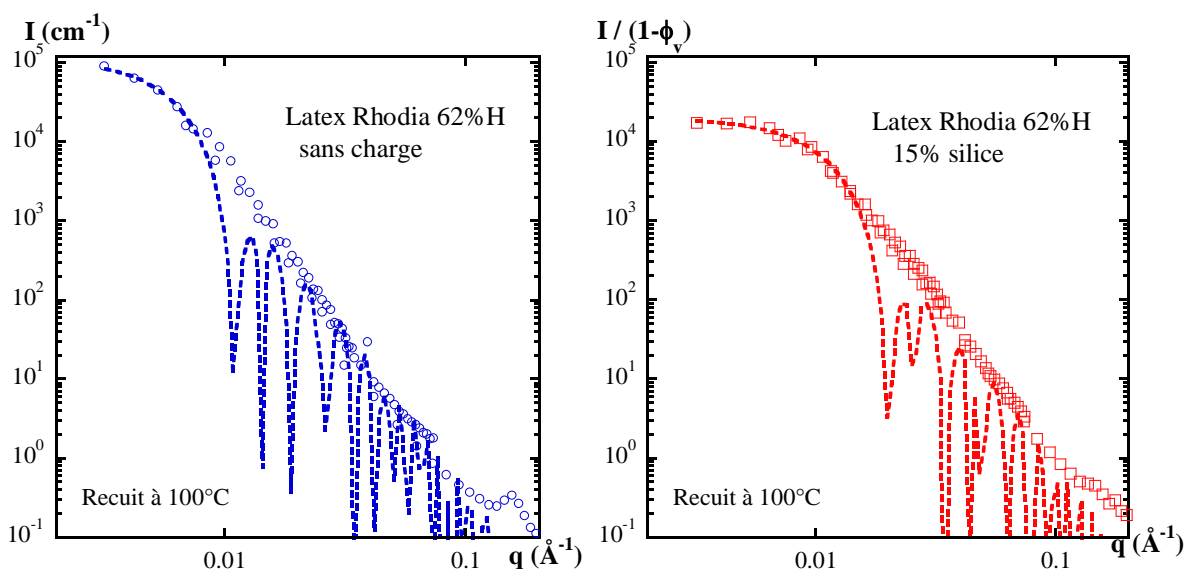


Figure (VI-7): Deux ajustements de l'intensité avec le modèle à deux sphères, avec et sans silice, après un recuit à 100°C pendant deux semaines.

Sur la figure (VI-8), nous avons représenté l'évolution des rayons R_H (à gauche) et R_D (à droite), en fonction du recuit, avec et sans silice, pour deux rapports H/D (modèle à deux composants). Les rayons des sphères évoluent dans le même sens que précédemment : avec silice, ils restent au voisinage de leurs valeurs initiales. Le rayon R_H augmente de quelques 25%, tandis que R_D diminue autant. Sans silice, les deux rayons augmentent fortement, jusqu'à un facteur de deux pour les latex H et un peu moins de deux pour les latex D. Simultanément, les volumes augmentent en conséquence, et le ratio des rayons des sphères H par rapport aux sphères D reste dans une gamme entre 1.1 et 1.8 environ sans qu'aucune tendance ne se dégage. Rappelons ici que les rayons initiaux étaient de 210 Å pour le latex H, et de 123 Å pour le D, ce qui donne un rapport de 1.7. De nouveau, on peut noter le bon accord entre des expériences totalement indépendantes avec des matrices de rapport H/D différent, 62%H et 53%H.

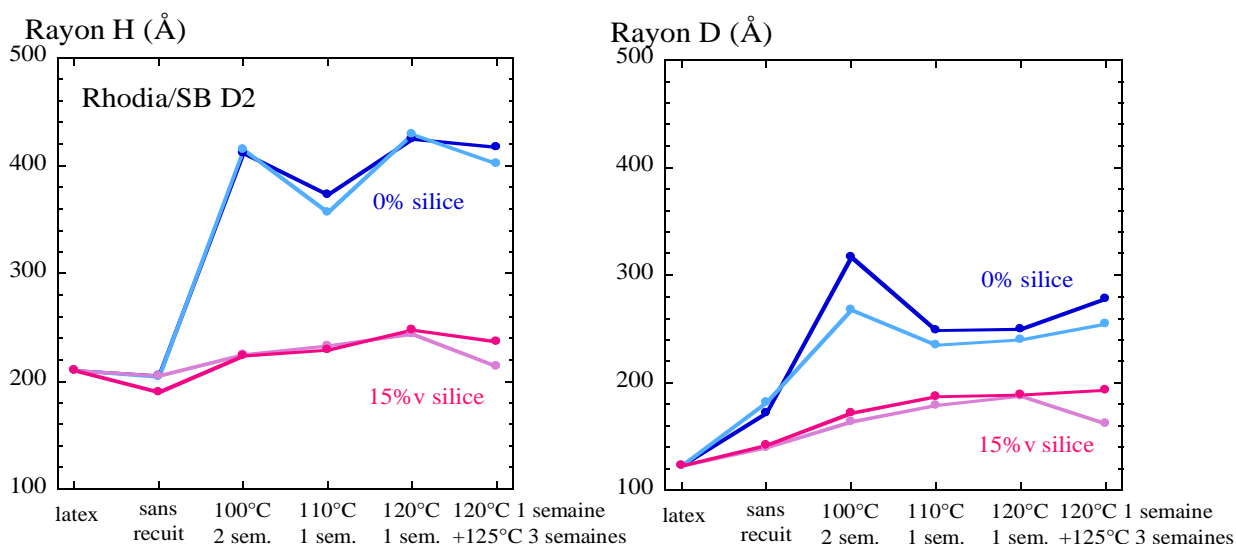


Figure (VI-8) : Rayons observés en DNPA après différents recuits pour les latex H (à gauche) et pour les latex D (à droite). Les courbes ont été modélisées par un modèle à deux sphères, une pour chaque latex. En rouge pour des échantillons avec silice et en bleu sans silice, à différents taux de H/D (62%H : foncé et 53%H : clair).

Nous avons fait des mesures de caractérisation de ce système, notamment en calorimétrie (DSC). Dans la figure (VI-9), nous montrons les thermogrammes obtenus pour deux échantillons, avec et sans silice. Nous observons distinctement deux températures de transition vitreuse : l'une proche de celle mesurée pour le latex Rhodia et l'autre proche de celle du latex San Sebastien (pour rappel, les deux systèmes sont issus de deux modes de synthèse différents et ils contiennent une proportion en monomères MMA/BuA différente).

Cet effet suggère une micro-séparation de phase entre les domaines de latex H et D, en accord avec les résultats précédents et l'analyse avec un modèle à deux sphères.

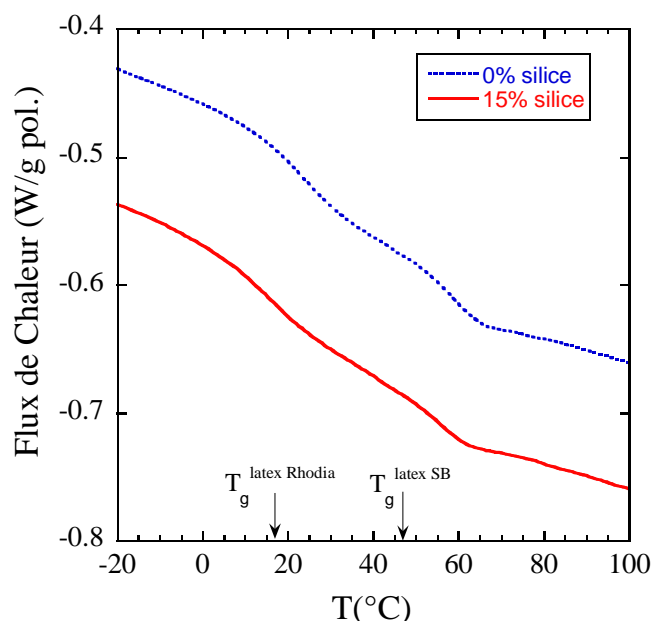


Figure (VI-9) : Thermogrammes mesurés à 20K/min sur des échantillons avec 53%H, sans silice (courbe pointillée) et avec 15% v de silice (courbe pleine). Le flux de chaleur a été normalisé par la masse de polymère. Les flèches indiquent les T_g obtenues par DSC sur des films similaires issus de chaque latex seul ($T_g^{\text{Rhodia}} = 17^\circ\text{C}$, $T_g^{\text{SB-h4}} = 47^\circ\text{C}$).

VI-4 Modélisation des structures intermédiaires pendant le recuit : système SB

Dans notre recherche d'identification des conditions favorables à la dispersion moléculaires des chaînes marquées au sein des nanocomposites, nous avons fait varier tous les paramètres : la fraction volumique, le pH, le rapport H/D de la matrice. Au cours du temps, nous avons aussi travaillé avec des lots de latex différents, essentiellement pour des raisons de quantité, et d'évolution de la synthèse. Dans la section précédente, nous avons vu que les chaînes D du latex SB tendent à se séparer de phase lorsqu'elles sont mélangées au latex Rhodia. Dans cette section, nous avons regroupé tous les résultats concernant les matrices à base de latex SB uniquement (H et D).

Nous commençons par l'analyse des courbes de diffusion pour des matrices SB à 62%H (lots SB h8 et SB d3). Nous avons vu, cf. chapitre V, que la contribution de la silice est négligeable dans cette matrice. Par la suite, toutes les courbes ont été renormalisées par $1/(1-\Phi_{si})$, afin de tenir compte de l'absence de diffusion par la silice. En figure (VI-10), nous comparons les

courbes d'intensité entre une matrice pure et une contenant une faible quantité de silice ($\Phi_{\text{si}} = 5\%$) pour différents recuits (durée et température). Nous observons deux séries de courbes similaires : l'intensité est assez élevée directement après la filmification, puis elle diminue – plus ou moins vite – au cours du recuit, et tend pour les deux échantillons vers une fonction de Debye décrivant la conformation de macromolécules. Pour ces échantillons, la masse que l'on peut extraire de la limite aux petits angles de cette dernière fonction est de l'ordre de 470 kg/mol, et la chaîne possède un rayon de giration de 280 Å. Ces chiffres décrivent la moyenne des chaînes H et D. Comme nous l'avons déjà supposé dans le chapitre V, les courbes de diffusion avant ou pendant le recuit suggèrent une structure intermédiaire entre la particule de latex initiale et les chaînes moléculairement dispersées. Un modèle basé sur un mélange de particules chevelues avec des chaînes libres pouvant décrire cette situation a été proposé en chapitre II (figure II-3), et nous l'appliquons maintenant aux données montrées en figure (VI-10).

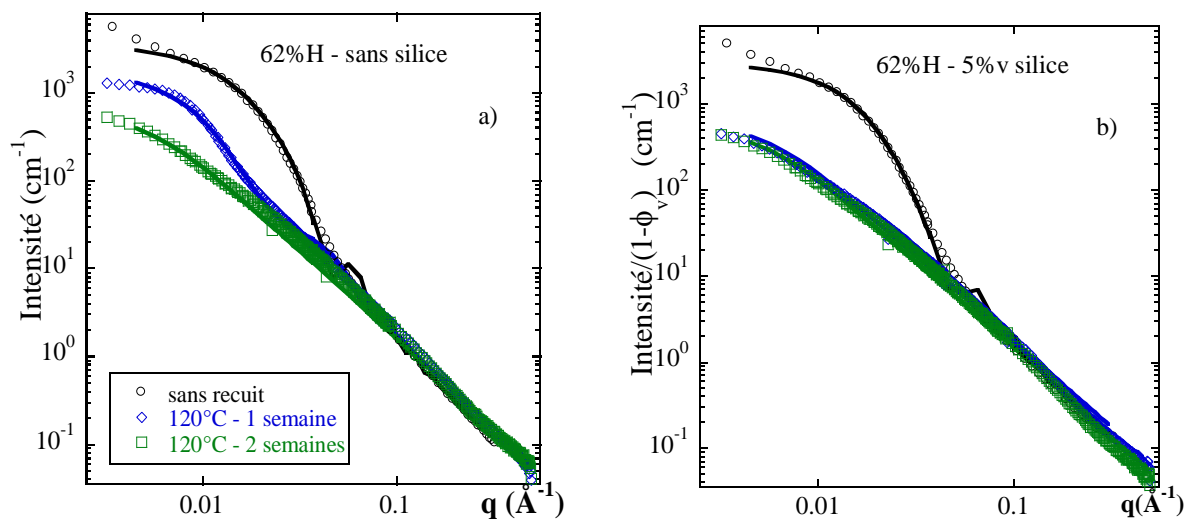


Figure (VI-10) : Structure des matrices H/D (62%H) vue par diffusion de neutrons aux petits angles, en fonction du recuit. (a) matrice pure et (b) nanocomposite contenant 5%v de silice à pH 4.

Le premier paramètre à fixer est le rayon initial des sphères de latex. Dans le cas présent, le rayon des latex H est de 135 Å, celui des latex D de 117 Å. Pour des raisons pratiques, nous avons fait un modèle basé sur un seul rayon, 125 Å pour les deux. Comme nous avons pu extraire la masse moyenne des chaînes dispersées après recuit, il s'en suit directement le nombre de chaînes par sphère de latex, qui vaut entre 9 et 15 selon les lots, et 9 dans le cas présent. L'observation suivante est que l'intensité aux petits angles décroît pendant le recuit : cette cinétique a comme point de départ un échantillon hypothétique juste avant filmification

et en l'absence de solvant, et comme point d'arrivée l'échantillon (bien réel) avec chaînes dispersées (figure (VI-11)). Au chapitre II, nous avons défini un paramètre α qui tient compte de cette progression en variant de 0 à 1. Un résultat immédiat est la partition de l'échantillon en une partie α de polymère sous forme de chaînes libres, et une partie $(1 - \alpha)$ sous forme de billes de latex. Ensuite un deuxième paramètre, β , a été défini pour fixer le partage de polymère entre la masse du cœur dense de la bille de latex, et sa couronne, les 'cheveux'. La diffusion de la sphère chevelue a été décrite par le modèle de Pedersen (cf. chapitre II). Les paramètres restant sont le rayon de giration des cheveux, et leur nombre. Ces différents paramètres ont une influence identifiable sur les courbes théoriques : e.g. le rayon du cœur (donné par β) donne lieu à un domaine de Guinier du cœur visible aux q intermédiaires. De même, le rayon de giration des cheveux a une forte influence sur la décroissance aux petits angles, puisqu'il décrit en grande partie la taille globale des objets. Le nombre de cheveux, finalement, a une influence déterminante sur la partie grand- q .

	R_0 (Å)	α	β	N (cheveux)	R_g (cheveux, Å)	N (chaînes libres)	R_g (chaînes libres, Å)
62%	125	0.18	0.65	100	58	3	283
recuit 1	125	0.36	0.15	30	95	7	283
recuit 2	125	1	-	-	-	9	283

Tableau (VI-1) : Paramètres du modèle décrivant la diffusion par un mélange de chaînes libres et de sphères chevelues dans le mélange sans silice (figure (VI-10-a)). α dénote la fraction de chaînes libres, β le partage entre cheveux et cœur d'une sphère chevelue, N et R_g décrivent les propriétés des cheveux et des chaînes libres. Ce modèle est décrit dans le chapitre II.

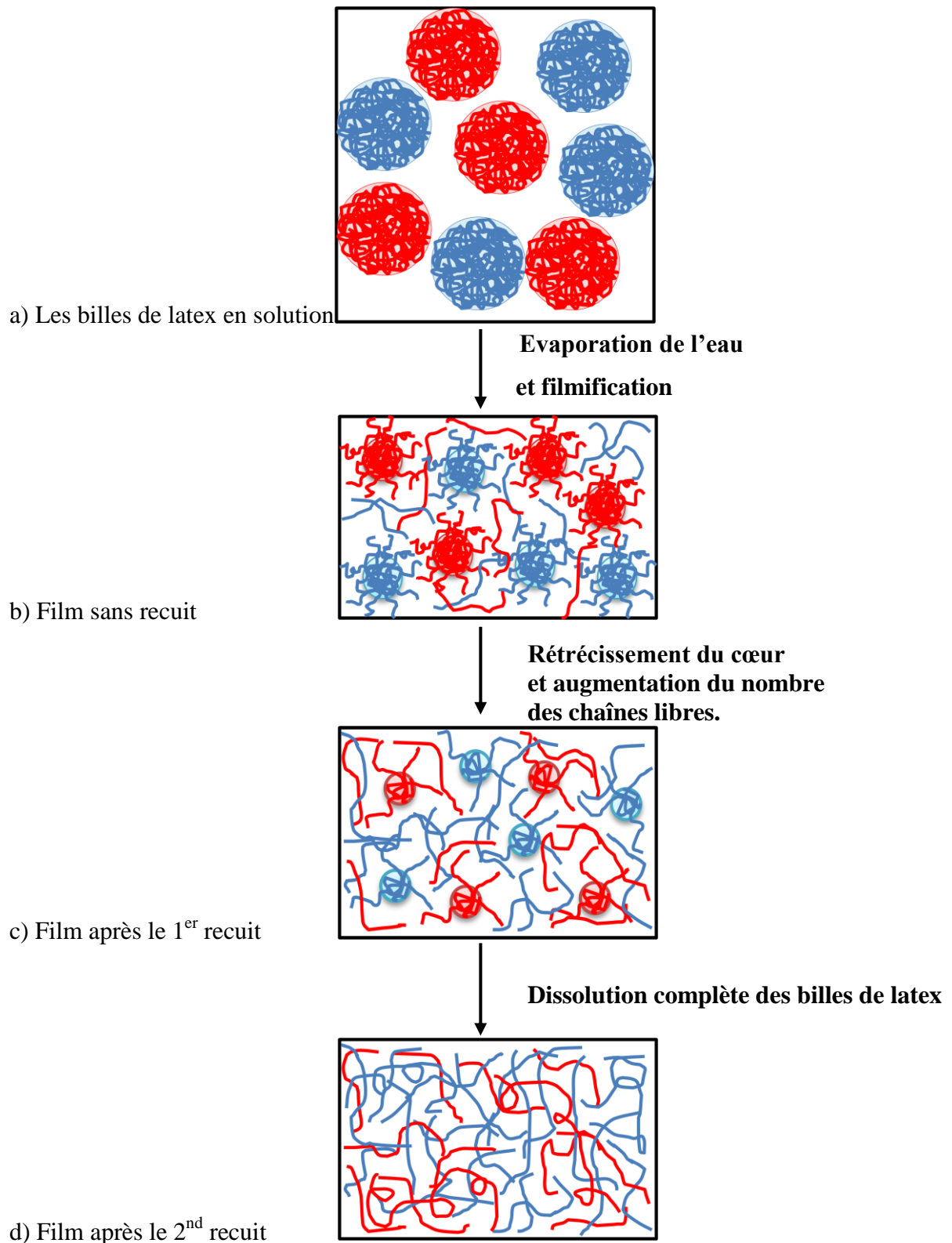


Figure (VI-11) : Schéma des différentes étapes de la filmification des nanocomposites H/D (rouge/bleu), en supposant une dissolution complète après le 2nd recuit.

Nous avons cherché le meilleur ajustement de nos données, et les résultats sont donnés sur la figure (VI-10). Le tableau (VI-1) contient l'ensemble complet des paramètres. Ces ajustements semblent très satisfaisants, et la modélisation du système semble cohérente même si le résultat n'est jamais unique. Seul le grand nombre de cheveux nécessite un commentaire. Dans le modèle, une seule chaîne longue peut très bien faire plusieurs 'excursions' à la surface de la sphère, ce qui est modélisé par plusieurs chaînes courtes dans l'approche de Pedersen. Dans l'exemple choisi, le paramètre α varie effectivement de 0 à 1, ce qui reflète la dissolution complète des billes de latex. En même temps, β varie de 1 à 0, ce qui traduit la diminution de la taille du cœur en faveur des cheveux. Nous pouvons visualiser la disparition des particules de latex par l'évolution du rayon du cœur. En figure (VI-12), nous montrons les rayons du cœur en fonction du recuit, pour ces échantillons avec et sans silice. Dans cette représentation, nous observons que la dissolution est complète. Dans ce cas, elle est aussi atteinte plus vite dans l'échantillon avec silice que dans celui sans, mais nous verrons tout de suite que cela n'est pas systématiquement observé.

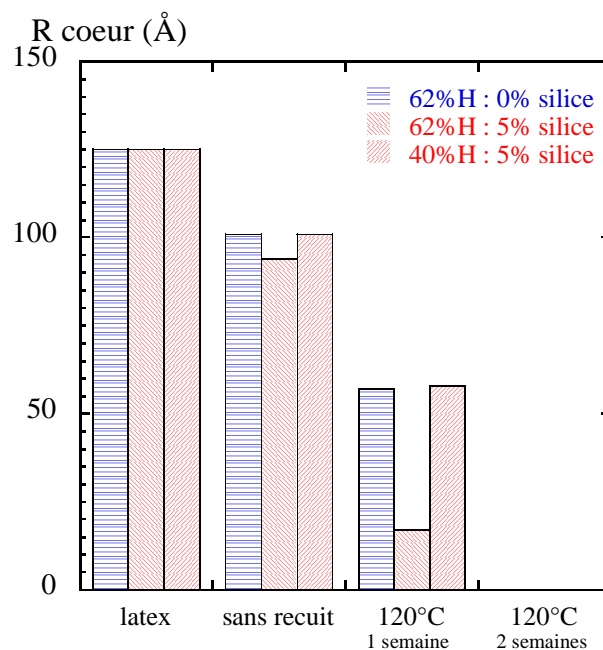


Figure (VI-12) : Evolution des rayons du cœur des sphères de latex pour des matrices H/D pures et deux matrices contenant de la silice à 5%.

Sur la figure (VI-12), nous avons également reporté les résultats issus d'une autre série, mesurée à $\Phi_{si} = 5\%$, mais avec une matrice de pourcentage H de 40%H. Nous observons sur la figure que le latex 'fond' de nouveau totalement, le cœur des particules ayant disparu après un recuit de deux semaines à 120°C. Notons que cette matrice a été formulée avec les mêmes lots que les échantillons précédents. Nous avons vu dans le chapitre V que la diffusion par la silice reste faible dans ces conditions de contraste, et nous avons corrigé de nouveau l'intensité en multipliant par $1/(1-\Phi_{si})$. Les données de diffusion aux petits angles de ces systèmes sont montrées dans la figure (VI-13). Cette figure montre la dissolution progressive des particules de latex dans un fondu de polymère. Les intensités tendent à nouveau vers une fonction de Debye décrivant la diffusion par des chaînes. Nous leur avons superposé les ajustements obtenus avec le modèle de Pedersen modifié comme pour la série à 62%H.

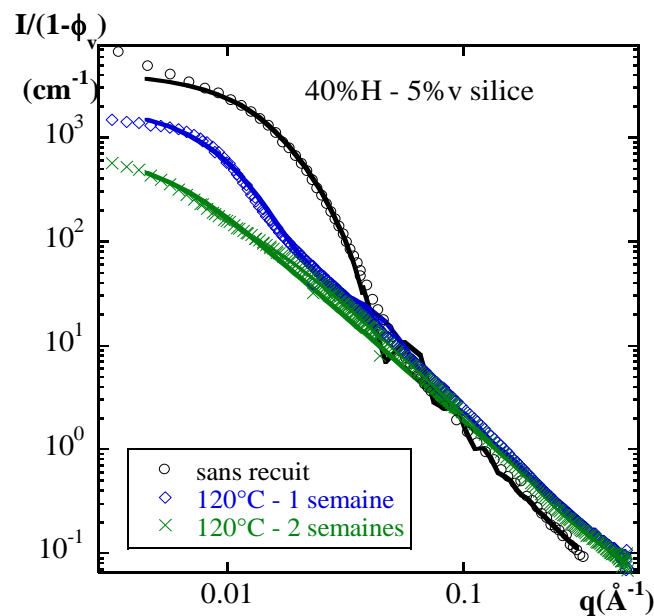


Figure (VI-13) : Structure d'un nanocomposite contenant 5%v de silice à pH 4 dans une matrice H/D (40%H) vue par diffusion de neutrons aux petits angles, en fonction du recuit.

Les ajustements sont satisfaisants, et nous trouvons un rayon de giration pour les chaînes, 278 Å, très proche du rayon dans le système à 62%H, ainsi qu'un nombre de chaînes libres par sphère de latex de huit chaînes, ce qui est de nouveau proche. Il semblerait donc que le rayon de giration des chaînes ne soit pas affecté par la présence de la silice, au moins à ce pH (pH 9), ou les particules sont relativement bien dispersées. Cependant, une inspection détaillée des intensités expérimentales révèle que la diffusion aux angles intermédiaires (vers 0.04 \AA^{-1})

n'est pas très bien décrite par l'ajustement de Debye dans les trois cas. Il est donc possible que nos recuit n'aient pas été assez long et à des températures suffisamment élevées.

Nous nous intéressons maintenant à l'analyse des courbes de diffusion avec un plus fort taux de silice, $\Phi_{si} = 15\%$, toujours pour des matrices SB à 62%*H*. De nouveaux lots de synthèse ayant été utilisé (SB h4 et SB d2), nous avons également refait les mesures et la modélisation d'un échantillon sans silice. Les mesures pour ces deux échantillons sont montrées en figure (VI-14), pour différents recuits. Dans le cas sans silice, la courbe de diffusion évolue bien vers une courbe caractéristique de chaînes isolées – décrite par la fonction de Debye. Les caractéristiques de ces chaînes sont en moyenne une masse moléculaire de 330 kg/mol, et un rayon de giration cette fois-ci plus faible, de 170 Å. Une sphère de latex est constituée de 15 de ces chaînes, qui sont libérées progressivement lorsque le latex se dissout dans la matrice. Dans le cas avec 15% de silice, la situation semble évoluer beaucoup plus lentement, et après deux semaines de recuit la taille des particules de latex est diminuée, mais la forme globulaire toujours conservée.

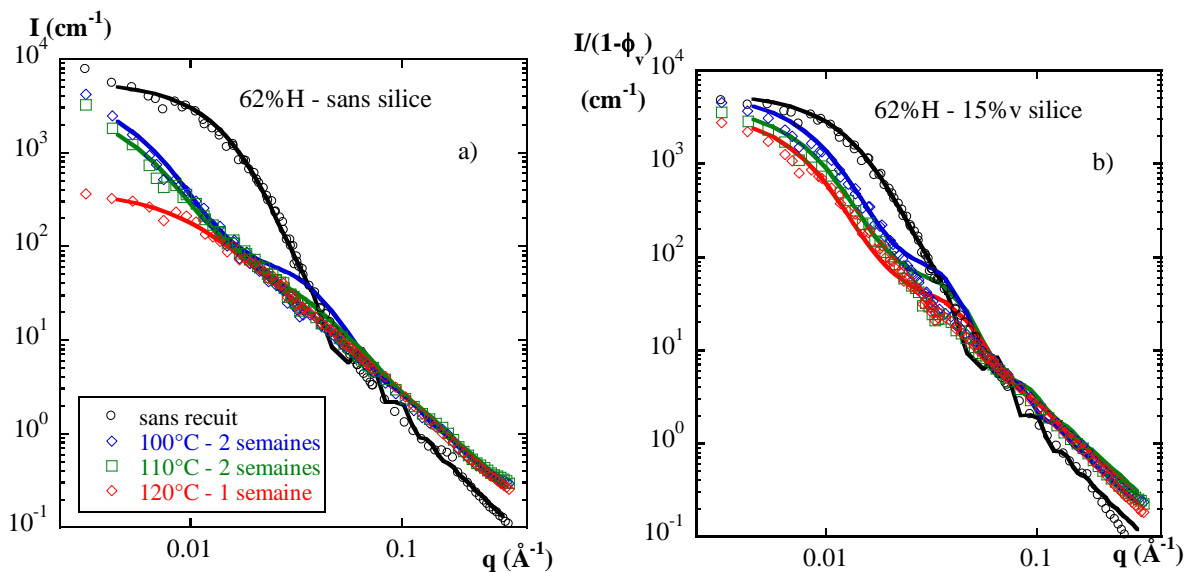


Figure (VI-14) : Structure des matrices H/D (62%*H*) vue par diffusion de neutrons aux petits angles, en fonction du recuit. (a) matrice pure, (b) nanocomposite contenant 15%*v* de silice à pH 9.

En partant de nouveau de la taille des sphères de latex avant filmification dans la matrice, nous retrouvons le nombre de chaînes libres ($N=15$). Nous pouvons fixer le nombre et le rayon de giration des chaînes libres dans ces deux échantillons (0 et 15% de silice, cf. tableau en annexe D). Les ajustements qui en résultent sont de très bonne qualité, et les paramètres

semblent cohérents. En l'absence de silice, le paramètre α augmente de 0 à 1, indiquant une dissolution complète de la particule de latex. En parallèle, le rayon du cœur diminue continûment de 125 Å à 0 au cours du recuit, ce que nous avons montré en figure (VI-15). Par contre, en présence de 15% de silice, le paramètre α augmente seulement de 15%, ce qui veut dire que seulement 2 chaînes sur 15 sont effectivement libérées. Au cours du recuit, le rayon du cœur diminue d'environ un facteur deux. Cela correspond quand-même à une diminution de la masse du cœur à $1/8^e$ pour cet échantillon, mais une grande partie des cheveux reste encore attachée au cœur à ce stade du recuit. Ces analyses ont produit les fonctions théoriques par lesquelles nous avons ajusté les intensités sur la figure (VI-14). En l'absence et en présence de silice, les intensités sont très bien reproduites, et c'est notamment le cas des intensités intermédiaires (figure VI-14b).

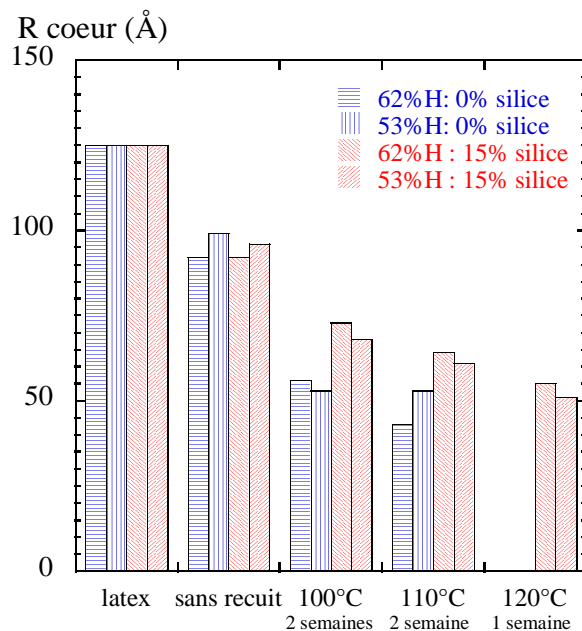


Figure (VI-15) : Evolution des rayons du cœur des sphères de latex pour des matrices H/D pures et deux matrices contenant de la silice à 5%v.

Nous avons répété l'expérience précédente de mesure de la structure après recuit avec 15% de silice dans une matrice formée avec les mêmes lots de latex, mais à un rapport H/D différent. Le %H vaut 53% dans la série suivante, i.e. nous sommes plus proches du point exacte d'extinction de la silice. Les intensités, de nouveau corrigées par $1/(1-\Phi_{si})$, sont montrées en figure (VI-16) pour la matrice et l'échantillon chargé à 15%, et les résultats de nos analyses ont déjà été intégrés dans la figure (VI-15).

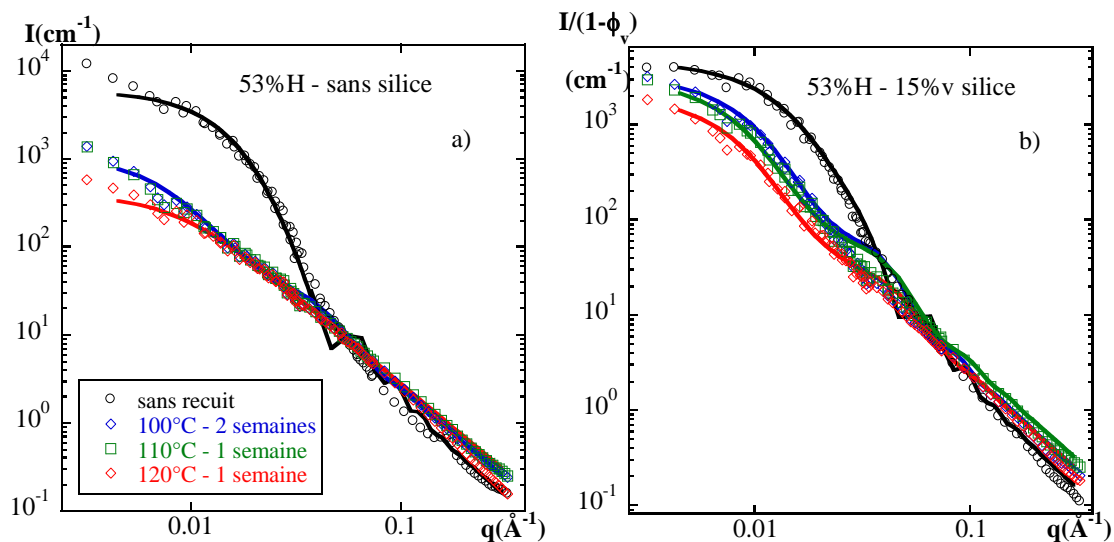


Figure (VI-16) : Structure des matrices H/D (53%H) vue par diffusion de neutrons aux petits angles, en fonction du recuit. **(a)** matrice pure, **(b)** nanocomposite contenant 15%v de silice à pH 9.

Comme la matrice contient les mêmes polymères, nous avons imposé un rayon de giration de 170 Å pour les chaînes libres. L'ajustement de la courbe mesurée après le recuit maximum (0% silice) n'est pas parfait sur les extrémités petits et grands q , ce qui peut être un effet de la polydispersité des chaînes H et D, qui n'ont pas les mêmes masses. Une dissolution imparfaite des chaînes pourrait également être à l'origine de cette légère incohérence. Ici encore nous n'avons pas accès aux informations de la chaîne isolée et nous utilisons les résultats de la matrice pure pour décrire les chaînes H et D issues des mêmes lots. Notre ajustement, à défaut de pouvoir déterminer le rayon de giration des chaînes libres avec précision, nous permet donc au moins de dire que la taille des chaînes dans la matrice est compatible avec celui mesuré dans ces expériences à recuit insuffisant. Les paramètres extraits des ajustements nous confirment le cadre général : en absence de silice, les particules de latex sont entièrement dissoutes (le paramètre α augmente de 0 à 1), leur rayon du cœur tend donc vers zéro. En présence de silice ($\Phi_{\text{si}} = 15\%$), le paramètre α n'atteint que 32%, ce qui correspond à une diminution du rayon du cœur à 50 Å environ.

VI-5 Analyse de la taille des chaînes dans différents environnements

Dans la dernière section de ce chapitre d'analyse de résultats, nous avons rassemblé les caractéristiques des chaînes dans les différents environnements. Dans la figure VI-17, nous avons reproduit le rayon de giration des chaînes en fonction de leur masse moyenne, observée

aux petits angles. L'objectif de cette représentation est de comparer les différentes conformations dans des milieux différents, ce qui inclurait idéalement les chaînes dans des nanocomposites de structure « dure » différente. Malheureusement, nous ne sommes pas en mesure de présenter un tel graphe dénué d'ambiguïté, pour diverses raisons. D'abord, comme nous venons de le voir dans les sections précédentes, les rayons de giration et les masses extraites de I_0 ne sont fiables que dans les quelques cas heureux où le recuit a été suffisamment long et puissant. Ensuite, nous avons toujours le problème de la polydispersité des chaînes, ce qui moyenne la masse et le rayon (selon des moments différents) même dans la mesure, à priori simple, en solution diluée. Nous avons d'ailleurs rencontré des problèmes de solubilisation avec une remontée aux petits angles dans des solvants à priori considérés comme étant de bons solvants de notre polymère. Finalement, le mélange H/D avec l'utilisation du théorème 50/50, nous fait mesurer une chaîne équivalente au mélange de chaînes H (avec leur polydispersité), et de chaînes D (idem). Comme nous espérons que l'idée d'un tel graphe pourra être reprise dans des travaux futurs, nous le présentons malgré tous ses défauts en figure VI-17.

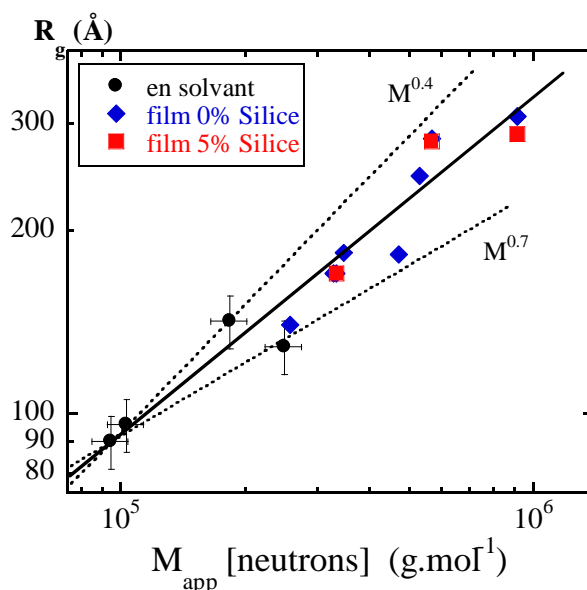


Figure (VI-17) : Rayon de giration des chaînes en solvant (ici pour les chaînes D mesurées dans de l'acétone H - ronds), dans une matrice (losanges), ou dans un nanocomposite avec 5%v de silice (carrés), en fonction de leur masse moyenne mesurée par I_0 en diffusion aux petits angles. Le trait plein correspond à la relation : $R_g = 0.165 M_{app}^{0.55}$, les traits en pointillés correspondent aux lois d'échelle avec des exposants 0.4 et 0.7.

Le nuage de points observé sur la figure VI-16 correspond à une loi d'échelle entre le rayon de giration mesuré et la masse apparente. L'exposant de cette loi se situe entre 0.4 et 0.7

environ, mais la fourchette est moins large si l'on donne plus de poids aux points aux plus fortes masses. Pour des chaînes idéales (Gaussiennes), on s'attendrait bien entendu à un exposant 0.5. Les rares points où une mesure a été possible au sein des nanocomposites sont situés dans la même fourchette, même si une très légère diminution peut être observée. En l'état actuel, nos mesures ne permettent donc pas de conclure quant aux changements de taille des macromolécules au sein de notre matériau nanocomposite. Nous espérons cependant qu'elles ouvriront la voie à des mesures plus précises, avec des polymères mieux définis.

VI-6 Conclusion

Dans ce chapitre d'analyse des résultats expérimentaux, nous avons d'abord comparé la structuration dans les nanocomposites à base de latex Rhodia à ceux à base de latex SB. Il en résulte que le « diagramme de phases » des deux systèmes – le nombre d'agrégation moyen en fonction de la fraction volumique de silice et du pH de préparation – est semblable, mais que l'agrégation est plus forte dans le système SB. Par contre, les propriétés rhéologiques des nanocomposites SB étant inférieures, ils semblent plus loin de la percolation. Ceci implique que les agrégats dans le latex SB seraient plus denses, ce qui est également suggéré par les résultats de TEM (figure IV-10 et V-4).

La présentation des données structurales sous forme de diagramme nous a incité à travailler le long de lignes 'iso-agrégation', c'est-à-dire à N_{agg} constant. Nous avons alors ré-analysé les propriétés rhéologiques sous cet aspect, en traçant le renforcement mécanique du module de Young en fonction du nombre d'agrégation moyen. Les données sont quelque peu erratiques, notamment dans le système SB, mais nous observons que le renforcement augmente fortement avec le taux de charge, et plus fortement pour des charges plus agrégées. Dans le système de latex SB, le renforcement augmente également avec le taux de charge à agrégation donnée, mais moins que dans le cas du latex Rhodia. Lorsque l'on s'intéresse à l'énergie de rupture, on trouve que l'énergie présente un maximum autour d'une fraction volumique de 15% dans le système de latex Rhodia, et vers 5 à 10% pour le système San Sébastien. En renormalisant par l'énergie de rupture de la matrice pure, le système avec le renforcement optimal est toujours le pH 7, c'est-à-dire dans des conditions juste en dessous d'une forte agrégation. Le renforcement des nanocomposites à base de latex Rhodia est plus fort et en énergie et en module, que le système San Sébastien. L'origine de cette différence de comportement n'est pas claire pour l'instant.

Les échantillons contenant des chaînes marquées ont été suivis au cours de recuits visant la dissolution des chaînes dans la matrice. Nous avons obtenu une description quantitative des états intermédiaires de la dissolution des chaînes dans le fondu de polymère. Dans le cas idéal, cette dissolution nous permet d'oublier la forme sphérique initiale des particules de latex, et nous permet d'accéder au rayon de giration des chaînes, en fonction de leur environnement dur. Pour le latex Rhodia, nous avons pu montrer par une modélisation des données de diffusion par un modèle à deux composants qu'il y a une incompatibilité entre les deux matrices, et que les domaines de H et de D croissent au cours des recuits. Pour le latex SB, il semble que nous sommes relativement proches du but, avec des fonctions de Debye bien caractéristiques de chaînes dispersées en l'absence de silice, ainsi qu'en présence d'une faible quantité (5%). A 15%, par contre, nos recuits n'ont actuellement pas permis de disperser les chaînes de manière moléculaire au sein du nanocomposite. Par contre, la description des états intermédiaires nous apprend que nous sommes en bonne voie, et nous avons pu quantifier notre progrès par un paramètre simple, le rayon du cœur du latex restant.

Conclusion générale et perspectives

Nous avons travaillé sur un système nanocomposite composé de nanoparticules de silice incorporées dans une matrice de polymère. La formation des échantillons se fait par évaporation du solvant - l'eau - du système colloïdal mixte polymère en latex et silice, ce qui permet de l'influencer en jouant sur les interactions entre colloïdes en solution, par variation du pH et changement de la fraction volumique de la silice. Relier la structure de la silice et des chaînes polymère au comportement rhéologique de ces nanocomposites nécessite un système où nous pouvons contrôler la structure des charges. De plus, il est important de pouvoir incorporer des chaînes marquées- ce qui est possible grâce à la deutériation (D) du latex - et d'obtenir des mélanges homogènes de la silice avec le latex protoné H et latex D. Une partie de cette thèse a été consacré à l'élaboration des films nanocomposites. Nous avons mis en œuvre deux systèmes, le premier avec une matrice à base du latex industriel Rhodia (R) où nous avons pu accéder facilement à la structure de la silice. Le deuxième système est un nanocomposite avec une matrice à base d'un latex synthétisé pour nous à San Sébastien, appelé latex SB. Dans ce système, nous avons dû d'abord éliminer des structures parasites qui gênent l'accès au signal de la silice en débarrassant le système des impuretés par une désionisation.

La combinaison de la DNPA et TEM nous a permis de bien caractériser la structure de la silice dans ces deux systèmes sous forme de diagramme d'agrégation. Les tests mécaniques en traction uni-axial sur des échantillons de structure définie nous ont permis de conclure sur la relation entre la structure des charges et la rhéologie des nanocomposites. Dans les deux systèmes nous avons observé une augmentation de la taille des agrégats suivie d'une formation d'un réseau percolant, par augmentation de la fraction volumique de la silice ou diminution du pH. L'agrégation est plus forte mais aussi plus dense dans le système SB, ce qui pourrait expliquer la formation tardive d'un réseau de charges dans ce dernier système. L'augmentation du nombre d'agrégation augmente le renforcement du module de Young, mais mène à une rupture des films plus précoce. Un optimum entre fort renforcement et grande déformation avant rupture peut être trouvé en s'intéressant à l'énergie de rupture. Cet optimum se trouve à pH 7 : à 15% de silice dans le latex R, et entre 5 et 15% pour le latex SB. Nous avons observé une concentration critique à laquelle le renforcement du module de Young augmente fortement autour de 10% de silice, ce que nous interprétons comme le signe d'une formation d'un réseau percolant dans les deux systèmes. En analysant le renforcement

du module de Young à nombre d'agrégation constant, nous observons qu'il augmente avec l'augmentation de la fraction volumique de la silice. A fraction volumique de silice identique, le renforcement est plus important pour des agrégats plus grands.

Le mélange du latex R avec le latex SB d pour accéder à la structure des chaînes était difficile à cause d'une incompatibilité entre les deux latex : en effet, nous avons pu montrer que les domaines H et D grossissent au cours du recuit. Cette croissance était moins rapide en présence de silice, ce que nous avons relié au ralentissement de la dynamique des chaînes en présence de surfaces dures. Dans le mélange du latex SB h et SB d, nous avons pu accéder à la structure des chaînes après recuit dans des échantillons sans silice et à faible taux de silice (5%). Le rayon des chaînes reste inchangé. Nous avons pu mesurer l'interdiffusion des chaînes H et D durant le recuit en suivant la « dissolution » des billes de latex dans le polymère fondu, et nous avons également mis en place une modélisation quantitative des données structurales. Les rayons diminuent avec la prolongation du recuit jusqu'à dissolution totale. Par contre dans les systèmes où le taux de silice est élevée (15%), le rayons du cœur des billes diminue mais ne se dissout pas totalement. Encore une fois, la présence de la silice semble limiter la mobilité des chaînes dans les nanocomposites.

Au cours de l'étude des chaînes dans le latex SB, nous avons utilisé plusieurs lots de synthèse, ce qui nous a demandé à chaque fois de refaire la caractérisation (taille, masse...), et refaire l'échantillon sans silice de référence. Une synthèse d'un nouveau latex en grande quantité, en version hydrogénée et deutériée, serait un plus pour l'étude de la structure des chaînes.

Cette étude a permis de relier la structure des charges au comportement mécanique ainsi que l'étude de la structure des chaînes en présence de la charge. Nous pouvons imaginer quelques suites logiques à cette étude à fin de mieux comprendre le renforcement dans les nanocomposites :

- L'étude de la structure des chaînes à de hautes fractions volumiques en prolongeant le recuit dans l'espoir de pouvoir accéder mieux à la structure des chaînes.
- Etudier la structure des chaînes dans des environnements durs différents, en variant le pH en solution.
- L'étude de la structure des charges et des chaînes sous déformation.
- L'étude de la dynamique des chaînes dans ces systèmes, par RMN, en suivant les travaux de Berriot et al. [73].

Références:

1. G.H. Michler, F.J. Baltá Calleja. - Taylor & Francis - Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology, 2005.
2. J. M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, Techniques de l'ingénieur. Matériaux fonctionnels, vol. N2, noN2615, 2007.
3. J. Xu, M. Razeeb, R. Saibal, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol.46, No.17, 1845-1852, 2008.
4. Y. Li, M. J. Yang, Y. Chen, Journal of materials science, 40 245– 247, 2005.
5. L. Won-Jun, L. Sang-Eui, K. Chun-Gon, Composite Structures 76, 406–410, 2006.
6. F. M. Uhl, C. A. Wilkie, Polymer Degradation and Stability 84 215e226, 2004.
7. L. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Y. Sui, D. Yu, Journal of applied polymer science, vol. 78, no11, pp. 1873-1878, 2000.
8. Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, and F. Boue, Europhysics Letters, 46(4): p. 472-478., 1999.
9. A.C. Grillet, S. Brunel, Y. Chevalier, S Usoni, V. Ansanay-Alex, J. Allemand, Polym Int 53:569–575 2004.
10. N. Jouault, F. Dalmas S. Said, E. Di Cola, R Schweins, J Jestin, F. Boué, PHYSICAL REVIEW E 82, 031801, 2010.
11. L. Bokobza, G. Garnaud, J.E. Mark, J.M. Jethmalani, E.S. Seabolt, W.T. Ford, Chemistry of Materials, 14,162, 2002.
12. A. El harrak, thèse, Université paris XI, 2005
13. C. Chevigny, thèse, Université Paris-Sud XI, 2009
14. M. A. Winnik, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Volume 2, Issue 2, Pages 192-199, 1997.
15. P.R. Sperry, B.S. Snyder, M.L. O'Dowd, P.M. Lesko, Langmuir, 10, p. 2619-2628, 1994.
16. J. G. Sheehan, K. Takamura, H. T. Davis, L. E. Scriven, Tappi J. 76, 93, 1993.
17. Y. Ming, H. T. Davis, L. E. Scriven, K. Takamura, J. L. Vodnick, TAPPI 1995 Coating Conference Proceedings; TAPPI Press: Atlanta, GA; p391 , 1995.
18. B.J. Roulstone, M.C. Wilkinson, J. Hearn, A.J. Wilson, Polymer International, 24, p. 87-94, 1991.

19. Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, P. Lindner, B. Cabane, *Colloid and Polymer Science*, 270, p. 806-821, 1992.
20. Y. Chevalier, *TRIP*, 4(6), p. 197-203, 1996.
21. Y. Chevalier, M. Hidalgo, J.-Y. Cavaillé, B. Cabane, *Progress in Organic Coatings*, 32, p. 35-41, 1997.
22. Y. Chevalier, M. Hidalgo, J.-Y. Cavaillé, B. Cabane, *Macromolecules*, 32, p. 7887-7896, 1999.
23. E.M. Boczar, B.C. Dionne, Z. Fu, A.B. Kirk, P.M. Lesko, A.D. Koller, *Macromolecules*, 26, p. 5772-5781, 1993.
24. J. Feng, E. Odrobina, M. A. Winnik, *Macromolecules*, 31, 5290, 1998.
25. J. Feng, H. Pham, V. Stoeva, M.A. Winnik, *Journal of Polymer Science, part B : Polymer Physics*, 36, p. 1129-1139, 1998.
26. M. Kobayashi, Y. Rharbi, M. A. Winnik, *Macromolécules*, 34, 1855-1863. 2001.
27. *Recent Advances in Polymer Nanocomposites*, S. Thomas, G.E. Zaikov and S.V. Valsaraj (Ed.) . 2009.
28. Z.C. Pu, J.E. Mark, J.M. Jethmalani, W.T. Ford, *Chemistry of Materials*, 9(11): p. 2442-2447, 1997.
29. J. Berriot, H. Montes, F. Martin, M. Mauger, W. Pyckhout-Hintzen, G. Meier, and H. Frielinghaus, *Polymer*, 44(17): p. 4909-4919, 2003.
30. J. Rieger, E. Hadicke, G. Ley, and P. Lindner, *Physical Review Letters*, 68(18): p. 2782-2785, 1992.
31. J. Persello, J.P. Boisvert, A. Guyard, and B. Cabane, 108(28): p. 9678-9684, 2004.
32. D.W. Schaefer, C. Suryawanshi, P. Pakdel, J. Ilavsky, and P.R. Jemian, 314(1-4), 686, 2002.
33. A.I. Nakatani, W. Chen, R.G. Schmidt, G.V. Gordon, C.C. Han, *Polymer*, 42:3713, 2001.
34. J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux, *Macromolecules*, 7 (6), 863, 1974,
35. A.Z. Akcasu, G.C. Summerfield, S.N. Jahshan, C.C. Han, C.Y. Kim, H. J. Yu, *Polym Sci, Polym Phys*, 18:863, 1980.
36. C.E. Williams, M. Nierlich, J.P. Cotton, G. Jannink, F. Boué, M. Daoud, B. Farnoux, C. Picot, P.G. deGennes, M. Rinaudo, M. Moan, C. Wolff, *J. Polym Sci, Polym Lett*, 17, 379, 1979.

37. M.A. Sharaf, J.E. Mark. *Polymer*, 45, 3943, 2004.
38. M.A. Sharaf, A. Kloczkowski, T.Z. Sen, K.I. Jacob, J.E. Mark, *European Polymer Journal*, 42, 796-806, 2006.
39. A. Tuteja, P.M. Duxbury, M. E. Mackay, *Physical Review Letters*, 100, 077801, 2008.
40. S. Sen, et al., Chain Conformations and Bound-Layer Correlations in Polymer Nanocomposites. *Phys Rev Lett*, 98: p. 128302, 2007.
41. N. Jouault, thèse, Université de Bretagne Sud, 2009.
42. M. Vacatello, *Macromolecules* 35, 8191, 2002.
43. Q.W Yuan, A. Kloczkowski, M.A. Sharaf, J.E. Mark. *ACS PMSE, Preprints*,;73:374, 1995.
44. A. Blanchard , R.S. Graham , M. Heinrich , W. Pyckhout-Hintzen , Rciher D, Likhtman AE, McLeish TC, Read DJ, Straube E, Kohlbrecher J., *Phys Rev Lett.* 14;95(16):166001, 2005.
45. A. Botti et al., *Polymer*, 44(24): p. 7505-7512, 2003.
46. A. Botti, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, V. Urban, and E. Straube, *J. Chem. Phys.* 124, 174908, 2006.
47. S. Westermann, M. Kreitschmann, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, E. Straube, B. Farago, and G. Goerigk, *Macromolecules*, 32, 5793, 1999.
48. J. Pérez - *Technique et Documentation Lavoisier - Physique et mécanique des polymères amorphes*, 1992.
49. J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, *The Science and Technology of Rubber*, Third Edition, Elsevier academic Press, 2005.
50. T.E. Chang, L.R. Jensen, A. Kisliuk, R.B. Pipes, R. Pyrz, A.P. Sokolov *Polymer* 46, 439, 2005.
51. E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, J. Varlet. *Polymer*, 42, 8759, 2001.
52. A. R. Payne et R. E. Whittaker, *Rheologica Acta* 9, 97, 1970.
53. L. Mullins, *Rubber Chem. Technol.* 42-1, 339, 1969.
54. Einstein, A. *Ann. Phys.* 19, 289, 1906.
55. H. M. Smallwood, *J. Appl. Phys.* 15, 758, 1944.

56. E. Guth, O. Gold Phys Rev 53:322, 1938.
57. S. Ahmed, F. R. Jones, J. Mater. Sci. 1990, 25, 4933.
58. M. Klüppel, Adv Polym Sci, 164: p. 1-86, 2003.
59. J. oberdisse, Macromolecules, 35, 9441, 2002.
60. A. Botti, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, V. Urban, and E. Straube J.Chem Phys.124, 174908, 2006.
61. M. Mooney, J. Colloid Sci. 6, 162, 1951.
62. J. Leblanc, (27) :627–687, 2002.
63. J. Leblanc, J. Applied. Polymer. Sci, 66(2257) :115. 1997.
64. S. Wolff, M. J. Wang, E. H. Tan, Part VII. Study on bound rubber. Rubber Chemistry and Technology, 66, 163, 1993.
65. V. M. Litvinov and H. W. Spiess. Makromol. Chem., 193 :1181, 1992.
66. GR. Cotton, Mixing of carbon black with rubber I. Measurement of dispersion rate by changes in mixing torque. Rubber Chem Technol, 57, 118±33, 1984.
67. GR. Cotton, Mixing of carbon black with rubber: IV. Effect of carbon black characteristics. Plast Rubber Proc Applic;7!3:173±8, 1987.
68. J. Ramier, Thèse, INSA de Lyon, 2004.
69. A.I. Medalia, Rub Chem Tech, 47: p. 411, 1974.
70. K.E. Polmanteer, C.W. Lentz, Rub Chem Techn, 48: p. 795, 1975.
71. S. S. Choi, K. J. Hwang, and B. T. Kim. J. Appl. Polym. Sci., 98(5) :2282_2289, 2005.
72. G. Heinrich and H. Klüppel, 57(9) :452_454, 2004.
73. J. Berriot, F. Lequeux, L. Monnerie, H. Montes, D. Long, and P. Sotta, J. Non-cryst. Solids, 307 :719, 2002.
74. S. Dpres, Université paris-Sud, thèse, 2007.
75. J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, I. Jasiuk, Materials Science & Engineering A, 393 (1-2), pp. 1-11, 2005.
76. I.M.Ward, D.W. Hadley - John Wiley & Sons, Inc - An introduction to the mechanical properties of solid polymers, 1993.

77. E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J.-Y. Cavaillé, R. Dendievel , C. Gauthier , J.L. Putaux , A. Zaoui, Mater. Sci. Eng. A 381, p 320-330, 2004.
78. P. Lindner and Th. Zemb, Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter, North Holland, Amsterdam, 2002.
79. J.S. Higgins, H.C. Benoît, Polymers and Neutron Scattering, Clarendon, Oxford, 1994.
80. Debye, P. Journal of Physical and Colloid Chemistry, 51 18-32, 1947
81. J.S. Pedersen, M. C. Gerstenberg, Macromolecules, 1996.
82. J. Oberdisse, Macromolecules, 35, 9441-9450, 2002.
83. J. Oberdisse, P. Hine, W. Pyckhout-Hintzen, Soft matter, 2, 476-485, 2007.
84. C.E. Williams, M. Nierlich, J.P. Cotton, G. Jannink, F. Boue, M. Daoud, B. Farnoux, C. Picot, P.G. de Gennes, M. Rinaudo and M. Moan. J. Polym. Sci., Polym. Let. 17 p. 379, 1979.
85. J.S. King, W. Bayer, G.D. Wignall and R. Ullman. Macromolecules 18, p. 709, 1985.
86. M. Benmouna and B. Hammouda, Prog. Polym. Sci. 22, 49, 1997.
87. J.P.Cotton, Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) J. Phys. IV France, Volume 09, Numéro PR1, Janvier 1999.
88. R. K. Iler, Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry, John Wiley & Sons, 1979.
89. Sophie de Monredon-Senani, thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2006.
90. Unzueta, E.; Forcada, J. Polymer; 36(5); 1045-1052, 1995.
91. Unzueta, E.; Forcada, J. Polymer; 36(22); 4301-4308,1995.
92. J. K. Percus, and G. J. Yevick, Phys. Rev. 110, 1, 1958.
93. J. Oberdisse, A. El harrak, G. Carrot, J. Jestin, F. Boue, Polymer, 46 (17), 6695-6705, 2005.
94. N. Lutterbach and H. Versmold, V. Reus, L. Belloni, and Th. Zemb, Langmuir, 15 (2), pp 337-344, 1999.
95. J. Oberdisse, Soft matter, 2, 29-36, 2006.
96. Y. Rharbi; B. Cabane; M. Joanicot; F. Boué; Europhysics Letters, 46, 472, 1999.

97. S. Marceau, thèse, Université de Savoie, 2003.

98. J.Oberdisse, P.Hine, W.Pyckhout-Hintzen, *Soft Matter* 2, 476-485, 2007.

Annexes

Annexe A

Détermination de la valeur absolue de l'intensité

Introduction :

Lorsqu'on place un échantillon sur le trajet d'une onde monochromatique plane, de longueur d'onde λ , cette onde interagit avec un atome de l'échantillon, elle est diffusée dans toutes les directions. Nous obtenons sur un détecteur plan la variation d'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion. Ce dernier est relié à l'angle de diffusion θ et la longueur d'onde λ par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

La probabilité qu'une particule soit diffusée est proportionnelle à l'aire σ d'une surface caractéristique de l'interaction entre l'atome et le rayonnement. Cette aire est la section efficace de la diffusion. Elle correspond à la surface de l'atome vue par ce rayonnement. La section efficace différentielle $d\Sigma/d\Omega$ (par unité d'angle solide) et par unité de volume $\sigma(q)$ d'un échantillon, est reliée à l'intensité diffusée $I(q)$, après soustraction du bruit de fond, par la relation :

$$I(q) = \phi \varepsilon A \Delta\Omega T e \sigma(q)$$

Où ϕ est le flux de neutrons en $\text{cm}^{-2}\text{moniteur}^{-1}$, ε l'efficacité du détecteur, A l'aire de $\Delta\Omega$ l'angle solide de la cellule du compteur, T la transmission de l'échantillon, et e l'épaisseur de l'échantillon soit 0.1cm.

L'eau est généralement utilisée pour la normalisation des cellules du détecteur, un facteur de correction doit être introduit pour obtenir $\sigma(q)$ en cm^{-1} :

$$F = \frac{(I_{H_2O}/T_{H_2O}) - (I_{CV}/T_{CV})}{\phi_a \Delta\Omega e} = \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{H_2O}$$

I_{H_2O} et I_{CV} sont respectivement l'intensité du spectre plat de l'eau et celle de la cellule vide, T_{H_2O} et T_{CV} sont respectivement l'intensité de l'eau et celle de la cellule vide, ϕ_a est la somme des neutrons du faisceau direct atténué, normée au moniteur. (Voir explication plus en bas)

Le facteur obtenue durant une expérience au LLB sur PACE est **F=0.94**, la méthode utilisé pour calculer ce facteur est la suivante.

Mesure du flux incident Φ :

Le flux incident est le nombre de neutrons dans le faisceau vide par seconde. Une mesure du faisceau direct mènera à la saturation de l'électronique du détecteur, c'est pour cela qu'il est nécessaire d'utiliser un atténuateur, dans notre cas, nous avons utilisé le plexiglas. Pour déterminer le facteur d'atténuation F_a du plexiglas, nous mesurons le rapport entre l'intensité diffusé par le graphite, avec et sans plexiglas, voir figure(1). $F_a = I_{\text{Graphite+plexi}} / I_{\text{Graphite}} = 0.011$

Le graphite est un diffuseur qui permet d'avoir une intensité suffisante pour négliger le bruit de fond quand le faisceau est atténué, et ne pas saturer le détecteur lorsque le faisceau n'est pas atténué. Φ est exprimé ainsi :

$$\Phi = \frac{\Sigma \text{des neutrons arrivant sur les cellules de comptage}}{t F_a} = \frac{342487}{0.2 * 0.011} = 1.55E+08 \text{ neutrons cm}^{-2}\text{mon}^{-1}$$

t: temps de comptage. Dans nos calculs nous avons pris comme temps de comptage, la somme des moniteurs.

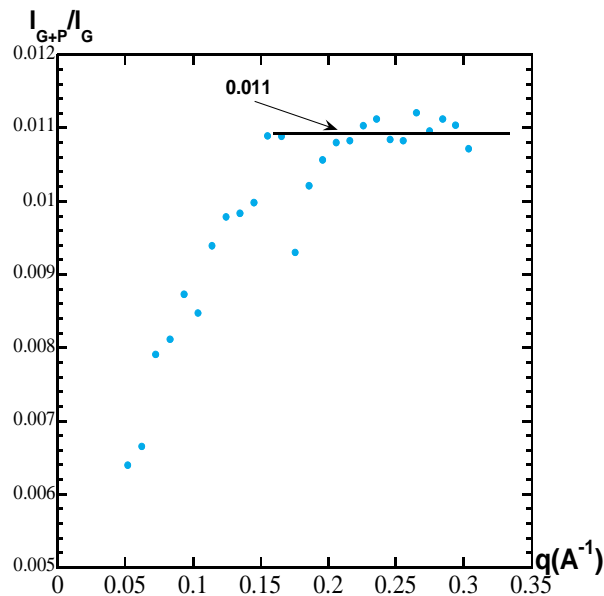


Figure 1 : le rapport entre l'intensité diffusé par le graphite, avec et sans plexiglas.

Calcul de l'angle solide $\Delta\Omega$:

L'angle solide de la cellule du compteur est le rapport de la surface s d'une cellule au carré de la distance échantillon détecteur D : $\Delta\Omega = s/D^2$

Dans le cas d'un détecteur annulaire, comme sur PACE au LLB, l'angle solide est :

$$\Delta\Omega = \frac{\pi(R_{ex}^2 - R_{int}^2)}{D^2}$$

R_{ex} est le rayon de l'anneau extérieur, R_{int} est le rayon de l'anneau intérieur.

$(I_{H_2O}/T_{H_2O}\Delta\Omega_e) - (I_{CV}/T_{CV}\Delta\Omega_e) = 1.46^E+08$ neutrons. $cm^{-1}mon^{-1}$. Cette valeur est une moyenne calculée à partir du tableau suivant :

Cellule	I_{H_2O} (brute)	I_{H_2O} (Brut)/ moniteur	θ	$q(A^{-1})$	$\Delta\Omega$	$I_{H_2O}/$ $T_{H_2O}\Delta\Omega_e$	$I_{CV}/$ $T_{CV}\Delta\Omega_e$	$(I_{H_2O}/T_{H_2O}\Delta\Omega_e) -$ $(I_{CV}/T_{CV}\Delta\Omega_e)$
3	23000	15333	0.02999	0.031405	0.0018849	1.53E+08	1.08E+07	1.42E+08
4	14297	9531.3	0.03997	0.041863	0.0025132	7.13E+07	5.20E+06	6.61E+07
5	42812	28541	0.04995	0.052311	0.0031415	1.71E+08	1.23E+07	1.59E+08
6	51405	34270	0.05992	0.062747	0.0037698	1.71E+08	1.21E+07	1.59E+08
7	56387	37591	0.06988	0.07317	0.0043981	1.61E+08	1.11E+07	1.50E+08
8	67163	44775	0.07983	0.083576	0.0050264	1.68E+08	1.18E+07	1.56E+08
9	72643	48429	0.08975	0.093963	0.0056547	1.61E+08	1.10E+07	1.50E+08
10	82572	55048	0.09966	0.10433	0.006283	1.65E+08	1.10E+07	1.54E+08
11	87410	58273	0.10956	0.11467	0.0069113	1.59E+08	1.06E+07	1.48E+08
12	96613	64409	0.11943	0.12499	0.0075396	1.61E+08	1.05E+07	1.50E+08
13	1.06E+	70813	0.12928	0.13528	0.0081679	1.63E+08	1.06E+07	1.52E+08
14	1.14E+	76040	0.1391	0.14554	0.0087962	1.63E+08	1.04E+07	1.52E+08
15	1.17E+	78047	0.14889	0.15577	0.0094245	1.56E+08	9.85E+06	1.46E+08
16	1.30E+	86767	0.15866	0.16597	0.010053	1.62E+08	1.00E+07	1.52E+08
17	1.36E+	90593	0.16839	0.17613	0.010681	1.59E+08	9.77E+06	1.50E+08
18	1.37E+	91027	0.17809	0.18625	0.011309	1.51E+08	9.08E+06	1.42E+08
19	1.42E+	94987	0.18776	0.19634	0.011938	1.50E+08	9.01E+06	1.41E+08
20	1.56E+	1.04E+05	0.1974	0.20638	0.012566	1.55E+08	9.24E+06	1.46E+08
21	1.67E+	1.12E+05	0.20699	0.21637	0.013194	1.59E+08	9.13E+06	1.50E+08
22	1.68E+	1.12E+05	0.21655	0.22633	0.013823	1.53E+08	8.82E+06	1.44E+08
23	1.75E+	1.16E+05	0.22607	0.23623	0.014451	1.52E+08	8.65E+06	1.43E+08
24	1.80E+	1.20E+05	0.23554	0.24609	0.015079	1.49E+08	8.49E+06	1.41E+08
25	1.87E+	1.25E+05	0.24498	0.2559	0.015708	1.49E+08	8.42E+06	1.41E+08
26	1.94E+	1.29E+05	0.25437	0.26566	0.016336	1.49E+08	8.28E+06	1.41E+08
27	2.01E+	1.34E+05	0.26371	0.27536	0.016964	1.48E+08	8.32E+06	1.40E+08
28	2.00E+	1.33E+05	0.27301	0.28501	0.017592	1.42E+08	8.04E+06	1.34E+08
29	2.12E+	1.41E+05	0.28226	0.2946	0.018221	1.46E+08	7.98E+06	1.38E+08
30	2.16E+	1.44E+05	0.29146	0.30413	0.018849	1.44E+08	7.81E+06	1.36E+08
31	2.25E+	1.50E+05	0.30061	0.31361	0.019477	1.45E+08	7.92E+06	1.37E+08
32	2.69E+	1.79E+05	0.3097	0.32303	0.020106	1.68E+08	9.09E+06	1.58E+08

Et finalement $F = \frac{1.46E+08}{1.55E+08} = 0.94$

Annexe B

La détermination de la densité de la longueur de diffusion

La densité de longueur de diffusion cohérente peut être calculée pour des molécules ou

particules colloïdales selon l'équation suivante : $\rho = \frac{\sum b_i}{v}$

b_i est la longueur de diffusion pour chaque noyau i contenu dans le volume v .

Expérimentalement nous déterminons la densité de longueur de diffusion par une expérience de variation de contraste. L'expression de l'intensité pour des systèmes dilués sans interaction est exprimé par l'équation : $I(q) = \Phi (\Delta\rho)^2 V_p P(q) S(q)$ avec $S=1$.

$\Delta\rho$ est la différence de la densité de la longueur de diffusion entre soluté et solvant, Φ et V_p sont respectivement, la fraction volumique et le volume des billes, et $P(q)$ est le facteur de forme des particules.

La variation de contraste consiste à mesurer l'intensité de diffusion I en fonction du vecteur de diffusion q pour des particules diluées dans un solvant à différentes densité de longueurs de diffusion. L'échantillon à mesurer est préparé à la même concentration (1%v) dans plusieurs mélanges de solvant H/D (par exemple $\phi=0\%$, 30%, 50%, 70%, et 94% D2O). L'intensité cohérente est proportionnelle au carré du contraste entre la particule et le solvant, nous avons pris trois valeurs de I (après soustraction du bruit incohérent) correspondant à 3 valeurs de q . Ensuite nous avons tracé la racine carré de I en fonction de la densité de la longueur de diffusion du solvant voir figure (1). ρ des particules correspond au point d'intersection de l'axe des abscisses avec les droites obtenue pour chaque q voir figure (1) pour la variation de contraste des particules de silice (a), latex SB h (b), et latex SB d (c).

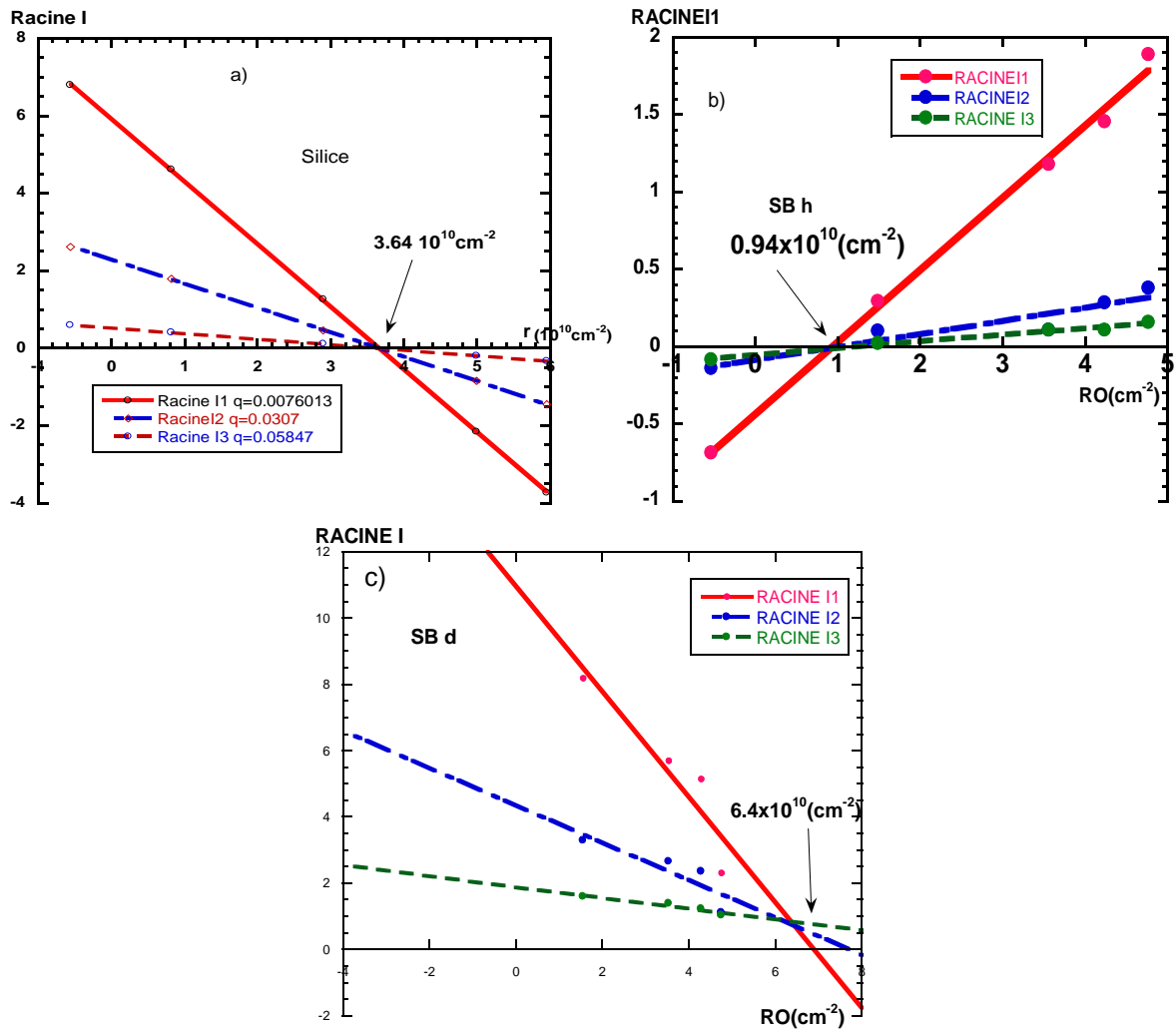


Figure 1 : Variation de contraste pour la détermination de la longueur de densité de diffusion de a) silice, b) latex SB h c) latex SB d.

Annexe C

Variation de la température du recuit dans des échantillons SB H/D

Nous avons fait un recuit d'échantillons H/D à 100°C et 110°C pendant deux semaines, et 120°C pendant une semaine. Les échantillons sont à 62%H et 53%H(SB h4, SB d2), sans silice et à 15% silice. Les courbes de diffusion en DNPA sont présentées sur la figure 1.

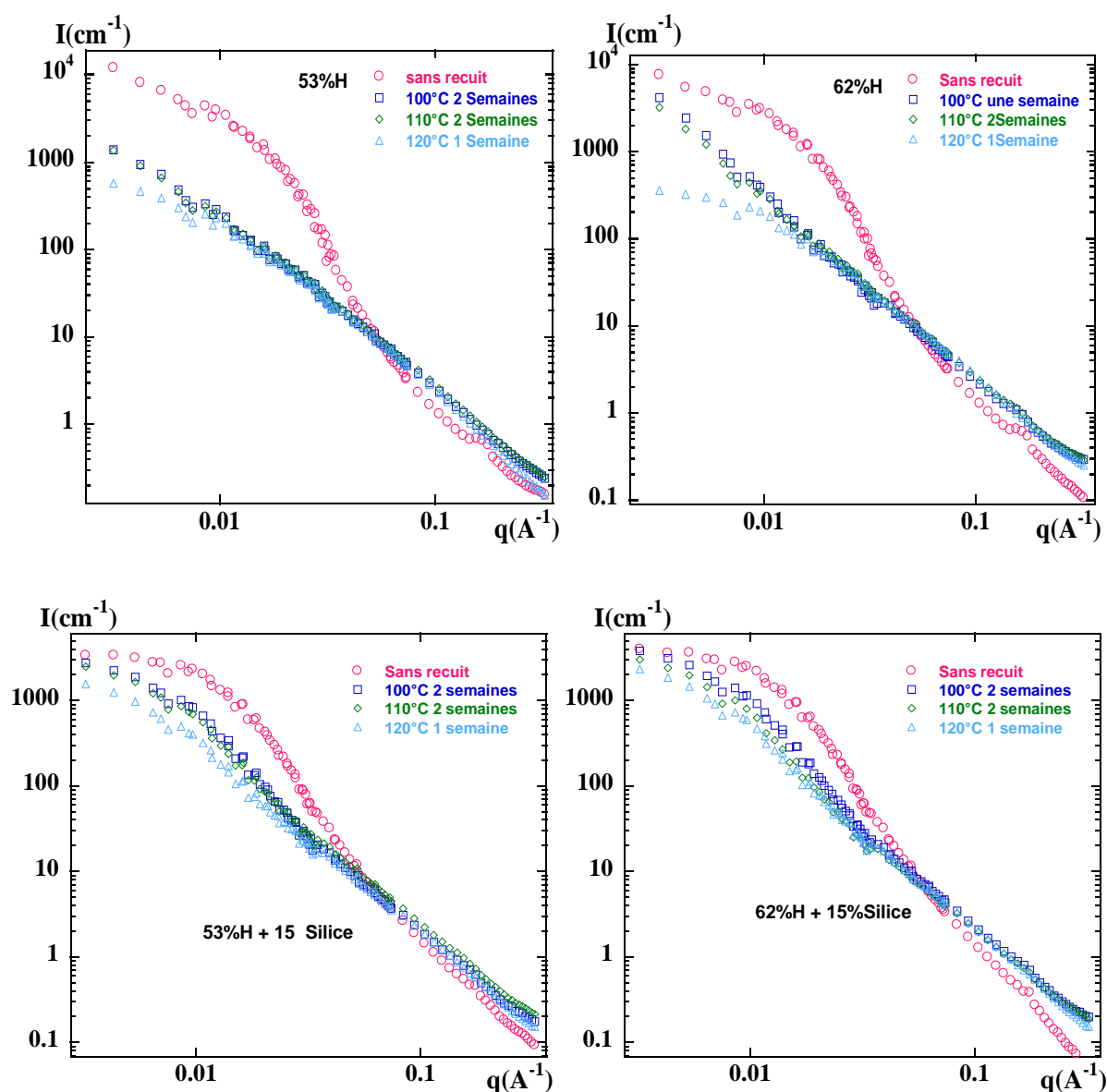


Figure 1 : Courbes de diffusion : en haut, des nanocomposites à 53%H et 62%H. En bas, des échantillons à 15%v de silice dans une matrice à 53%H et 62%H. Dans chaque figure est présentée la courbe de diffusion de l'échantillon sans recuit, avec recuit de deux semaines à 100°C, deux semaines à 110°C et une semaine à 120°C.

Annexe D

Paramètre de modélisation des structures intermédiaires : latex Rhodia et latex SB

Système Rhodia							Porod	Sphère		Double				
	recuit	%H	%Si	R ₀	R ₀	ratio R	R _{Porod}	R=R(V)	R	R(V)	R _H =R _H (V)	R _D =R _D (V)	ratio	
M157		62	0	210	123	1.7		<i>fits</i>						
	sans						170	179	198	182	205	172	1.2	
	100°C						236	320	401	343	412	317	1.3	
	110°C						308	241	365	275	373	249	1.5	
	120°C						457	236	417	285	425	250	1.7	
	125°C						348	268	408	310	417	278	1.5	
M158		53	0	210	123			<i>fits -</i>						
	sans						120	191	198	192	204	182	1.1	
	100°C						326	271	402	310	415	268	1.6	
	110°C						269	243	346	270	357	235	1.5	
	120°C						474	234	419	284	429	240	1.8	
	125°C						333	257	391	297	402	255	1.6	
M154		53	15	210	123			<i>fits</i>						
	sans						189	151	198	160	205	140	1.5	
	100°C						177	177	216	184	225	164	1.4	
	110°C						156	192	223	198	233	179	1.3	
	120°C						161	199	234	206	244	188	1.3	
	125°C						156	174	205	180	214	162	1.3	
M155		62	15	210	123			<i>fits</i>						
	sans						179	195	222	200	190	142	1.3	
	100°C						163	184	217	190	224	172	1.3	
	110°C						156	148	185	155	229	187	1.2	
	120°C						181	195	240	205	248	189	1.3	
	125°C						151	200	230	206	237	193	1.2	

Tableau 1 : Ensemble des paramètres obtenus pour les films latex Rhodia H / San Sebastien D (différents taux H/D, avec et sans silice) décrits : par une loi de Porod, par une sphère, ou par un modèle à deux sphères en fonction du recuit. Tous les rayons sont en Å.

Système SB

Série 1

	recuit	%H	%Si	R ₀ (SB h4)	R ₀ (SB d2)	ratio R	R ₀	α	β	N _{poils}	R _g poil	N _{chaînes} libres	R _g chaînes libres
M156		53	0	129	123	1.0							
	sans						125	0	0.5	100	47	0	
	100°C						125	0.48	0.15	15	125	11	170
	110°C						125	0.48	0.15	15	125	11	170
	120°C						125	1				15	170
M159		62	0	129	123								
	sans						125	0	0.4	130	53	0	
	100°C						125	0.1	0.1	15	165	5	170
	110°C						125	0.2	0.05	10	165	10	170
	120°C						125	1				15	170
M153		53	15	129	123								
	sans						125	0.1	0.5	160	60	4	170
	100°C						125	0.2	0.2	40	95	7	170
	110°C						125	0.22	0.15	20	110	7.5	170
	120°C						125	0.32	0.1	20	115	12	170
M152		62	15	129	123								
	sans						125	0	0.4	180	60	0	
	100°C						125	0	0.2	36	100	0	
	110°C						125	0.1	0.15	65	110	2	170
	120°C						125	0.15	0.1	60	120	3	170

Série 2

	recuit	%H	%Si	R ₀ (SB h8)	R ₀ (SB d3)	ratio R	R ₀	α	β	N _{poils}	R _g poil	N _{chaînes} libres	R _g chaînes libres
M285		62	0	135	117	1.2							
	sans recuit						125	0.18	0.65	100	58	3	283
	120°C 1						125	0.36	0.15	30	95	7	283
	120°C 2						125	1				9	283
M294		62	5	135	117								
	sans recuit						125	0.22	0.55	130	45	4	279
	120°C 1						125	0.95	0.05	2	270	8	279
	120°C 2						125	1				10	279
M292		40	5	135	117								
	sans recuit						125	0.12	0.6	120	55	3	278
	120°C 1						125	0.34	0.15	25	92	6	278
	120°C 2						125	1				8	278

Tableau 2 : Ensemble des paramètres obtenus pour les films San Sebastien H/D (différents taux H/D, avec et sans silice) en utilisant le modèle Pedersen plus chaînes libres (description et détail des paramètres au chapitre II) en fonction du recuit. Tous les rayons sont en Å

Annexe E

Composition des nanocomposites

Nous avons mis dans cet annexe un récapitulatif de la composition des nanocomposites présentés dans ce manuscrit. Dans un premier tableau (tableau 1), est présenté la composition des échantillons ayant fait l'objet de l'étude de la structure de la silice dans le chapitre V, préparés uniquement du latex SB h avec différents lots. Nous n'avons pas mis ceux préparés avec le latex R, car ils sont tous préparés avec le même lot de latex.

pH	% silice	Nom échantillon	Lot SB h	Figure
4	0%	M439	11	(V-1)
		M263	8	(V-1), (V-2)
	1%	M433	11	(V-2), (V-3)
	5%	M434	11	(V-2), (V-3)
	10%	M383	10	(V-2), (V-3)
	15%	M384	10	(V-2), (V-3)
	20%	M386	10	(V-2), (V-3)
	25%	M435	11	(V-2), (V-3)
5	0%	M313	9	(V-1), (V-2)
	1%	M410	10	(V-2), (V-3)
	5%	M314	9	(V-2), (V-3)
	10%	M339	9	(V-2), (V-3)
	15%	M346	9	(V-2), (V-3)
	20%	M341	9	(V-2), (V-3)
	25%	M411	10	(V-2), (V-3)
7	0%	M374	10	(V-1), (V-2)
	1%	M432	11	(V-2), (V-3)
	5%	M402	10	(V-2), (V-3)
	10%	M349	9	(V-2), (V-3)
	15%	M385	10	(V-2), (V-3)
	20%	M348	9	(V-2), (V-3)
	25%	M403	10	(V-2), (V-3)
9	0%	M440	11	(V-1)
		M350	9	(V-1), (V-2)
	1%	M406	10	(V-2), (V-3)
	5%	M282	8	(V-2), (V-3)
	10%	M438	11	(V-2), (V-3)
	15%	M284	8	(V-2), (V-3)
	20%	M347	9	(V-2), (V-3)

Tableau 1 : Composition des échantillons préparés à base du latex SB pour l'étude de la structure de silice

Dans un deuxième tableau (tableau 2), nous avons présentés les échantillons préparés avec un mélange de latex D et H. nous avons regroupé ceux à base du latex H et D dans le même tableau.

Nom échantillon	% Latex H	%Silice	Lot H/D	Figure
M158	53	0	R/d2	(IV-20, 21), (VI-6, 8)
M157	62	0	R/d2	(IV-20, 21), (VI-6, 7, 8)
M154	53	15	R/d2	(IV-20, 21), (VI-6, 8)
M155	62	15	R/d2	(IV-20, 21), (VI-6, 7, 8)
M156	53	0	SBh4/d2	(VI-15, 16)
M159	62	0	SBh4/d2	(VI-15, 16)
M153	53	15	SBh4/d2	(VI-15, 16)
M152	62	15	SBh4/d2	(VI-15, 16)
M285	62	0	SBh8/d3	(V-10, 11, 14), (VI-10,12)
M292	40	5	SBh8/d3	(V-10, 11, 14), (VI-12,13)
M294	62	5	SBh8/d3	(V-10, 11, 14), (VI-10,12)
M293	53	5	SBh8/d3	(V-10, 11, 14)
M392	44	5	H10/d4	(V-12, 15)
M396	70	5	H10/d4	(V-15)
M397	90	5	H10/d4	(V-15)
M399	44	0	H10/d4	(V-12)

Tableau 2 : Composition des échantillons préparés avec un mélange de latex H et D pour l'étude de la structure des chaînes.

RESUME en français

Pour comprendre les mécanismes microscopiques du renforcement dans les nanocomposites, nous avons mis en œuvre un système nanocomposite modèle composé de nanoparticules de silice incorporées dans une matrice du copolymère PMMA/PBuA faite par filmification d'un latex. La formation des échantillons se fait par évaporation du solvant - l'eau - du système colloïdal mixte latex et silice. La structure de la charge peut être contrôlée par le pH en solution et la fraction volumique de la silice. La combinaison de diffusion de neutrons aux petits angles et microscopie électronique à transmission nous a permis d'établir un diagramme du nombre d'agrégation de la silice. Les tests mécaniques en traction uni-axiale sur des échantillons de structure définie nous ont donné accès à la relation entre la structure des charges et la rhéologie des nanocomposites. L'augmentation du nombre d'agrégation moyen augmente le renforcement du module de Young, et mène à une rupture précoce des films. Un optimum entre fort renforcement et grande déformation avant rupture peut être trouvé en s'intéressant à l'énergie de rupture. Lorsque l'on étudie la structure des chaînes dans les nanocomposites, il faut créer le contraste moyen nul pour la silice en introduisant des chaînes deutériées D. Nous avons pu suivre l'interdiffusion des chaînes H et D durant le recuit dans deux systèmes. Pour suivre la dissolution des billes de latex dans le polymère fondu, nous avons mis en place une modélisation quantitative des données structurales. Elle montre que la présence de la silice limite la mobilité des chaînes dans les nanocomposites.

TITRE en anglais

Silica-latex model nanocomposites: rheological properties compared to chain- and filler structure as seen by small angle neutron scattering.

RESUME en anglais

To improve the understanding of the reinforcement effect in nanocomposites, we have set up a model system of (PMMA-PBuA copolymer) matrix made by latex film formation with incorporated nanosilica beads. The nanocomposite films are made by evaporating the aqueous solvent of a mixture of silica/latex colloidal solutions. The structure of the network is well controlled by the pH solution and volume fraction of silica. We have established a phase diagram of the aggregation number of the silica by small angle neutron scattering and transmission electron microscopy. The rheological properties of silica-latex nanocomposites have been tested by uni-axial stress strain isotherms and correlated to the silica structure. The increase of the average aggregation number reinforces the Young modulus and decreases the elongation at the breaking point. An optimum has been found by determining the energy needed until rupture. We have studied the chain structure in the nanocomposites by creating zero-average contrast conditions for the silica, using mixtures of D- and H-latex. The interdiffusion of the H and D chains during the annealing could be measured in two systems, and intermediate structures modelled quantitatively. It is found that the presence of nanosilica particles reduces the mobility of the polymer chains.

DISCIPLINE

Physique : Matière molle

MOTS-CLES

Nanocomposites, Microstructure, Rhéologie, Structure des chaînes, Renforcement, Interdiffusion de chaînes marquées, SANS

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux, Université Montpellier II cc26 place Eugène Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5 France.
Institut Laue Langevin 6, Rue Jules Horowitz BP 156 38042 Grenoble Cedex 9. France.