

**UNIVERSITE MONTPELLIER II**

--- SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC ---

**HABILITATION A DIRIGER DES  
RECHERCHES**

SPECIALITE : Physique

Ecole Doctorale : Sciences Physiques et Chimiques

Formation doctorale : Physique de la Matière Condensée

**STRUCTURES DANS LES COLLOÏDES ET  
NANOCOMPOSITES DESTINES AU RENFORCEMENT :  
ETUDE PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS  
ANGLES**

**Julian OBERDISSE**

Soutenu le 13 Juin 2005

Dieter Richter	IFF, Jülich (Allemagne)	Rapporteur
Thomas Zemb	SCM, Saclay	Rapporteur
Elodie Bourgeat-Lami	LCPP, Villeurbane	Rapporteur
Walter Kob	LCVN, Montpellier	
François Boué	LLB, Saclay	
Jean-Yves Cavailé	GEMPPM, Villeurbane	
Grégoire Porte	LCVN, Montpellier	

*Wer versteht, daß es nichts zu verstehen gibt, wird nach der Lektüre  
dieser Arbeit alles noch viel besser nicht verstehen.*

# SOMMAIRE

<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>4</b>
<b>II. STRUCTURES ORIGINALES DANS LES COLLOIDES ET COMPOSITES.....</b>	<b>7</b>
PARTIE A : STRUCTURE DE NANOCOMPOSITES.....	8
II.1 Structure de nanocomposites silice-latex.....	8
II.2 Structure sous étirement de nanocomposites silice-latex .....	15
II.3 Greffage de chaînes de polymère sur les particules de silice.....	21
PARTIE B : SYSTEMES MIXTES COLLOÏDES, TENSIOACTIF ET POLYMERE.....	26
II.4 Silice colloïdale et tensioactif adsorbé.....	27
II.5 Structure d'un colloïde complexe.....	34
II.6 Structure d'agrégats par diffusion aux petits angles.....	44
REFERENCES .....	51
<b>III. RENFORCEMENT DANS LES NANOCOMPOSITES ET RESEAUX ENCHEVETRES.....</b>	<b>53</b>
PARTIE A : RENFORCEMENT DANS LES NANOCOMPOSITES 'DUR/MOU'.....	54
III.1 Introduction au renforcement.....	54
III.2 Nanocomposites Silice-Latex : Propriétés mécaniques.....	56
III.3 Nanocomposites à base de silice greffée : Propriétés mécaniques.....	67
PARTIE B : SIMULATION DES PROPRIETES MECANIQUES DE RESEAUX FORTEMENT ENCHEVETRES.....	69
III.4 Simulation d'un réseau enchevêtré.....	69
III.5 Propriétés mécaniques d'un réseau enchevêtré : Module de Young.....	74
III.6 Propriétés mécaniques d'un réseau enchevêtré : Additivité des contraintes	77
ANNEXE .....	82
REFERENCES .....	83
<b>IV. SPECTROMETRE DE DIFFUSION DE NEUTRONS AUX TRES PETITS ANGLES (TPA) .....</b>	<b>84</b>
IV.1 'Scientific case' : Applications potentielles de TPA.....	84
IV.2 Construction d'un prototype.....	85
IV.3 Exemples de mesures avec le prototype.....	87
REFERENCES .....	88
<b>V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>89</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>92</b>

## I. INTRODUCTION

Après ma thèse de doctorat au Groupe de Dynamique des Phases Condensées (GDPC, UMR 5581) de 1994 à 1997 sur la formation spontanée de vésicules dans les systèmes amphiphiles chargés, j'ai été nommé chargé de recherche au CNRS au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, UMR 12) en 1997, dans le Groupe Petits Angles. L'essentiel des résultats que je présente dans ce mémoire pour l'obtention du diplôme d'« habilitation à diriger des recherches » a été obtenu au LLB dans la période de 1997 à 2003, à l'exception de ceux sur les simulations de polymères très enchevêtrés, fruits d'une année de séjour post-doctoral dans le laboratoire de G. Marrucci à l'Université de Naples (1999-2000).

Le fil rouge de mes recherches au Laboratoire Léon Brillouin était bien sûr l'analyse de structures plus ou moins complexes par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles. Rappelons que cette technique donne accès aux informations structurales à l'échelle du nanomètre, moyennées sur un échantillon macroscopique. Son inconvénient principal est que l'information se présente sous forme d'une courbe d'intensité en fonction du vecteur d'onde de diffusion, ce qui est nettement moins parlant qu'un cliché de microscopie électronique. Cependant, nous montrerons plusieurs exemples où les méthodes d'imagerie directes se sont montrées peu performantes, et où la structure a pu être déterminée grâce aux techniques de diffusion. Nous avons regroupé l'essentiel de ces résultats dans le deuxième chapitre, intitulé « Structures originales dans les colloïdes et composites ». Nous verrons aussi dans ce chapitre que la simulation numérique apporte souvent un petit plus dans l'analyse des spectres. Elle permet par exemple de vérifier certaines hypothèses structurales par une modélisation géométrique dont on peut déterminer la signature dans l'espace réciproque, pour la confronter avec le spectre expérimental. Par conséquent, il y a une alternance entre détails de synthèse, analyse structurale et simulation numérique dans mes résultats.

Ma thématique scientifique principale au LLB était l'étude de matériaux nanocomposites modèles. Nous nous sommes surtout intéressés à un système de nanoparticules de silice dans une matrice de latex. Ces nanocomposites sont produits par filmification du latex à partir de solutions colloïdales, ce qui permet de jouer sur les interactions entre particules via les

paramètres physico-chimiques des solutions mères. Nous avons pu montrer par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles que la maîtrise de ces paramètres permet de contrôler le degré d'agrégation final des particules de silice au sein de la matrice. Dans la première partie (A) du deuxième chapitre, intitulé « Structure de Nanocomposites », nous présentons les résultats-clés de cette étude de structure. Notons qu'elle a couvert une bonne partie du « diagramme de phase » en variant le pH, la salinité, les concentrations en silice et la taille des particules, et que nous ne pouvons pas rapporter l'ensemble des résultats ici. L'analyse des spectres – passablement complexes – a nécessité l'utilisation de simulations numériques, ce que nous détaillerons également dans cette partie. En ce qui concerne ces échantillons silice-latex, la caractérisation structurale n'était que la première étape d'une étude plus large visant la compréhension de l'effet de renforcement dans les élastomère chargés. Elle nous a ensuite servi de support pour l'interprétation des propriétés rhéologiques, présentées plus loin. Nous terminons cette première partie avec quelques résultats obtenus lors de la thèse d'Abdeslam El Harrak, sur le greffage d'une brosse de polymère sur des nanoparticules de silice.

Dans partie B du deuxième chapitre, intitulé « Systèmes mixtes colloïdes, tensioactif et polymère », nous présenterons l'étude de deux structures originales très différentes, où la diffusion des neutrons aux petits angles combinée à une analyse quelque peu poussée des spectres a été déterminante. Nous commençons par les particules de silices décorées par des micelles de tensioactifs. L'idée à l'origine de cette structure nouvelle a été de trouver un traitement simple de la surface des nanoparticules de silice. Le but était de modifier leur interaction avec la matrice de polymère dont on sait qu'elle influence le renforcement. Nous avons essayé de couvrir la surface avec un tensioactif, et l'étude du phénomène d'adsorption nous a mené à la caractérisation d'une structure originale, les « micelle-decorated silica beads ». Dans ce mémoire, nous détaillons l'isotherme d'adsorption, les résultats de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles et notamment la méthode d'analyse.

Nous avons rencontré le même problème de spectres a priori difficilement compréhensibles dans la collaboration avec Jean-François Berret sur la formation de complexes micelles - polyélectrolyte. Dans ces systèmes une autre structure originale s'est formée, les complexes de colloïdes (« complex colloids »). Nous montrerons que l'intensité diffusée aux petits angles permet la caractérisation à plusieurs échelles, incluant la forme de la micelle élémentaire et leur agencement spatial dans le cœur du complexe, lui-même entouré d'une couronne stabilisante.

Dans le troisième chapitre intitulé « Renforcement dans les nanocomposites et réseaux enchevêtrés », nous avons regroupé les résultats concernant les propriétés rhéologiques de matériaux à base de polymère. Dans sa première partie (A), nous nous sommes intéressés au renforcement des matrices de latex par des nanoparticules de silice, c'est-à-dire à la rhéologie des nanocomposites dont la structure avait été mesurée précédemment, voir chapitre II. Grâce à l'introduction d'un facteur de renforcement, nous avons pu relier les propriétés mécaniques, et notamment les modules, à la structuration de la charge au sein de la matrice.

Dans la partie B du troisième chapitre, je présente les résultats d'une simulation numérique que nous avons mise au point pendant mon séjour à l'Université de Naples en 2000. Il s'agit de l'implémentation numérique de la dynamique Brownienne d'un réseau de chaînes de polymère réticulées aux bouts, mais très enchevêtrées entre deux points de réticulation. Nous avons discrétisé les chaînes au niveau des 'subchains', c'est-à-dire la partie d'une chaîne reliant deux enchevêtrements, représentés eux par des slip-links. Pour la dynamique, nous avons tenu compte du déplacement des slip-links sous la force de rappel des subchains, de manière analogue aux modèles d'élastomères des années 50. La nouveauté est l'introduction d'une dynamique de glissement des monomères à travers les slip-links, le long de son contour. En absence de points de réticulation ce mécanisme mènerait au phénomène de reptation des chaînes dans un tube. Nous avons ainsi mis en œuvre une modélisation multi-chaînes de la théorie du tube d'Edwards, en tenant compte du bilan des forces dans chaque enchevêtrement (la « force balance »). Pour conclure, ces prédictions sont confrontées aux modèles analytiques existants.

En tant que laboratoire exploitant la source nationale de neutrons Orphée, le LLB est un laboratoire de service. Ceci signifie que ses membres ont une charge de service, allant de l'encadrement des équipes extérieures ('local contact') à l'entretien et à la construction de nouveaux spectromètres. Dans mon cas, ceci s'est traduit par l'encadrement d'équipes extérieures et l'animation d'un groupe de travail pour l'étude et la construction d'un nouveau spectromètre de diffusion de neutrons aux très petits angles (TPA). Un tel spectromètre vise à étendre la gamme de vecteur d'onde accessible au LLB d'environ d'une décade vers les petits angles, idéalement jusqu'à  $10^{-4} \text{Å}^{-1}$ , sans perdre les avantages d'une détection bidimensionnelle. Dans le quatrième chapitre, nous présentons brièvement les problèmes principaux d'un tel projet, ainsi que les solutions que nous avons développées.

## II. STRUCTURES ORIGINALES DANS LES COLLOIDES ET COMPOSITES

La science des colloïdes a beaucoup progressé depuis les expériences de Faraday sur des sols d'or au 19<sup>e</sup> siècle. L'essor des méthodes de synthèse 'sur mesure' et de caractérisation de particules de plus en plus petites a systématiquement étendu le domaine colloïdal accessible, le rapprochant de celui des molécules et des nanoclusters ne comptant que quelques atomes. Dans ce chapitre, je présente quelques structures originales dans une gamme de taille allant de la micelle (quelques nanomètres) aux assemblages de nanoparticules mesurant une centaine de nanomètres.

Dans la partie A de ce chapitre, nous présentons les résultats concernant la structure de nanocomposites silice-latex, que nous avons étudiés comme système modèle du renforcement dans le troisième chapitre. La structure des charges au repos est essentiellement bien comprise (section II.1), mais nous présentons également quelques résultats plus difficiles à interpréter concernant les nanocomposites sous déformation (II.2) et les nanocomposites à base de particules de silice avec polymère greffé (II.3). Dans ce système expérimental qu'Abdeslam El Harrak a étudié pendant sa thèse, nous cherchons à modifier chimiquement l'interface charge-matrice par greffage contrôlé de chaînes de polymère, et à comprendre ainsi l'influence de l'interface sur la structure et la formation des nanocomposites.

Notons qu'il n'existe pas de cadre théorique général pour expliquer le renforcement des matrices de polymère par des charges dures [1]. On admet communément que deux contributions importantes déterminent le renforcement. La première est la structuration de la charge, ce qui inclut l'agrégation ou la formation de réseaux durs [2]. L'avantage de notre système modèle silice-latex est qu'il permet d'étudier (et même de contrôler) cette structuration de manière sélective, sans modifier la deuxième contribution au renforcement, l'interface charge-matrice [2,3]. Cette dernière englobe l'ancrage des chaînes sur la surface et la compatibilité entre les charges et la matrice, mais aussi des problèmes de décalage de la température de transition vitreuse au voisinage de la charge [4].

Dans la partie B de ce chapitre, deux autres structures originales sont discutées : celle obtenue par adsorption d'une couche de tensioactif sur la silice colloïdale (III.4), et celle formée par des complexes de colloïdes (III.5). Comme nous le verrons aussi dans ce chapitre, la modélisation numérique joue un rôle important dans tous ces cas, parce qu'elle permet de décrire des objets de géométrie compliquée, incluant la polydispersité et les fonctions d'appareil. Un important travail (qui n'est pas toujours visible) a été effectué dans ce domaine, et les détails de ces calculs sont résumés en section III.6.

## **PARTIE A : STRUCTURE DE NANOCOMPOSITES**

Publications [9,11,20,23,24,27]

Nous nous intéressons exclusivement aux nanocomposites dur/mou. Nous avons inclu des sphères colloïdales de silice (la partie dure), de rayon inférieur à 100 Å, dans une matrice molle ( $T > T_g$ ) de polymère. Nous avons étudié la structure de la silice au sein de la matrice par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA), ce qui a permis de suivre le nombre d'agrégation des particules à travers une large gamme en fonction des conditions de synthèse.

### **II.1 Structure de nanocomposites silice-latex**

Nous avons étudié la structure de nanocomposites obtenus par filmification de nanolatex<sup>1</sup> en présence de colloïdes de nanosilice<sup>2</sup> ( $\text{SiO}_2$ ) [5]. Avant filmification, les particules de nanolatex ont un rayon d'environ 140 Å. Leur cœur est composé de poly(méthyl méthacrylate) et de poly(butyl acrylate), ce qui résulte en une température de transition vitreuse  $T_g$  du film de latex de l'ordre de 33°C. La couronne chargée du latex contient du poly(acide méthacrylique) pour assurer la stabilité colloïdale. Nous avons utilisé deux silices de tailles légèrement différentes. Leur distribution en rayon peut être décrite par une fonction log-normale, dont les paramètres sont :  $R_o = 77$  Å,  $\sigma = 0.186$  (B30) et  $R_o = 93$  Å,  $\sigma = 0.279$  (B40). L'évaporation de la solution aqueuse prend environ trois jours, à une température de 65°C, dans des conteneurs en téflon spécialement conçus. Soulignons que la formation de films épais (de un à deux millimètres) n'est pas triviale, car il faut sécher suffisamment

---

<sup>1</sup> Nanolatex offert par Rhodia.

<sup>2</sup> Silice offerte par Akzo Nobel: Bindzil 30/220 ( $R_o = 77$  Å) et Bindzil 40/130 ( $R_o = 93$  Å).



lentement pour éviter les bulles et les craquelures, mais assez vite pour que les solutions ne précipitent pas avant la formation du film, ce qui dépend des paramètres physico-chimiques des solutions.

La répulsion électrostatique entre particules détermine la structure moyenne tout au long de la filmification, et par conséquent la structure finale de la silice au sein du polymère. Dans l'eau, cette répulsion dépend fortement du pH et du taux d'électrolyte. L'ajout de ce dernier limite la portée de l'interaction électrostatique, exprimée par la diminution de la longueur de Debye, tandis que le premier influence à la fois la longueur de Debye et le taux de charges sur les particules à cause de la présence de groupes acides : les silanols sur la silice et l'acide carboxylique sur le nanolatex. Nous concluons que les paramètres suivants sont déterminants pour la structure finale du nanocomposite : pH, salinité, fraction volumique de silice  $\Phi_{si}$ , ainsi que le rapport de taille silice-latex.

Nous allons maintenant explorer le 'diagramme de phase' du système silice-latex dans l'espace défini par ces quatre paramètres. Il va de soi qu'il ne s'agit pas d'un diagramme de phase dans le sens thermodynamique strict, car à l'évidence c'est un système hors équilibre de par le séchage, ce qui implique par exemple une agrégation irréversible entre billes de silice. Disons plutôt que nous mettons en relation la structure finale du film nanocomposite et les propriétés physico-chimiques des solutions de départ.

#### - Structure vs. pH de la solution

Nous commençons par le résultat le plus remarquable de cette série d'expériences, la croissance d'agrégats de particules de silice dans les nanocomposites lorsque le pH en solution avant évaporation du solvant diminue. La Figure II.1a montre les intensités diffusées par des échantillons de nanocomposite (B30,  $\Phi_{si} = 5\%$ ) lors d'une expérience de DNPA en échelle double-logarithmique. Pour mieux séparer les différentes courbes, nous les avons décalées dans l'agrandissement. L'augmentation de l'intensité diffusée, accompagnée du déplacement du maximum vers les plus petits angles montre que la taille des agrégats croît de manière très importante lorsque le pH diminue. Cette croissance des agrégats se produit à fraction volumique de silice identique, ce qui est aussi à la source de la bonne superposition des intensités aux grands angles. Pour vérifier l'hypothèse de la croissance d'agrégats, nous avons d'abord montré que la position et la hauteur du pic sont liées par une loi d'échelle prédite par un argument de croissance d'agrégats  $I_{max} \propto q_{max}^{-3}$  [6]. Dans ce cas, le nombre d'agrégation  $N_{agg}$  peut être déduit de la position du pic  $q_{max}$  par l'estimation suivante :

$$N_{\text{agg}} = \left( \frac{2\pi}{q_{\text{max}}} \right)^3 \frac{\Phi_{\text{si}}}{V_{\text{si}}} \quad (\text{II.1})$$

où  $V_{\text{si}}$  dénote le volume moyen d'une particule de silice [6]. En section II.6 nous montrerons, grâce à une simulation numérique, que cette estimation permet la construction d'agrégats dont la diffusion est compatible avec les intensités expérimentales.

En Figure II.1b et II.1c nous montrons des résultats analogues obtenus pour des lignes en pH à  $\Phi_{\text{si}} = 10$  et 15%. On remarque que la tendance générale est la même, i.e. l'agrégation est plus forte pour les valeurs de pH faibles.

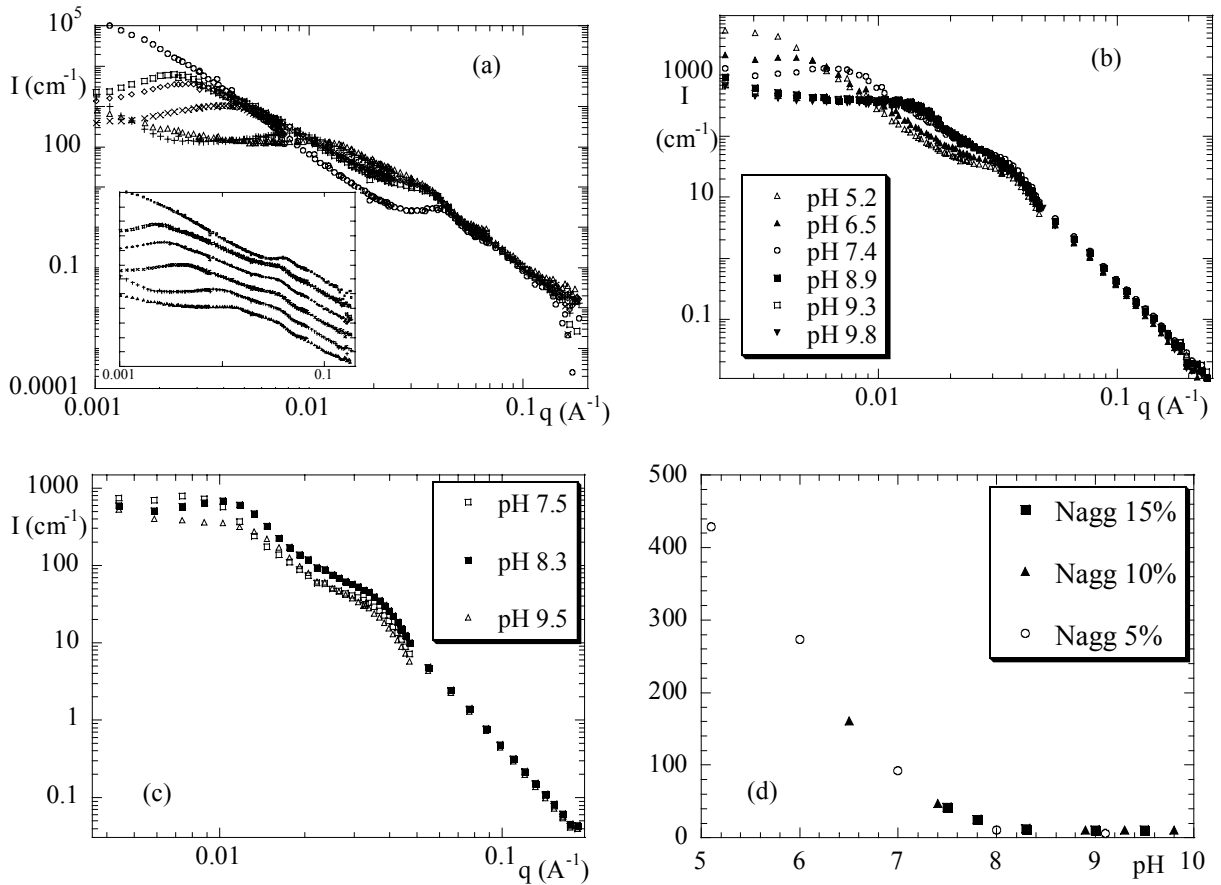


Fig. II.1a : Intensité diffusée  $I$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) par des agrégats de silice en fonction du vecteur d'onde  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ).  $\Phi_{\text{si}} = 5\%$ , pH = 3.9 à 9.1.

Fig. II.1b : Intensité diffusée  $I$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) par des agrégats de silice en fonction du vecteur d'onde  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ).  $\Phi_{\text{si}} = 10\%$ , pH = 5.2 à 9.8.

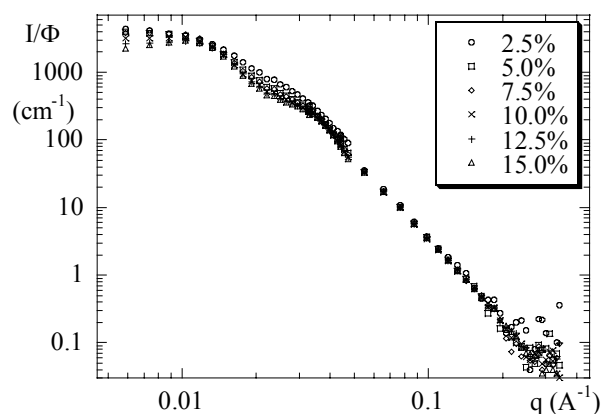
Fig. II.1c : Intensité diffusée  $I$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) par des agrégats de silice en fonction du vecteur d'onde  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ).  $\Phi_{\text{si}} = 15\%$ , pH = 7.5, 8.3, 9.5.

Fig. II.1d : Nombre d'agrégation moyen des particules de silice en fonction du pH ( $\Phi_{\text{si}} = 5\%$ , 10% et 15%).

En Figure II.1d nous traçons le nombre d'agrégation déduit des spectres en fonction du pH pour  $\Phi_{\text{si}} = 5\%$ ,  $10\%$  et  $15\%$ . Cette figure souligne le rôle-clé du pH dans la formation des nanocomposites, car il semble contrôler le nombre d'agrégation entre quelques unités et quelques milliers. La superposition en Figure II.1d des nombres d'agrégation mesurés pour des fractions en silice différentes montre quelques déviations. Il apparaît néanmoins que l'influence de la concentration est nettement moins importante que celle du pH, ce que nous allons vérifier par la suite.

- Structure vs. fraction volumique de silice  $\Phi_{\text{si}}$

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons fixé le pH des solutions-mères à 9 et exploré le changement de la structure en fonction de la fraction volumique de silice. En Figure II.2, nous montrons l'intensité diffusée normalisée en fonction du vecteur d'onde. La normalisation par la fraction volumique de silice  $I/\Phi_{\text{si}}$  permet de mettre en évidence des changements structuraux. Nous observons que l'intensité normalisée ne change que marginalement. A  $\Phi_{\text{si}} < 7.5\%$ , il y a un épaulement vers  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui illustre l'absence de facteur de structure inter-agrégat fort à faible fraction volumique. A une concentration en silice plus importante, un pic de corrélation apparaît aux petits angles. Dans le Tableau II.1 nous donnons les estimations du nombre d'agrégation, en utilisant l'eq. (II.1).



Séries en $\Phi_{\text{si}}$ :	$N_{\text{agg}}$
B30 pH 9.0	
$\Phi = 5.0\%$	4 - 8
$\Phi = 10.0\%$	11
$\Phi = 12.5\%$	12
$\Phi = 15.0\%$	10

Fig. II.2 : Intensité diffusée  $I(\text{cm}^{-1})/\Phi_{\text{si}}$  par des agrégats de silice en fonction du vecteur d'onde  $q (\text{Å}^{-1})$ .  $\Phi_{\text{si}} = 2.5\%-15\%$ , B30, pH 9.

Tableau II.1: Nombre d'agrégation moyen des particules de silice en fonction de la fraction volumique de silice ( $\Phi_{\text{si}}=5\%$  et  $15\%$ , pH 9).

- Structure vs. taux de sel

Pour vérifier l'influence des interactions électrostatiques en solution sur la structure des nanocomposites, nous avons ajouté un sel monovalent (NaCl) à la solution avant filmification. Pour quantifier la concentration en électrolyte totale, nous avons mesuré la conductivité électrique des solutions. Pour fixer l'ordre de grandeur de la portée de l'interaction, nous avons déduit une longueur de Debye (avant évaporation, à 10%,) par analogie avec une solution saline pure. Elle décroît de 50 Å à 30 Å, ce qui veut dire que la portée de l'interaction est faible, et diminue encore lorsque le système devient plus concentré. Les intensités pour la série à pH et fraction volumique fixés (pH 9,  $\Phi_{\text{si}} = 15\%$ , silice B30) sont tracées en Figure II.3 pour différentes conductivités, et le nombre d'agrégation résumé en Tableau II.2. Nous observons que  $N_{\text{agg}}$  augmente fortement à partir d'un taux d'électrolyte critique. Aux faibles concentrations en sel, le nombre d'agrégation ne change quasiment pas, tandis qu'il devient trop grand pour être mesurable - le pic de corrélation sort de la gamme de  $q$  - pour la salinité la plus élevée. Ici  $N_{\text{agg}}$  doit être supérieur à environ 15000, ce qui est en accord avec l'énorme intensité à  $q \rightarrow 0$ .

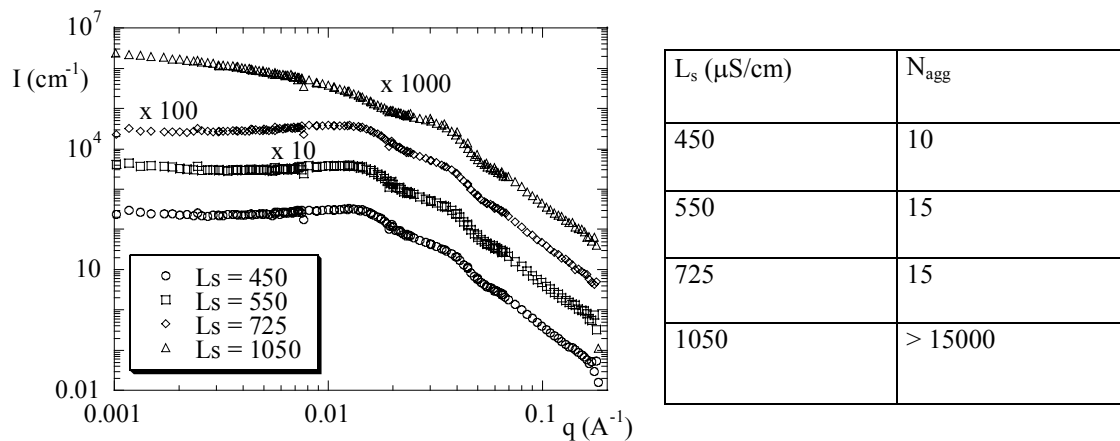


Fig. II.3 : Intensité diffusée  $I$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) par des agrégats de silice en fonction du vecteur d'onde  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ).  $\Phi_{\text{si}} = 15\%$ , pH 9, différentes salinités identifiées par la conductivité des solutions avant évaporation du solvant.

Tableau II.2 : Conductivité et nombre d'agrégation moyen des particules de silice en fonction de la fraction volumique de silice ( $\Phi_{\text{si}} = 15\%$ , pH 9, B30).

- Structure vs. taille de la particule de silice

Dans une autre série d'expériences, nous avons étudié la structure de la silice au sein de la matrice de latex pour une taille de silice différente, en remplaçant la Bindzil B30 par la B40,

légèrement plus grande et aussi plus polydisperse. En termes de rayon moyen, cela revient à augmenter le rapport de tailles  $R_{si}/R_{latex}$  d'un peu plus de moitié à environ 2/3.

En Figure II.4, nous reportons l'évolution de l'intensité normalisée  $I/\Phi_{si}$  pour une série en fraction volumique en silice à pH 9 pour la particule B40. Les intensités normalisées se superposent remarquablement bien, et leur évolution en  $q$  ressemble à celle de la particule de silice individuelle. Pour vérification, nous avons superposé une intensité de la série à celle - corrigée par la fraction volumique et le contraste - de la particule individuelle [6]. L'accord est assez convaincant, et on peut en conclure que les particules B40 à pH élevé se dispersent quasiment parfaitement dans la matrice de polymère. Une analyse plus fine montre que le nombre d'agrégation moyen est inférieur à deux dans tous les cas, et qu'il diminue même jusqu'à 1.1 aux concentrations élevées ( $\Phi_{si} = 15\%$ ). Cependant, des gros (mais rares) agrégats doivent exister dans ces échantillons, comme le démontre la remontée aux petits angles.

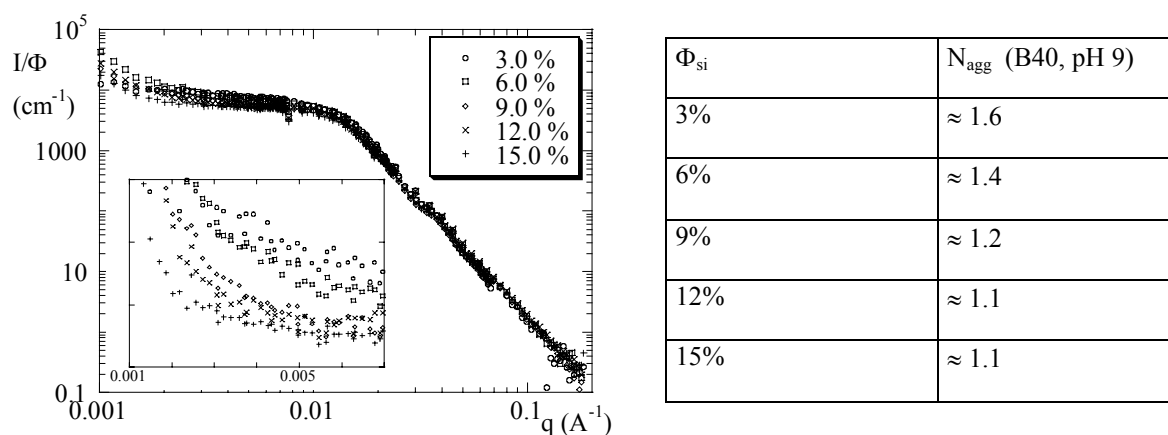
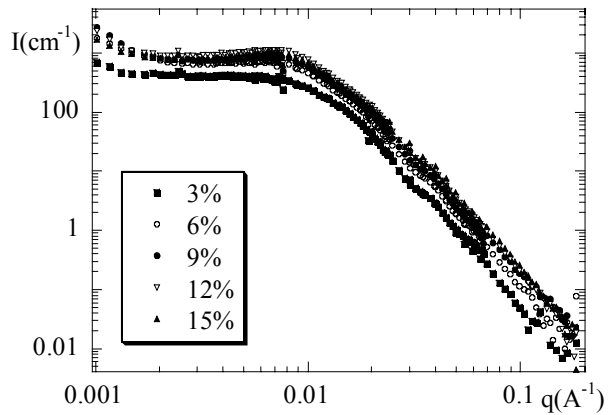


Fig. II.4 : Intensité normalisée par la fraction volumique,  $I/\Phi_{si}$  en fonction du vecteur d'onde pour la série d'échantillons B40,  $\Phi_{si} = 3\%-15\%$ , pH 9. Dans l'insert, un agrandissement du plateau, en échelle linéaire.

Tableau II.3 : Nombre d'agrégation moyen des particules de silice en fonction de la fraction volumique de silice ( $\Phi_{si} = 5\%$  et  $15\%$ , B40, pH 9). Il a été déterminé à partir de l'intensité au plateau.

Pour vérifier si les particules de silice plus grandes donnent effectivement lieu au même comportement de phase en fonction du pH et de la fraction volumique, nous avons aussi préparé une série en  $\Phi_{si}$  à pH plutôt bas (pH 7.5 et pH 5.0) avec la silice B40. Pour le pH neutre, l'intensité est montrée en Figure II.5, et dans le Tableau II.4 les nombres d'agrégation sont reportés.

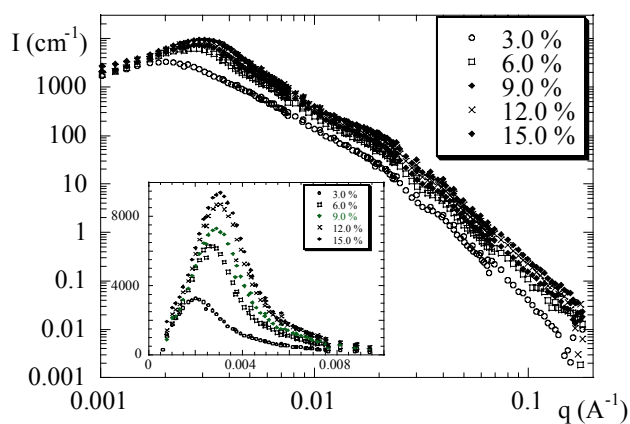


$\Phi_{\text{si}}$	$N_{\text{agg}}$ (B40, pH 7.5)
3%	12
6%	12
9%	17
12%	18
15%	22

Fig. II.5 : Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour la série B40,  $\Phi_{\text{si}} = 3\%-15\%$ , pH 7.5.

Tableau II.4 : Nombre d'agrégation moyen des particules de silice en fonction de la fraction volumique de silice pour la même série

Les intensités pour le pH encore plus bas (pH 5.0) sont reportées en Figure II.6. Dans ce graphique, on remarque que les intensités sont très importantes et fortement piquées, ce qui indique non seulement que les agrégats sont plutôt grands ( $N_{\text{agg}} \approx 200-300$ ), mais aussi qu'ils sont bien organisés au sein de la matrice, reliquat d'une forte répulsion électrostatique. Des deux tendances observées pour les particules plus petites, seule la forte augmentation en taille des agrégats induite par la diminution du pH est clairement conservée. Le nombre d'agrégation varie maintenant aussi avec  $\Phi_{\text{si}}$ , même si l'augmentation reste plus faible que l'augmentation de la quantité de matière : en d'autres mots, l'ajout de silice résulte en la formation de nouveaux agrégats de taille grandissante.



$\Phi_{\text{si}}$	$N_{\text{agg}}$ (B40, pH 5)
3%	188
6%	168
9%	196
12%	238
15%	292

Fig. II.6 : Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour la série B40,  $\Phi_{\text{si}} = 3\%-15\%$ , pH 5.0. Les mêmes intensités sur une échelle linéaire sont montrées dans l'agrandissement.

Tableau II.5 : Nombre d'agrégation moyen des particules de silice en fonction de la fraction volumique de silice pour la même série.

- Séchage d'une solution colloïdale : Un scénario possible pour la formation des agrégats.

Pour conclure cette section, essayons de résumer les mécanismes de formation des nanocomposites silice-latex. En solution, les deux types de particules sont chargés de même signe, et les particules se repoussent, sinon la solution colloïdale initiale ne serait pas stable. Cette situation est illustrée en Figure II.7, à gauche. Lors de la filmification, le milieu devient de plus en plus dense, ce qui a pour effet de diminuer, à la fois la longueur de Debye et le pH. La répulsion cède donc progressivement la place à l'attraction due aux forces de Van der Waals, toujours présentes. Lorsque les premiers agrégats de silice se forment en solution, ils sont rapidement entourés d'une matrice de latex, cf. Figure II.7, au milieu ; la formation du film de latex a donc tendance à geler l'aggrégation de la silice. C'est la compétition entre ces deux mécanismes qui définit le nombre d'aggrégation, à droite sur la Figure II.7.

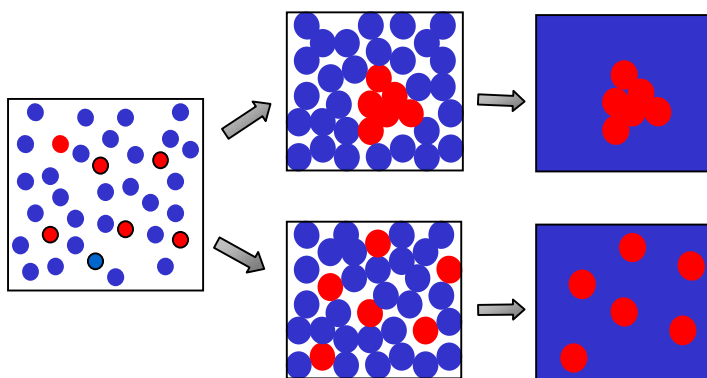


Figure II.7 : Schéma de formation des agrégats de silice dans les films de latex.

## II.2 Structure sous étirement de nanocomposites silice-latex

Dans cette section nous présentons brièvement quelques résultats expérimentaux obtenus avec des films de nanocomposites étirés. Nous allons voir que la diffusion de neutrons dévoile une grande richesse de structures, et nous sommes malheureusement bien loin d'une compréhension ne serait-ce qu'approximative de ces spectres.

Après quelques réflexions générales, nous montrons des séries de nanocomposites 'basiques', où les particules de silice forment de petits agrégats et diffusent donc aux angles

intermédiaires. Des spectres différents sont obtenus avec des séries ‘acides’, formant de plus grands agrégats, cf. section II.1. Ils ont été mesurés soit sur D11 à l’ILL (beamstop rectangulaire), soit sur PAXY au LLB (que l’on reconnaît facilement au beamstop rond).

Tous les échantillons sont étirés ‘à chaud’ ( $T = 60^\circ\text{C}$ ), puis sortis du bain d’huile et gelés immédiatement sous la  $T_g$  ( $33^\circ\text{C}$ ) pour arrêter toute dynamique de relaxation au delà de quelques secondes. La structure est ensuite mesurée ‘à froid’ ( $T < T_g$ ) grâce à un porte-échantillon thermostaté. Les intensités présentées sont ‘brutes’, i.e. il n’y a pas eu de traitement primaire et normalisation.

#### - Quelques généralités sur la diffusion anisotrope

Le problème de la diffusion par des échantillons de nanocomposite anisotropes est que l’anisotropie peut avoir plusieurs origines microscopiques, qui sont difficiles voire impossibles à démêler. Pour des particules sphériques simples en interaction, il est raisonnable d’admettre dans un premier temps que les corrélations de densité suivent de manière affine la déformation macroscopique. Le facteur de structure correspondant à une transformée de Fourier, il se déforme également (mais dans l’espace réciproque). S’il est piqué, le maximum correspond à un cercle sur un détecteur 2D, et ce cercle se déforme en ellipse. En mesurant les axes de l’ellipse, nous pouvons vérifier si la déformation microscopique est égale à la déformation imposée. Dans quelques cas, ce raisonnement est applicable aussi pour des agrégats, en supposant que ces agrégats ne participent pas à la déformation.

Si les agrégats se déforment également, la difficulté est de savoir s’ils se cassent, ou comment ils se déforment. De plus, à partir d’un certain moment, les agrégats peuvent entrer en collision, ce qui modifie à la fois le facteur de structure (dont la déformation ne sera plus affine) et le facteur de forme de l’agrégat. Nous avons essayé d’explorer quelques scénarios simples par simulation [7], mais nous sommes encore loin d’une compréhension générale. Peut-être l’approche de Monte-Carlo inverse présentée en section II.6 sera-t-elle généralisable aux spectres anisotropes, en tout cas nous l’espérons parce que les spectres (dont nous ne présentons ici qu’une petite partie) sont indubitablement beaux....



- Séries de déformation de nanocomposites (petites billes B30, pH basique)

En Figure II.8, nous présentons une première série de nanocomposite (B30, pH 9,  $\Phi_{si} = 15\%$ ). Les déformations vont d'un état presque isotrope,  $\lambda = 1.04$ , à  $\lambda = 2.4$ . Nous remarquons qu'au delà de  $\lambda = 2$ , les spectres semblent quasiment inchangées.

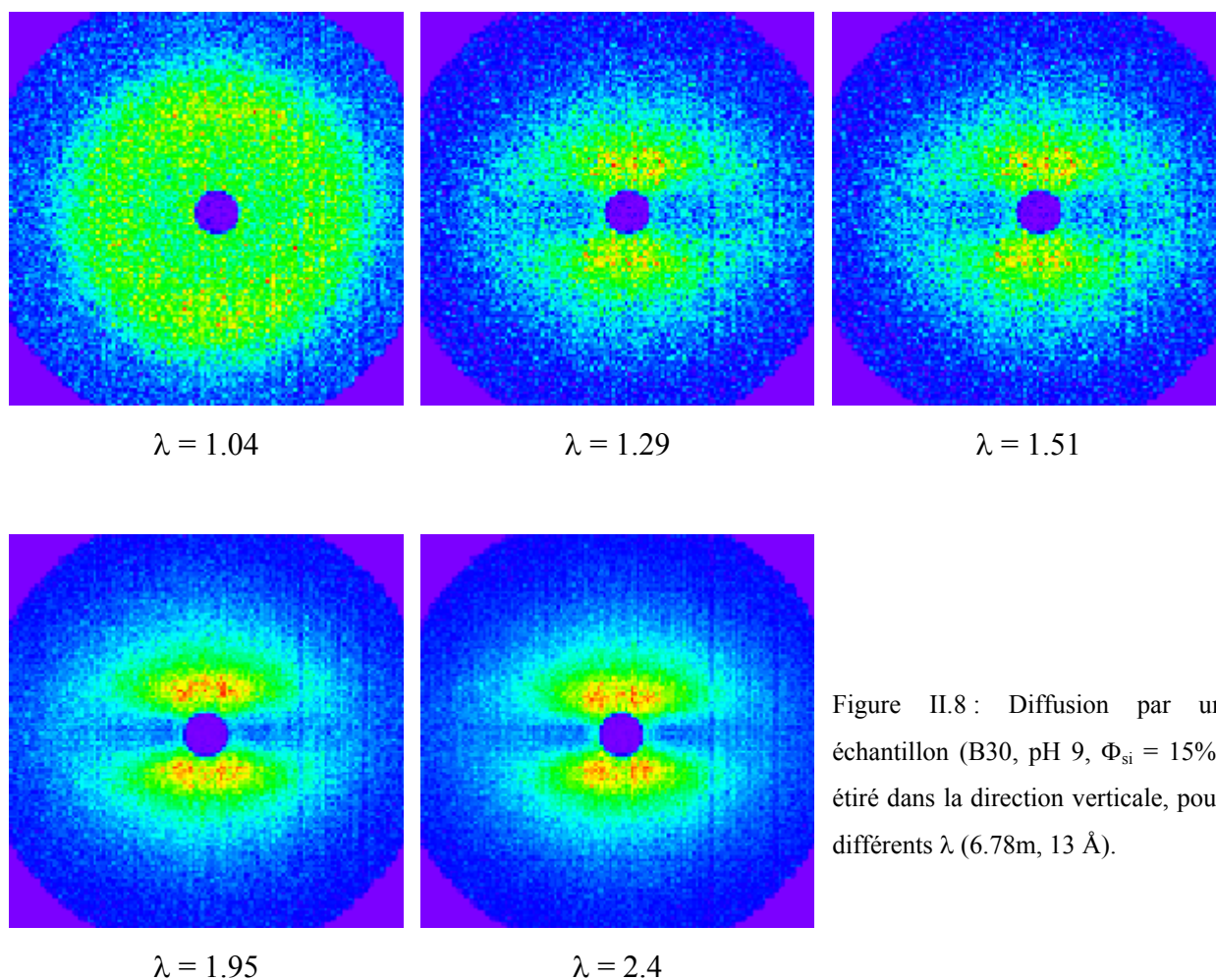


Figure II.8 : Diffusion par un échantillon (B30, pH 9,  $\Phi_{si} = 15\%$ ) étiré dans la direction verticale, pour différents  $\lambda$  (6.78m, 13 Å).

En Figure II.9, nous présentons un autre résultat, pour un échantillon un peu plus agrégé (B30, pH 7.8,  $\Phi_{si} = 15\%$ ), étiré d'un facteur  $\lambda = 1.5$ . A côté, nous montrons un exemple d'analyse en regardant uniquement les intensités diffusées dans la direction verticale (y) et horizontale

(x). Si la déformation est affine, le rapport des axes (identifiés par la position du maximum  $q_{\max}$ ) donne accès à la déformation microscopique. Ici elle vaudrait  $\lambda = 1.48$ , ce qui est très proche de la valeur macroscopique.

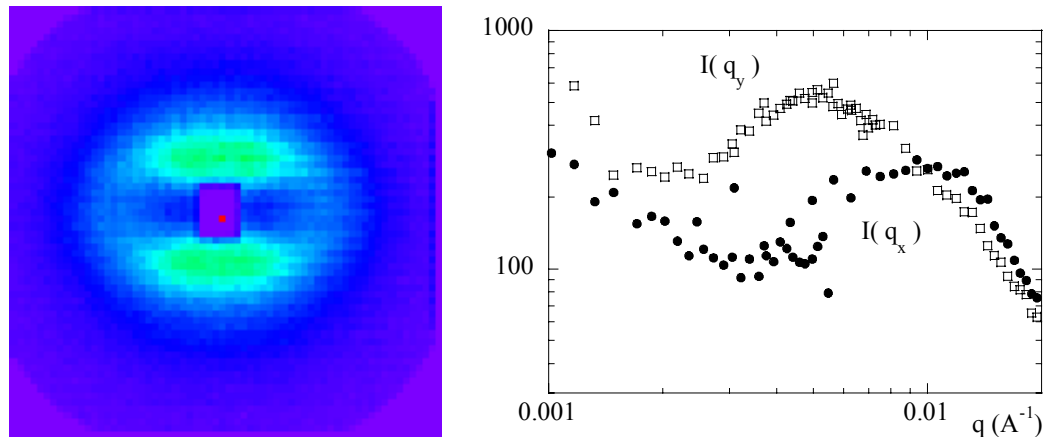


Figure II.9a : Diffusion anisotrope par un échantillon de nanocomposite (B30, pH 7.8,  $\Phi_{\text{si}} = 15\%$ ) étiré d'un facteur  $\lambda = 1.5$  dans la direction verticale (10m, 10Å).

Figure II.9b : Regroupement des intensités diffusées selon l'horizontale (x) et la verticale (y).

- Séries de déformation de nanocomposites (grandes billes B40, pH acide)

Nous avons également mesuré des séries de déformation de grands agrégats, formés à pH acide. Leur diffusion se situe évidemment aux plus petits angles, et les spectres montrés en Figure II.10 ont été mesurés à une distance de 36m (10 Å) sur D11. Malgré la pénurie de neutrons à cette distance, les spectres ont des statistiques remarquablement bonnes, ce qui est dû à la grande masse des agrégats.

Nous avons déjà vu la structure au repos des échantillons (B40, pH 5) en Figure II.6, et ici nous traçons la série en fonction de  $\Phi_{\text{si}}$  (de 3% à 15%) et de la déformation  $\lambda$  (Figure II.10). Notons que les intensités sont toujours des intensités 'brutes'. Cependant, comme elles ont été mesurées dans des conditions similaires (l'une derrière l'autre), nous avons normalisé par le moniteur (à défaut d'un vrai traitement primaire).

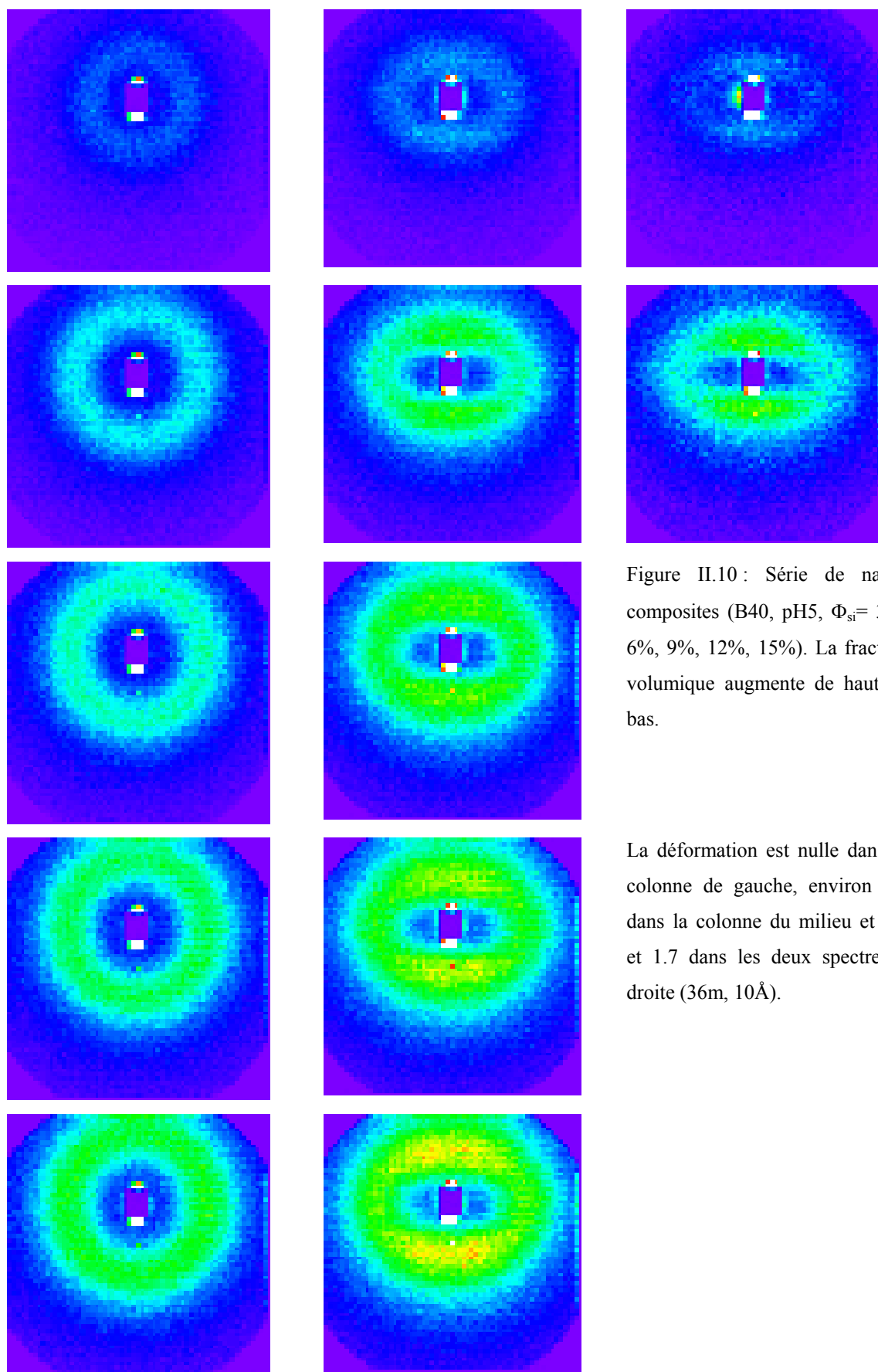


Figure II.10 : Série de nano-composites (B40, pH5,  $\Phi_{\text{si}} = 3\%$ , 6%, 9%, 12%, 15%). La fraction volumique augmente de haut en bas.

La déformation est nulle dans la colonne de gauche, environ 1.3 dans la colonne du milieu et 1.6 et 1.7 dans les deux spectres à droite (36m, 10Å).

- Complexité des spectres : bananes, trèfle et bananes retournées

Dans ce dernier paragraphe, nous donnons quelques exemples d'intensités plus ou moins complexes qui laissent deviner une classification zoologique possible. Nous avons déjà vu des intensités sous forme de 'bananes', par exemple les maxima jaunes à 15% en Figure II.10. Lorsque l'on étire un échantillon jusqu'à sa rupture, et qu'on le laisse relaxer dans un bain chaud, il présente souvent une intensité sous forme de 'bananes' retournées. En Figure II.11, nous montrons une série de spectres mesurés avec un échantillon 'acide' (B30,  $\Phi_{si} = 10\%$ , pH 5.2) d'abord (i) au repos, puis (ii) étiré d'un facteur  $\lambda = 2.02$ , et finalement (iii) relaxé après rupture, apparue vers  $\lambda = 5.7$ .

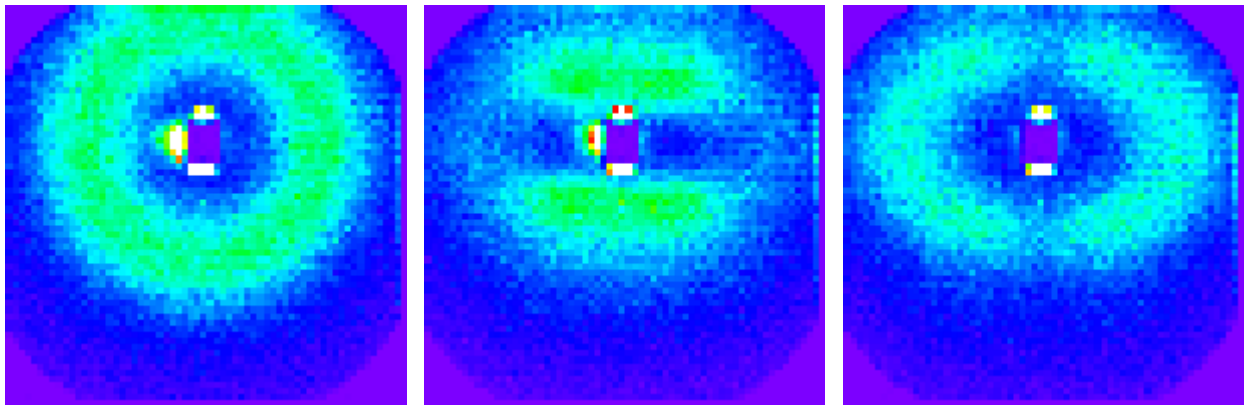


Figure II.11a : Intensité diffusée par un échantillon (B30,  $\Phi_{si} = 10\%$ , pH 5.2) au repos (36m, 10Å).

Figure II.11b : Intensité diffusée par le même échantillon à  $\lambda = 2.02$ .

Figure II.11c : Intensité diffusée par le même échantillon relaxé après rupture.

Pour finir ce paragraphe, nous montrons un exemple 'à quatre taches', ce qui nous faisait penser à un trèfle porte-bonheur.

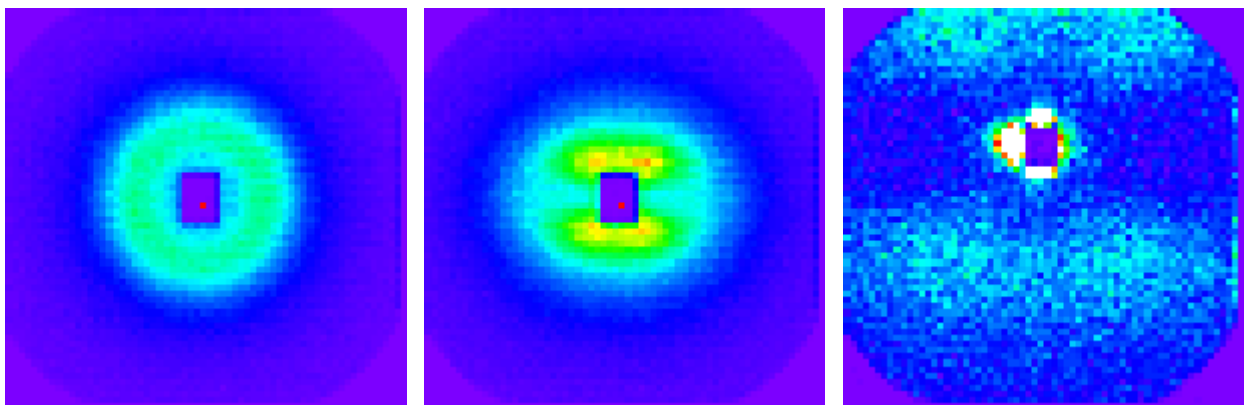


Figure II.12a : Intensité diffusée par un échantillon (B30,  $\Phi_{si} = 10\%$ , pH 7.4) au repos (10m, 10Å).

Figure II.12b : Intensité diffusée par le même échantillon à  $\lambda = 2$  (10m, 10Å).

Figure II.12c : Intensité diffusée par le même échantillon à  $\lambda = 2$  (36m, 10Å).

En Figure II.12, nous montrons l'intensité diffusée par un nanocomposite 'neutre' (B30,  $\Phi_{\text{si}} = 10\%$ , pH 7.4) qui a été étiré d'un facteur  $\lambda = 2$ . A 10m, on devine les quatre maxima derrière le beamstop. A 36 m, la statistique est beaucoup moins bonne, mais les maxima sont clairement identifiables.

### II.3 Greffage de chaînes de polymère sur les particules de silice

*Ce travail a fait l'objet de la thèse d'Abdeslam El Harrak (Laboratoire Léon Brillouin, Nov 2001- printemps 2005), que j'ai co-encadrée avec Géraldine Carrot et François Boué. Les simulations présentées en fin de section ont été effectuées par Pierre-François Loos lors de son stage au GDPC.*

Dans les premières sections de ce chapitre, nous avons étudié un système de silice dans une matrice de polymère. Nous avons trouvé que nous pouvons influencer la dispersion de la charge en variant la charge électrostatique des particules. Il existe une autre manière, chimique, qui passe par une modification de l'interface. Elle consiste à greffer des chaînes de polymère sur la surface des particules. En théorie, une brosse de polymère empêche les particules de s'agréger, en imposant une distance minimale d'approche. En pratique, le greffage sur des particules de taille nanoscopique n'est pas trivial, entre autres à cause de problèmes d'agrégation des particules, de gélification des solutions due à des effets de pontage, ou d'encombrement stérique des chaînes à la surface des particules, empêchant une croissance régulière de la brosse. Dans sa thèse, Abdeslam El Harrak s'est attaqué à ce problème. Dans la partie chimique, encadrée par Géraldine Carrot, il a développé des protocoles de greffage de polystyrène (PS) et polyméthacrylate de butyle (PMABu) sur des nanoparticules de silice suspendues dans du diméthylactétamide (DMAc). Dans la partie physique, avec François Boué et moi-même, il a caractérisé la structure de la silice chevelue, ainsi que son état de dispersion dans le solvant ou dans une matrice, par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles. Ici, nous présentons très brièvement les différentes étapes de la synthèse chimique, suivies de quelques résultats-clé obtenus par la DNPA.

#### - La synthèse en bref

La synthèse des particules de silice avec polymère greffé est présentée en détail dans les articles et dans la thèse d'Abdeslam [8]. Le but de la synthèse était d'obtenir des particules greffées en solution, stables, le moins agrégées possible, tout en contrôlant la densité de

greffage et la masse des chaînes. Pour commencer, nous avons dû choisir un solvant organique relativement polaire, le diméthylactétamide (DMAc) pour assurer la stabilité colloïdale à la fois de la silice nue (hydrophile, chargée) et du polymère (hydrophobe, neutre). Le contrôle de la masse des chaînes peut être obtenu par une technique de polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP : Atom Transfer Radical Polymerization) [9], qui est basée sur un équilibre d'activation/désactivation de la chaîne en croissance. Ceci est obtenu en 'endormant' le macroradical de manière réversible, par échange d'un atome d'halogène entre le macroradical et un complexe métallique, du cuivre dans notre cas. Le contrôle du taux de greffage, exprimé en chaînes par  $\text{nm}^2$ , est essentiel pour obtenir des brosses suffisamment denses. La méthode classique du 'grafting onto' ne donne pas accès à des densités très élevées, à cause de l'encombrement stérique, c'est-à-dire la répulsion entropique qu'exerce une chaîne déjà greffée sur une deuxième que l'on souhaite greffer à côté de la première. Nous avons donc greffé les chaînes par 'grafting from', qui consiste à greffer d'abord l'amorceur et polymériser à partir de celui-ci [10]. Pour des raisons de faisabilité, il a fallu 'inventer' un greffage de l'amorceur en deux étapes, silanisation et sur-greffage de l'amorceur proprement dit. Le procédé est montré schématiquement en Figure II.13.

Ce mémoire n'est pas la place appropriée pour rendre compte de l'ensemble des idées, tentatives, systèmes, analyses, échecs et finalement succès qui ont occupé Abdeslam (et nous avec...) pendant plus de deux ans. Disons simplement que la synthèse de deux polymères greffés, en plusieurs étapes, dans un solvant relativement peu utilisé en ATRP, avec la contrainte particulière de conserver la stabilité colloïdale des particules (concentrations, équilibre hydrophile/hydrophobe), évitant toutes les procédures habituelles favorisant l'agrégation (notamment séchage et redispersion), a été couronnée de succès. Elle a été vérifiée par un ensemble de techniques, comme la RMN du silicium ( $^{29}\text{Si}$ ) pour la couche de silane, l'analyse élémentaire (Br et S) pour les efficacité et taux de greffage de l'amorceur, spectroscopie infrarouge pour la polymérisation, analyse thermogravimétrique (TGA) et chromatographie (GPC) pour la détermination de la fraction de polymère greffé, les mesures de  $T_g$ , et Diffusion de Neutrons aux Petits Angles pour les analyses de structure. En bref, le résultat de polymérisation réussie du styrène est un sol dilué de particules de silice de diamètre 10nm, dans du DMAc, avec environ 0.15 chaînes/ $\text{nm}^2$ , donc 55 chaînes par particule, de masse allant de 10k à 100k, avec un indice de polydispersité de 1.5-1.6. La polymérisation d'un deuxième monomère, le méthacrylate de butyle, donne des chaînes plus courtes, de l'ordre de 10k à 20k, avec une polydispersité également plus étroite de 1.2 à 1.3.

Les densités de greffage de l'amorceur sont de l'ordre de  $0.34/\text{nm}^2$ , mais le nombre de chaînes effectivement greffées est inférieur à  $0.1/\text{nm}^2$ .

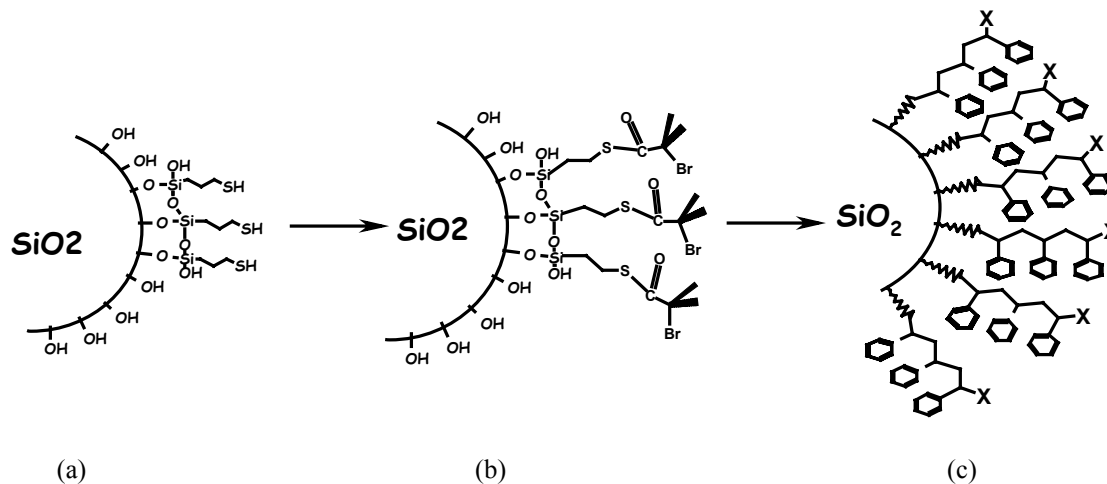


Figure II.13 : Schéma de la polymérisation : (a) Silanisation de la surface, avec fonction thiol. (b) Surgreffage de l'amorceur, (c) Polymérisation (ici du styrène) par la méthode du 'grafting from'.

#### - Analyse structurale par DNPA

Nous présentons rapidement quelques résultats d'analyse structurale par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles. Ces spectres correspondent aux différentes étapes de la synthèse. En Figure II.14a, nous commençons par la diffusion par les particules nues ( $0.25\%v$ ) dans du DMAc. La courbe continue représente la diffusion par une particule sphérique, assez polydispersée (distribution log-normale,  $R_0 = 50 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 0.365$ ). A côté, nous avons tracé la fonction de distribution des rayons utilisée dans l'ajustement de l'intensité expérimentale.

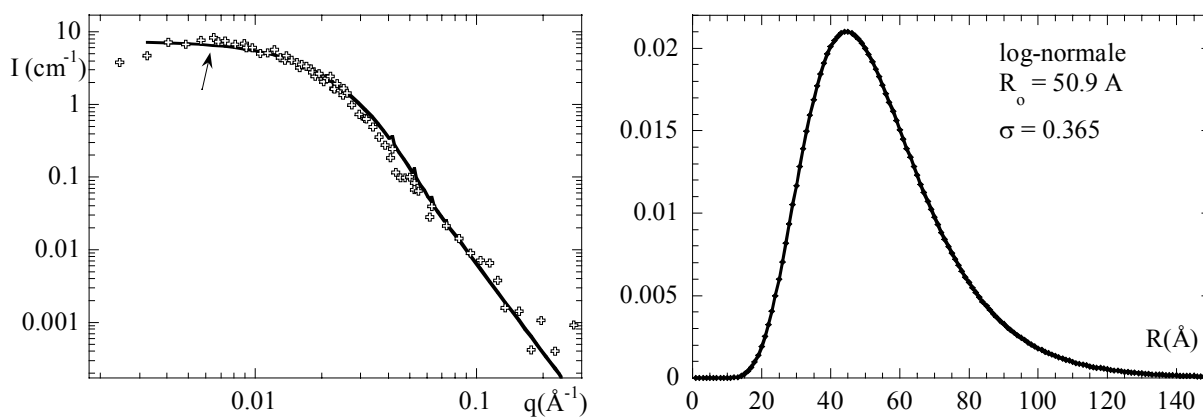


Figure II.14a : Intensité diffusée par une solution diluée de silice (NISSAN,  $0.25\%v$ ) dans le DMAc, comparée à une fonction de diffusion de sphères polydisperses.

Figure II.14b : La distribution des rayons correspondante (log-normale).

Lorsque la polymérisation est amorcée, les couches de polymère croissent en quelques heures. Nous avons fait différentes expériences pour mettre en évidence cette croissance d'un point de vue structural. Une première expérience consiste à travailler dans un mélange de solvants deutériés ou hydrogénés, effaçant un des deux constituants ('index matching' de la silice ou du polymère). L'avantage de cette procédure est l'élimination des termes croisés dans l'intensité, simplifiant les spectres. En Figure II.15a, nous montrons l'intensité réduite  $I/\Phi\Delta\rho^2$  pour tenir compte des modifications des concentrations lors de la synthèse. Dans cette représentation, on lit directement des volumes de diffusion cohérente sur l'axe y, i.e. la limite petits angles correspond au volume des agrégats. Une autre approche consiste à prélever des échantillons au cours de la synthèse, les refroidir pour arrêter la polymérisation, et mesurer leur structure. En Figure II.15b, nous avons tracé les intensités diffusées lors d'une telle expérience, avec cette fois-ci un contraste nul pour la silice.

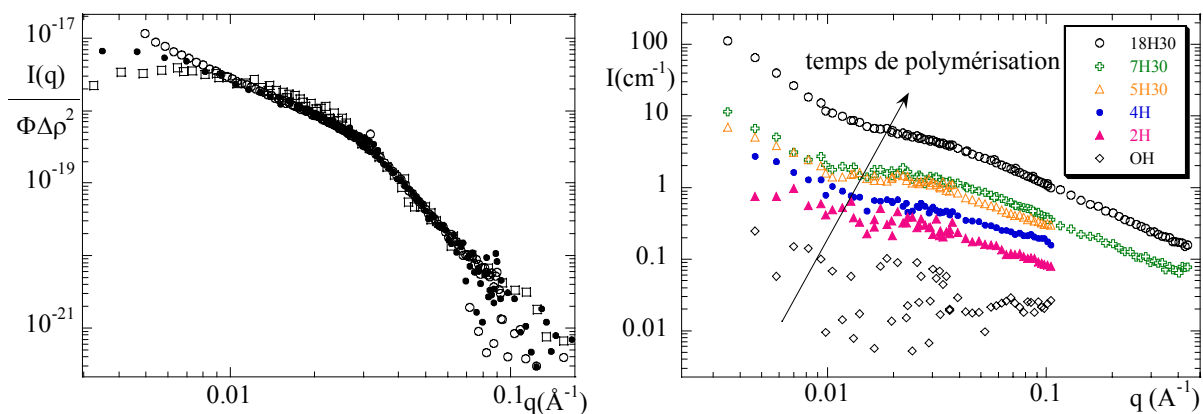


Figure II.15a: Intensité réduite en fonction du vecteur d'onde avant ( $\circ$ ) et après ( $\bullet$ ) polymérisation, en contraste de silice (polymère effacé). Pour comparaison, l'intensité des particules nues est également montrée ( $\square$ ).

Figure II.15b: Cinétique de greffage observée par DNPA pendant la polymérisation, en contraste de polymère (silice effacée,  $\Phi_{\text{si}} = 0.75\%v$ ).

En Figure II.15b, on observe une augmentation très nette de l'intensité au cours de la polymérisation. Initialement, cette intensité est proche de zéro parce que la silice est effacée, et le polymère n'existe pas encore. Lors de la croissance des chaînes, la surface gagne en 'visibilité' grâce à la couche de polymère.

Cependant, l'interprétation des spectres reste difficile, non seulement à cause des incertitudes expérimentales (concentrations exactes...), mais aussi à cause de la géométrie plus complexe des particules [11] ou agrégats de particules contenant du polymère en surface. Lors du stage



de Pierre-François Loos au GDPC, nous avons essayé d'avancer dans ce domaine en simulant la conformation des chaînes sur une particule (ou un agrégat) par une méthode Monte-Carlo, et en calculant l'intensité diffusée. Un exemple est montré en Figures II.16a et b. A gauche, l'image d'une particule seule, de rayon  $R_{si} = 25 \text{ \AA}$ , portant 62 chaînes de 20 monomères ( $R_{mono} = 1 \text{ \AA}$ ). Ces nombres ont été choisis pour exprimer toutes les longueurs en 'unités monomères', et pour que les calculs modèles prennent un temps fini. A droite, le facteur de structure total des chaînes. Il apparaît que la monodispersité de la sphère (matchée) génère des fortes oscillations du facteur de forme dans les  $q$  intermédiaires. Pour y remédier, il faudrait moyenner sur des simulations avec des rayons de la particule  $R_{si}$  différents. Cependant, l'intensité calculée reproduit bien la masse totale ainsi que la taille globale de l'objet, et la contribution des chaînes aux grands angles.

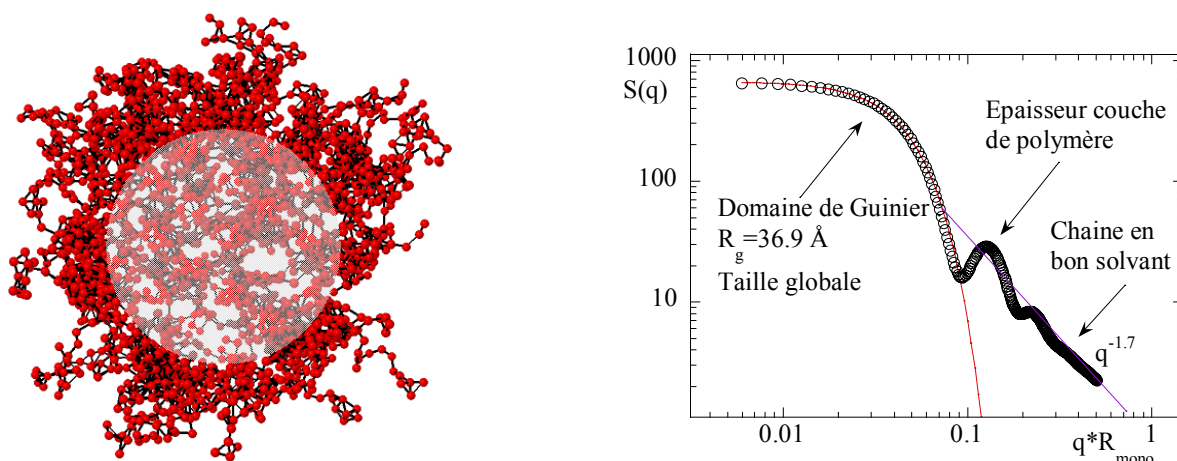


Figure II.16a: Exemple typique de configuration initiale pour une bille greffée avec une densité de surface de  $\sigma = 0.8 \text{ chaînes.nm}^{-2}$  et 20 monomères par chaîne ( $R_{mono} = 1 \text{ \AA}$ , Liaison =  $3 \text{ \AA}$ ,  $R_{si} = 25 \text{ \AA}$ , volume exclu). Les liens ne reflètent pas les liens chimiques, ils sont générés par le programme graphique selon la distance entre monomères. Figure II.16b: Facteur de structure total des mêmes chaînes.

Pour conclure cette section, mentionnons que nous avons étendu ces calculs à la structure des chaînes autour d'un petit agrégat de particules. Comme le nombre de monomères augmente avec le nombre de particules de silice, il n'est plus possible (dans un temps fini, avec les moyens de bords) de simuler le mouvement de toutes les chaînes. Nous avons donc simplement construit une configuration initiale, en tenant compte du volume exclu des chaînes et des particules, et le résultat donne déjà une très bonne idée de l'intensité totale.

**PARTIE B : SYSTEMES MIXTES COLLOÏDES, TENSIOACTIF ET POLYMERES**

Publications [12,14,16,17,19,21,22,26]

Dans cette deuxième partie du chapitre II nous présentons des résultats-clé obtenus dans l'étude des structures à l'échelle nanométrique de deux systèmes auto-associatifs originaux. A première vue, ils semblent assez éloignés des structures de silice dans les matrices de latex. Cependant, la motivation pour le premier thème, l'adsorption d'un tensioactif sur la silice [12], vient directement du système silice-latex. L'idée était d'étudier l'influence d'une couche de tensioactif sur le renforcement. Premièrement parce que les latex sont souvent synthétisés en présence de tensioactif (émulsion), et deuxièmement parce que nous espérions pouvoir jouer ainsi facilement sur l'interface silice-matrice. Le sujet est ensuite devenu un sujet d'étude indépendant de structure originale par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, analogue à celle des structures de la silice dans le polymère, permettant la mise en évidence de nanoparticules de silices recouvertes de micelles ('micelle-decorated silica bead'). Plus tard, Diane Achard (INSA, Rennes) a pu montrer qu'il y avait effectivement une influence du tensioactif sur le renforcement.

Le deuxième thème de recherche que nous présentons dans cette section est l'étude de colloïdes complexes, formés par complexation de micelles d'un tensioactif chargé par un polymère à bloc polyélectrolyte – hydrophile neutre [13]. Ce sujet est le sujet de recherche principal de Jean-François Berret (initialement CNRS/Rhodia à Cranbury, maintenant à Paris), avec M. Destarac, P. Hervé et G. Cristobal notamment. Au début, j'ai collaboré à cette étude comme 'local contact' des expériences de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles au Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS). Nous nous sommes vite aperçu que les spectres pouvaient être décrits en utilisant l'analogie avec les agrégats de silice dans les latex, et que le formalisme (cf. section II.6) avec lequel nous travaillions s'adaptait bien à l'analyse de ces nouvelles structures. Récemment, nous avons fait un pas vers les systèmes utiles au renforcement, en remplaçant les micelles par des particules inorganiques dures, en faisant ainsi un pas de retour vers notre thème principal. En section II.5 les principaux résultats de cette étude seront présentés.

## II.4 Silice colloïdale et tensioactif adsorbé

*Initialement nous avons abordé ce sujet dans le cadre du stage de Guillaume Despert (ENS de Chimie de Paris) en 1999. En 2003, Diane Achard (INSA, Rennes) a collaboré à l'étude de l'influence du tensioactif sur la structure et les propriétés mécaniques lors d'un deuxième stage.*

### - Isotherme d'adsorption

L'adsorption d'une molécule sur la surface des particules de silice en solution est à notre connaissance la méthode la plus simple pour changer les propriétés de l'interface. Le choix de la molécule est assez direct. La surface nue est hydrophile, ce qui exclut les molécules hydrophobes. Il faut donc une interaction différente pour attirer les molécules hydrophiles de la solution. L'électrostatique ne peut pas jouer ce rôle car les particules sont chargées négativement afin d'assurer la stabilité colloïdale, ce qui exclut les molécules négatives et positives, ces dernières ayant tendance à réduire la charge nette dès que le recouvrement devient important. Cependant, il est bien connu que les silanols interagissent par liaison-H avec les chaînes de poly(oxyéthylène), ce qui nous a mis sur la piste des tensioactifs neutres.

Nous avons choisi un tensioactif neutre bien connu, le Triton X-100 (TX-100). Il a été mélangé avec la solution colloïdale de silice, et l'isotherme d'adsorption a été mesurée par dosage UV du surnageant après centrifugation, cf. Figure II.17a [14]. C'est d'ailleurs un avantage très important du TX-100 par rapport aux tensioactifs plus 'chics' du type  $C_nE_m$ . Ces derniers sont très difficiles à doser, notamment aux basses concentrations, alors que le cycle aromatique du triton donne lieu à un pic très fort vers 276 nm. Le résultat est montré en Figure II.17b. La quantité adsorbée en ordonnée est exprimée en  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Pour information, la valeur au plateau, vers  $3\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , correspond à une adsorption de 31.5g/100g de silice, ou  $1.57 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$  de tensioactif sec par particule de silice.

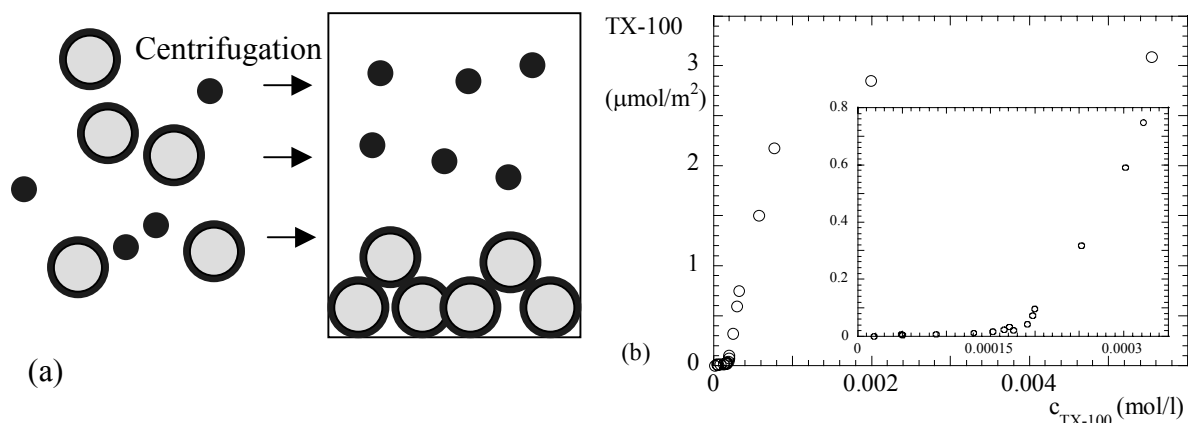


Fig. II.17a : Schéma de mesure de l'isotherme. Après centrifugation, le surnageant est dosé par absorption UV.

Fig. II.17b: Isotherme d'adsorption du tensioactif Triton X-100 sur la silice colloïdale (B30, 3.8%wt) en solution aqueuse (pH 9, 20°C). La cmc du TX-100 dans l'eau est de  $2.9 \cdot 10^{-4}$  mol/l. En agrandissement, le comportement de l'isotherme aux faibles concentrations.

Notons que la forme de l'isotherme est particulière. Aux faibles concentrations de tensioactif libre en solution, il n'y a pas d'adsorption mesurable, cf. Figure II.17b. C'est seulement vers  $1.9 \cdot 10^{-4}$  mol/l, c'est-à-dire juste avant la concentration micellaire critique ( $cmc = 2.9 \cdot 10^{-4}$  mol/l), que l'adsorption se produit. Cette forme de la courbe typique, nommé 'S-shaped' dans la littérature anglophone, est le signe d'une adsorption collective, contrairement au mécanisme menant à une isotherme de Langmuir, par exemple.

#### - Spectres expérimentaux

Pour analyser la forme des agrégats de tensioactif adsorbés à la surface, nous avons fait une série d'expériences de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles. Nous avons notamment utilisé la variation de contraste externe (i.e., par le solvant), ce qui a permis de mettre en évidence les différentes parties des 'complexes' silice-tensioactif. En Figure II.18, nous traçons les intensités en fonction du vecteur d'onde pour trois échantillons de contrastes différents, mais identiques par ailleurs. Les concentrations ont été choisies tout au début du plateau d'adsorption, vers  $2.3 \cdot 10^{-4}$  mol/l, pour minimiser la quantité de tensioactif libre par rapport à celle adsorbée.

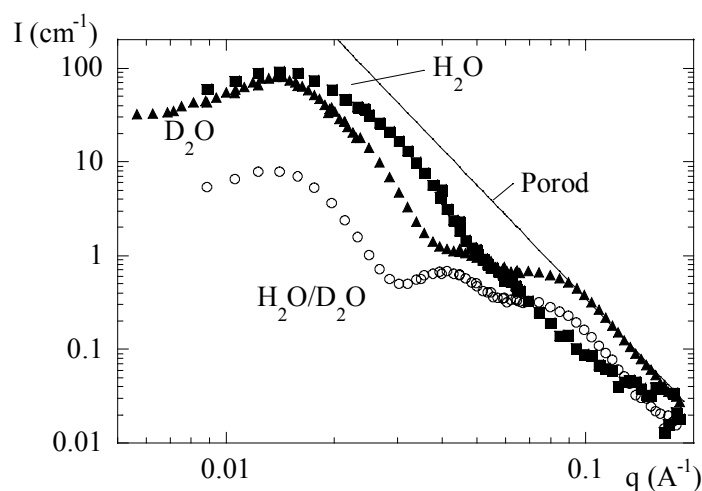


Fig. II.18 : Intensité ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction du vecteur d'onde ( $\text{\AA}^{-1}$ ) pour trois échantillons de silice colloïdale (B30, 3.8%wt) avec tensioactif adsorbé (TX-100, 1.35%wt), en  $\text{H}_2\text{O}$  (■),  $\text{D}_2\text{O}$  (▲) et  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  (○). Le mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  a exactement la densité de longueur de diffusion de la silice ( $3.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ), mesurée indépendamment par variation de contraste.

D'une façon générale, les intensités en Figure II.18 montrent un pic de corrélation prononcé vers  $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  et des oscillations à  $q$  intermédiaire qui sont quasiment absentes dans du  $\text{H}_2\text{O}$ , suivi d'un régime de Porod en  $q^{-4}$ . On observe aussi une très forte variation de l'intensité en fonction du contraste. Dans l'eau légère, le tensioactif est quasiment effacé et on retrouve essentiellement un spectre de particule de silice. Dans l'eau lourde, la silice est bien visible, mais le tensioactif (hydrogéné) encore plus. Il est curieux de noter que l'intensité maximale est quasiment inchangée, ce qui peut être exploité, cf. ci-dessous. Aux vecteurs d'onde intermédiaires, des oscillations apparaissent lorsque le tensioactif gagne en contraste. Elles sont donc dues à la structure des agrégats de tensioactif. Dans le mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  finalement, l'intensité générale chute, mais les oscillations deviennent très marquées, indiquant une forte structuration des agrégats de tensioactif. Une analyse du préfacteur de la loi de Porod permet d'analyser la quantité de surface présente dans l'échantillon. Dans le cas du mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ , par exemple, la quantité de surface correspond assez exactement à celle qu'aurait le tensioactif sous forme de micelles libres.

Le rapport des intensités maximales dans du  $\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{D}_2\text{O}$  peut être relié au volume du tensioactif adsorbé, car nous connaissons tous les contrastes et le volume de la particule de silice. Les seules approximations sont que les facteurs de structures doivent être pareils en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{D}_2\text{O}$ , ainsi que la décroissance du facteur de forme de l'agrégat entre  $q = 0$  et le pic. L'intensité d'un objet hétérogène à angle nul vaut :

$$I_o = \sum \Phi_i \Delta\rho_i^2 V_i \quad (\text{II.2})$$

où  $\Phi_i$  dénote la fraction volumique de la partie  $i$  de l'objet ( $i = \text{silice}, \dots$ ),  $\Delta\rho_i$  son contraste et  $V_i$  son volume. Il en résulte que le volume total du tensioactif adsorbé est  $1.33 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$ , ce qui est proche de l'estimation à partir du plateau de l'isotherme d'adsorption. Sans modélisation très poussée, la loi de Porod indique qu'il pourrait s'agir de micelles, et leur volume total correspondrait à quatorze micelles en moyenne par bille de silice.

#### - Structure de tensioactif adsorbé sur un colloïde

Habituellement, l'adsorption d'un tensioactif sur une surface est décrite par une adsorption en couches. Dans quelques cas, comme par exemple dans les études d'adsorption sur des 'wafers' par réflectivité, on peut mesurer simultanément l'épaisseur et la densité de la couche. Dans la littérature, des cas où la densité diminue à épaisseur constante ont été interprétés par la formation de trous (ou d'îlots), mais la description générale est toujours en termes de couches. Pour montrer que nos résultats sont incompatibles avec ce type d'analyse, nous comparons en Figures II.19 l'intensité mesurée dans le mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  et des calculs modèles pour une couche de tensioactif d'épaisseur donnée, i.e. pour une coque vide. Dans ces calculs, nous avons tenu compte du facteur de structure entre objets mesuré indépendamment dans une solution sans tensioactif, de la polydispersité des particules de silice (également une mesure indépendante), des densités de longueurs de diffusion connues, et de la fonction d'appareil. Le résultat en unités absolues ( $\text{cm}^{-1}$ ) reproduit bien les positions du maximum et de la première oscillation à  $q$  intermédiaire, à condition de choisir une épaisseur de  $40 \text{ \AA}$ . Par contre, nous avons dû ajuster le préfacteur de l'intensité (qui serait beaucoup trop forte), et on passe un facteur dix à côté du régime de Porod aux grands vecteurs d'onde. Pour information, l'épaisseur de la coque contenant la quantité totale de tensioactif adsorbé mesurée par l'isotherme d'adsorption ne ferait que  $17 \text{ \AA}$ . Nous en concluons que ce modèle fait intervenir trop de volume de tensioactif, qu'il manque de la surface, et que le seul chiffre fiable concerne l'estimation de l'épaisseur de la couche,  $40 \text{ \AA}$ .

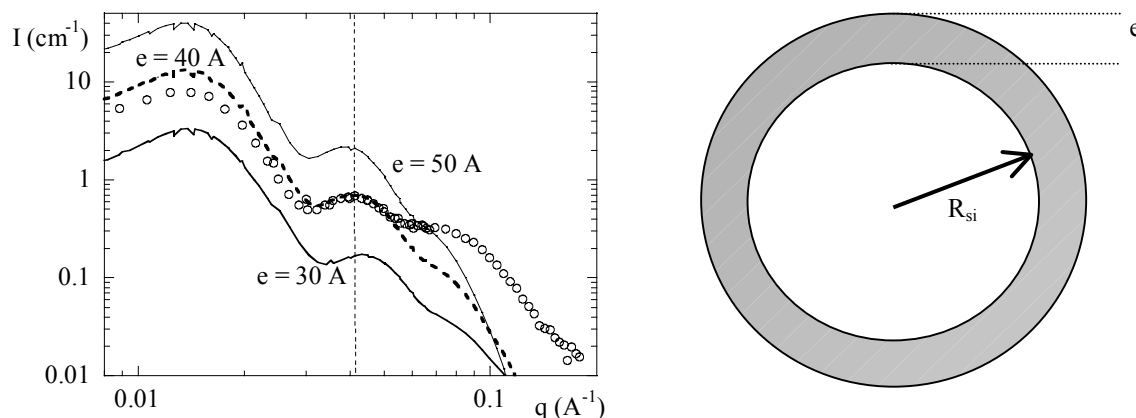


Fig. II.19 : Intensité ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction du vecteur d'onde ( $\text{\AA}^{-1}$ ) pour l'échantillon de silice colloïdale avec tensioactif adsorbé en  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ . Les courbes continues sont les prédictions du modèle de coque pour des épaisseurs de 30, 40 et 50  $\text{\AA}$ .

Fig. II.20 : Image d'une coque de tensioactif entourant la particule de silice.

Nous avons cherché à modéliser l'intensité diffusée de manière plus quantitative. Le facteur de forme d'un agrégat silice-tensioactif avec moins de volume de tensioactif qu'une coque entière et avec plus de surface ne fait malheureusement pas partie des grandes collections publiées de facteurs de forme. Le préfacteur du régime de Porod indiquant qu'il pourrait s'agir de micelles entières adsorbées, nous avons combiné des éléments de théorie classique et de calcul numérique pour déterminer la diffusion par l'objet dessiné en Figure II.21a. Les prédictions sont résumées en Figures II.21b, c et d. Les paramètres que nous faisons varier sont le nombre moyen de micelles adsorbées sur une particule de silice (entre 10 et 25), le rayon d'interaction latérale  $R_{\text{lat}}$  (entre zéro et 40  $\text{\AA}$ ), et le rayon  $R_h$  (entre 15 et 35  $\text{\AA}$ ) qui indique la hauteur du centre des micelles sur la surface de la silice. Notons que ces paramètres structuraux décrivent uniquement l'agencement des micelles sur la surface, leur facteur de forme étant décrit par celui mesuré en solution diluée. Comme précédemment, nous avons fait intervenir le facteur de structure entre objets, la polydispersité des particules de silice, les contrastes ainsi que la fonction d'appareil. Dans ce modèle, nous avons choisi que le nombre de micelles sur une particule donnée est déterminé par la surface accessible selon la formule suivante :

$$N_{\text{mic}} = N_{\text{mic}}^{\text{av}} \left( \frac{R + R_h}{R + R_h} \right)^2 \quad (\text{II.3})$$

où  $N_{mic}^{av}$  est le nombre de micelles sur une particule de rayon  $\bar{R}$ , c'est-à-dire le rayon correspondant à la surface moyenne des particules de silice. Le facteur de structure inter-micelles est en suite moyenné sur toutes les configurations de micelles positionnées sur des particules de taille obéissant à la distribution de taille de la silice. Les petites fluctuations de l'intensité visibles dans le graphique viennent d'ailleurs de la convolution de l'intensité théorique avec la fonction d'appareil de chaque configuration, i.e. nous avons reproduit les difficultés expérimentales de recouvrement entre différentes configurations.

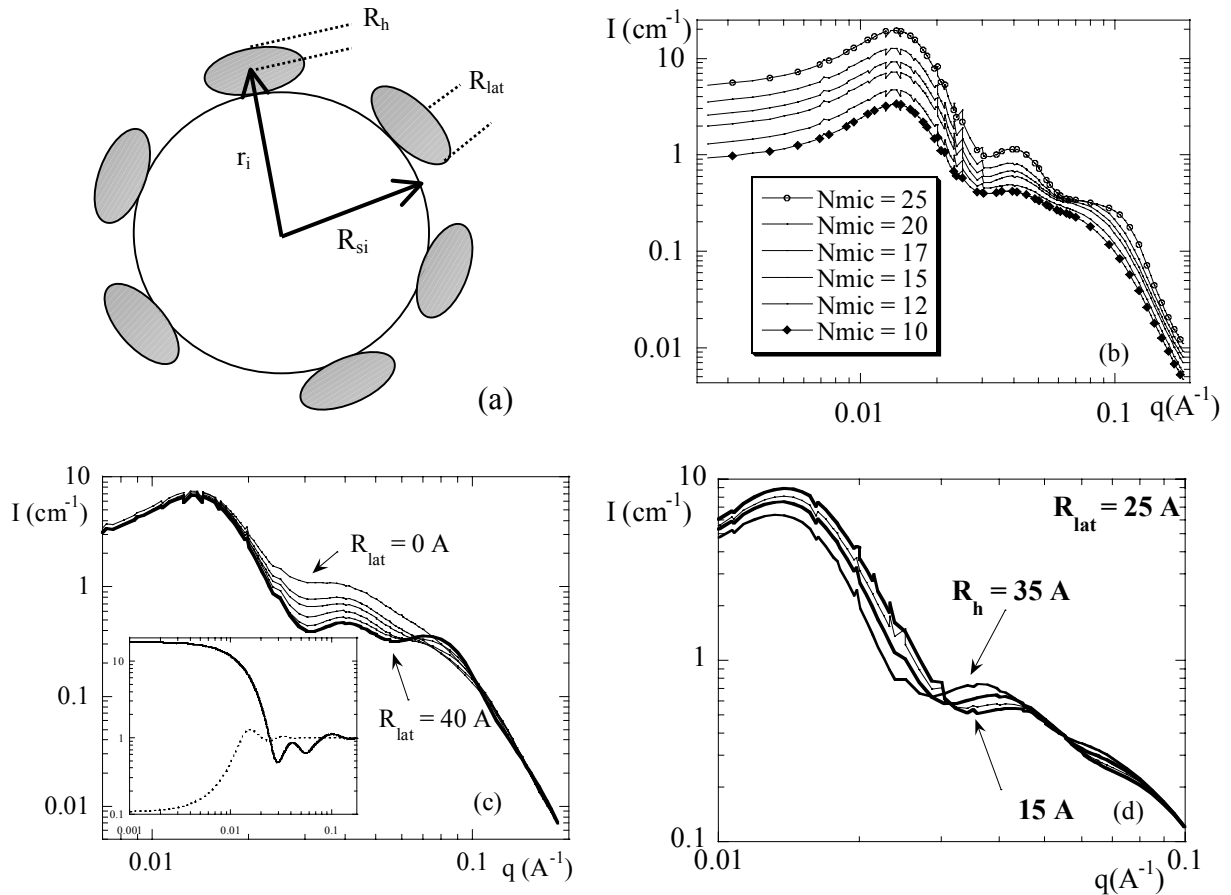


Fig. II.21a : Modèle de micelles de tensioactif adsorbées sur la particule de silice.

Fig. II.21b : Prédiction de l'intensité ( $cm^{-1}$ ) en fonction du vecteur d'onde ( $\text{\AA}^{-1}$ ) pour le modèle de micelles adsorbées, pour différents nombres de micelles ( $N_{mic} = 10-25$ ,  $R_h = 25$   $\text{\AA}$ ,  $R_{lat} = 30$   $\text{\AA}$ ).

Fig. II.21c : Prédiction de l'intensité ( $cm^{-1}$ ) en fonction du vecteur d'onde ( $\text{\AA}^{-1}$ ) pour le modèle de micelles adsorbées, pour différents rayons d'interaction latérale ( $N_{mic} = 14$ ,  $R_h = 25$   $\text{\AA}$ ,  $R_{lat} = 0 - 40$   $\text{\AA}$ ). Dans cette Figure, nous montrons aussi le facteur de structure inter-micelle dans un agrégat, ainsi que le celui entre silices.

Fig. II.21d : Prédiction de l'intensité ( $cm^{-1}$ ) en fonction du vecteur d'onde ( $\text{\AA}^{-1}$ ) pour le modèle de micelles adsorbées, pour différents rayons des micelles  $R_h$  ( $N_{mic} = 15$ ,  $R_h = 15 - 35$   $\text{\AA}$ ,  $R_{lat} = 25$   $\text{\AA}$ ).

Les évolutions des intensités en fonction des paramètres du modèle sont faciles à comprendre. L'intensité en Figure II.21b augmente fortement avec le nombre de micelles adsorbées sur



une particule de silice, évidemment parce que la masse des agrégats augmente. Nous pouvons en conclure que le nombre de micelles adsorbées vaut  $14 \pm 2$  environ, comme nous l'avons déjà déduit d'autres observations ci-dessus. Cette figure illustre d'ailleurs bien le fait qu'une densité plus élevée mène à une organisation spatiale plus marquée, renforçant les oscillations à angles intermédiaires. En Figure II.21c, nous augmentons le rayon d'interaction latérale. Posant  $R_{\text{lat}} = 0 \text{ \AA}$  implique que les micelles ne se 'voient' pas sur la surface, et que leurs positions sont donc totalement décorréliées. Lorsque  $R_{\text{lat}}$  augmente, les interactions de cœur dur entre micelles deviennent de plus en plus fortes, et les micelles doivent s'ordonner de plus en plus. Dans l'intensité, cela se traduit par des oscillations de plus en plus marquées. En Figure II.21d finalement, nous augmentons le deuxième paramètre structural,  $R_h$ . Cela revient à éloigner les centres des micelles de la surface, le rayon de giration de l'objet augmente donc aussi, et les oscillations se déplacent aux plus petits angles.

Ayant compris l'influence des différents paramètres, c'est un jeu d'enfant de déterminer ceux qui décrivent nos données. Le meilleur ajustement entre les données et la prédiction du modèle est obtenu avec  $N_{\text{mic}}^{\text{av}} = 14$ ,  $R_h = 25 \text{ \AA}$  et  $R_{\text{lat}} = 30 \text{ \AA}$ , et nous montrons les deux courbes en Figures II.22a. L'accord est assez bon, la courbe théorique reproduit notamment le pic de structure, les oscillations intermédiaires et le régime de Porod. Nous soulignons aussi qu'il n'y a aucun ajustement du préfacteur de l'intensité.

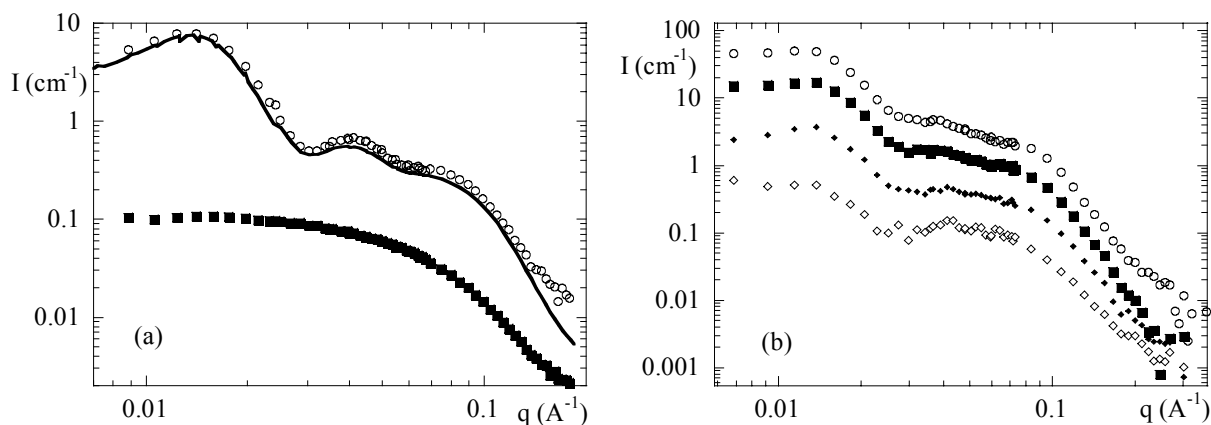


Fig. II.22a : Comparaison entre l'intensité expérimentale ( $\circ$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) et la prédiction de l'intensité du modèle de micelles adsorbées, ( $N_{\text{mic}} = 14$ ,  $R_h = 25 \text{ \AA}$  et  $R_{\text{lat}} = 30 \text{ \AA}$ ). La contribution ( $\blacksquare$ ) des micelles libres est estimée à partir de l'isotherme, pour comparaison.

Figure II.22b : Adsorption aux faibles fractions volumiques. Intensité diffusée par des complexes de silice et tensioactif à des taux de couverture intermédiaires : 25%, 50%, 75%, et 100%, mesuré sur PACE). La courbe la plus basse est en  $\text{cm}^{-1}$ , et les suivantes sont décalées d'un facteur 2.

En Figure II.22a, nous avons également tracé l'intensité que diffuseraient les micelles libres pour illustrer le fait qu'elles sont très minoritaires. Cette courbe a été obtenue en remettant à l'échelle - en contraste et en concentration - l'intensité diffusée par une solution pure de micelles.

Pour finir, nous présentons des données obtenues sur PACE. En Figure II.22b, nous avons tracé les intensités de solutions à fraction volumique de silice fixée ( $\Phi_{\text{si}} = 1.9\%$ , matché par le solvant H/D), contenant de moins en moins de tensioactif. Ces courbes ont été décalées verticalement par souci de clarté. D'après l'isotherme d'adsorption, 1.35%w correspondent à la couverture maximale (100%) à pH 9, et nous avons fait des échantillons à couverture 75%, 50% et 25%. Il est important de noter que la quantité non adsorbée ne varie que modérément entre 5 et 10% (en relatif) le long de l'isotherme, ce qui implique que quasiment tout le tensioactif en solution est adsorbé. Nous nous attendons donc soit à une décroissance linéaire du nombre de micelles adsorbées, soit à une réorganisation. Les courbes en Figure II.22b sont très bruitées à cause de la faible quantité de matière, mais il est clairement visible que la structure est la même que celle observée sur l'instrument haut flux D11, à 100% de couverture, cf. Figure II.22a. Le pic de structure, les oscillations ainsi que la décroissance en loi de Porod sont présents, et le tensioactif doit donc être adsorbé de manière similaire tout au long de l'isotherme d'adsorption.

## II.5 Structure d'un colloïde complexe

*Collaboration avec Jean-François Berret (Rhodia/CNRS, Cranbury), qui a fait l'essentiel des expériences. J'ai participé aux mesures de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, et à l'analyse des données.*

Nous nous intéressons maintenant à un autre type de structure colloïdale que nous avons étudié par diffusion de la lumière, de neutrons et RX. Comme dans l'exemple précédent, il s'agit d'une structuration supra-colloïdale. L'on pourrait aussi l'appeler une structure hiérarchique, dans le sens où l'on forme des agrégats bien définis à partir de micelles, c'est-à-dire à partir d'un système formé spontanément. Il s'agit de complexes de micelles chargées électrostatiquement, chaque complexe étant stable en solution et contenant environ une centaine de micelles. L'interaction qui favorise cette agrégation contrôlée est due à des polyélectrolytes de charge opposée aux micelles, il s'agit donc d'une complexation. Lors de

l'association des espèces de charge opposée, les contre-ions sont libérés, et c'est leur gain entropique qui est le moteur de l'attraction.

La présence du polyélectrolyte seul induirait une agrégation incontrôlée, suivie d'une précipitation. Le contrôle du processus est possible grâce à la copolymérisation en bloc du polyélectrolyte avec un polymère hydrosoluble et neutre (synthèse effectuée par Rhodia et notamment M. Destarac). Comme nous allons le voir par la suite, la complexation des micelles par des copolymères blocs de ce type permettent d'obtenir des agrégats de taille bien définie, stables dans le temps, dont nous présentons maintenant le diagramme de phase et l'étude de la structure. Nous concluons par quelques idées sur les mécanismes de formation de ce que nous appelons des 'complex colloids'.

#### - Système expérimental et comportement de phase

Lorsque l'on mélange des tensioactifs chargés avec des polyélectrolytes de charge opposée, il y a en général séparation de phase. La structure de la phase précipitée a été étudiée surtout par des expériences de diffusion de rayonnement [15], et ce mécanisme a trouvé des applications, par exemple dans les processus de purification utilisés en biologie.

Le remplacement du polyélectrolyte par un copolymère en bloc dont une partie est neutre et hydrosoluble, l'autre polyélectrolyte, modifie radicalement le comportement de phase.

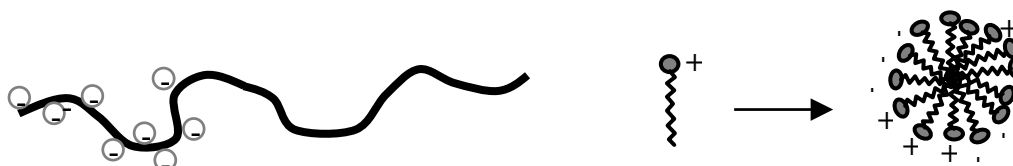


Figure II.23 : Présentation schématique du système chimique étudié, en solution. A gauche le copolymère à blocs PANa-PAM, à droite les micelles chargées de DTAB.

Nous nous sommes intéressés à cet effet en étudiant le système expérimental suivant. Les micelles étaient formées par du DTAB (dodecyltriethyl ammonium bromide) en solution aqueuse. Les copolymères bloc de polyacrylate de sodium – polyacrylamide (PANa-PAM) ont été polymérisés chez Rhodia par polymérisation radicalaire contrôlée, en solution, en utilisant la technologie MADIX<sup>®</sup> développé par Rhodia [16]. Les masses des blocs étaient 5000 g/mol pour le polyélectrolyte, et 30000 g/mol pour l'acrylamide, avec un indice de

polydispersité de 1.6. Le bloc neutre est en bon solvant. Le pH des solutions était fixé à 7, assurant une ionisation de 75% des monomères acides. Les paramètres de contrôle sont la concentration massique total  $c$ , et le rapport de charge  $Z$  :

$$Z = [S] / n [P] \quad (\text{II.4})$$

où  $[S]$  est la concentration molaire de tensioactif (surfactant),  $[P]$  celle du polymère, et  $n$  le degré de polymérisation de son bloc chargé ( $n = 70$  pour le PANa).  $Z$  prend donc en compte le rapport des nombres de sites chargeables, et  $Z = 0.75$  correspond à un rapport de sites chargés de 1. De plus,  $Z = 0$  dénote une solution de polymère pure,  $Z = \infty$  une solution micellaire pure.

#### - Diffusion de la lumière : série en $Z$ et structure cœur-coquille

Nous avons effectué des expériences de diffusion statique et dynamique de la lumière pour mesurer le facteur de Rayleigh, i.e. l'intensité  $I(q)/I_{\text{toluène}}$  en langage 'neutrons', et la constante de diffusion  $D(c)$ , extrapolée à  $c \rightarrow 0$  [17]. Le facteur de Rayleigh a été mesuré à  $q = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond à un angle de  $90^\circ$ . En l'absence d'interaction, il est révélateur de la masse des objets. Comme d'habitude, la constante de diffusion  $D(c \rightarrow 0)$  nous permet d'accéder au rayon hydrodynamique  $R_h$  des objets, par la relation de Stokes-Einstein. Nous disposons donc de deux informations concernant la taille des objets.

Pour pouvoir déduire la constante de diffusion de la fonction d'autocorrélation de la lumière mesurée lors d'une expérience de diffusion dynamique, il faut que les modes soient diffusifs, i.e. que la constante de décroissance  $\Gamma$  obéisse à l'équation de diffusion dans l'espace de Fourier :  $\Gamma = q^2 D$ . En Figure II.23, nous avons représenté des fonctions d'autocorrélations à plusieurs valeurs de vecteur d'onde  $q$ , à faible concentration ( $c = 0.1\%$ ,  $Z = 1$ ). Les lignes continues sont des ajustements monoexponentiels, nous sommes donc bien en présence d'un phénomène à un seul temps de corrélation observable. En Figure II.24, nous avons tracé  $\Gamma$  en fonction de  $q^2$ , ce qui met en évidence le caractère diffusif des modes, et permet de déduire  $D(c \rightarrow 0) = 6.7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Le rayon hydrodynamique correspondant vaut  $R_h = 370 \text{ \AA}$  ( $c = 0.1\%$ ,  $Z = 1$ ), et sa polydispersité est faible.

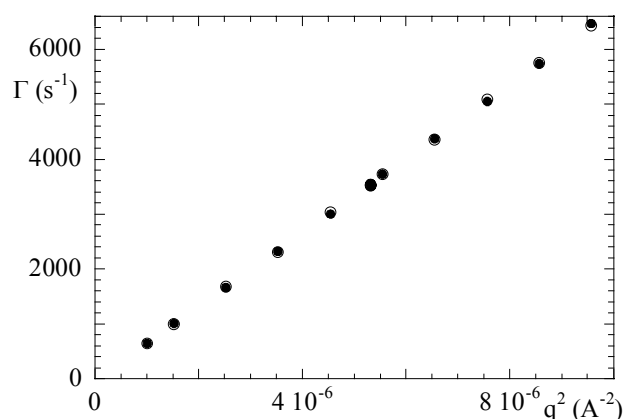
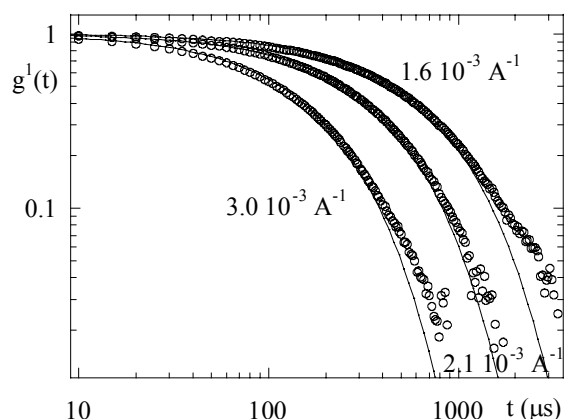


Figure II.23 : Fonctions d'autocorrélations à plusieurs vecteurs d'onde  $q$  ( $1.6, 2.1, 3.0 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ), à faible concentration ( $c = 0.1\%$ ,  $Z = 1$ ). Les lignes continues sont des ajustement monoexponentiels.

Figure II.24 : Mise en évidence de la diffusivité du mouvement : Linéarité du paramètre de décroissance  $\Gamma$  en fonction de  $q^2$  ( $c = 0.1\%$ ,  $Z = 1$ ).

En Figure II.25a et b, nous comparons les évolutions du facteur de Rayleigh et du rayon hydrodynamique avec le rapport de charge tensioactif/polymère, pour deux concentrations ( $c = 0.1\%$  et  $1\%$ ). Dans les deux graphiques, les tailles observées aux faibles  $Z$  correspondent au polymère seul. A une valeur de  $Z$  critique,  $Z_c \approx 0.4$ , la taille observée augmente de plusieurs ordres de grandeurs, avant de se stabiliser pour une large gamme de  $Z$  autour de  $R_h = 350 \text{ \AA}$  environ. Notons que cette valeur critique ne semble pas dépendre de la concentration, du moins pour les faibles concentrations étudiées ici.

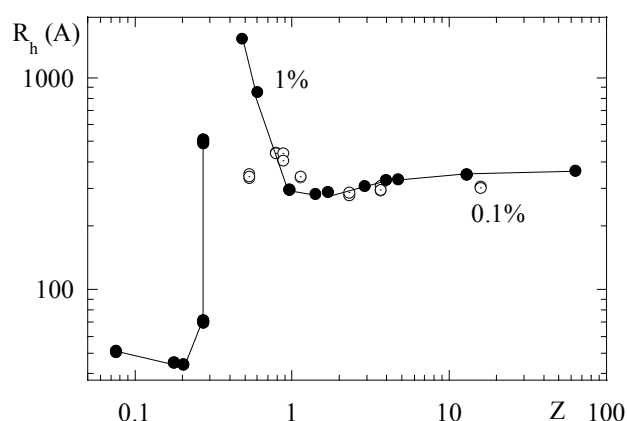
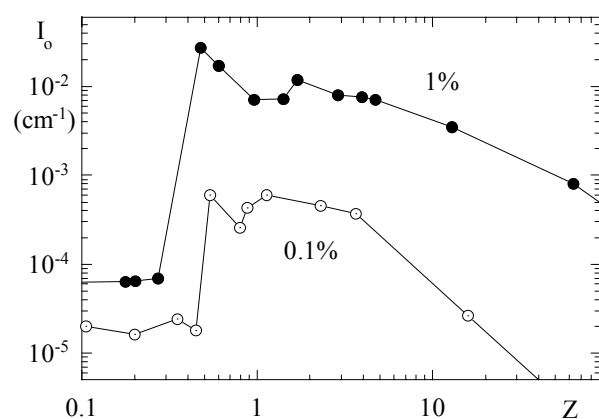


Figure II.25a : Facteur de Rayleigh en fonction du rapport de charge tensioactif sur polymère (système DTAB/PANa-PAM,  $c = 0.1\%$  et  $1\%$ ).

Figure II.25b : Rayon hydrodynamique en fonction du rapport de charge tensioactif sur polymère (système DTAB/PANa-PAM,  $c = 0.1\%$  et  $1\%$ ).

Des clichés de microscopie électronique à transmission (cryo-TEM) ont été pris au Centre de Recherche de Rhodia à Aubervilliers par O. Aguerre-Chariol. En Figure II.26, le cliché d'un échantillon (à  $Z = 1$ ) est montré, et l'on y trouve des objets assez monodisperses, de rayon  $125 \text{ \AA}$ . Ce résultat semble en contradiction avec les rayons hydrodynamiques, mais il sera confirmé ultérieurement par la Diffusion de Neutrons. Nous avons d'ailleurs également observé (notamment à  $c = 0.5\%$ ,  $Z = 0.5$ ) des populations bidisperses, de tailles approximatives  $800 \text{ \AA}$  et  $300 \text{ \AA}$ . Des objets de tailles identiques sont « visibles » en Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, ce ne sont donc pas des artefacts.

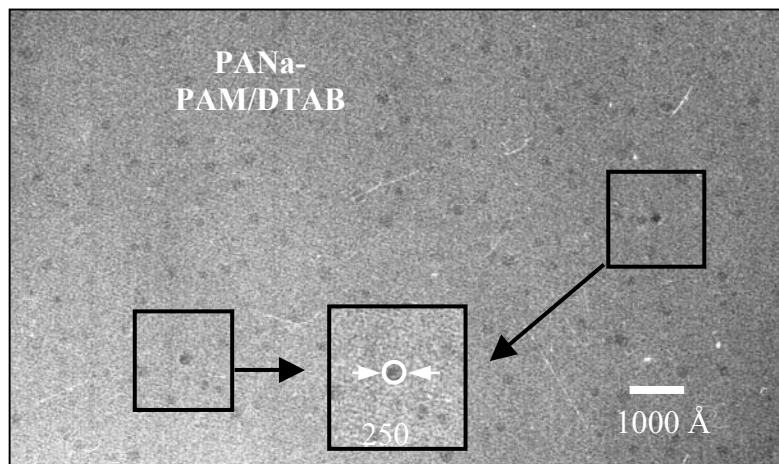


Figure II.26 : Cliché de cryo-TEM (système DTAB/PANa-PAM,  $c = 0.5\%$ ,  $Z = 1$ ).

En résumé, nous avons trouvé par diffusion de la lumière qu'une association entre copolymères à blocs (doublement hydrophile, neutre et chargé) et tensioactifs de charge opposée se produit. Elle se manifeste par une forte intensité diffusée, correspondant à des agrégats de taille bien plus élevée que les copolymères ou des micelles individuellement. Cette association, ou plutôt complexation, existe dans une large gamme de paramètres, et notamment pour un rapport des charges supérieur à 0.4 environ. Cependant, nous trouvons deux rayons bien différents : le rayon hydrodynamique ( $350 \text{ \AA}$ ) est nettement plus grand que celui mesuré en cryo-TEM ( $125 \text{ \AA}$ ). Cette différence pourrait être due à une structure cœur-coquille : une coquille suffisamment peu dense n'aurait pas de contraste en cryo-TEM, mais elle pourrait très bien définir le rayon hydrodynamique de l'objet. Nous avons fait des séries de mesures de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles à Saclay (LLB) et à Grenoble (ILL) pour analyser la structure de ces objets. Les deux échantillons des clichés cryo-TEM ont d'ailleurs été préparés dans le  $D_2O$  afin de pouvoir travailler avec les échantillons identiques.

- Structure du cœur : Diffusion de Neutrons aux Petits Angles et simulation numérique

En Figure II.27a nous comparons l'intensité  $I(q)$  en Diffusion de Neutrons aux Petits Angles de solutions à concentration fixée ( $c = 1\%$ ),  $Z = 0, 1, 10, \infty$ . Dans le cas de la solution de copolymères purs ( $Z = 0$ ), l'intensité est faible et présente une décroissance typique pour les chaînes de polymère. Dans le cas de la solution de tensioactif pur, nous retrouvons la diffusion typique d'une micelle, avec un pic d'interaction électrostatique au moyen  $q$ , et une intensité cohérente maximale de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ .

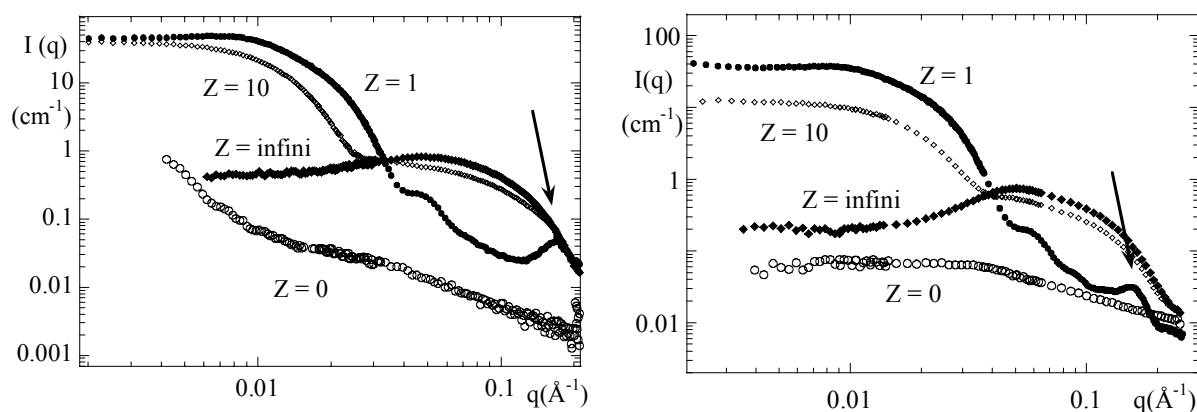


Figure II.27a : Intensité en fonction du vecteur d'onde pour quatre solutions du système DTAB/PANa-PAM ( $c = 1\%$ ,  $Z = 0, 1, 10, \infty$ ).

Figure II.27b : Intensité en fonction du vecteur d'onde  $q$  pour quatre solutions du système SDS/PTEA-PAM ( $c = 1\%$ ,  $Z = 0, 1, 10, \infty$ ).

Lorsque l'on mélange les deux solutions ( $Z = 1$ ), l'intensité change radicalement. Aux petits angles, elle atteint plusieurs dizaines de  $\text{cm}^{-1}$ , i.e. les objets sont au moins plusieurs dizaines de fois plus grands que les micelles individuelles. Cette estimation est à revoir à la hausse, puisqu'il y a un petit pic d'interaction inter-objet à  $q < 0.01 \text{ Å}^{-1}$ . Aux valeurs de  $q$  intermédiaires, l'intensité chute, ce qui peut être décrit par une loi de Guinier d'une sphère de rayon  $124 \text{ Å}$ . On remarque également une oscillation amortie, vers  $0.04 \text{ Å}^{-1}$ , indiquant que la distribution de rayons est assez monodisperse ( $124 \pm 16 \text{ Å}$ ). Aux grands vecteurs d'onde, finalement, il y a un deuxième pic d'interaction, vers  $q_0 = 0.16 \text{ Å}^{-1}$ , et au-delà l'intensité est identique à celle des micelles individuelles de même concentration. En Figure II.27, il apparaît que les fortes intensités synonymes de grands objets sont observées pour les échantillons proches de  $Z = 1$ . Cependant, le pic d'interaction à grand  $q$  existe seulement pour  $Z$  proche de 1.

La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles nous confirme donc qu'il y a un phénomène associatif assez fort entre les copolymères et le tensioactif. Cette association donne lieu à des objets de taille finie, assez monodisperse, dont le rayon est  $124 \text{ \AA}$ , i.e. le même que celui mesuré en cryo-TEM. Par contre, la coquille reste invisible en DNPA, probablement parce qu'elle est trop peu dense. Nous estimons donc que le spectre mesuré en neutrons est celui de la structure du cœur du complexe. Contrairement à la cryo-TEM, nous avons maintenant accès à la structure interne du cœur, et non seulement à sa taille globale.

Nous apprenons notamment que le tensioactif reste sous forme de micelles, puisque nous retrouvons leur facteur de forme aux grands  $q$ , et qu'il y a plusieurs dizaines voire centaines de micelles dans un agrégats. Le pic à  $q_0 = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  est probablement un pic d'interaction entre micelles, comme ceux observés dans les précipités de systèmes polyélectrolyte – tensioactif de charge opposée. Ces précipités forment des phases cubiques de micelles de fraction volumique 52.4%. La distance que nous mesurons par la position du pic,  $2\pi/q_0$ , vaut  $40 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire deux rayons micellaires. Il est donc envisageable que le cœur de ces complexes soit composé de micelles à une fraction volumique de l'ordre de 50%, mais nous ne connaissons pas la structure détaillée pour le moment.

Nous avons voulu tester s'il était possible d'inverser les charges, c'est-à-dire étudier un système de tensioactif négatif et copolymère bloc avec polyélectrolyte positif. A cause de notre dépendance de la synthèse chimique, nous n'avons évidemment pas pu utiliser un système exactement inversé. Nous avons choisi le SDS (dodecyl sulfate de sodium) comme tensioactif, et Rhodia nous a synthétisé un copolymère à bloc de poly(triméthylammonium ethylacrylate methyl sulfate), donc de contre-ion organique. Son poids moléculaire est de  $11\,000 \text{ g/mol}$  pour le bloc chargé, ce qui correspond à un degré de polymérisation de  $n = 41$ . Le bloc neutre est de nouveau du PAM,  $30\,000 \text{ g/mol}$ . Les intensités diffusées par des échantillons analogues à ceux étudiés en Figure II.27a sont tracées en Figure II.27b.

Malgré les différences importantes des systèmes chimiques, on remarque une forte ressemblance structurale entre les deux systèmes (Fig. II.27 a et b). Les structures observées nous ont semblé à la fois originales et suffisamment générales pour entreprendre des études plus poussées, faisant intervenir la simulation numérique.



- Simulation numérique de la structure du cœur

Nous avons mis en œuvre une simulation numérique de la structure du cœur d'un complexe, pour calculer par transformation de Fourier l'intensité diffusée aux petits angles. Cette prédiction peut ensuite être comparée à l'intensité observée, pour voir si la structure simulée est compatible avec l'observation.

Dans nos simulations, le cœur est représenté par une sphère de rayon  $R_c$  contenant  $N_{mic}$  petites sphères, les micelles.  $N_{mic}$  peut varier entre quelques dizaines et quelques centaines, et le rayon des micelles est tiré d'une distribution gaussienne ( $R_{mic} = 20.7 \text{ \AA}$ , écart-type  $2 \text{ \AA}$ ) décrivant bien les spectres DNPA des micelles pures. Entre elles, elles interagissent par volume exclu, c'est-à-dire nous n'avons pas eu besoin d'introduire des potentiels particuliers, pour décrire par exemple l'interaction due aux polymères. Cette dernière apparaît uniquement sous forme de la géométrie du cœur ( $R_c = 124 \text{ \AA}$ ), les micelles étant confinées à l'intérieur.

Les micelles sont en mouvement Brownien, ce que nous simulons par un algorithme standard de Monte-Carlo [18]. Nous savons de plusieurs sources que la fraction volumique de micelles à l'intérieur du cœur doit assez élevée, de l'ordre de 50%. D'abord parce que le pic d'interaction se trouve à  $q = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ , indiquant un cœur dense. Ensuite parce que le nombre de micelles se traduit par une intensité aux petits angles élevée, tandis que la taille moyenne du cœur (de rayon  $R_c$ ) apparaît dans le régime de Guinier. Or  $N_{mic}$  et  $R_c$  doivent être liés par la conservation de la matière :

$$N_{mic} = \Phi_{mic} (R_c/R_{mic})^3. \quad (\text{II.5})$$

Nous avons donc pu fixer  $\Phi_{mic}$  à 50% dans le cœur, et vérifier à posteriori que cela reproduisait bien la valeur expérimentale pour l'intensité à  $q \rightarrow 0$ , ainsi que le bon comportement du rayon de giration. Cette fraction volumique élevée pose le problème de la configuration initiale. A plus faible fraction volumique, l'on peut facilement placer les micelles au hasard dans le cœur, et attendre l'œuvre du mouvement Brownien. A 50%, un placement au hasard n'est plus possible, et un placement successif par essai et erreur induit forcément des corrélations non contrôlées, et donc à éviter. Une autre manière de créer une configuration initiale serait de placer les micelles sur les mailles d'un réseau, mais nous risquons par la suite de garder cette structure pendant longtemps. Nous avons choisi une

configuration initiale différente, qui a l'avantage de partir d'une configuration totalement au hasard. L'astuce est de 'gonfler' le cœur dans un premier temps, d'y placer toutes les micelles, puis de diminuer le rayon du cœur pendant la simulation Monte-Carlo jusqu'à ce que l'on obtienne le rayon du cœur  $R_c$  compatible avec la fraction volumique choisie. Ensuite, le facteur de structure intramicellaire  $S_{mic}$  est calculé selon la formule donnée en section II.6 (et mémorisé pour calculer la moyenne) à des intervalles réguliers au cours de la simulation.

Afin de pouvoir introduire la polydispersité en rayon  $R_c$  expérimentalement observée, cette simulation doit être répétée pour des nombres de micelles  $N_{mic}$  allant de quelques dizaines à 500 environ,  $N_{mic}$  variant en  $R_c^3$ , cf. éq.(II.5). Le facteur de structure moyen peut ensuite être déterminé en moyennant sur tous les facteurs de structure à  $N_{mic}$  fixé, cf. section II.6. Aux petits vecteurs d'onde, le facteur de structure moyen tend vers  $\langle N_{mic}^2 \rangle / \langle N_{mic} \rangle = \langle N_{mic}^2 \rangle / N_{mic}^{av}$ , ce qui implique que la diffusion des grands objets domine. Aux grands vecteurs d'onde, il tend vers 1 comme tout facteur de structure qui se respecte. Entre les deux, le facteur de structure diminue, dans le domaine de Guinier, selon le rayon du cœur, traverse un puits ( $S < 1$ ) aux  $q$  intermédiaires, et remonte vers un maximum qui se situe environ vers  $2\pi/2R_{mic} = \pi/R_{mic}$ , c'est-à-dire à  $0.16 \text{ \AA}^{-1}$ , là où l'intensité expérimentale présente également un pic.

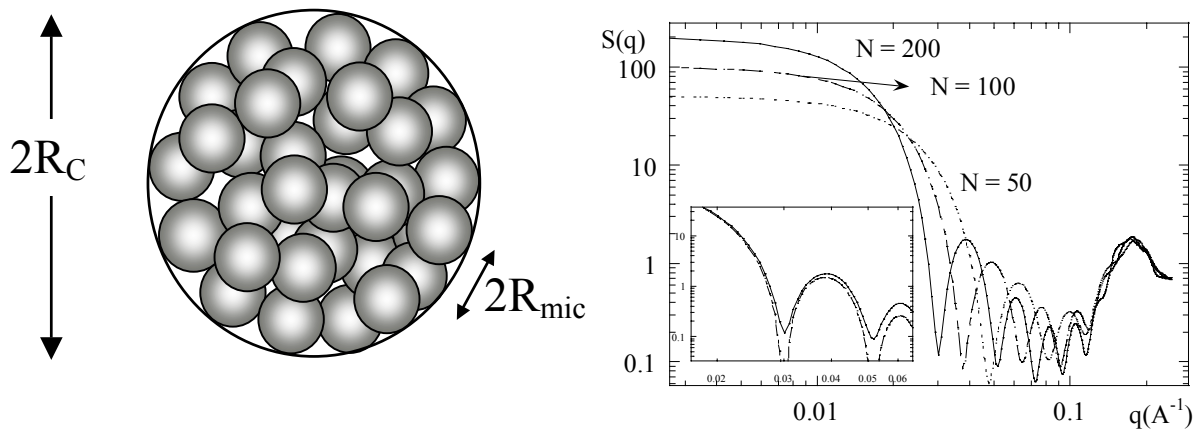


Figure II.28a: Représentation graphique du cœur du complexe, composé de micelles. Figure II.28b : Facteur de structure de complexes monodisperses, de nombre d'agrégation  $N_{mic} = 50, 100, 200$  ( $\Phi_{mic} = 50\%$ ). Dans l'agrandissement, une comparaison pour  $N_{mic} = 200$  avec le facteur de forme d'une sphère de rayon  $150 \text{ \AA}$ .

En Figure II.29a, finalement, nous confrontons l'intensité calculée à l'intensité mesurée. Nous avons choisi deux compositions où les intensités étaient particulièrement élevées et structurées : ( $c = 1\%$ ,  $Z = 2$ ) et ( $c = 2\%$ ,  $Z = 2$ ). Le bon accord entre intensité simulée et mesurée, ainsi que l'ensemble de résultats de la diffusion de la lumière et de la cryo-TEM suggère fortement une structure comme celle dessinée schématiquement en Figure II.29b.

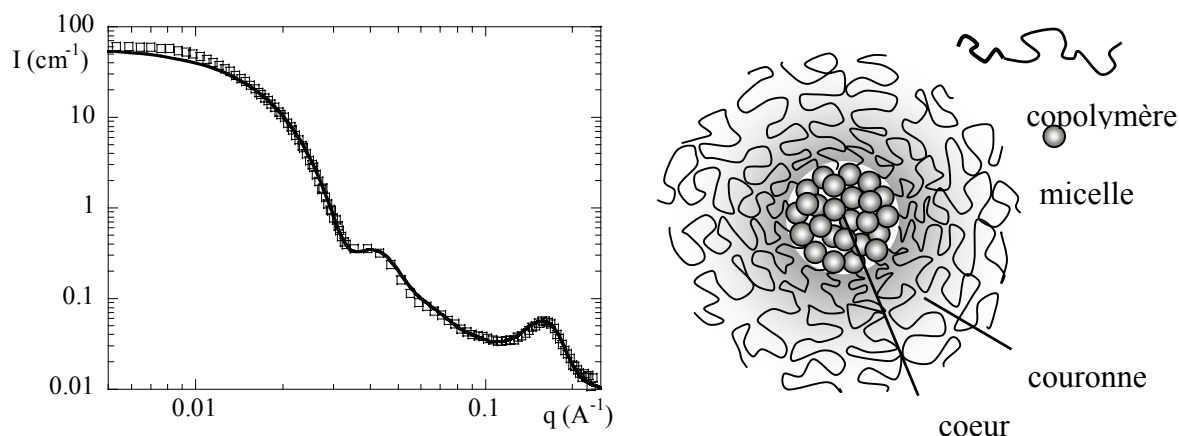


Figure II.29a : Confrontation de l'intensité expérimentale ( $Z = 2$ , 2%) et du résultat d'une simulation (fraction volumique du cœur  $\Phi_{\text{mic}} = 50\%$ ,  $R_c = 120 \text{ \AA}$ , polydispersité  $25 \text{ \AA}$ ). La déviation aux petits angles est due au facteur de structure inter-complexe, que nous ne décrivons pas ici.

Figure II.29b : Notre vision des complexes de micelles et copolymères à bloc polyelectrolyte-neutre.

En voyant la structure schématisée des complexes en Figure II.29b, le mécanisme de formation le plus plausible semble être le suivant : les micelles libres et les copolymères de charge opposée s'associent. La masse du copolymère et la forte densité de charges sur les micelles et les copolymères favorise le pontage de micelles par le polymère. Cette interaction fortement attractive mène à la croissance d'agrégats de micelles. En absence de polymère neutre, la croissance est catastrophique et donne lieu à une séparation de phase. Mais grâce aux blocs neutres des copolymères, de grande masse, les agrégats s'entourent d'une brosse de plus en plus dense à fur et à mesure que l'agrégat croît. En effet, si tout le polymère neutre est expulsé du cœur de l'agrégat pour optimiser sans entropie configurationnelle, la surface augmentant moins vite que le cœur lui-même, la densité 'de greffage' de la brosse à la surface du cœur doit augmenter. Cette brosse exerce une répulsion stérique sur toutes les micelles et complexes à l'extérieur, gelant de facto la croissance au-delà d'une taille critique, ce qui expliquerait la bonne monodispersité des complexes.

- Extension vers les particules inorganiques : oxide d'yttrium

Dans un deuxième temps, nous avons essayé de faire des complexes de colloïdes avec des colloïdes inorganiques. Pour des raisons d'intérêts commerciaux de Rhodia, Jean-François Berret a choisi des particules d'oxides d'yttrium synthétisé par Kazu Yokota à Aubervilliers. Ces particules ont été complexées avec des copolymères de poly(acide acrylique) et poly(acrylamide) (5k-60k) [17]. En Figure II.30, nous montrons l'évolution typique de l'intensité diffusée aux petits angles pour différents taux de mélanges yttrium/copolymère X. On observe des signatures assez similaires à celles du système tensioactif/copolymère, cf. Figure II.30, indiquant des structures similaires.

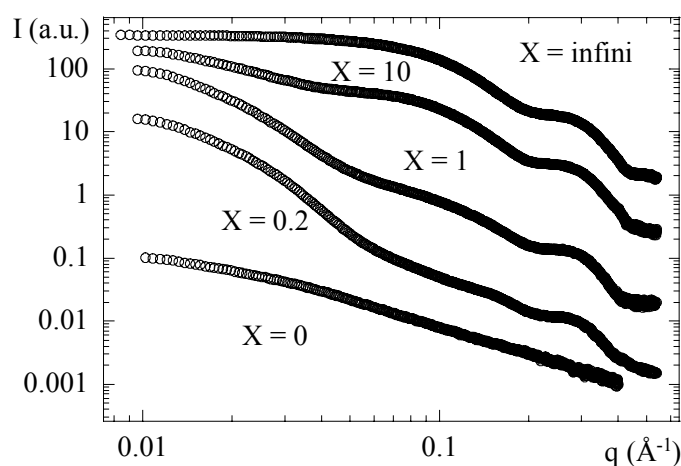


Figure II.30 : Yttrium : Intensité diffusée par des complexes d'oxides d'Yttrium dans l'eau. X dénote le rapport volumique des particules sur le copolymère, en analogie au rapport de charge Z des micelles sur le copolymère.

## II.6 Structure d'agrégats par diffusion aux petits angles

- Cadre général de la diffusion par des ensembles de sphères

Dans cette section, nous résumons brièvement notre méthode d'analyse des spectres de diffusion aux petits angles [19]. Notons que des approches très différentes pour l'analyse des spectres de nanocomposites ont été proposées dans la littérature, qui reflètent les caractéristiques principales de chaque système modèle [20]. Lorsque l'on mesure la diffusion par une solution diluée d'objets nanométriques, l'intensité  $I(q)$  est directement proportionnelle au facteur de forme de l'objet  $P(q)$  :

$$I(q) = \frac{N}{V} P(q) \quad (\text{II.5})$$

où  $N/V$  est le nombre d'objet par unité de volume, et  $P(q)$  est le carré de la transformée de Fourier de la distribution de contraste  $\Delta\rho(r)$ . Pour des objets homogènes -  $\Delta\rho(r) = \Delta\rho$  -, nous pouvons sortir le contraste et le volume de l'objet  $V_0$  de l'intégrale de la transformée. La forme est maintenant décrite par une fonction normée à 1 en  $q = 0$ ,  $F^2(q)$  :

$$I(q) = \frac{N}{V} V_0^2 \Delta\rho^2 F^2(q) = \Phi V_0 \Delta\rho^2 F^2(q) \quad (\text{II.6})$$

Dès que la fraction volumique  $\Phi$  dépasse un pour-cent environ, les interactions entre objets se manifestent par la présence du facteur de structure inter-objets  $S(q)$ . Ce facteur de structure peut être calculé par transformation de Fourier de la fonction de corrélation de paire des centres de masse des objets, qui dépend de la thermodynamique du système (justement, des interactions). Dans le cas d'objets identiques et à symétrie sphérique, il suffit de multiplier l'équation précédente par  $S(q)$ . Une des propriétés importantes de  $S(q)$  est qu'en cas de répulsion entre objets, ces derniers s'organisent dans l'espace, avec une distance la plus probable  $D$ . Dans l'espace réciproque, cette organisation se traduit par une bosse de corrélation (ou un pic de Bragg dans la limite d'une cristallisation) à  $q_{\max} \approx 2\pi/D$ . Nous avons utilisé cette propriété pour déduire le nombre d'agrégation  $N_{\text{agg}}$  de la position du maximum, eq. (II.1).

En cas d'agrégation, le cas le plus simple se présente lorsque tous les agrégats sont identiques. Dans ce cas, nous pouvons écrire en première approximation :

$$I(q) = \Phi V_0 \Delta\rho^2 S_{\text{inter}}(q) F^2(q) S_{\text{intra}}(q) \quad (\text{II.7})$$

Ici,  $S_{\text{inter}}$  dénote le facteur de structure entre agrégats, et  $S_{\text{intra}}$  le facteur de structure à l'intérieur d'un agrégat, le produit des deux donnant le facteur de structure total  $S(q)$ . Si l'on regarde l'agrégat comme objet élémentaire, le produit  $F^2(q) S_{\text{intra}}(q)$  représente son facteur de forme. Dans notre cas, nous pouvons mesurer  $F^2(q)$  indépendamment, il nous reste donc  $S_{\text{intra}}(q)$  à déterminer. Dans l'hypothèse d'un objet à symétrie sphérique, formé de sphères identiques, la formule de Debye [21] nous permet de calculer  $S_{\text{intra}}(q)$  pour un nombre d'agrégation  $N_{\text{agg}}$  donné :

$$S_{\text{intra}}(q, N_{\text{agg}}) = 1 + \frac{1}{N_{\text{agg}}} \sum_{k \neq i}^{N_{\text{agg}}} \frac{\sin(q(r_i - r_k))}{q(r_i - r_k)} \quad (\text{II.8})$$

où les  $r_i$  dénotent les positions des centres de masse des sphères élémentaires. Les propriétés importantes de  $S_{\text{intra}}$  sont ces limites aux petits  $q$  ( $S_{\text{intra}} = N_{\text{agg}}$ ) et grands angles ( $S_{\text{intra}} = 1$ ), le comportement de Guinier donnant le rayon de giration de l'agrégat, la présence éventuelle d'un pic à la distance typique entre objets élémentaires ( $q \approx 2\pi/2R$  en cas de contact), et la présence d'un 'puits' ( $S_{\text{intra}} < 1$ ) entre le domaine de Guinier et le pic. Ce puits peut être structuré (oscillations), par exemple si l'agrégat est une sphère dense, l'on observe les oscillations du facteur de forme de la sphère. Nous en donnons un exemple en Figure II.31.

#### - Détermination de $S_{\text{intra}}$ des agrégats

Nous avons développé deux méthodes différentes pour calculer le facteur de structure lié à la forme des agrégats,  $S_{\text{intra}}$ . La première consiste à générer l'agrégat selon une loi de formation de notre choix. Ainsi, nous avons généré des agrégats amorphes denses en agglomérant des particules autour d'un centre, des cristallites (cubique face centré, cubique simple, ...), des étoiles à nombre de branches variable, des fractales, des agrégats sphériques à compacité fixée, etc. En Figure II.31, nous montrons un exemple de facteur de structure intra-agrégat d'un petit agrégat cristallin. Pour l'analyse des billes de silice recouvertes de micelles, la géométrie est donnée en Fig. II.21a, et pour les cœurs des complexes de colloïdes en Figure II.28a. Cette approche permet de comparer les courbes calculées à celles mesurées, et ainsi invalider certaines structures ou, le cas échéant, déterminer des tailles caractéristiques en cas de bon accord.

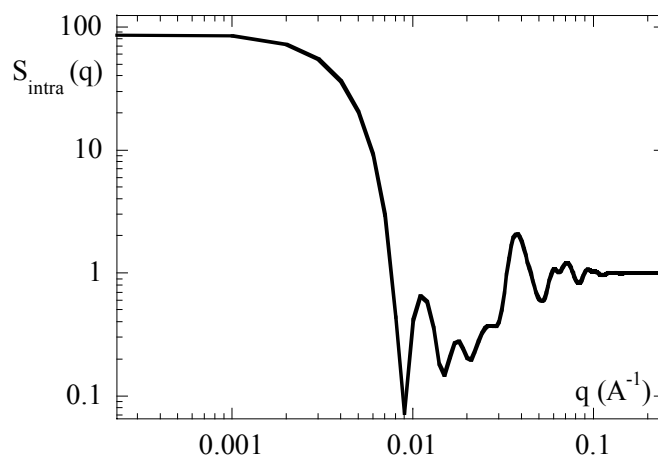


Figure II.31 : Facteur de structure intra-agrégat  $S_{\text{intra}}$  en fonction du vecteur d'onde  $q$  d'un petit cristallite de 90 particules sphériques, de rayon moyen 90 Å et de polydispersité 16 Å, organisées sur un réseau cubique face centrée. Le plateau, le domaine de Guinier, le puits avec oscillations et le pic principal (suivi de pics d'ordre supérieur) sont visibles.

Dans un deuxième temps, la polydispersité des agrégats et la fonction d'appareil peuvent être incluses dans le calcul pour rendre la comparaison aux spectres encore plus réaliste. Quelques applications de cette approche sont données en ref. [7], et évidemment le calcul des facteurs de structure des billes de silice décorées et des complexes de colloïdes - section II.4 et II.5 - en sont des exemples [14].

- Détermination simultanée de  $S_{\text{intra}}$  et  $S_{\text{inter}}$

La deuxième méthode est plus générale. Le principe n'est plus d'imposer une géométrie et de confronter les prédictions à l'expérience, mais de laisser chercher par un algorithme de type Monte-Carlo l'agencement spatial qui optimise l'accord avec le spectre expérimental. Pour l'instant, nous avons mis en œuvre un seul type d'algorithme, qui permet uniquement des contacts binaires entre particules élémentaires. L'idée est d'identifier les particules qui ne sont pas nécessaires pour la cohésion de l'agrégat, et de les coller aléatoirement à d'autres particules du même agrégat, en évitant les collisions. Si ce déplacement améliore l'accord entre expérience et simulations, il est accepté.

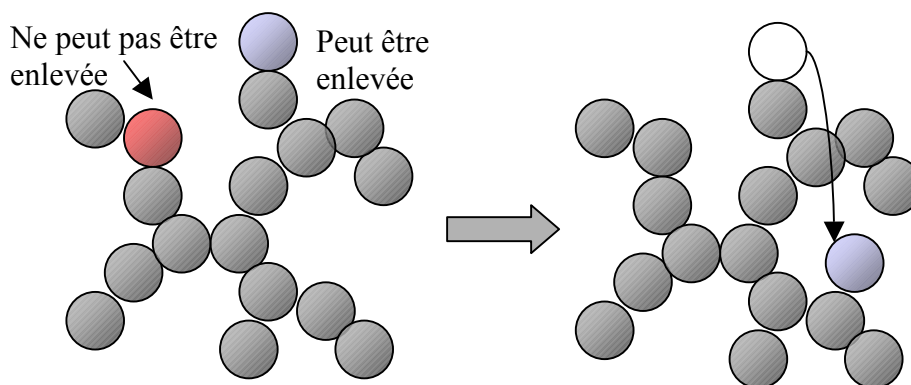


Figure II.32: Schéma du processus de Monte-Carlo utilisé pour améliorer automatiquement l'accord entre intensité expérimentale et celle prédite par un modèle d'agrégat.

Le problème principal de cette approche est qu'il faut impérativement avoir une description complète de l'intensité, i.e. incluant le facteur de structure inter-agrégat. Nous avons vu en section II.1 que nous pouvons déterminer le nombre d'agrégation  $N_{\text{agg}}$  à partir de la position du pic d'interaction, i.e. de  $S_{\text{inter}}$ , cf. éq.(II.1). Nous pouvons maintenant faire un pas supplémentaire pour savoir si cette estimation est bonne. L'idée est que la limite de  $S_{\text{intra}}$  en  $q=0$  vaut  $N_{\text{agg}}$ , et nous pouvons donc calculer l'intensité diffusée en absence d'interactions ( $S_{\text{inter}} = 1$ ). La comparaison de cette valeur à la valeur réellement mesurée nous donne la

compressibilité osmotique,  $S_{\text{inter}}(q=0)$ , qui caractérise le degré d'interaction entre agrégats. Il se trouve que le facteur de structure  $S_{\text{inter}}$  peut maintenant être calculé sur toute la gamme de  $q$ , du moins dans le cadre d'un modèle donné, puisque nous connaissons le volume et la fraction volumique des agrégats.

Nous avons choisi la RMSA (Rescaled Mean Spherical Approximation, [22]) comme modèle pour  $S_{\text{inter}}$ . En calculant cette fonction avec nos paramètres ( $S_{\text{inter}}(q=0)$ , volume et fraction volumique des agrégats), nous obtenons une fonction qui est piquée à la même valeur de  $q$  que l'intensité. En Figure II.33a, nous montrons un premier résultat encourageant pour l'échantillon silice-latex (pH7, B30,  $\Phi_{\text{si}} = 5\%$ ). Malgré quelques imperfections, la courbe théorique suit la courbe expérimentale sur presque cinq décades en intensité. Nous avons également vérifié l'influence de  $N_{\text{agg}}$ , et nous observons le meilleur accord pour la valeur estimée précédemment. En Figure II.33b, nous montrons une image produite avec le programme Rasmol de l'agrégat dont l'intensité est tracée en Figure II.33a. Sa forme un peu allongée mériterait une discussion approfondie des hypothèses faites, mais c'est une autre histoire.

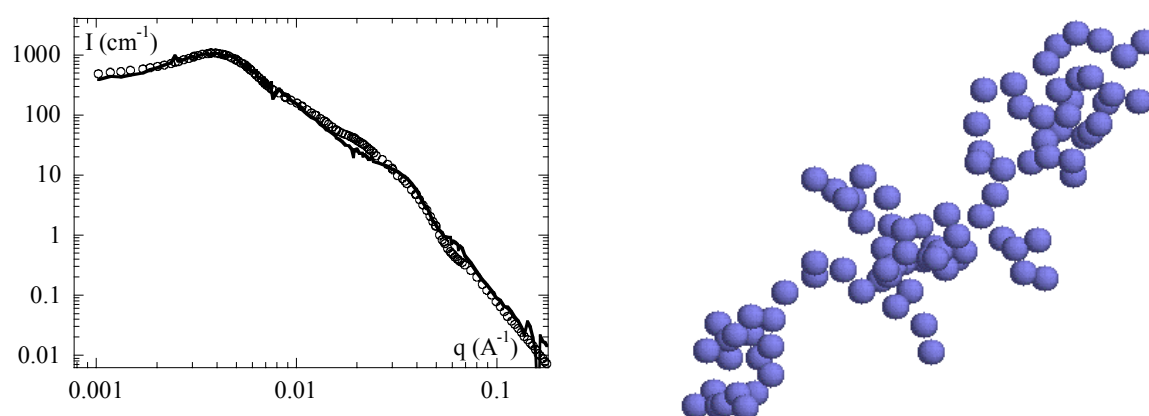


Figure II.33a : Comparaison de l'intensité expérimentale (pH7, B30,  $\Phi_{\text{si}} = 5\%$ ) et de la courbe prédite par l'algorithme de Monte-Carlo inverse ( $N_{\text{agg}} = 93$ ). Nous n'avons pas encore tenu compte de la fonction d'appareil. Figure II.33b : Image de l'agrégat dont la diffusion est présentée en Figure II.33a. En apparence, toutes les billes voisines ne se touchent pas, ce qui est un artefact de représentation dû à la polydispersité des billes.

#### - Polydispersité et fonction d'appareil

La polydispersité des objets ou des agrégats a des répercussions sur le facteur de structure inter-objets. En tenir compte nécessite des méthodes numériques complexes [23]. Ici, nous nous intéressons uniquement au cas suffisamment peu polydisperse, où le spectre peut être



décomposé en produit du facteur de structure entre objets ‘moyens’ et de facteur de forme moyen des objets. Cette forme moyenne se calcule par simple intégrale du facteur de forme (incluant le volume de l’objet !) avec une fonction de distribution. Nous avons choisi la fonction log-normale pour des raisons de simplicité de calculs décrites plus bas. Pour le rayon, elle s’écrit :

$$P(R, R_o, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} R \sigma} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2 \frac{R}{R_o}\right) \quad (\text{II.9})$$

Dans le cas des agrégats de particules élémentaires, on peut sortir le facteur de forme de ces particules et moyenner directement le facteur de structure  $S_{\text{intra}}$ , comme cela a été fait pour les complexes de colloïdes :

$$S_{\text{intra}}(q, N_{\text{agg}}^{\text{av}}, \Delta N) = \frac{1}{N_{\text{agg}}^{\text{av}}} \int P(N_{\text{agg}}, N_{\text{agg}}^{\text{av}}, \Delta N) N_{\text{agg}} S_{\text{intra}}(q, N_{\text{agg}}) dN_{\text{agg}} \quad (\text{II.10})$$

Dans cette dernière équation,  $N_{\text{agg}}^{\text{av}}$  et  $\Delta N$  sont les paramètres de la distribution en  $N_{\text{agg}}$ ,  $P$ . Nous remarquons dans cette dernière équation que le volume total de l’objet, exprimé par  $N_{\text{agg}}$  (au carré, le 2<sup>e</sup> venant de  $S^{\text{intra}}$ ), favorise fortement la contribution des grands objets aux petits vecteurs d’onde.

La distribution log-normale a des avantages sur les autres distributions parce qu’elle permet une détermination rapide de la polydispersité à partir de certaines caractéristiques de l’intensité. Les différents moments du rayon se calculent très facilement :

$$\langle R^n \rangle = R_o^n \exp\left(\frac{n^2 \sigma^2}{2}\right) \quad (\text{II.11})$$

Pour une distribution de sphères polydisperses sans interaction, l’intensité pour  $q \rightarrow 0$ , le rayon de Guinier (i.e. de la sphère dans le domaine de Guinier) et le rayon de Porod ( $S/V = 3\Phi/R_p$ ) s’écrivent :

$$\begin{aligned}
I_o &= \Phi \Delta \rho_{\text{si-la}}^2 \frac{4\pi}{3} \frac{\langle R^6 \rangle}{\langle R^3 \rangle} = \Phi \Delta \rho_{\text{si-la}}^2 \frac{4\pi}{3} R_o^3 e^{27\sigma/2} \\
R_g^2 &= \frac{\langle R^8 \rangle}{\langle R^6 \rangle} = R_o^2 e^{14\sigma} \\
R_p &= \frac{\langle R^3 \rangle}{\langle R^2 \rangle} = R_o e^{5\sigma/2}
\end{aligned} \tag{II.12}$$

Une détermination expérimentale de ces trois grandeurs caractéristiques permet de calculer  $R_o$  et  $\sigma$ , et l'accord de la troisième équation pour les deux inconnues permet même de juger la qualité de la description.

La fonction d'appareil a été déterminé par Pedersen, et présentée sous forme simplifiée par Lairez [24]. Elle se présente comme une gaussienne de largeur variable avec laquelle il faut 'convoluer' l'intensité (ce n'est donc plus une vraie convolution). La largeur  $\Delta q$  peut être déterminée à partir de la distribution en longueur d'onde du faisceau incident  $\Delta\lambda/\lambda$ , collimation (distance  $D_{\text{coll}}$  entre diaphragmes  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ ), de la distance détecteur-échantillon  $D$  ainsi que la largeur des cellules de détection  $\Delta R_{\text{detec}}$ .

$$\begin{aligned}
I_{\text{exp}}(\langle q \rangle) &= \int \frac{I(q)}{\sqrt{2\pi}\Delta q} \exp\left(-\frac{(q - \langle q \rangle)^2}{2\Delta q^2}\right) dq \\
\Delta q^2 &= k_o^2 (0.52\Delta\Theta_{\text{coll}}^2 + 0.33\Delta\Theta_{\text{detec}}^2) + q^2 \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2 \\
\Delta\Theta_{\text{coll}} &= \frac{\Phi_1}{2D_{\text{coll}}} + \frac{\Phi_2}{2} \left(\frac{1}{D_{\text{coll}}} + \frac{1}{D}\right) \\
\Delta\Theta_{\text{detec}} &= \frac{\Delta R_{\text{detec}}}{2D}
\end{aligned} \tag{II.13}$$

## REFERENCES :

- [1] (a) *Science and Technology of Rubber*; Mark, J.E.; Erman, B.; Eirich, F.R., eds; Academic Press: San Diego; **1994**; (b) *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; Nielsen, L.E.; Landel, R.F.; Marcel Dekker: New York; **1994**
- [2] (a) Boonstra, B.B. *Polymer* **1979**, 20, 691; (b) Witten, T.A. ; Rubinstein, M. ; Colby, R.H. *J. Phys II (France)* **1993**, 3, 367
- [3] Voet A. *J Polym Sci: Macrom Rev* **1980**, 15, 327
- [4] (a) Long D., Lequeux F., *EPJE* **2001**, 4, 371 (b) Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., Sotta P. *Macromolecules* **2002**, 35, 9756
- [5] (a) Rharbi , Y. ; Joanicot, M.; Vacher, A. ; Cabane, B. ; Boué, F. *Europhys Lett* **1999**, 46, 472 (b) Rharbi, Y. ; Boué, F.; Joanicot, M.; Cabane, B. *Macromolecules* **1996**, 29, 4346 (c) Winnik, M.A. *Curr Op Coll Int Sci* **1997**, 2, 192
- [6] (a) Oberdisse J., Demé B., *Macromolecules* **2002**, 35, 4397 ; (b) Oberdisse J., *Macromolecules* **2002**, 35, 9441
- [7] Oberdisse J., Rharbi Y., Boué F., *Comp. Theo. Polym. Sci.* **2000**, 10, 207
- [8] (a) El Harrak A., Carrot G., Oberdisse J., Eychenne-Baron Ch., Boué F., *Macromolecules* **2004**, 37, 6376 (b) El Harrak A., Carrot G., Oberdisse J., Jestin J., Boué F., *Polymer*, in press
- [9] (a) Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 901 (b) Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, 32, 3531
- [10] Von Werne, T.; Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7497
- [11] Svaneborg C., Pedersen J. S., *J Chem Phys* **2000**, 112, 9661
- [12] Levitz, P.E. *C.R. Geoscience* **2002**, 334, 665
- [13] Bronich, T.K., Kabanov A.V., Kabanov V.A., Yui K., Eisenberg, A. *Macromolecules* **1997**, 30, 3519
- [14] (a) Despert, G., Oberdisse, J., *Langmuir* **2003**, 19, 7604; (b) J. Oberdisse, *PCCP* **2004**, 6(7), 1557
- [15] Antonietti M., Conrad J., Thünemann A. *Macromolecules* **1994**, 27, 6007
- [16] Destarac M., Bzducha W., Taton D., Gauthier-Gillaizeau I., Zard S. Z., *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 1049
- [17] Hervé P., Destarac M., Berret J.-F., Lal J., Oberdisse J., Grillo I., *Europhys Lett* **2002**, 58, 912; (b) Berret J.-F., Cristobal G., Hervé P., Oberdisse J., Grillo I., *EPJE* **2002**, 9, 301; (c) Berret J.F., Hervé P., Aguerre-Chariol O., Oberdisse J., *J Phys Chem B* **2003**, 107(32), 8111; (d) Berret J.F., Oberdisse J., *Physica B* **2004**, 350, 204; (e) Yokota K., Morvan M., Berret J.F.,

Oberdisse J., *Europhys Lett* 2005, 69, 1; (f) Berret J.-F, Vigolo B., Eng R., Herve P., Grillo I., Yang L. *Macromolecules* 2004, 37, 4922

[18] (a) Metropolis N., Ulam S., *J. Am. Stat. Ass.* 1949, 44, 335 (b) Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. M., Teller E., *J Chem Phys* 1953, 21, 1087

[19] (a) Lindner, P., in *Neutrons, X-ray and Light Scattering*; Lindner, P. ; Zemb, Th.; eds.; North Holland, 2002 ; (b) Cotton J.P., *J Phys IV* 1999, 9, 21

[20] (a) Westermann, S.; Kreitschmann, M; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D.; Straube, E.; Farago, B.; Goerigk, G *Macromolecules* 1999, 32, 5793 (b) Botti A.; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D.; Straube, E.; Urban, V.; Kohlbrecher, J. *Physica B (Amsterdam)* 2000, 276, 371

[21] Debye P., *Phys. Coll. Chem.* 1947, 51, 18

[22] (a) Hayter, J.B.; Penfold J. *Mol Phys* 1981, 42, 109; (b) Hansen, J.P.; Hayter, J.B *Mol Phys* 1982, 46, 651

[23] Klein R., in *Neutrons, X-ray and Light Scattering*; Lindner, P. ; Zemb, Th.; eds.; North Holland, 2002

[24] (a) Pedersen, J.S.; Posselt, D.; Mortensen, K. *J. Appl. Cryst.* 1990, 23, 321 (b) Lairez, D. *J Phys IV* 1999, 9, 67

### **III. RENFORCEMENT DANS LES NANOCOMPOSITES ET RESEAUX ENCHEVETRES**

Les propriétés rhéologiques des matériaux à base de polymère au dessus de la température de transition vitreuse sont directement déterminées par les conformations des chaînes dans le matériau. Dans les années 1940, les premières théories qui décrivent les conformations en fonction de la déformation ont été développées. Depuis, ces théories ont été généralisées et adaptées avec succès à de nombreux cas expérimentaux, comme les gels ou les réseaux bimodaux. Cependant, au moins deux problèmes fondamentaux de la physique des polymères ont résisté à une description en termes de conformations d'une seule chaîne libre (ou fixée aux points de réticulation), et obligé la communauté scientifique à inventer des concepts nouveaux : Les enchevêtrements et le renforcement.

Dans le domaine du renforcement, on étudie la modification des propriétés mécaniques où rhéologiques induite par la présence d'une charge au sein de la matrice [1]. Dans la première section de ce chapitre, nous allons brièvement revoir les tentatives les plus utiles pour, sinon expliquer, du moins décrire le phénomène du renforcement. Dans le cas le plus simple, la charge est peu concentrée, non déformable et sphérique, ce qui permet une description en analogie avec la théorie d'Einstein pour la viscosité des solutions colloïdales. En dehors de cette situation simple, la complexité possible des systèmes renforçants est telle qu'elle échappe à toute description théorique générale. Deux contributions semblent pourtant essentielles : les effets d'interface polymère-charge, et l'influence de la structuration spatiale de la charge. Comme nous avons pu le voir en chapitre II, le système modèle silice-latex possède l'avantage que l'on isole de facto un seul des deux aspects. En effet, l'interface reste quasiment inchangée alors que l'état d'agrégation des particules au sein de la matrice peut être modifié de manière contrôlée entre quelques unités et des amas de quelques milliers de particules. En section III.2, nous présentons les propriétés mécaniques, parfois assez spectaculaires, de ces échantillons.

Dans les ensembles de chaînes longues enchevêtrées (solutions, fondus, gels, élastomères), la présence des autres chaînes autour d'une chaîne donnée induit des contraintes topologiques résultant en un comportement rhéologique ou mécanique nouveau [2]. Dans ce domaine, l'idée du tube a permis sans doute la percée fondamentale la plus fructueuse, et on ne compte plus les extensions et modifications du modèle du tube pour décrire par exemple la rhéologie des fondus [3]. Lors d'un séjour à l'Université de Naples 'Federico II', dans le laboratoire de G. Marrucci, nous avons cherché à développer un nouveau modèle pour les élastomères très enchevêtrés, domaine qui résiste habituellement à la description (numérique) à cause des grandes masses des chaînes requises, même si cette situation a quelque peu évolué depuis l'arrivée de la Dissipative Particle Dynamics (DPD) [4]. En 2000, nous avons mis en œuvre un modèle qui combine les concepts du tube (une seule chaîne sous déformation, représentée par la chaîne primitive), avec la simulation multi-chaînes qui tient compte notamment de l'équilibre des forces sur un enchevêtrement ou un point de réticulation. Les résultats sont brièvement présentés à partir de la section III.4 de ce chapitre.

## **PARTIE A : RENFORCEMENT DANS LES NANOCOMPOSITES 'DUR/MOU'**

Publications [13,20,27]

### **III.1 Introduction au renforcement**

Il n'est pas surprenant de voir que les propriétés mécaniques des films de polymère renforcés sont assez complexes étant donné que déjà celles des matrices seules ne sont pas simples. Dans notre cas, la structure hétérogène du nanolatex en cœur-coquille, avec des groupements chargés en surface, ainsi que son origine industrielle avec un mélange de copolymères dans le cœur donne au film des propriétés rhéologiques particulières. Par exemple, lors d'une expérience d'étirement suivie d'une relaxation, cette relaxation est fortement non-exponentielle, indiquant la superposition de nombreux temps caractéristiques, entre quelques secondes et quelques jours. Nous n'avons pas cherché à comprendre ce comportement dans le détail. Nous nous sommes placés à des vitesses d'étirement intermédiaires, permettant de considérer la matrice comme un élastomère, raison pour laquelle nous préférons parler de propriétés mécaniques plutôt que de rhéologie d'un fluide viscoélastique. Dans toutes nos

expériences, la vitesse et la température d'étirement ont été fixées à  $0.0016 \text{ s}^{-1}$  et  $60^\circ\text{C}$ , et ces essais mécaniques permettent donc la comparaison entre échantillons.

- **Lois de renforcement :**

Notre analyse est basée sur l'équation donnée par Smallwood à la fin des années trente [5]. Il a reconnu que la théorie d'Einstein pour la viscosité des solutions colloïdales diluées pouvait être transposée au module d'un élastomère chargé. Ici nous ajoutons directement un terme d'ordre deux pour tenir compte des interactions de paire. En fonction de la fraction de charge,  $\Phi_{\text{si}}$  dans notre cas expérimental, le module de Young s'écrit :

$$E = E_{\text{latex}}(1 + 2.5\Phi_{\text{si}} + B\Phi_{\text{si}}^2 + \dots) \quad (\text{III.1})$$

où  $E_{\text{latex}}$  est le module de Young de la matrice seule. D'après les calculs de physique des fluides, le préfacteur B vaut 14.1. Nous allons voir que même le terme quadratique n'est pas suffisant pour reproduire nos résultats. Mooney a introduit une divergence décrivant des effets de percolation lorsque la fraction volumique  $\Phi_{\text{si}}$  approche un seuil  $\Phi_{\text{max}}$  [6]:

$$E = E_{\text{latex}} \exp \left( \frac{2.5\Phi}{1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\text{max}}}} \right) \quad (\text{III.2})$$

Ces deux dernières équations sont représentatives d'une description semi-empirique du renforcement du module de Young, et nous allons maintenant les confronter aux résultats déduits des courbes de traction du système modèle silice-latex. Pour finir ce paragraphe, notons que plusieurs auteurs ont tenté récemment des extensions du modèle du tube pour tenir compte des charges minérales [7]. D'autres ont proposé des expressions empiriques pour décrire l'influence de la destruction des agrégats lors de la sollicitation mécanique [8].

### III.2 Nanocomposites Silice-Latex : Propriétés mécaniques

#### - Propriétés mécaniques de films de nanolatex purs

Nous avons vu en chapitre II que les paramètres physico-chimiques contrôlant l'état d'agrégation de la silice au sein de la matrice de nanolatex sont le pH, la fraction volumique de silice  $\Phi_{si}$ , la taille des particules de silice ainsi que la salinité. Nous commençons cette section par les propriétés mécaniques des films de nanolatex purs, pour différents pH. En Figure III.1 nous traçons la contrainte réelle  $\sigma(\lambda) = F(\lambda)/S(\lambda)$  en fonction de l'élongation relative  $\lambda = L/L_0$ , où  $L$  dénote la longueur de l'échantillon. Les dimensions typiques des films sont : longueur initiale  $L_0 = 2-3$  cm, section  $S(\lambda = 1) = 0.1 \times 1$  cm<sup>2</sup>. Les films sont considérés incompressibles, ce qui est justifié étant donné la faiblesse du module de Young sondé par rapport au module de compression.

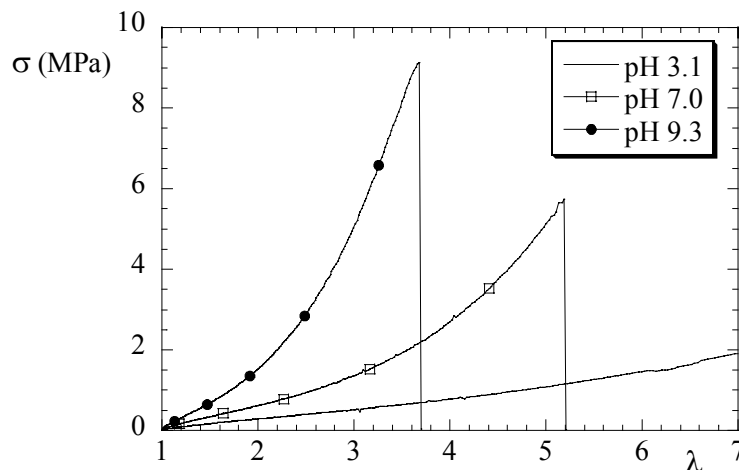


Figure III.1 : Contrainte  $\sigma$  en fonction de l'élongation  $\lambda$  pour trois échantillons de nanolatex pur (pH en solution 3.1, 7.0, 9.3).

Il apparaît clairement en Fig. III.1 que la contrainte dépend fortement du pH avant filmification. Pour la valeur de pH la plus faible, l'échantillon possède un module de Young de seulement  $E_{\text{latex}}(\text{pH } 3.1) = 0.45$  MPa, la contrainte reste faible ( $\sigma < 2$  MPa), et il ne rompt pas tout au long de l'expérience ( $\lambda < 7$ ). A pH neutre, le module de Young vaut 1.05 MPa et la rupture intervient vers  $\lambda_{\text{rupt}} \approx 5.2$ . A pH basique finalement, le module de Young est le plus élevé (1.45 MPa), et le film rompt à  $\lambda_{\text{rupt}} \approx 3.7$ , ce qui correspond tout de même à une déformation de 270%. En résumé, les films 'acides' sont plus extensibles, et ils ont des



contraintes plus faibles ; l'ajout d'ions de NaOH en solution rend les échantillons moins extensibles et plus durs.

Pour finir ce paragraphe, remarquons aussi que la forme de la courbe de traction  $\sigma(\lambda)$  n'est pas compatible avec les théories d'élastomères les plus simples, qui prédisent :

$$\sigma(\lambda) = G_{\text{latex}} (\lambda^2 - 1/\lambda) \quad (\text{III.3})$$

où  $G_{\text{latex}}$  dénote le module de cisaillement du latex, relié au module de Young par  $E_{\text{latex}} = 3G_{\text{latex}}$ . Dans un ansatz légèrement plus compliqué, Mooney propose de remplacer  $G_{\text{latex}}$  par une fonction de  $\lambda$  :  $G_{\text{latex}} = C_1 + C_2/\lambda$ , mais même cette équation ne permet pas de reproduire nos résultats. Cependant, elle nous met sur la piste de la représentation de Mooney-Rivlin, où l'on trace  $\sigma/(\lambda^2 - 1/\lambda)$  en fonction de  $1/\lambda$ . Nous proposerons une nouvelle forme de cette représentation très utile pour l'analyse de nos données dans la section suivante.

#### - Influence du nombre d'agrégation sur le renforcement à faible concentration en silice

Nous nous intéressons maintenant aux propriétés mécaniques des échantillons nanocomposites silice-latex dont nous avons caractérisé la structure en chapitre II. En analogie avec ce chapitre, nous commençons par la famille de courbes de traction faites avec les particules de silice plus petites (B30) à  $\Phi_{\text{si}} = 5\%$ , en variant le pH en solution de 3.9 à 9.1. La Figure III.2a montre ces courbes, et on remarque toute de suite que le comportement général est très similaire à celui du latex pur, Figure III.1. A pH acide, les films s'étirent jusqu'à des valeurs de  $\lambda$  très élevées, à faible contrainte, tandis qu'ils deviennent nettement plus forts, avec une rupture vers  $\lambda_{\text{rupt}} \approx 4.5$ , à pH basique. Malgré ces ressemblances, il y a de fortes évolutions dues à la présence de la silice. Les modules de Young se situent entre 2.1 et 10.6 MPa, ce qui indique un renforcement important, et même la rupture semble légèrement retardée par rapport au latex seul.

Le problème principal des données montrées en Figure III.2a est que l'on est en présence d'une superposition de deux effets. Avec le pH, la matrice change de propriétés mécaniques (Fig. III.1), mais aussi la structure de la silice (chapitre II), dont on voudrait mettre en évidence l'influence sur les courbes de traction. Pour répondre à la question fondamentale du renforcement dû à la silice, en fonction de sa structure, nous nous sommes inspirés de

l'équation d'Einstein, éq.(III.1). Expérimentalement, nous connaissons le module de Young  $E$  du composite et celui de la matrice  $E_{\text{latex}}$  au même pH. En divisant l'un par l'autre on obtient le facteur de renforcement aux petites déformations  $E/E_{\text{latex}}$  à ce pH, donc pour une structure des particules de silice donnée.

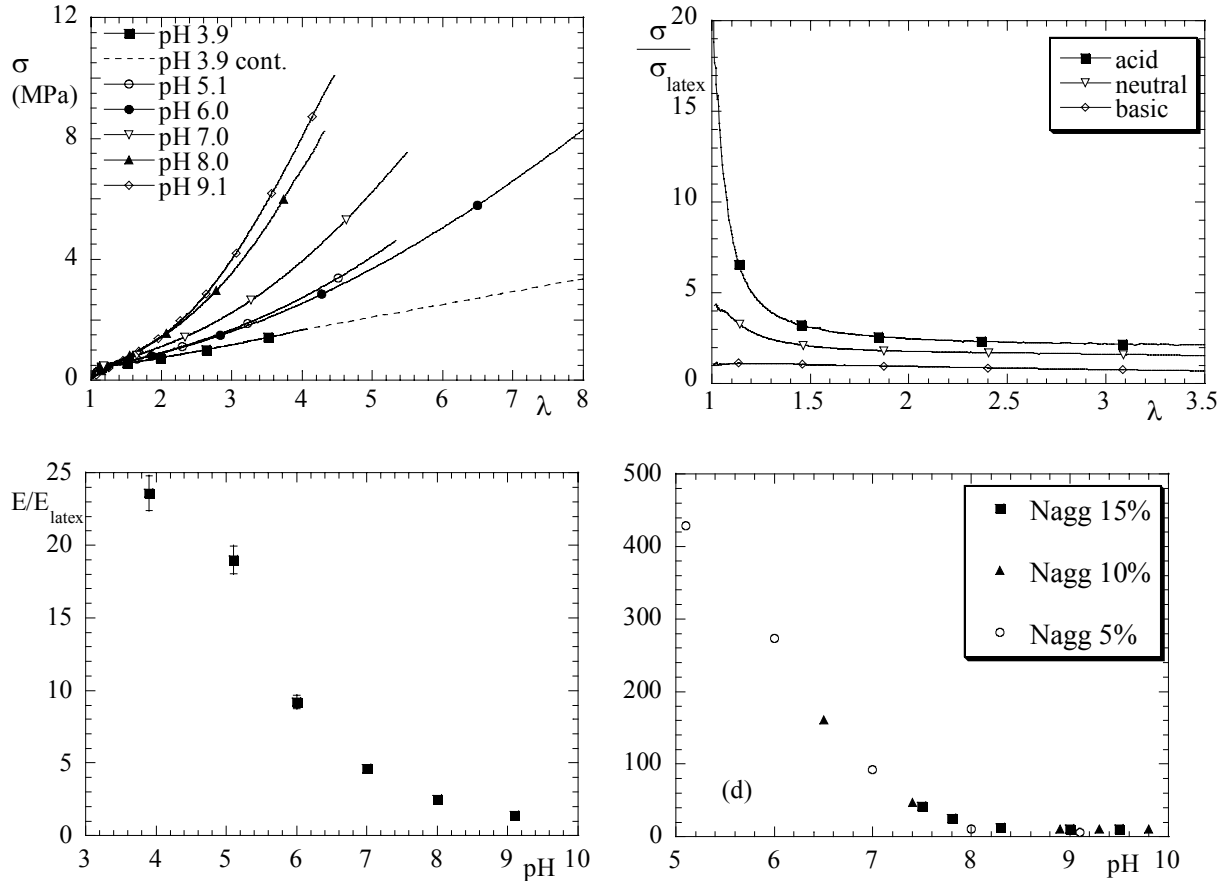


Figure III.2a : Contrainte  $\sigma$  en fonction de l'élongation  $\lambda$  pour des échantillons B30,  $\Phi_{\text{si}} = 5\%$ , pH = 3.9 à 9.1, jusqu'à la rupture des films.

Figure III.2b : Facteur de renforcement en fonction de l'élongation  $\lambda$  pour des échantillons B30,  $\Phi_{\text{si}} = 5\%$ , pH = 3.9, 7.0 et 9.1.

Figure III.2c : Facteur de renforcement du module de Young  $E/E_{\text{latex}}$  en fonction du pH pour des échantillons B30,  $\Phi_{\text{si}} = 5\%$ , pH = 3.9 à 9.1.

Figure III.2d : Nombre d'agrégation en fonction du pH pour des échantillons B30,  $\Phi_{\text{si}} = 5\%$ , pH = 5.1 à 9.1. L'estimation de  $N_{\text{agg}}$  pour le pH le plus acide donne  $N_{\text{agg}} > 5500$  (voir Figure II.1d).

En généralisant cette idée à toutes les déformations, nous obtenons le facteur de renforcement  $f$  dépendant de  $\lambda$  et de tous les paramètres physico-chimiques :

$$f(\lambda, \Phi_{\text{si}}, \dots) = \sigma(\lambda) / \sigma_{\text{latex}}(\lambda) \quad (\text{III.4})$$

ou  $\sigma_{\text{latex}}(\lambda)$  dénote la contrainte mesurée sur un échantillon identique, sans silice. Intuitivement, le facteur de renforcement nous dit combien de fois plus fort est le nanocomposite par rapport au nanolatex pur. En Figure III.2b, nous avons tracé le facteur de renforcement pour trois échantillons de la série précédente (B30,  $\Phi_{\text{si}} = 5\%$ , pH = 3.9, 7.0, 9.1). Dans cette représentation réduite de très grandes différences apparaissent, notamment aux petites déformations. L'échantillon le plus 'acide', i.e. dont la solution précurseur était à pH 3.9, montre un très fort renforcement de presque d'un facteur vingt. Même à pH 7 il y a toujours un facteur cinq, tandis qu'à pH 9.1 le facteur de renforcement vaut pratiquement un dans toute la gamme de déformation. Dans ce dernier cas il n'y a donc quasiment pas d'effet, alors qu'il y a la même quantité de silice dans les trois échantillons. Aux déformations plus conséquentes ( $\lambda > 1.5$ ), les facteurs de renforcement diminuent fortement. Au-delà de  $\lambda = 2$ , on atteint des plateaux, ce qui revient à l'observation faite sur les contraintes des nanocomposites : le comportement aux grandes déformations ressemble à celui des films de latex purs, ce que l'on voit en comparant les Fig. III.1 et III.2a. Dans la Figure suivante, nous avons reporté les facteurs de renforcement du module de Young,  $E/E_{\text{latex}}$ . Pour des raisons de précision, ils ont été déterminés à partir des modules et non à partir de  $\sigma/\sigma_{\text{latex}}$ , ce qui induit de petites différences. Ce résultat est confronté à celui des nombres d'agrégation mesurés par DNPA sur les mêmes échantillons (cf. chapitre II) en Figure III.2c. La corrélation entre ces deux résultats nous semble assez encourageante...

Il est d'ailleurs intéressant de noter que le facteur de renforcement est lié à la représentation de Mooney-Rivlin, cf. eq.(III.3), car il s'agit de la normalisation de la contrainte par celle d'un élastomère parfait dans le cas de Mooney-Rivlin  $\sigma/(\lambda^2 - 1/\lambda)$ , et de la normalisation par la contrainte de la matrice réelle dans notre cas. L'avantage de notre approche est de s'affranchir de la contribution de la matrice pour mettre en évidence uniquement le renforcement dû à la silice.

#### - Interaction entre agrégats

Nous avons vu précédemment que le pH était le facteur qui détermine en grande partie le nombre d'agrégation. En augmentant la fraction volumique, nous nous attendons donc à augmenter le nombre d'agrégats, c'est-à-dire à rapprocher leurs positions initiales dans l'échantillon. Dans l'hypothèse, bonne au moins aux faibles déformations, d'un déplacement affine des agrégats, ceux séparés dans le sens de la traction s'éloignent ( $\propto \lambda$ ) et ceux dans le

plan perpendiculaire se rapprochent ( $\propto \lambda^{-1/2}$ ) lors de l'étirement. En augmentant le nombre d'agrégats, la probabilité d'une collision entre agrégats doit donc augmenter. Nous nous sommes demandés comment ces collisions contribuaient à la contrainte observée. C'est pour répondre à ces interrogations que les courbes de traction des mêmes échantillons qu'en chapitre II - la série en pH à fraction volumique de silice (B30) de 10% et 15% - ont été mesurées. Les contraintes sont tracées en Figure III.3a et b, avec un agrandissement pour les petites déformations des échantillons à 15%.

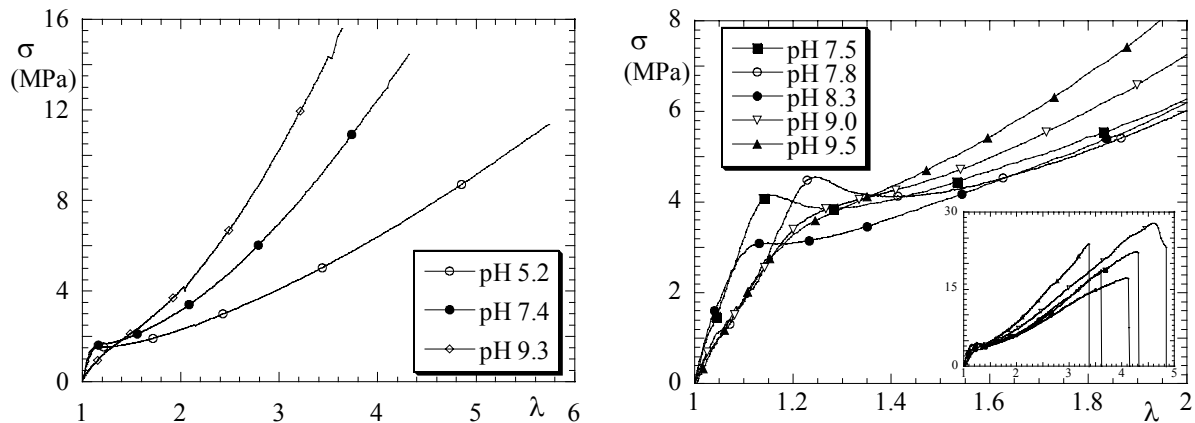


Figure III.3a : Contrainte en fonction de l'élongation  $\lambda$  pour des échantillons B30,  $\Phi_{si} = 10\%$ , pH = 5.2, 7.4 et 9.3.  
Figure III.3b : Contrainte pour des petites déformations  $\lambda$  pour des échantillons B30,  $\Phi_{si} = 15\%$ , pH = 7.5 à 9.5.  
En insert les courbes complètes.

Dans ces courbes, surtout à  $\Phi_{si} = 15\%$ , on observe la présence d'un maximum en contrainte aux petites déformations, vers  $\lambda_{max} = 1.1$  à  $1.2$ . Ce maximum n'existe pas à  $\Phi_{si} = 5\%$ , et même à  $15\%$  il n'existe que pour les pH plus faibles. Nous en déduisons qu'il est la signature possible des collisions, plus probables lors des fortes concentrations et, apparemment, aussi pour les agrégats plus grands (pH faible). Ce dernier point pourrait indiquer une moins grande compacité des agrégats à nombre d'agrégation plus élevé, ce qui pourrait être la signature d'une dimension fractale des agrégats plus faible.

Si les collisions peuvent se produire à tout moment, l'existence du maximum semble vouloir dire qu'une majorité d'agrégats entre en collision à un étirement  $\lambda$  donné. Cette conclusion est en accord avec la répulsion entre agrégats observée en Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (chapitre II). Dans ces spectres, le pic de corrélation à  $q_0$  reflète un degré d'ordre important, et tous les agrégats doivent se déplacer à peu près de la même distance avant de rencontrer un voisin. Nous avons cherché à décrire le moment des collisions plus quantitativement. Le modèle, très sommaire, est basé sur la distance moyenne  $D$  entre

agrégats, qui évolue. Pour deux agrégats dans le même plan perpendiculaire à l'étirement, elle vaut :

$$D = D_0 / \lambda^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

où  $D_0$  est la distance initiale, estimée à partir de la DNPA,  $D = 2\pi/q_0$ . Les agrégats entrent en collision lorsque la distance  $D$  vaut  $2 R_{\text{agg}}$ , et le rayon moyen des agrégats  $R_{\text{agg}}$  dépend du nombre d'agrégation et de la compacité  $\eta$  définie par :

$$\eta = \frac{N_{\text{agg}} V_{\text{si}}}{\frac{4\pi}{3} R_{\text{agg}}^3} \quad (\text{III.6})$$

Dans cette dernière équation,  $V_{\text{si}}$  est le volume moyen d'une bille de silice, cf. ref. [9]. Nous pouvons maintenant mettre en relation la compacité et la position du maximum  $\lambda_{\text{max}}$  :

$$\eta = \frac{6\Phi}{\pi} \lambda_{\text{max}}^{3/2} \quad (\text{III.7})$$

Dans cette dernière équation, la compacité  $\eta$  a le bon goût de ne pas dépendre de  $q_0$  et donc de l'imprécision inhérente à la mesure du nombre d'agrégation par exemple. Les résultats sont résumés en Tableau III.1.

	$N_{\text{agg}}$	$\lambda_{\text{max}}$	$\eta$
pH = 7.5	$42 \pm 10$	1.16	36%
pH = 7.8	$25 \pm 5$	1.24	40%
pH = 8.3	$12 \pm 3$	1.13	34%
pH = 9.0	$10 \pm 3$	1.22	39%
pH = 9.5	< 10	1.21	38%

Tableau III.1 : Nombre d'agrégation et compacité  $\eta$  pour la série en pH,  $\Phi = 15.0\%$  (silice B30).

Les compacités varient entre 34% et 40%, ce qui semble raisonnable étant donné qu'une simple construction d'un agrégat de dix particules (une au centre, neuf dans la première couche autour) donne une compacité de  $\eta = 37\%$ . Pour l'échantillon à pH 7.5, le même type d'argument peut être utilisé pour estimer la compacité à 34%. En conclusion, si le modèle est juste, les agrégats semblent être plutôt compacts. Les limitations du modèle sont à l'évidence que les agrégats ne sont pas tous pareils, et probablement pas non plus répartis uniformément dans la matrice. Finalement, disons aussi que d'autres explications pour l'origine du maximum sont envisageables.

- Dépendance du renforcement de la fraction volumique de silice

Nous venons de voir que les interactions entre agrégats induites par la déformation de l'échantillon (et favorisées par une concentration plus importante) peuvent avoir des conséquences assez spectaculaires sur les courbes de traction. En parallèle avec le deuxième chapitre sur la structure, nous regardons maintenant plus en détail l'évolution du renforcement en fonction de la fraction volumique de silice. En Figures III.4a et b, nous traçons les courbes de traction pour la série de silice B30 à pH9, et à côté les facteurs de renforcements, calculés en utilisant l'éq. (III.4).

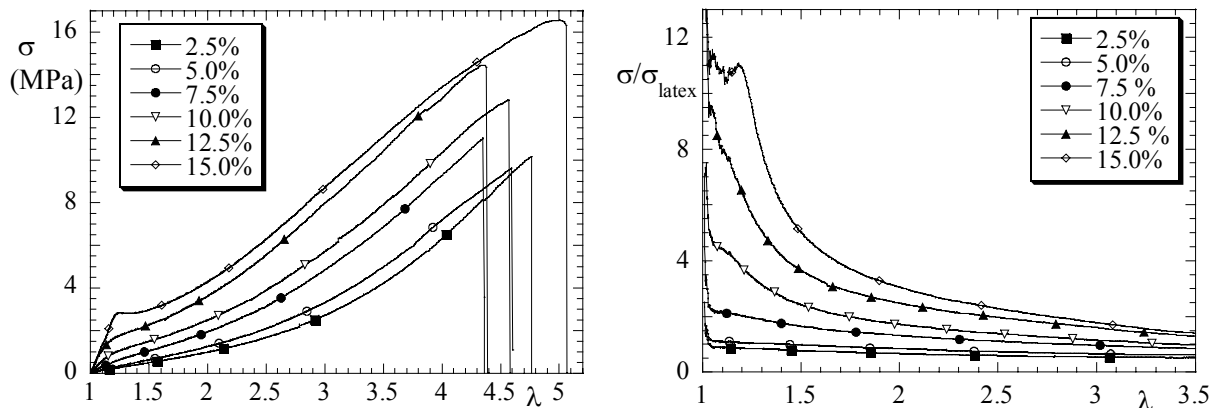


Figure III.4a : Contrainte en fonction de l'élongation  $\lambda$  pour des échantillons B30, pH 9,  $\Phi_{si} = 2.5 - 15\%$ .

Figure III.4b : Facteur de renforcement pour des échantillons B30, pH 9,  $\Phi_{si} = 2.5 - 15\%$ .

Dans ces courbes, l'influence de la silice donne lieu à une augmentation substantielle de la contrainte. Aux petites déformations, une rupture de pente se forme vers  $\Phi_{si} = 12\%$ , et à 15% un maximum apparaît. En utilisant l'équation (III.7), nous pouvons en déduire une compacité de  $\eta = 38\%$ , ce qui correspond bien à la valeur prédite par le modèle simple de dix particules (ici  $N_{\text{agg}} = 10$ , cf. chapitre II). Le graphique des facteurs de renforcement contient essentiellement les mêmes informations, ce qui n'est pas surprenant étant donné que l'on obtient le second en divisant les contraintes du premier par une même fonction  $\sigma_{\text{latex}}$  (pH identique).

Le facteur de renforcement du module de Young, pour lequel des expressions existent, cf. section III.1, est comparé en Figure III.5a aux différentes prédictions théoriques, en fonction de la fraction volumique de silice. La même opération est répétée pour l'énergie de rupture  $e$  en Figure III.5b, en termes de  $e/e_{\text{latex}}$ . Cette quantité est l'énergie par unité de volume de film fournie par le moteur de la machine de traction jusqu'à la rupture du film. Elle se détermine à partir de la courbe de traction de la manière suivante :

$$e = \int_1^{\lambda_{rupt}} \frac{\sigma(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad (\text{III.8})$$

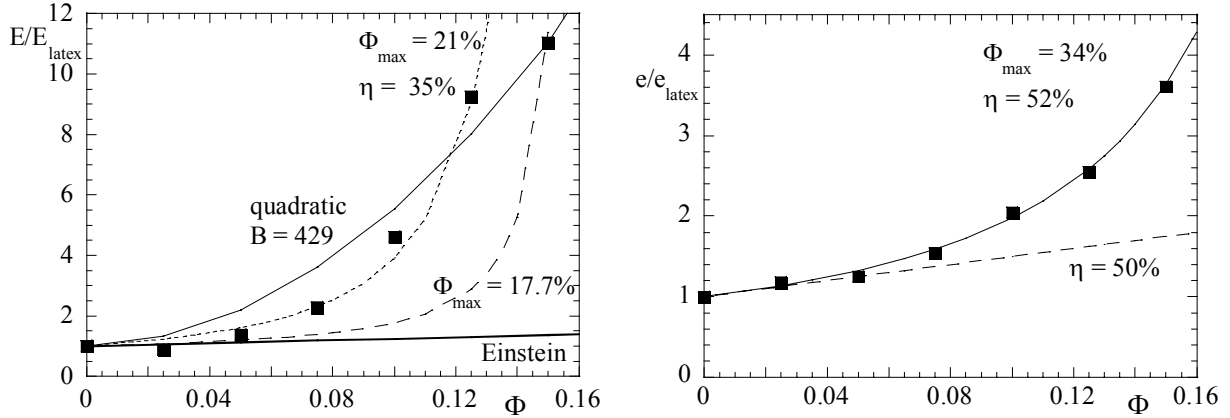


Figure III.5a : Facteur de renforcement du module de Young  $E/E_{\text{latex}}$  des échantillons B30, pH 9,  $\Phi_{\text{si}} = 2.5-15\%$ .

Figure III.5b : Facteur de renforcement de l'énergie de rupture  $e/e_{\text{latex}}$  des échantillons B30, pH 9,  $\Phi_{\text{si}} = 2.5-15\%$ .

Nous avons d'abord vérifié si l'équation d'Einstein et son extension quadratique, éq.(III.1), pouvait décrire l'évolution du module de Young, cf. Figure III.5a. La prédiction linéaire d'Einstein est en dessous de données au-delà de  $\Phi_{\text{si}} = 5\%$  environ. Pour reproduire au moins l'ordre de grandeur de  $E/E_{\text{latex}}$  à 15%, l'ajout du terme de deuxième ordre avec un préfacteur assez fantaisiste ( $B = 429$ ) est nécessaire, et nous pouvons en conclure que l'équation III.1 ne permet pas de décrire ces données. La prédiction de l'approche de type 'percolation', ou plutôt 'packing', éq.(III.2), est un peu mieux adaptée, mêmes si les valeurs numériques nécessaires pour  $\Phi_{\text{max}}$ , entre 17% et 18%, sont assez faibles. Cependant, l'accord entre les données et la prédiction reste assez médiocre, car les modules sont sous-estimés jusqu'à une divergence brusque vers 15%.

Etant donnée la faible performance de ces modèles standards, nous avons cherché à améliorer les prédictions en prenant en compte la compacité, cf. éq.(III.6), des agrégats. Ces derniers contiennent du polymère lié à la surface des charges ('bound rubber') ou bloqué à l'intérieur de l'agrégat ('occluded rubber'). Ce polymère augmente donc la fraction volumique de charge présente sous forme d'agrégats. Nous écrivons pour la fraction volumique d'agrégat efficace :

$$\Phi_{\text{agg}} = \frac{\Phi_{\text{si}}}{\eta} \quad (\text{III.9})$$

$\eta$  dénote de nouveau la compacité comme définie en éq.(III.6). En remplaçant  $\Phi_{si}$  par  $\Phi_{agg}$  dans les équations III.1 et III.2, nous pouvons améliorer considérablement l'accord avec les données. L'équation d'Einstein, linéaire, reste bien sûr linéaire. L'extension au deuxième ordre, avec  $B = 14.1$ , donne une courbure trop faible, et surestime les données aux petits  $\Phi_{si}$ . La prédiction de l'équation III.2 (utilisant  $\Phi_{agg}$ ) s'approche le plus des données (courbe en pointillées, Fig. III.5a) avec  $\Phi_{max} = 21\%$  et  $\eta = 35\%$ . Ceci correspond à une fraction volumique de blocage ('packing fraction') de  $\Phi_{agg,max} = \Phi_{max}/\eta = 60\%$ , une valeur raisonnable.

Nous avons fait le même type d'analyse avec l'énergie de rupture, cf. éq.(III.8). Le résultat est tracé en Figure III.5b. Il y a certes des problèmes inhérents à la détermination exacte de l'énergie de rupture, qui est un phénomène catastrophique qu'il faudrait étudier de manière statistique. Cependant, les données suivent une courbe assez lisse. Les prédictions de la théorie d'Einstein (linéaire, éq.(III.1)) et de l'éq.(III.2), pour lesquelles nous avons utilisé la fraction volumique d'agrégat - éq.(III.9) -, sont également tracées. Avec la loi d'Einstein, le meilleur accord est obtenu avec une compacité de  $\eta = 50\%$  pour les faibles fractions volumiques. Avec l'équation de 'packing', un assez bon accord est trouvé avec  $\eta = 52\%$  et  $\Phi_{max} = 34\%$ , donc  $\Phi_{agg,max} = 65\%$ , ce qui est de nouveau une valeur raisonnable pour une fraction volumique de blocage.

Pour résumer, comparons les résultats pour le module de Young et pour l'énergie de rupture, cf. Figures III.5a et b. La compacité à déformation faible, déduite du module, correspond à la compacité d'un petit agrégat de  $N_{agg} = 10$  environ, comme mesuré par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles. Cette compacité permet également de comprendre l'origine et la position du maximum de contrainte. La compacité moyennée sur toute la déformation, comme elle est mise en évidence par l'évolution de l'énergie de rupture, est nettement plus élevée, de l'ordre de 50%. La seule explication que nous avons pu trouver est que le nombre d'agrégation moyen diminue lors de la déformation, c'est-à-dire que les agrégats se cassent au fur et à mesure. Cette hypothèse aurait aussi le mérite d'expliquer la diminution rapide du facteur de renforcement au cours de la déformation, cf. Figure III.3.

#### - Etude du renforcement pour différentes tailles de particules

Dans le deuxième chapitre, nous avons comparé la structure dans la matrice des petites particules de silice (B30) avec celle des particules un peu plus grandes (B40). En ce qui concerne la structure, si l'on cherche à résumer la situation en une phrase, nous avons trouvé



en chapitre II que la grande silice a tendance à s'agréger un peu moins. Nous étudions maintenant les différences entre les deux silices en termes de renforcement.

Dans la série de Figures III.6a à d, nous montrons les courbes de traction obtenues pour des échantillons à pH 5 et pH 9, pour différentes fractions volumiques de silice. A droite, nous avons également tracé les facteurs de renforcement.

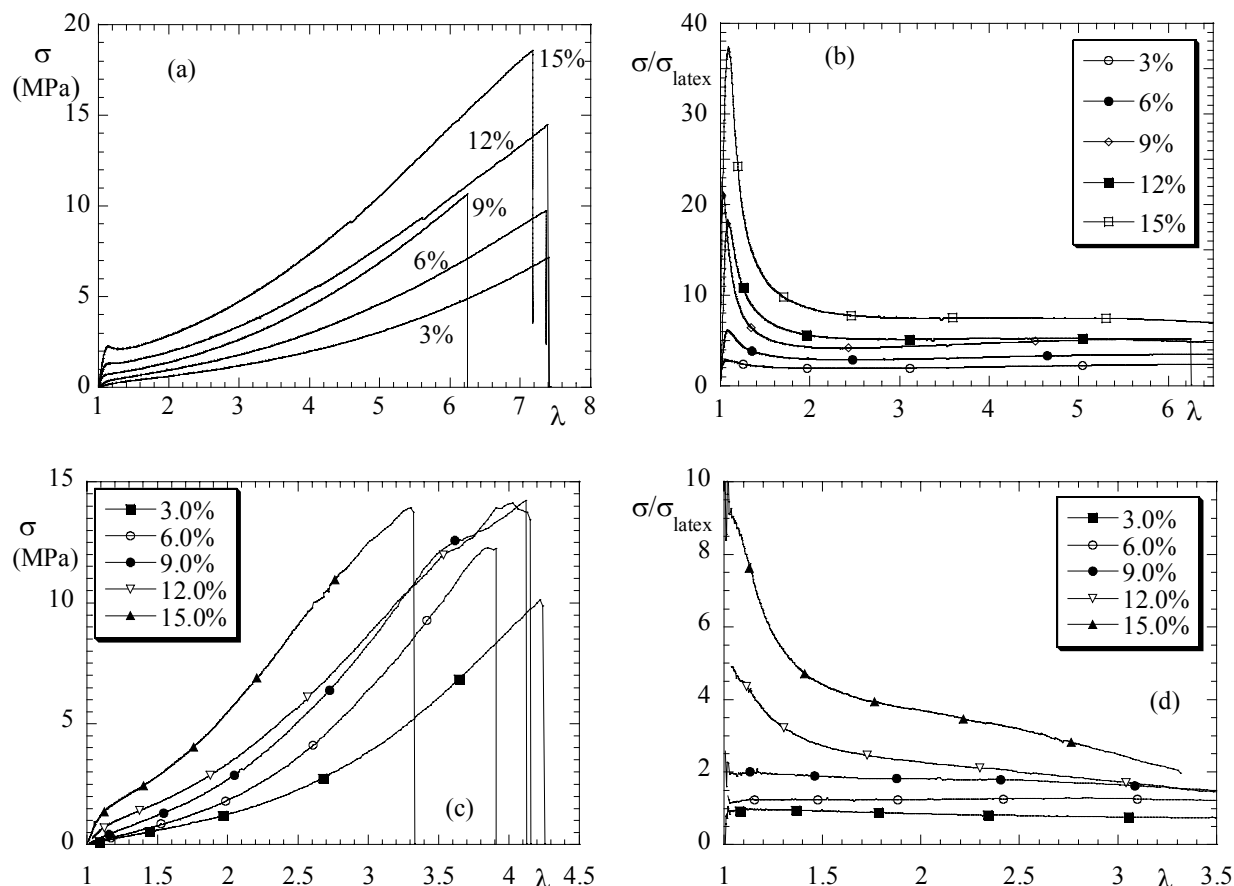


Figure III.6a : Contrainte en fonction de l'élongation  $\lambda$  pour des échantillons B40, pH 5,  $\Phi_{\text{si}} = 3 - 15\%$ .

Figure III.6b : Facteur de renforcement pour des échantillons B40, pH 5,  $\Phi_{\text{si}} = 3 - 15\%$ .

Figure III.6c : Contrainte en fonction de l'élongation  $\lambda$  pour des échantillons B40, pH 9,  $\Phi_{\text{si}} = 2.5 - 15\%$ .

Figure III.6d : Facteur de renforcement pour des échantillons B40, pH 9,  $\Phi_{\text{si}} = 2.5 - 15\%$ .

Dans ces courbes, nous observons essentiellement les mêmes phénomènes qu'avec les particules plus petites, à des différences numériques près. En comparant par exemple la Figure III.4b à Figure III.6d, on s'aperçoit que la plus petite silice semble renforcer un peu plus, que le facteur de renforcement possède un maximum, et que sa décroissance se fait plus vite avec  $\lambda$ . En ce qui concerne les modules, nous avons fait la même analyse qu'avec les particules B30 (Figure III.5), en comparant le renforcement du module de Young avec les différentes prédictions [9]. Avec les particules B40, la prédiction d'Einstein – linéaire ou quadratique -

est bonne seulement aux faibles fractions volumiques,  $\Phi_{si} < 5\%$ . Avec l'éq.(III.2), en faisant intervenir la fraction volumique de l'agrégat à la place de celle de la silice, éq.(III.9), l'accord avec les données s'améliore, à condition de choisir une compacité relativement élevée. Ceci est compatible avec les nombres d'agrégaions faibles,  $N_{agg} < 2$  ( $\eta = 45\%$ ,  $\Phi_{agg,max} = \Phi_{max}/\eta = 51\%$ ). De plus, il n'y a aucun maximum dans les courbes de traction, mêmes au plus fortes fractions volumiques de silice. Selon notre interprétation, il y a donc peu de collisions puisque les agrégats, plus petits et bien compacts, s'évitent plus facilement. L'énergie de rupture a été analysée de manière analogue. Une tentative d'ajustement avec la loi d'Einstein donne aussi une compacité de 45%, mais il y a des déviations aux fortes fractions volumiques, non comprises.

Pour résumer la situation des nanocomposites à base de la silice B40, nous avons réuni en Figure III.7a tous les modules de Young en fonction de la fraction volumique de silice et du pH. Les courbes théoriques ont été produites en ajustant les compacités par une fonction linéairement croissante de la concentration, qui a ensuite été injectée dans les éqs.(III.2) et (III.9). Notons que sans changement de compacité, les trois valeurs du module à une fraction volumique donnée (en Figure III.7a) devrait coïncider, si l'on croit les éqs. (III.1) et (III.2). Last but not least, l'état d'agrégaion des mêmes échantillons est résumé en Figure III.7b.

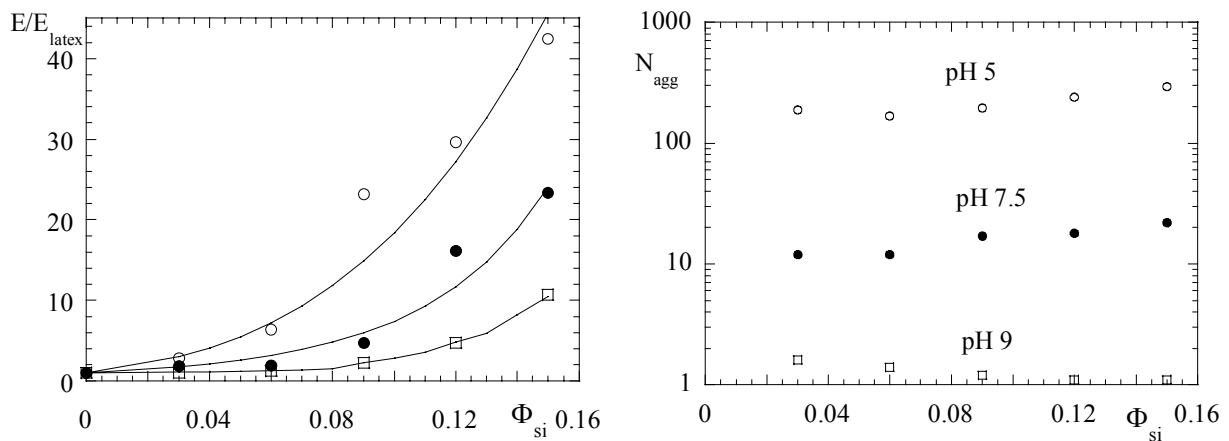


Figure III.7a : Facteur de renforcement du module de Young  $E/E_{\text{latex}}$  en fonction de la fraction volumique de silice, pour différents pH (silice B40, pH 5 ( $\circ$ ), pH 7.5 ( $\bullet$ ), pH 9 ( $\square$ )). Les lignes continues sont calculées à partir d'une dépendance linéaire de la compacité de la concentration.

Figure III.7b : Nombre d'agrégaion en fonction de la fraction volumique de silice, pour différents pH (5, 7.5, 9) pour la silice B40.

- Petit résumé des propriétés mécaniques des nanocomposites chargés

Nous avons vu dans cette section qu'il est possible d'isoler la contribution dominante de la charge sur les courbes de traction des nanocomposites. Nous avons trouvé de très grandes différences dans le renforcement, à fraction volumique de silice identique. Ces grandes différences sont clairement corrélées avec les évolutions importantes de la structure de la charge. Dans le cas des grands agrégats de silice, le renforcement initial est très élevé, mais il diminue rapidement avec la déformation, ce que nous interprétons comme le signe de la destruction des agrégats. Lorsque l'on augmente la fraction volumique de charge minérale, de nouveaux phénomènes apparaissent, comme par exemple les collisions.

Pour finir la section, discutons un dernier point. Nous avons toujours dit que l'interface entre polymère et charge reste inchangée, alors que la structure évolue grandement. Ceci n'est sûrement pas tout à fait exact, dans la mesure où il pourrait y avoir par exemple des phénomènes de pontage ionique entre silanols et polymères, ce qui dépendrait donc du taux d'ions. Si cet effet existe, il existe à tous les stades de déformation. Il apparaît alors clairement, e.g. en Figure III.2b, qu'il est environ un ordre de grandeur plus petit (le plateau) que l'effet de structuration qui donne lieu au maximum.

### III.3 Nanocomposites à base de silice greffée : Propriétés mécaniques

Comme nous l'avons brièvement décrit en section II.3, Abdeslam El Harrak a polymérisé des chaînes de poly(styrène) et poly(méthacrylate de butyle) à partir de la surface de petites particules de silice (rayon  $\approx 55$  Å) par polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP). Il a ensuite incorporé ses particules avec leur couche de polymère dans une matrice du même polymère, et il a mesuré les courbes de contrainte ainsi que la structure sous déformation par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles.

En Figure III.8, nous montrons l'exemple d'une série de courbes de traction mesurées à  $T = 53^\circ\text{C}$ , étiré à  $0.005\text{ s}^{-1}$ . Les échantillons ont été renforcés avec 3%v et 12%v de silice. Le greffage sur les particules de silice est relativement faible (22 chaînes par particule, de masse 19 kg/mol). La masse moyenne des chaînes de la matrice est beaucoup plus élevée, de l'ordre de 192 kg/mol, avec une polydispersité importante (2.4).

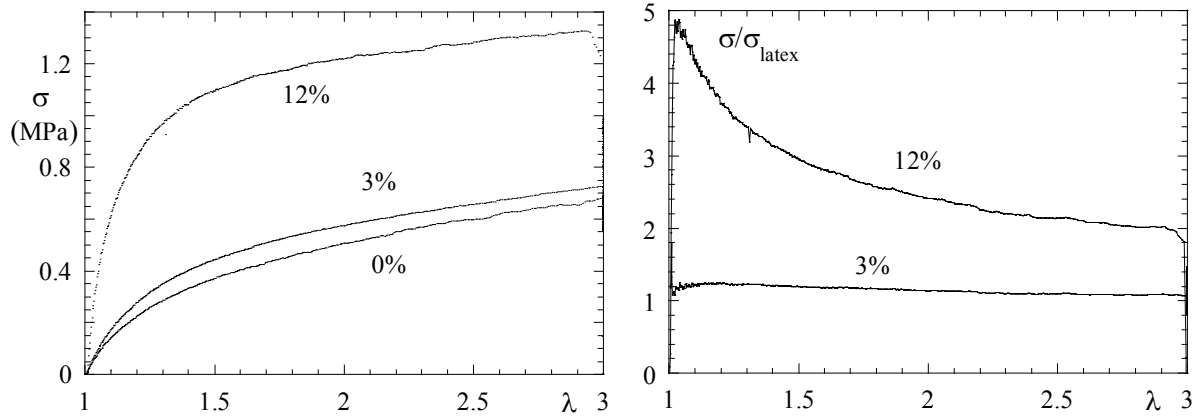


Figure III.8a : Contrainte en fonction de l'élongation  $\lambda$  pour des échantillons de poly(méthacrylate de butyle) pur (0%) et chargé en silice greffée à 3% et 12% en fraction volumique de silice.

Figure III.8b : Facteur de renforcement  $\sigma/\sigma_{\text{latex}}$  obtenu en divisant les contraintes par les contraintes de la matrice pure.

Dans ces courbes, bien que préliminaires, on observe un renforcement important aux petites déformations, qui diminue aux déformations intermédiaires. Il est notable qu'il n'y a pas de maximum en contrainte aux petites déformations, contrairement à ce que nous avons obtenu pour les grands agrégats de la section précédente. Ces courbes suggèrent donc une agrégation relativement faible. Sous déformation, les agrégats se cassent et se réorganisent, ce qui contribue à la diminution du facteur de renforcement.

## **PARTIE B : SIMULATION DES PROPRIETES MECANIQUES DE RESEAUX FORTEMENT ENCHEVETRES**

Publications [10]

*L'essentiel des résultats présentés ici a été obtenu lors d'un séjour à l'Université de Naples 'Federico II' en 2000, dans le laboratoire de G. Marrucci. Ont collaboré à la mise en œuvre du modèle Giovanni Ianniruberto, Francesco Greco, et Giuseppe Marrucci.*

Les propriétés mécaniques des réseaux de polymères ont été étudiées depuis un demi-siècle environ [2], et ce mémoire n'est pas la place appropriée pour résumer l'ensemble des avancées faites dans le domaine. Disons simplement que les premières théories étaient des théories de réseaux affines ou fantômes, et que le modèle du tube d'Edwards a été le premier grand succès dans la description des effets dus à la présence d'autres chaînes, les enchevêtrements [3]. Plus tard, une théorie complète de chaînes en interaction a été proposée par Ball et al [10], et généralisée aux chaînes à extensibilité finie par Vilgis et al [11]. Cependant, des topologies plus compliquées, comme par exemple celle induite par la bi- ou polydispersité des chaînes, ont presque toujours nécessité le concours de la simulation numérique. Dans ce domaine, les travaux de l'école de Kremer et Grest sont les plus importants [12]. Ils discrétisent la chaîne quasiment au niveau du monomère, ce qui mène à des calculs très longs, utilisant de très grands ordinateurs, mais ce qui a l'avantage de décrire des phénomènes comme les enchevêtrements de manière naturelle, en simple conséquence de la non pénétrabilité des monomères. Nous proposons ici une approche différentes, plus ciblée sur la description des enchevêtrements.

### **III.4 Simulation d'un réseau enchevêtré**

- **Méthode de simulation générale : sous chaînes et slip-links**

Nous avons entrepris une simulation Brownienne d'un réseau de polymère contenant beaucoup de chaînes en interaction (simulation multi-chaînes) via des nœuds, qui peuvent être

des points de réticulation ou des enchevêtrements. Ces derniers sont représentés par des ‘slip-links’, i.e. des nœuds coulissants reliant deux chaînes. Le système est discrétisé au niveau des ‘sous-chaînes’, i.e. de parties de chaîne reliant deux slip-links. La statistique des chaînes et des sous-chaînes à l’équilibre est gaussienne, comme observé expérimentalement. Le déplacement des nœuds – slip-links et points de réticulation – est gouverné par des équations de mouvement qui respectent l’équilibre des forces sur un nœud. Lorsqu’une déformation est imposée au système, on le laisse relaxer avant de calculer les moyennes des observables (contraintes, etc...), ce qui implique que le déplacement des nœuds n’est pas forcément affine.

- Formation du réseau et statistique gaussienne

Nous construisons un réseau amorphe en créant  $N_c$  chaînes monodisperses par des marches aléatoires de longueur de pas  $\ell$ , à l’intérieur d’une boîte cubique de volume  $V = L_x L_y L_z$ , avec conditions aux limites périodiques. Chaque pas représente une sous-chaîne reliant deux ‘beads’, dont il y a  $N_s$  par chaîne. La densité de sous-chaînes vaut  $\nu = N/V$ , avec  $N = N_c \cdot N_s$ . Le réseau est ensuite formé en reliant les chaînes par les beads. Pour deux beads en bout de chaîne, la liaison devient un point de réticulation, tandis que deux beads intérieurs forment un slip-link, i.e. un nœud coulissant, cf. Figure III.9. Notons aussi que dans la simulation, l’anneau représentant un sliplink a un diamètre de zéro.

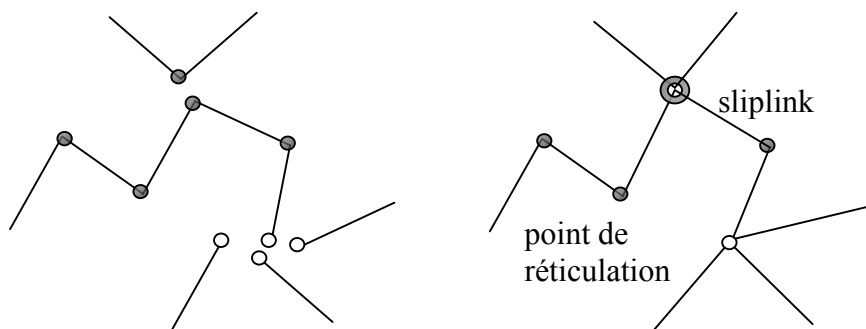


Figure III.9: Deux étapes dans la formation d’un réseau enchevêtré : Un sliplink et un point de réticulation. Les beads internes sont gris, ceux en bout de chaîne blancs.

Les connexions se font selon les règles suivantes : **(i)** La fonctionnalité  $f$  des points de réticulation doit être inférieure ou égale à quatre. **(ii)** Les slip-links sont faits à partir de deux beads internes aux chaînes ( $f = 4$  automatiquement), et les deux beads ne doivent pas être voisins directs sur une même chaîne. **(iii)** Le réseau est accepté si les pathologies sont rares :

moins d'un pour-cent de bouts de chaînes non connectés, et moins d' 1.5% de bouts de chaînes dans un point de réticulation avec  $f$  inférieure ou égale à deux.

Ces connexions déforment les chaînes, et les propriétés statistiques initiales se retrouvent modifiées. Notre solution a été de créer des chaînes non gaussiennes au début, pour qu'elles deviennent gaussiennes après connexion et équilibration. Ce réglage des paramètres initiaux qui permet d'obtenir ce résultat (cf. annexe) est le prix à payer pour la discrétisation choisie.

Après formation du réseau,  $n_0$  monomères sont attribués à chaque sous-chaîne, et le système est équilibré en faisant fonctionner la dynamique selon les équations de mouvement. Le réseau équilibré a les propriétés statistiques suivantes :

$$\langle a_i^2 \rangle = \langle n_i \rangle b^2 = n_0 b^2 \quad (\text{III.10a})$$

$$\langle R_j^2 \rangle = N_s \langle a_i^2 \rangle \quad (\text{III.10b})$$

où  $\mathbf{R}_j$  et  $\mathbf{a}_j$  sont des vecteurs bout-à-bout des chaînes et sous-chaînes,  $b$  est la longueur du monomère (ou longueur de Kuhn), et  $n_j$  est le nombre momentané de monomères dans la sous-chaîne  $j$ , avec  $\langle n_j \rangle = n_0$  par conservation du nombre de monomères. La longueur  $b$  définit l'échelle de longueur, et nous avons choisi  $b = 0.1$ , parce que cela donne une longueur carrée moyenne des sous-chaînes de 1 pour  $n_0 = 100$ .

#### - Equations de mouvement et équilibration

La dynamique du réseau est simulée par deux types de mouvements. Le premier est le mouvement des nœuds (slip-links et points de réticulation) dans l'espace, en réponse à l'agitation thermique et à la force nette  $\Sigma F_i$  exercée par les quatre sous-chaînes  $i$  reliées à ce nœud :

$$\mathbf{F}_i = \frac{3kT}{b} f(x_i) \mathbf{x}_i \quad (\text{III.11a})$$

$$x_i = a_i/n_i b \quad (\text{III.11b})$$

Pour cette dernière, nous avons d'abord pris la loi linéaire classique pour les chaînes gaussiennes, c'est-à-dire que nous avons posé  $f(x) = 1$ . Dans une deuxième partie, nous explorons l'effet de l'extensibilité finie des chaînes en ajoutant un terme basé sur l'expression de Warner à  $f(x)$  [13] :

$$f(x) = \frac{1}{1-x^2} \approx 1 + x^2 + x^4 + x^6 + \dots \quad (\text{III.12})$$

L'avantage d'utiliser la série est qu'elle évite les divergences (certes très rares) tout en introduisant une forte non-linéarité, limitant ainsi l'extension des sous-chaînes.

L'équation discrète de mouvement pour les noeuds s'écrit, dans la limite de Stokes:

$$\Delta \mathbf{r} = \frac{6D\Delta t}{f \cdot b} \sum_{i=1}^f f(x_i) \mathbf{x}_i + \sqrt{\frac{12D\Delta t}{f}} \mathbf{u} \quad (\text{III.13})$$

où  $\mathbf{r}$  dénote la position du nœud,  $\Delta t$  le pas dans le temps, et  $\mathbf{u}$  est un vecteur unitaire de direction aléatoire. Le dernier terme dans l'éq.(III.13) vient de la force Brownienne, dont l'amplitude est fixée par le théorème de fluctuation-dissipation [2]. Le mouvement est gouverné par la diffusivité totale d'un nœud  $D_n$ , que nous écrivons comme la somme des diffusivités moyennes des quatre moitiés de sous-chaînes impliquées dans le mouvement :  $D_n = 2D/f$ . Rappelons que l'équation d'Einstein  $D = kT/\zeta$  relie la diffusivité au coefficient de frottement d'une sous-chaîne  $\zeta$ , et que cette dernière est supposée constante.

La deuxième équation de mouvement décrit le glissement des chaînes à travers les slip-links. Ce glissement est le résultat d'une tension différente dans deux sous-chaînes appartenant à la même chaîne, ainsi que du mouvement Brownien. Nous avons déduit l'équation de glissement du mouvement d'un bead virtuel de coordonnée curviligne  $s$ , se trouvant initialement à l'endroit de l'enchevêtrement ( $s=0$ ). Ce bead virtuel est tiré par les deux sous-chaînes. Il se déplacera d'un côté ou de l'autre de l'enchevêtrement ( $\Delta s > 0$  ou  $< 0$ ), ce qui résulte en un échange de monomères  $\Delta n$ . L'équation discrète s'écrit :

$$\Delta s = \frac{3D \Delta t}{b} (x_j f(x_j) - x_i f(x_i)) \pm \sqrt{2D \Delta t} \quad (\text{III.14a})$$



$$\left. \begin{aligned} \Delta n_i &= -n_i \frac{\Delta s}{\Delta s + a_i} && \text{pour } \Delta s > 0 \\ \Delta n_j &= -n_j \frac{-\Delta s}{-\Delta s + a_j} && \text{pour } \Delta s < 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.14b})$$

$$\Delta n_i + \Delta n_j = 0 \quad (\text{III.14c})$$

où  $i$  et  $j$  sont des sous-chaînes consécutives le long de la même chaîne, et la force aléatoire unidimensionnelle est prise en compte par le terme de signe  $\pm$ .

L'équilibration du système est obtenu en choisissant un nœud au hasard et en appliquant les équations de mouvement eq.(III.13, III.14). L'énergie totale  $E$ , stockée dans la tension des sous-chaînes du système, permet de suivre cette équilibration avec le temps. Elle s'écrit :

$$\frac{E}{kT} = \frac{3}{2} \langle n_i x_i^2 \cdot e(x_i) \rangle \quad (\text{III.15a})$$

$$e(x) = 1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{3} + \frac{x^6}{4} \quad (\text{III.15b})$$

où les parenthèses indiquent la moyenne sur toutes les sous-chaînes. En analogie avec l'éq.(III.12), nous avons fait intervenir une fonction  $e(x)$  permettant de décrire les chaînes gaussiennes ( $e = 1$ ) ou d'extensibilité finie.

#### - Déformation et mesure du tenseur des contraintes

La déformation est imposée en déplaçant tous les beads, ainsi que la boîte de simulations et ses images périodiques de manière affine. Les beads (coordonnées  $x, y, z$ ) sont déplacés selon les lois suivantes :

*Extension uniaxiale (ou compression):*

$$\left. \begin{aligned} x' &= x \cdot \lambda \\ y' &= \frac{y}{\sqrt{\lambda}} \\ z' &= \frac{z}{\sqrt{\lambda}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.16a})$$

*Cisaillement simple:*

$$\left. \begin{aligned} x' &= x + \gamma y \\ y' &= y \\ z' &= z \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.16b})$$

Ici  $\lambda$  dénote l'élongation relative dans la direction  $x$ , et  $\gamma$  le cisaillement. Après chaque étape ( $\lambda = 1.10$  ou  $\lambda = 0.90$ ; en cisaillement:  $\Delta\gamma = 0.10$ ), le système est équilibré. La quantité thermodynamique qui nous intéresse est le tenseur des contraintes. Il est calculé par la moyenne suivante :

$$\mathbf{T} = v \langle \mathbf{F} \mathbf{a} \rangle \quad (\text{III.17})$$

Après équilibration, les observables, i.e. les composantes du tenseur qui nous intéressent, sont moyennés dans le temps, et toute la procédure est répétée pour différentes réalisations initiales du réseau (typiquement 10 à 50). Cette dernière moyenne est nécessaire à cause de la taille finie du système, chaque réalisation ayant une topologie fixée. Finalement, tous les résultats sont extrapolés à  $\Delta t = 0$ , et les barres d'erreur calculées selon les procédures habituelles.

### III.5 Propriétés mécaniques d'un réseau enchevêtré : Module de Young

Nous présentons maintenant les modules de Young déterminés en étirement pour des chaînes ayant jusqu'à 20 sous-chaînes. Nous avons simulé des systèmes gaussiens et non gaussiens, avec 50 ou 100 monomères par sous-chaîne en moyenne. Dans un premier temps, nous avons vérifié les propriétés statistiques des chaînes.

#### - Structure du réseau et statistique gaussienne à l'équilibre

Après l'étape de formation du réseau, nous vérifions les connexions. En Tableau III.2 nous résumons la moyenne des connexions sur une vingtaine de réalisations.

Tous les beads :		Beads en bout de chaîne seulement :		Paramètre d'ordre tensoriel: $\mathbf{S} = \langle \mathbf{u}\mathbf{u} \rangle$		
Fonctionnalité moyenne :	$\langle f \rangle = 3.97$	Fonctionnalité moyenne :	$\langle f \rangle = 3.93$	$1/3 \pm 0.0001$	$0.000 \pm 0.001$	$0.000 \pm 0.001$
$f=1$ :	0.0034%	$f=1$ :	0.017%		$1/3 \pm 0.0001$	$0.000 \pm 0.001$
$f=2$ :	1.19%	$f=2$ :	1.23%			$1/3 \pm 0.0001$
$f=3$ :	0.84%	$f=3$ :	4.22%	<b>Moments supérieurs:</b>		
$f=4$ :	97.96%	$f=4$ :	94.53%	$\langle x^4 \rangle = \langle y^4 \rangle = \langle z^4 \rangle = 1/5 \pm 0.0002$		
Fraction de beads non connectés:	0.95%	Fraction de beads avec $f=1$ ou $f=2$ :	1.25%	$\langle x^2 y^2 \rangle = \langle x^2 z^2 \rangle = \langle y^2 z^2 \rangle = 1/15 \pm 0.001$		
				$\langle \text{termes impaires} \rangle = 0 \pm 0.001$		

Tableau III.2 : Statistique de formation du réseau moyennée sur 20 réalisations (10 beads par chaîne,  $N_c = 5000$ ).

Dans la partie de gauche du tableau sont notées les moyennes sur tous les beads. La fonctionnalité moyenne  $\langle f \rangle$  est proche de 4 (3.95 étant la limite d'acceptation), ce qui implique qu'une grande majorité des beads est connectée. A droite, nous donnons la même statistique pour les bouts de chaînes. D'une façon générale, les points de réticulation sont tétrafonctionnels, avec quelques exceptions. Nous avons également vérifié que le réseau est isotrope, en calculant les tenseurs d'ordre 2 et 4  $\langle \mathbf{u}\mathbf{u} \rangle$  et  $\langle \mathbf{u}\mathbf{u}\mathbf{u}\mathbf{u} \rangle$  ( $\mathbf{u}$  étant toujours le vecteur d'unité de la même direction qu'une sous-chaîne). A l'échelle des chaînes, l'isotropie a été vérifiée par  $\langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle$ .

Comme indiqué ci-dessus, nous avons cherché à obtenir des chaînes gaussiennes, c'est-à-dire obéissant aux éqs.(III.10) après équilibration, ce qui nécessite de partir de chaînes non gaussiennes avant la construction du réseau. Pour illustrer l'idée, nous montrons le résultat des statistiques pour des paramètres de réseau non adaptés (chaînes initiales gaussiennes:  $\ell = 0.856$ ,  $\Theta_b = \infty$ ) en Figure III.10a.

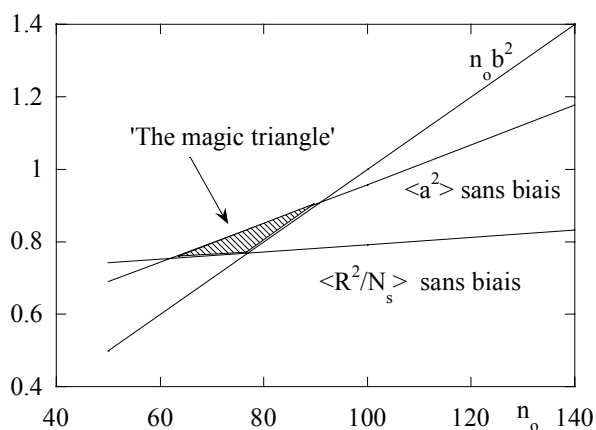


Figure III.10a : Statistique de réseau après équilibration pour  $N_s = 9$ ,  $N_c = 5000$ , 10 réalisations. Les chaînes initiales sont gaussiennes. La déviation des éq.(III.10) est symbolisée par l'aire du triangle.

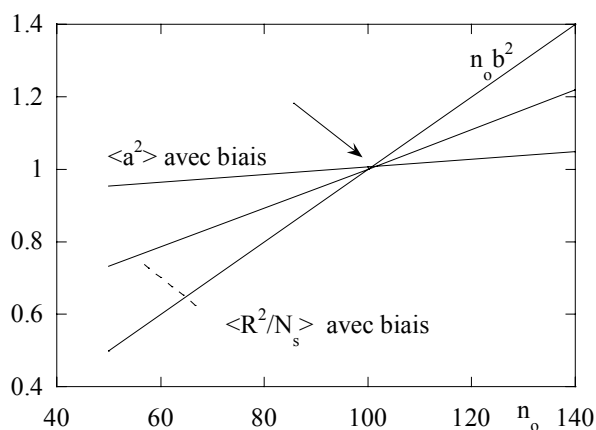


Figure III.10b: Statistique du même réseau après équilibration, en partant de chaînes biaisées. Les éq.(III.10) sont vérifiées.

En Figure III.10b, nous sommes parti d'une marche aléatoire biaisée, selon l'algorithme présenté en appendice. Nous observons que ce choix de paramètres ( $\Theta_b = 2.43$ ) augmente la valeur de  $\langle R^2 \rangle$  beaucoup plus que celle de  $\langle a^2 \rangle$ , et les éqs. (III.10) sont vérifiées. Nous rapportons dans l'annexe des exemples des valeurs du paramètre de biais utilisé.

- Le module de Young des réseaux enchevêtrés

En déformation uniaxiale, on mesure la contrainte et accède au module de Young  $E$ , tandis qu'en cisaillement simple, on obtient le module de cisaillement  $G$ , lié à  $E$  par  $E = 3G$ . Il suffit donc de montrer un des deux. En Figure III.11, nous avons tracé le module  $G$  en fonction de la fraction  $\phi_{CL} = 1/N_s$  de points de réticulation pour des chaînes gaussiennes [14]. Dans la même figure, nous comparons ce résultat de simulation à la courbe prédite par Ball et al [10], ainsi qu'à la prédiction d'un modèle fantôme, sans enchevêtrements ( $G/vkT = 0.5$ ). On observe que nos résultats suivent la tendance générale, même si les points sont décalés vers le bas. Nous remarquons surtout que nos points s'alignent bien sur une droite (qui n'est pas la droite théorique), et l'on peut en conclure que le module d'un réseau enchevêtré s'obtient en additionnant les contributions des points de réticulation et des enchevêtrements, avec une 'efficacité' d'environ  $2/3$  pour les contributions des enchevêtrements. Cette additivité, qui était imposée dans les théories [10,11], sort ici comme résultat principal.

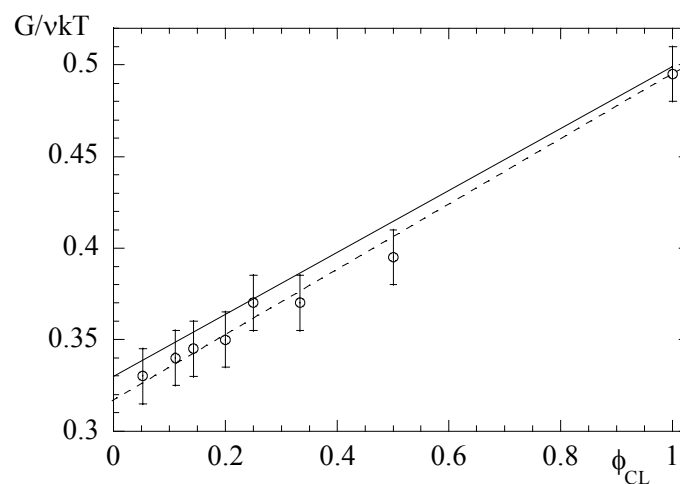


Figure III.11 : Module de cisaillement  $G$  en fonction de la fraction de points de réticulation  $\phi_{CL}$  pour des chaînes gaussiennes ( $n_o = 100$ ,  $N_c = 5000$ ). En ligne continue la prédiction de Ball, en pointillés un ajustement linéaire pour illustrer l'additivité.

Dans une deuxième figure, nous avons tracé le module  $G$  pour un réseau de chaînes à extensibilité finie. Dans ce cas, c'est la théorie de Vilgis [11] qui fournit la prédiction théorique (ligne continue).

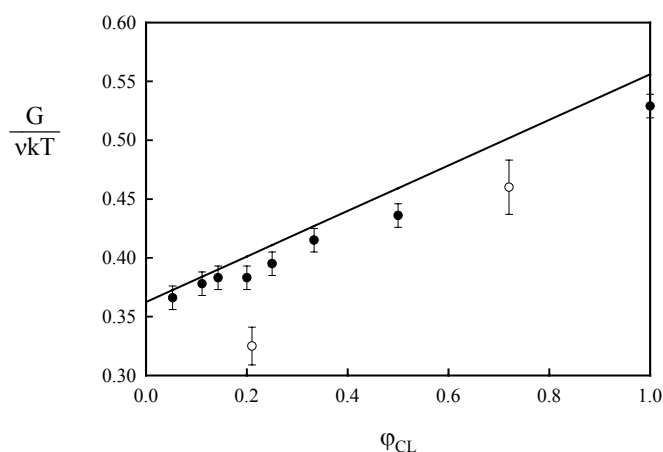


Figure III.12 : Module de cisaillement  $G$  en fonction de la fraction de points de réticulation  $\phi_{CL}$  pour des chaînes non gaussiennes ( $n_o = 50$ ,  $N_s = 9$ ,  $N_c = 5000$ ). La droite a été calculé par le modèle de Vilgis [11] ( $\eta = 0.234$ ,  $n_o = 50$ ,  $\alpha=0.14$ ). Pour comparaison, nous avons ajouté un point d'une simulation de Grest [12], vers  $\phi_{CL} = 0.7$  ( $n_o \approx 70$ ).

Les modules observés (en théorie et en simulation) sont légèrement plus élevés que dans le cas des chaînes gaussiennes. Nous retrouvons l'additivité des contributions des points de réticulation ( $kT/2$  par point) et des enchevêtrements ( $2/3$  de  $kT/2$  par enchevêtrement).

### III.6 Propriétés mécaniques d'un réseau enchevêtré : Additivité des contraintes

Avant de nous intéresser aux propriétés mécaniques des réseaux enchevêtrés, regardons rapidement le cas où nous savons faire un calcul analytique pour vérifier l'algorithme. Nous avons tracé la contrainte de cisaillement  $T_{xy}$  et la première différence des contraintes normales  $N_1$ , la 2<sup>e</sup> étant zéro. En Figure III.13, nous comparons les prédictions du réseau fantôme ( $T_{xy} = \nu kT \gamma$ ,  $N_1 = \nu kT \gamma^2$ ) à notre calcul pour des chaînes sans enchevêtrements ( $N_s = 1$ ).

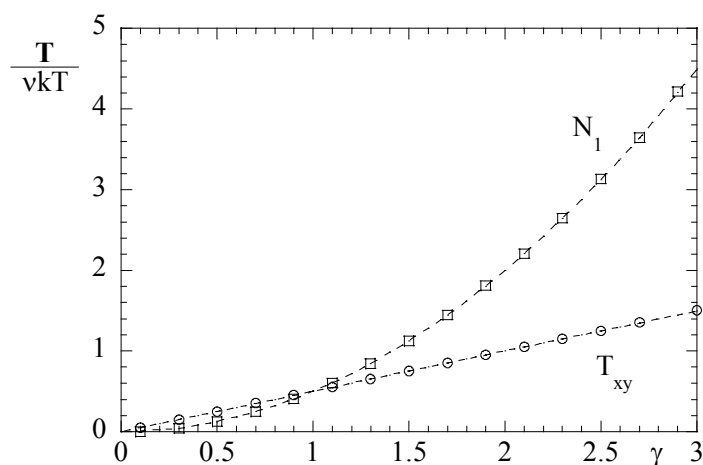


Figure III.13 : Comparaison entre la prédiction du modèle fantôme (lignes en pointillées) et notre simulation :  $T_{xy}(\circ)$  et  $N_1(\square)$  pour le système  $n_o = 100$ ,  $N_s = 1$  (sans enchevêtrements), en cisaillement simple.

En Figure III.14a-d, nous traçons la contrainte en étirement, en cisaillement, ainsi que la première et la deuxième différence des contraintes normales pour  $N_s = 1$  à 19,  $n_o = 100$ , chaînes gaussiennes.

Dans les Figures III.14, nous observons sans surprise que la contrainte baisse lorsque l'on ajoute des enchevêtrements. Ce qui est plus étonnant, c'est que  $N_2$  devient non nulle, négative, et très inférieure en module à  $N_1$ . La 2<sup>e</sup> différence des contraintes normales est donc clairement liée aux enchevêtrements, et en ordre de grandeur sa valeur correspond aux observations expérimentales.

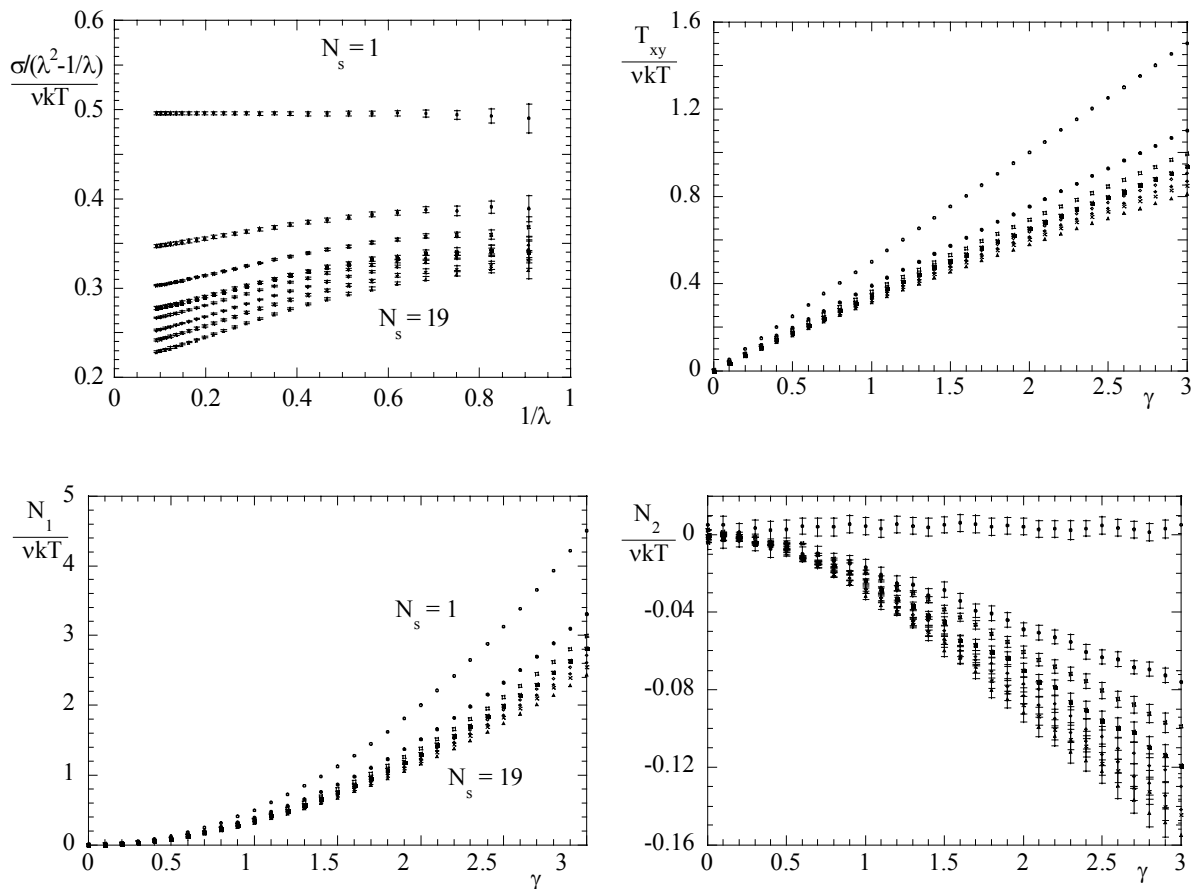


Figure III.14(a-d) : Résultats principaux en étirement et cisaillement simple ( $n_o = 100$ ,  $N_s = 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 19$ , chaînes gaussiennes).

Nous nous sommes inspirés de l'additivité des contribution au module des enchevêtrements et des points de réticulation que nous avons mise en évidence en Figure III.11 et 12. Est-ce que cette additivité est aussi vraie pour le tenseur des contraintes ? Dans ce cas, il faudrait l'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{\mathbf{T}}{\nu kT} = \phi_{CL} \mathbf{P} + \phi_{SL} \mathbf{S} \quad (\text{III.18})$$

où  $\phi_{SL} = 1 - \phi_{CL}$ ,  $\mathbf{P}$  dénote le tenseur des contraintes dû aux points de réticulation, que nous pouvons calculer par la théorie de James et Guth pour les réseaux fantômes, et  $\mathbf{S}$  le tenseur – inconnu – dû aux enchevêtrements. Pour vérifier l'éq.(III.18), il suffit de la résoudre pour  $\mathbf{S}$ , et vérifier si  $\mathbf{S}$  est indépendant de  $\phi_{CL}$ . En Figure III.15, nous superposons les résultats pour les différents éléments du tenseur  $\mathbf{S}$ , que nous avons calculés à partir des données de la Figure III.14.

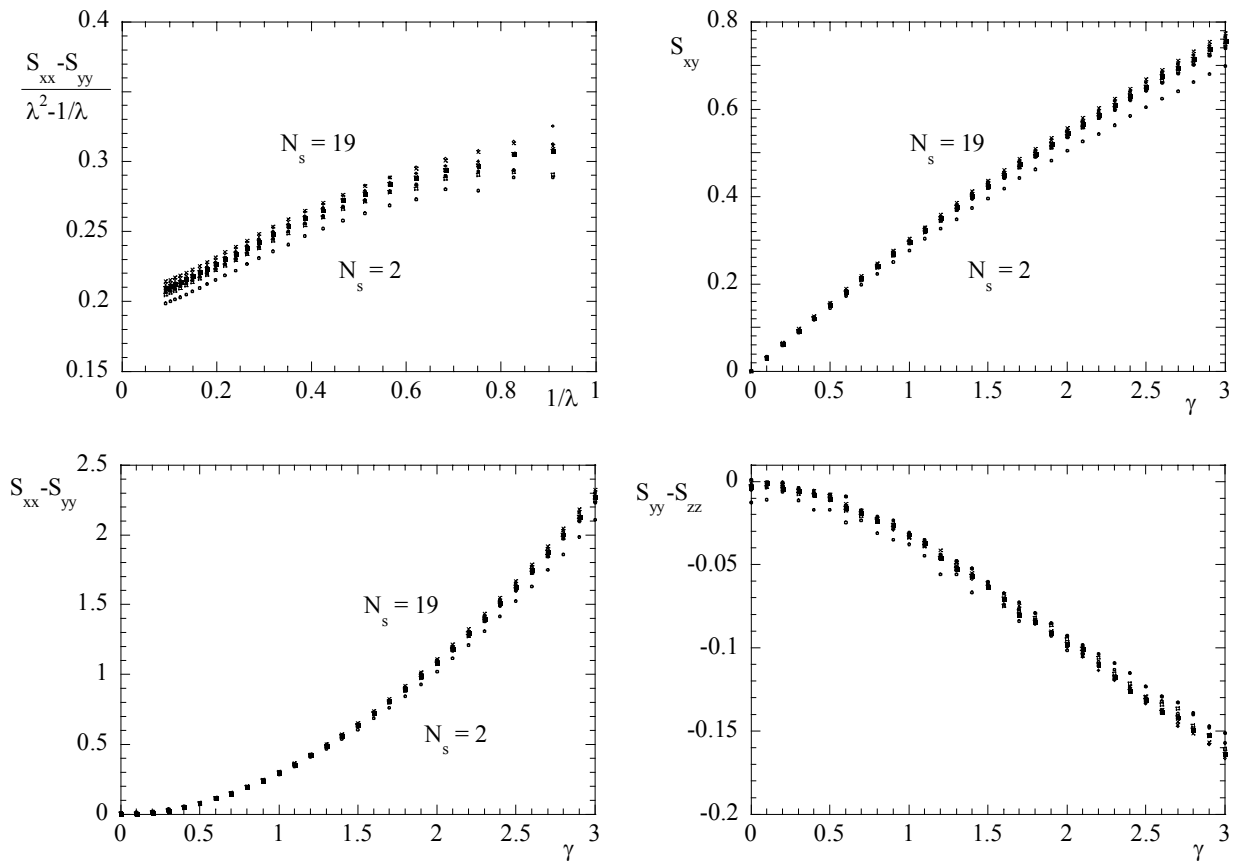


Figure III.15(a-d) : Eléments du tenseur des contraintes dû aux enchevêtrements seuls en étirement et cisaillement simple ( $n_0 = 100$ ,  $N_s = 2,3,4,5,7,9,19$ , chaînes gaussiennes).

Nous observons que les éléments du tenseur des contraintes  $\mathbf{S}$  se superposent assez bien sur une courbe maîtresse, ce qui met en évidence l'additivité des contributions à ce tenseur, du moins pour des chaînes suffisamment longues (plus d'un enchevêtrement par chaîne). Lorsque l'on augmente le nombre de sous-chaînes  $N_s$  entre points de réticulations, les éléments du tenseur des contraintes se rapprochent de plus en plus. Nous pouvons estimer, dans la limite des barres d'erreur, avoir déterminé  $\mathbf{S}$ , qui est donc ce que nous aurions obtenu

en simulant des chaînes infiniment longues. Connaissant  $\mathbf{S}$  et l'additivité, il est maintenant possible de prédire le résultat de toute simulation avec  $N_s$  entre 2 et l'infini. C'est pour cela que nous avons paramétré les éléments de  $\mathbf{S}$ . Pour l'étirement, nous trouvons :

$$\frac{S_{xx}-S_{yy}}{(\lambda^2-1/\lambda)}=0.318+0.024(1/\lambda-1)-0.102(1/\lambda-1)^2 \quad (\text{III.19})$$

Et pour le cisaillement simple :

$$S_{xy} = 0.323 \gamma - 0.0222 \gamma^2 \quad (\text{III.20a})$$

$$S_{xx} - S_{yy} = 0.321 \gamma^2 - 0.021 \gamma^3 \quad (\text{III.20b})$$

$$S_{yy} - S_{zz} = -0.0357 \gamma^2 + 0.0059 \gamma^3$$

Il est important de noter que l'additivité que nous avons trouvée n'est pas introduite a priori dans le calcul, comme c'est par exemple fait par Ball et al [10].

Nous avons fait un travail analogue avec des systèmes de chaînes gaussiennes avec moins de monomères entre enchevêtrements ( $n_0 = 50$ ), et trouvé que l'on pouvait extraire le tenseur des contraintes uniquement dû aux enchevêtrements de la même manière. Le même type de calcul a été répété avec un système de chaînes non gaussiennes ( $n_0 = 50$  et 100), cf. eq.(III.12), et la superposition reste bonne, les écarts entre les éléments de  $\mathbf{S}$  restant inférieurs à 5 à 10%. L'additivité se confirme donc, dans une moindre mesure, aussi pour les chaînes à extensibilité limitée.

Nous concluons la discussion par un dernier résultat intéressant dans cette série de simulations. Il s'agit des chaînes courtes ( $n_0 = 50$ ), non gaussiennes. La contrainte en représentation de Mooney-Rivlin est tracée en Figure III.16a pour  $N_s$  allant de 1 à 19, et nous retrouvons le comportement habituel aux petites déformations. Aux grandes déformations, l'extensibilité limite se fait sentir, et les contraintes remontent vers  $1/\lambda \approx 0.15$ , à comparer à  $1/\sqrt{50}$ . L'extraction du tenseur des contraintes dû uniquement aux enchevêtrements a été faite en utilisant l'éq.(III.18), et le résultat est montré en Figure III.16b. Les contributions pour différentes longueurs de chaîne se superposent remarquablement bien pour les déformations faibles et moyennes. De plus, elles ne présentent plus de remontée vers les grandes



déformations, mais au contraire un affaiblissement marqué, accompagné d'une mauvaise superposition. Nous pouvons conclure que l'additivité ne tient probablement plus dans cette gamme de fortes déformations, et peut-être aussi que la remontée est induite uniquement par les points de réticulations, et elle se réduit au fur et à mesure que la masse des chaînes augmente.

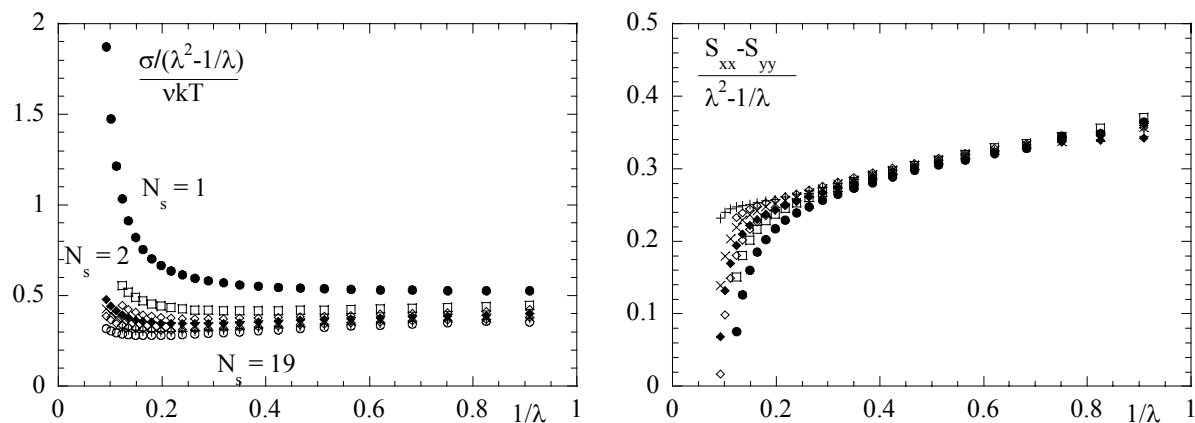


Figure III.16a : Contraintes  $\sigma$  en étirement uniaxial en représentation de Mooney-Rivlin (étirement,  $n_0 = 50$ ,  $N_s = 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 19$ , chaînes non gaussiennes).

Figure III.16b : Contrainte due aux enchevêtrements seuls en étirement ( $n_0 = 50$ ,  $N_s = 2, 3, 4, 5, 7, 9, 19$ , chaînes non gaussiennes).

### ANNEXE: Conformation biaisée des chaînes initiales

La construction du réseau et son équilibration modifient la conformation des chaînes. Pour obtenir une statistique gaussienne en accord avec les eqs.(III.10) après équilibration, nous introduisons un couplage orientationnel ('bias') dans la marche aléatoire produisant les chaînes. L'angle entre deux sous-chaînes voisines  $i$  et  $i + 1$  est donné par :

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_{i+1} / (a_i a_{i+1}) = \cos \Theta_i \quad (\text{III.21})$$

avec  $-\pi < \Theta_i < \pi$  est tiré d'une fonction de distribution gaussienne :

$$\begin{aligned} P(\Theta_i) &= \exp(-\Theta_i^2 / 2\Theta_b^2) \text{ pour } -\pi < \Theta_i < \pi \\ &= 0 \quad \text{ailleurs} \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

L'angle azimutal est uniformément distribué entre 0 et  $2\pi$ . Le paramètre supplémentaire  $\Theta_b$  caractérise la largeur de la distribution. Un  $\Theta_b$  petit gonfle les chaînes. Pour une chaîne de  $Z$  beads, nous pouvons fixer librement  $n_0$  et la densité des sous-chaînes  $\nu$ . Les équations (III.10) peuvent ensuite être vérifiées en choisissant le pas de la marche 'aléatoire'  $\ell$  et le paramètre de gonflement  $\Theta_b$ .

$Z$	$\Theta_b$	$\ell$	$\langle a^2 \rangle$	$\langle R^2 \rangle / N_s$
02	Inf	0.960	1.000±0.002	
03	2.0	0.870	0.998±0.002	0.999±0.002
04	2.15	0.858	0.999±0.002	1.007±0.003
05	2.25	0.855	0.998±0.002	1.005±0.003
06	2.38	0.857	0.996±0.002	1.000±0.004
08	2.45	0.858	1.000±0.002	1.002±0.005
10	2.43	0.856	0.999±0.002	1.006±0.006
20	2.45	0.856	0.997±0.002	1.003±0.007

Tableau III.3 : Exemple de paramètres ( $\ell$ ,  $\Theta_b$ ) choisis pour des réseaux de chaînes de longueur  $Z$  beads. Dans les deux dernières colonnes, nous vérifions le caractère gaussien des chaînes au niveau de la sous-chaîne et de la chaîne entière.

**REFERENCES :**

- [1] (a) *Science and Technology of Rubber*; Mark, J.E.; Erman, B.; Eirich, F.R., eds; Academic Press: San Diego; **1994**; (b) *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; Nielsen, L.E.; Landel, R.F.; Marcel Dekker: New York; **1994**
- [2] M. Doi, S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Oxford University Press, **1986**
- [3] S. F. Edwards, *Proc Phys Soc* **1967**, 92, 9
- [4] J.T. Padding, W.J. Briels, *J Chem Phys* **2002**, 117, 925
- [5] (a) Smallwood, H.M. *J Appl Phys* **1944**, 15, 758 (b) Ahmed, S.; Jones, F.R. *J Mat Sci* **1990**, 25, 4933
- [6] Mooney, M. *J Coll Sci* **1951**, 6, 162
- [7] G. Heinrich, M. Klüppel, T.A. Vilgis, *Curr Op in Sol Stat & Mat Sci* 2002, 6, 195
- [8] Luo, H.; Klüppel, M.; Schneider, H. *Macromolecules* **2004**, 37, 8000
- [9] (a) J. Oberdisse, B. Demé, *Macromolecules* **2002**, 35, 4397 ; (b) J. Oberdisse, *Macromolecules* **2002**, 35, 9441
- [10] R. C Ball., M. Doi, S. F. Edwards, M. Warner *Polymer* **1981**, 22, 1010.
- [11] Edwards S. F. and Vilgis T. A. *Polymer* **1986**, 27, 83
- [12] (a) E. R. Duering, K. Kremer, G. S. Grest, *J Chem Phys* **1994**, 101, 8169 (b) G. S. Grest, M. Pütz, R. Everaers, K. Kremer, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, 274, 139
- [13] H. R. Warner, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, 11, 379
- [14] J. Oberdisse, G. Ianniruberto, F. Greco, G. Marrucci, *Europhys Lett* **2002**, 58, 530

## IV. SPECTROMETRE DE DIFFUSION DE NEUTRONS AUX TRES PETITS ANGLES (TPA)

*La conception et la construction de ce nouveau spectromètre ont impliqué de près ou de loin tous les membres du Groupe Petits Angles, et notamment Jean-Pierre Cotton, Didier Lairez, François Boué et Annie Brûlet. Rémi Kahn nous a aidés pour les problèmes assez différents, du scientifique à l'organisation et la gestion. Vincent Thévenot a construit une bonne partie des différents prototypes, avec l'aide du bureau d'études, Patrice Permingeat et André Gabriel. Depuis mon départ, Annie Brûlet et Sylvain Désert se sont attaqués à la construction définitive.*

Nous avons vu dans les chapitres précédents que la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles est une méthode permettant l'analyse de structures dans un domaine allant d'un à une centaine de nanomètres au grand maximum. Pour atteindre ces grandes tailles, il faut avoir accès à des spectromètres permettant de mesurer aux très petits vecteurs de diffusion, ce qui implique soit de grandes longueurs d'ondes, soit de très petits angles. Le spectre en longueur d'onde étant défini par la source froide, il est souvent impossible d'utiliser des neutrons au delà de 20 Å (et c'est déjà un exploit !) à cause des mauvaises statistiques. L'autre possibilité est de diminuer l'angle minimal de diffusion. Le spectromètre le plus performant dans le domaine est sans doute D11 (ILL, Grenoble), où l'on peut diminuer les angles en éloignant le détecteur jusqu'à 36 m, ce qui est possible grâce au réacteur à haut flux. Au LLB, cette solution n'était pas envisageable, pour des raisons de flux et d'emplacement. A notre connaissance, deux solutions étaient possibles. Soit une géométrie de type 'Bonse-Hart' comme implémenté aux Etats-Unis [1,2] et en essai à l'ILL, soit une géométrie de type 'pin-hole', i.e. comme les autres spectromètres 'Petits Angles' du LLB, mais avec une meilleure résolution. Nous nous sommes orientés vers ce deuxième choix.

### IV.1 'Scientific case' : Applications potentielles de TPA

De nombreux systèmes exhibent un comportement intéressant aux plus petits vecteurs d'onde. Un cas typique est une « remontée aux petits angles », qui traduit diverses types

d'hétérogénéités, comme par exemple celle rencontrées dans le cas d'une séparation de phase gelée à un certain stade. Il existe souvent plusieurs échelles différentes d'hétérogénéités, et certaines propriétés dépendront de l'ensemble de ces échelles. D'autres cas sont les solutions de colloïdes (particules, surfactants) ou polyélectrolytes chargés. Elles se caractérisent en général par un pic de corrélation aux angles moyens, mais souvent le signal est entaché d'une « remontée aux petits angles » due à des agrégats d'origine mal comprise. En mesurant aux plus petits angles, il est possible de quantifier la masse, la taille et la forme de ces agrégats.

Un autre type de situation où les mesures à plus petit angle sont utiles, sont les suspensions colloïdales de très grosses micelles ou vésicules. Souvent seulement les états de surface (domaine de Porod) sont accessibles avec les spectromètres classiques. De manière analogue, des mélanges composites de particules solides et de stabilisants impliquent la plupart du temps des particules plus grosses - agrégats ramifiés de carbone (pneus) ou de silice (traitement des effluents, cosmétique) - que celles que nous avons étudiées jusqu'à présent. Citons aussi des très grandes macromolécules comme les polymères hyperbranchés, ou des objets formés par association supramoléculaire.

Dans tous les cas, les échantillons doivent être des diffuseurs forts, pour compenser au moins partiellement le faible flux incident. Comme la section efficace différentielle augmente avec la masse des objets, nous avons bon espoir de mener à bien ce projet.

## **IV.2 Construction d'un prototype**

Pour des raisons de compatibilité avec les instruments existants et pour pouvoir mesurer des échantillons anisotropes, nous avons choisi la géométrie 'pin-hole' avec un détecteur 2D, avec l'objectif d'étendre le domaine de vecteur d'onde d'un facteur 10 environ, jusqu'à  $2 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . Ce choix implique un certain nombre de modifications des spectromètres actuels. Nous présentons ici les différents modules – détecteur, monochromateur et collimateur - que nous avons développés et testés en prototype à l'emplacement de DESIR, un réflectomètre. En Figure IV.1 nous en présentons un schéma général.

Le point de départ est l'amélioration de la résolution de la détection à au moins  $1 \text{ mm}^2$ , les détecteurs classiques à gaz ayant des cellules de  $1 \text{ cm}^2$ . De nos jours quelques autres systèmes existent, mais au début du projet (1997) le seul candidat sérieux était une 'image-plate'

couplée à un transducteur neutron- $\gamma$ . Pour des raisons de vide sur le chemin des neutrons (et l'absence de fenêtres), nous avons acheté un lecteur in-situ de MAR-Research, cf. Figure IV.2. Sa résolution spatiale de 150 microns est même trop bonne, et le temps de lecture d'une minute assez rapide pour une si grande surface qui permet le raccord au petits angles classiques et la détection bidimensionnelle. Le grand problème de ce type de détecteur est sa grande sensibilité aux rayons-X et  $\gamma$ , ce qui a déterminé tous les autres choix du spectromètre. D'autres inconvénients, plus maîtrisables, sont les faibles connaissances que nous avons de ce type de détection. Il y a par exemple des effets de mémoire, et de décroissance du signal.

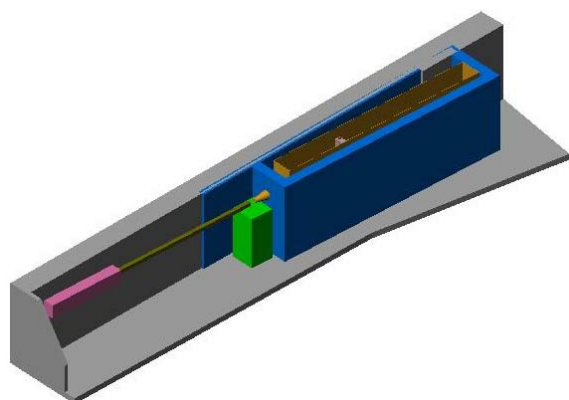


Figure IV.1 : Vue générale du spectromètre. Les neutrons venant de gauche, en passant par le monochromateur et le collimateur, puis ils entrent dans le tube de vol, pour être détectés par le MAR.

Figure IV.2 : Photo du détecteur de MAR-Research (34.5 cm de diamètre de la plaque détectrice).

Le monochromateur classique de type 'sélecteur mécanique de vitesse' produisant beaucoup trop de  $\gamma$ , notamment à cause du gadolinium, nous avons développé un monochromateur à base de miroirs monochromatisants fabriqués par Xenocs (ILL). Les avantages de cette double réflexion (en analogie avec les double-cristaux) sont (i) que les  $\gamma$  du déviateur du guide peuvent être bloqués car le faisceau direct est dévié, (ii) que la transmission des neutrons sélectionnés est très bonne ( $> 90\%$ ), et (iii) que les changements de  $\lambda$  sont facilement opérables (en tournant et éloignant les miroirs). Un schéma est présenté en Figure IV.3.

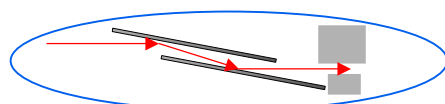


Figure IV.3 : Schéma du monochromateur à deux miroirs parallèles.

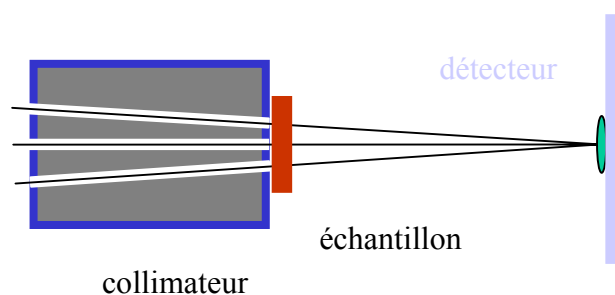


Figure IV.4 : Schéma du collimateur multifaisceaux.

Le problème principal d'un spectromètre est souvent le faible flux. En diminuant les diaphragmes, le problème devenait encore plus critique. C'est pour augmenter le flux que nous avons conçu un collimateur multifaisceaux. Il permet, avec une légère perte en résolution, d'augmenter considérablement le flux. Le principe de sa focalisation est présenté en Figure IV.4, et une photo du prototype de longueur d'un mètre en Figure IV.5a. Il s'agissait de vérifier si une telle collimation était possible, et d'évaluer les gains. En Figures IV.5b et c nous montrons deux images prises avec le MAR, une fois directement devant les 9 diaphragmes du collimateur, et une fois à la distance focale d'un mètre. Notons que le prochain collimateur (construit par S. Désert) sera également un prototype, de longueur 3m, basé sur un jeu de diaphragmes en Lithium-6.

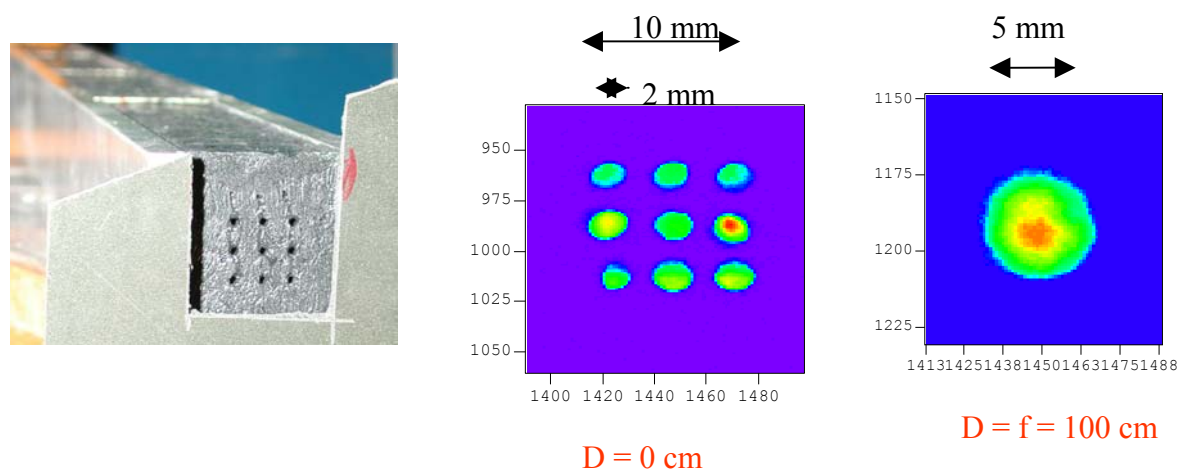


Figure IV.5a : Photo du prototype de collimateur multifaisceau. Les diaphragmes font 2 mm de diamètre, sur un mètre de long. Le bloc est en poudre de B4C (absorbant neutrons) pris dans une résine.

Figure IV.5b : Distribution de neutrons détectés par l'image plate posé directement derrière le collimateur.

Figure IV.5c : Distribution de neutrons détectés à un mètre (la distance focale) du collimateur.

### IV.3 Exemples de mesures avec le prototype

En Figure IV.6a, nous confrontons une mesure sur le prototype de TPA avec celle du même échantillon sur D11 (ILL), mesuré à 36m, 10 Å. L'accord est satisfaisant malgré le manque de traitement du signal de TPA (pas de mesure du bruit de fond incohérent, du bruit électronique, de l'environnement échantillon). On remarquera aussi que la définition (i.e le  $\Delta q$  entre deux points) est meilleur dans le cas de TPA.

En Figure IV.6b, nous montrons l'intensité diffusée (en quelques heures) par le même échantillon étiré, ce qui donne lieu à un signal bidimensionnel assez joli, en tout cas encourageant.

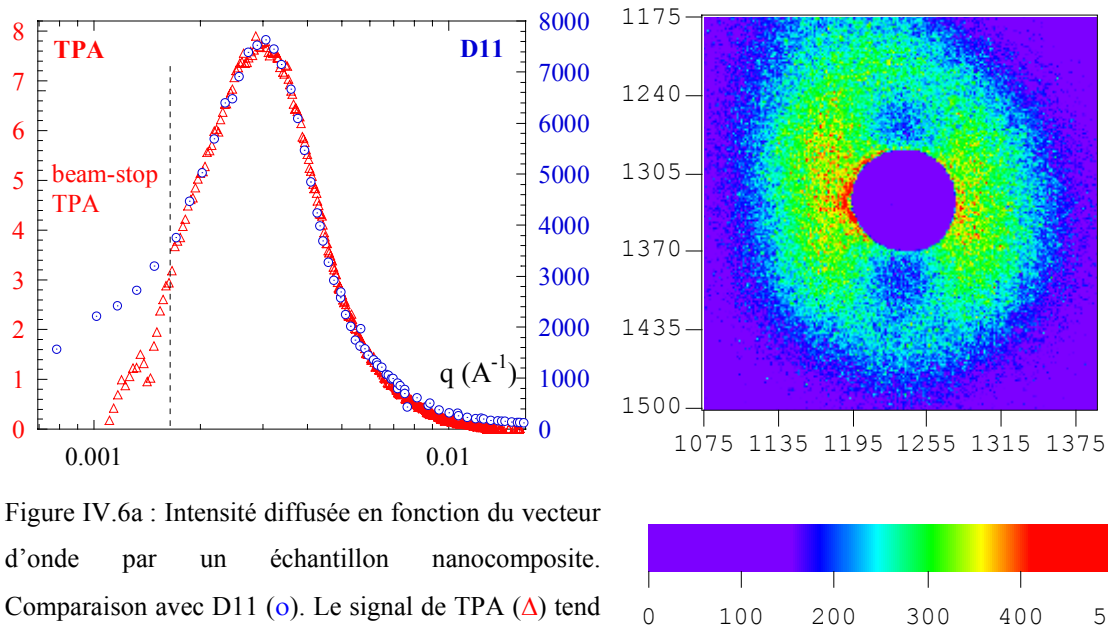


Figure IV.6a : Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde par un échantillon nanocomposite. Comparaison avec D11 (o). Le signal de TPA ( $\Delta$ ) tend vers zéro sous le beam-stop. Distance détecteur 4m.

Figure IV.6b : Intensité diffusée par un échantillon nanocomposite étiré. La détection bidimensionnelle à haute résolution est possible.

## REFERENCES

- [1] D.W. Schaefer, M. M. Agamalian, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8, 39
- [2] A. R. Drews, J. G. Barker, C. J. Glinka, M. Agamalian, *Physica B: Condensed Matter*, 241-243, 189



## V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce mémoire, nous avons essayé de montrer quelques systèmes appartenant à la ‘matière molle’ où l’on réussit une structuration contrôlée à l’échelle nanométrique. Cette structuration peut par exemple servir à conférer à un matériau des propriétés mécaniques particulières, comme nous l’avons mis en évidence dans l’étude des nanocomposites silice-latex. D’autres applications plus éloignées de nos préoccupations quotidiennes concernent les propriétés optiques, comme par exemple l’absorption de rayonnement UV par des nanoparticules de terres rares (Yttrium). Dans d’autres cas, la structure est surprenante (et jolie, de gustibus non est disputandum ....), comme c’est le cas des micelles adsorbées sur une particule colloïdale.

Pour la caractérisation de ces structures, nous avons eu recours à la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles. Bien que les intensités mesurées par cette méthode ne soient en général pas directement convertibles en une image de la structure, nous avons pu l’utiliser efficacement même dans des cas plutôt complexes, en développant des algorithmes de génération de structures par exemple. Il faut cependant rester vigilant, car même si l’inclusion de polydispersité et fonctions d’appareil rend les spectres théoriques toujours plus semblables aux intensités expérimentales, la phase du rayonnement a été perdue pour toujours lors de la mesure. Ainsi, il est théoriquement possible de proposer une structure différente ayant la même intensité. Mais ajoutons aussi qu’en pratique cela devient de plus en plus difficile.

En ce qui concerne les nanocomposites et les études de renforcement, nous avons compris que les grands agrégats étaient créés à pH faible, et qu’ils renforcent plus. De plus, nous avons essayé d’observer le comportement des nanocomposites en fonction de la fraction volumique,

du pH, du taux d'électrolyte, et nous avons même modifié la charge. A partir de ce constat, tout est à faire. Peut-on incorporer des particules de silice similaires, mais plus grandes et plus monodisperses pour vérifier si une particule renforce plus ou moins qu'un agrégat de même taille ? Dans ce cas, que se passe-t-il si on change le latex aussi en taille ? Ou même sans changer de système, quelle est l'influence de la synthèse sur les propriétés du film, par exemple la vitesse du séchage ? Pouvons nous, sinon comprendre, du moins reproduire le séchage du film par simulation numérique ? Et que se passe-t-il lors des déformations, où nous avons commencé à mesurer la structure déformée par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, mais où nous sommes encore assez loin d'une description théorique des intensités anisotropes ? Saurions-nous décrire la structure et la corrélérer avec les courbes de traction ? Une autre question, à laquelle seule la Diffusion de Neutrons pourrait répondre, est l'état d'étirement des chaînes, en suivant le facteur de structure d'une chaîne en contraste moyen nul de la silice. *Zukunftsmusik !*

Un autre sujet que nous voudrions continuer en collaboration avec Jean-François Berret est l'utilisation du principe de formation des 'complex colloids' pour structurer des charges minérales en solution de manière contrôlée. Nous avons montré que cela est possible, avec les particules d'oxyde d'Yttrium. Pouvons-nous faire la même chose avec une particule de silice, plus grande ? Dans ce cas, il serait intéressant de former des agrégats pour essayer de les incorporer dans une matrice de polymère. Si les agrégats ne sont pas détruits ou modifiés par ce processus, cela nous permettrait enfin de vérifier l'influence de la monodispersité des agrégats sur le renforcement, avec peut-être des phénomènes nouveaux (... et des problèmes inattendus, certes).

Un projet vraiment innovant est en train de se mettre en place à l'axe 'Matière Molle' au LCVN. Avec Serge Mora, un maître de conférences nouvellement recruté, Philippe Tordjeman et Grégoire Porte, nous cherchons à étudier les fractures dans les gels, par exemple dans les solutions de micelles allongées flexibles. La rhéologie linéaire de ces systèmes a été étudiée au laboratoire depuis quelques années, et dans le régime non linéaire des fractures ont été observées. Pour analyser ce phénomène dans d'autres géométries, nous avons le projet de construire une machine de traction polyvalente qui pourrait servir non seulement à l'étude des matériaux nanocomposites mais également à des mesures de viscosité élongationnelle. A plus long terme, une combinaison originale des deux sujets – nanocomposites et fractures dans les fluides complexes – consisterait en l'étude de l'influence de charges minérales sur la fracture dans les gels, par exemple pour savoir si ces charges induisent un retard de la fracture comme dans les matériaux polymères.

# ANNEXES

*28.01.2005*

- Curriculum vitae
- Activités d'encadrement
- Activités d'enseignement
- Publications, communications orales et posters

## Curriculum vitae

### Julian Oberdisse

34 ans, allemand  
Chargé de recherche au CNRS (CR1)

[oberdisse@lcvn.univ-montp2.fr](mailto:oberdisse@lcvn.univ-montp2.fr)  
LCVN, Bat 11, Université Montpellier II

### Cursus Universitaire et Professionnel

- Depuis Sept. 2003** Groupe de Dynamique des Phases Condensées, Montpellier
- 1999-2000** Stage post-doctoral à l'Université Federico II, Naples, avec G.Marrucci
- Oct. 1997** Entré au CNRS, Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay
- Juin 1997** Thèse 'Formation spontanée de vésicules dans un système amphiphile chargé' à l'Université Montpellier II, directeur : G. Porte
- 1996** Diplôme de physique de l'Université de Karlsruhe
- 1992-1994** Licence, Maîtrise et DEA de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon
- 1990-1992** 'Vordiplom' de physique de l'Université de Karlsruhe

### Activité de Recherche

**Matière molle:** polymères, colloïdes et tensioactifs en solution ou en volume

- Caractérisation des structures par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles
- Simulation numérique: Diffusion par des agrégats, propriétés mécaniques de réseaux
- Synthèse, rhéologie et structure d'un matériaux nanocomposite modèle

#### Instrumentation et service:

- Participation à la construction d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux très petits angles (TPA, LLB), 1997 – 2003
- 'Local contact' pour diffusion de neutrons aux petits angles, LLB, 1997-2003

#### Participation dans des instances d'évaluation :

- ILL sub-committee, collège IX, Soft Condensed Matter : - Membre 2001-2003  
- Chairman 2004-2006
- Université Montpellier II : Commission de spécialistes, 28<sup>e</sup> section, élu en 2004

## Activités d'encadrement

- Thèse d'Abdeslam El Harrak, début Novembre 2001, soutenance prévu mars 2005,  
*'Nanocomposites polymères / particules dures : synthèse de particules greffées pour une bonne dispersion de la charge renforçante'*
  
- 2004 :** - Pierre-François Loos, Université de Nancy, stage de maîtrise, durée 3 mois,  
*'Structure de chaînes polymères greffées sur une particule de silice par simulation Monte-Carlo'*
- Surini Wijayasinghe, Université de Melbourne, durée 6 semaines, Jan-Fév 2004,  
*'Structure and rheology of a inverse micellar system'*
  
- 2003 :** - Diane Achard, INSA Rennes, stage de 4<sup>e</sup> année, durée 3 mois, *'Caractérisation et propriétés mécaniques d'un matériau nanocomposite'*
- Laurent Sanchez, IUP Génie des Matériaux (Evry), stage de 2<sup>e</sup> année, durée 2 mois  
*'Elaboration de films nanocomposites latex-silice et tests mécaniques'*
  
- 2002 :** - Francois-Xavier Eeckhout, stage de DESS Université de Nancy, durée 5 mois  
*'Etude de la formation d'agrégats dans un film de latex par simulation numérique'*
  
- 2001 :** - Guillaume Boyer, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (ESPCI, Paris), stage de 1<sup>ère</sup> année, durée 6 semaines, *'Etude de la formation d'agrégats dans un film de latex par simulation numérique'*
  
- 1999 :** - Laurent de la Réberdière, IUP Génie des Matériaux (Evry), stage de 2<sup>e</sup> année, durée 3 mois *'Caractérisation et propriétés mécaniques d'un film polymérique'*.
- Guillaume Despert, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, stage ingénieur, durée 4 mois *'Etude du renforcement d'un film de latex chargé en billes de silice traitées par un tensioactif'*.
- Déphine Dreux, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, stage ingénieur, durée 3 mois, *'Greffage de PDMS sur des billes nanométriques de silice'*

## Activités d'enseignement

- IUT 'Biologie Appliquée', Montpellier, 1994-1997 : TPs, TDs et cours de physique
- Ecole de Formation à la Diffusion Neutronique du LLB (**FAN** du LLB), 1 semaine/an, depuis 2000
- Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems (**HERCULES**): 1 TP/an de diffusion de neutrons aux petits angles, depuis 1998
- **Bombannes** : European Summer School on Scattering Methods applied to soft condensed matter', depuis 2004
- Cours de **DEA Matériaux**, Université Montpellier II, option 'Physique des colloïdes et systèmes auto-associatifs', en 2003-04 et 2004-05.

## Publications, communications orales et posters

*Publications dans des revues à parution régulière et comité de lecture (revues et actes de colloque)*

29. Structure of Polypeptide Based Diblock Copolymers Solutions Stimulresponsive Vesicles and Micelles, F. Chécot, A. Brûlet, J. Oberdisse, H.-A. Klok, Y. Gnanou, O. Mondain-Monval, S. Lecommandoux, *Langmuir*, **2005**; 21(10); 4308-4315
28. A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, J. Jestin, F. Boué, Control of the colloidal stability of polymer-grafted-silica nanoparticles obtained by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Symp.* **226** (2005), 263-278
27. J. Oberdisse, A. El Harrak, G. Carrot, J. Jestin, F. Boué, Structure and rheological properties of soft-hard nanocomposites: Influence of aggregation and interfacial modification, *Polymer*, à paraître
26. K. Yokota, M. Morvan, J.-F. Berret, J. Oberdisse, Stabilization and controlled Association of Inorganic Nanoparticles using block copolymers, *Europhys Lett.*, **2005**, 69, 284
25. S. Ristori, J. Oberdisse, I. Grillo, A. Donati, O. Spalla, Structural characterization of cationic liposomes loaded with sugar-based carboranes, *Biophys J*, **2005**, 88, 535
24. A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, J. Jestin, F. Boué, Atom Transfer Radical Polymerization from Silica Nanoparticles using the “Grafting From” Method and Structural Study via Small-Angle Neutron Scattering, *Polymer* **2005**, 46, 1095
23. A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, Ch. Eychenne-Baron, F. Boué, Surface-Atom Transfer Radical Polymerization from Silica Nanoparticles with Controlled Colloidal Stability, *Macromolecules* **2004**, 37, 6376-6384
22. J.F. Berret, J. Oberdisse, Electrostatic self-assembly in polyelectrolyte-neutral block copolymers and oppositely charged surfactant solutions, *Physica B* **2004**, 350, 204-206
21. J. Oberdisse, Fragmented structure of adsorbed layer of non ionic surfactant on colloidal silica, *Physica B* **2004**, 350, e913-916
20. J. Oberdisse, F. Boué, Rheology-Structure Relationship of a Model Nanocomposite Material, *Prog. Coll. Polym. Sci.* **2004**, 126, 124-129
19. J. Oberdisse, Small Angle Neutron Scattering and Model predictions for Micelle-decorated Silica Beads, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2004**, 6(7), 1557-1561.



18. F. Cousin, J. Oberdisse, F. Boué, **SANS studies of hybrid nanosystems**, *Neutron News*, 14(3), **2003**
17. G. Despert, J. Oberdisse, **Formation of micelle-decorated colloidal silica by adsorption of nonionic surfactant**, *Langmuir* **2003**, 19, 7604-7610
16. J.F. Berret, P. Hervé, O. Aguerre-Chariol, J. Oberdisse, **Colloidal Complexes obtained from charged block copolymers and surfactants: a comparison between Small-Angle Neutron Scattering, cryo-tem, and simulations**, *J Phys Chem B* **2003**, 107(32), 8111-8118
15. M.A.Kiselev, M. Janich, P.Lesieur, A.Hoell, J.Oberdisse, G.Pepy, A.M. Kisselev, I.V.Gapienko, T. Gutberlet, V.L. Aksenov, **DMPC vesicles and mixed DMPC/C12E6 micelles orientation in strong magnetic fields**, *Appl. Phys. A*, 74 (Suppl), 1239-41, **2002**
14. J.-F. Berret, C. Cristobal, P. Hervé, J. Oberdisse and I. Grillo, **Structure of colloidal complexes obtained from neutral/polyelectrolyte copolymers and oppositely charged surfactants**, *EPJE* **2002**, 9, 301-311
13. J. Oberdisse, **Structure and Rheological Properties of Latex-Silica Nanocomposite Films: Stress-Strain Isotherms**, *Macromolecules* **2002**, 35, 9441-9450
12. P. Hervé, M. Destarac, J.-F. Berret, J. Lal, J. Oberdisse and I. Grillo, **Novel core-shell structure for colloids made from neutral/polyelectrolyte diblock copolymers and oppositely charged surfactants**, *Europhys Lett*, **58**, 912-918, **2002**
11. J. Oberdisse, B. Demé, **Structure of Latex-Silica Nanocomposite Films: A Small Angle Neutron Scattering Study**, *Macromolecules*, **35**, 4397-4405, **2002**
10. J. Oberdisse, G. Ianniruberto, F. Greco, G. Marrucci, **Primitive chain Brownian simulations of entangled rubbers**, *Europhys Lett*, **58**, 530-536, **2002**
9. J. Oberdisse, Y. Rharbi., F. Boué, **Simulation of Aggregate Structures and SANS-Spectra in Filled Elastomers**, *Computational and Theoretical Polymer Science* **10**, 207-217, **2000**
8. R. Gamez-Corrales, J.F. Berret, L.M. Walker, J. Oberdisse, **Shear-Thickening Dilute Surfactant Solutions: the equilibrium structure as studied by Small-Angle Neutron Scattering**, *Langmuir*, **15**, 6755, **1999**
7. J. Oberdisse, **Transition from small to big charged unilamellar vesicles**, *E Phys J B* **3**, 463-469, **1998**
6. J.-F. Berret, R. Gamez-Corrales, J. Oberdisse, L. M. Walker, P. Lindner, **Flow-structure relationship of shear-thickening surfactant solutions**, *Europhys Lett* **41** (6), 677-682, **1998**
5. J. Oberdisse, O. Regev and G. Porte, **Experimental Study of the micelle-to-vesicle transition**, *J Phys Chem B* **102**(7), 1102-1108, **1998**

4. G. Porte, J. Oberdisse, **Equilibrium structure from surfactant bilayers: charged versus neutral fluid membranes**, *Colloids Surf. A* **128**(1-3), 101-105, **1997**
3. J. Oberdisse, G. Porte, **Size of microvesicles from charged surfactant bilayers: neutron scattering data compared to an electrostatic model**, *Phys. Rev. E*. **56**(2), 1965-1975, **1997**
2. J. Oberdisse, C. Couve, J. Appell, J.F. Berret, C. Ligoure, G. Porte, **Vesicles and onions from charged surfactant bilayers: a neutron scattering study**, *Langmuir* **12**(5), 1212-1218, **1996**
1. J.P. Connerade, I. Grant, P. Marketos, J. Oberdisse, **Correlations and level statistics in complex spectra**, *J Phys B : At. Mol. Opt. Phys.* **28**(13), 2539-51, **1995**

### *Publications dans des actes de colloque*

1. J. Oberdisse, F. Boué, **Mechanical reinforcement of a polymeric matrix by inclusion of small spherical silica particles : looking for modes of rearrangement**, Groupe Français de Rhéologie, Biarritz, 1998
2. C. Ligoure, C. Couve, J. Oberdisse, J. Appell, J.F. Berret, G. Porte, **Vesicle formation from neutral amphiphilic bilayers doped by an ionic surfactant**, Proc. Rencontre Moriond, 30th (« Short and long chains at interfaces »), 257-264, 1995
3. J. Oberdisse, F. Boué, **Rheology-structure relationship of a model nanocomposite: The strain-dependent reinforcement factor**, Groupe Français de Rhéologie, St. Etienne, 2002
4. G. Marrucci, G. Ianniruberto, F. Greco, J. Oberdisse, Y. Masubuchi, **Brownian simulations of primitive chain networks**, 6<sup>th</sup> European Conference on Rheology EuRheo, Erlangen, 2002
5. J. Oberdisse, F. Boué, **Structure and rheology of latex-silica nanocomposite films**, 6<sup>th</sup> European Conference on Rheology EuRheo, Erlangen, 2002
6. J. Oberdisse, A. El Harrak, G. Carrot, J. Jestin, F. Boué, **Structure and rheological properties of soft-hard nanocomposites: Influence of aggregation and interfacial modification**, IUPAC *MACRO 2004*, Paris, 2004
7. O. Gavard, J. Vinas, J. Jestin, J. Oberdisse, F. Boué, **Atom Transfer Radical Polymerization from Inorganic Nanoparticles**, G. Carrot, A. El Harrak, IUPAC *MACRO 2004*, Paris, 2004
8. A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, J. Jestin, F. Boué, **Atom Transfer Radical Polymerization from Silica Nanoparticles and Structural Study via Small-Angle Neutron Scattering**, IUPAC *MACRO 2004*, Paris, 2004
9. J. Oberdisse, G. Carrot, A. El Harrak, J. Jestin, F. Boué, **Structure et propriétés mécaniques d'un matériau nanocomposite modèle**, Congrès Français de Mécanique, Troyes, sept. 2005

*Communications orales dans des congrès:*

**ECIC**, 15<sup>th</sup> European Chemistry at Interfaces Conference, Jerusalem, Octobre 1998

**EURHEO**, 6<sup>th</sup> European Conference on Rheology, Erlangen, Septembre 2002

**ECIS**, 16<sup>th</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society, Paris, Septembre 2002

**GFR**, 37<sup>e</sup> colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, St. Etienne, Octobre 2002

**ECNS**, 3<sup>rd</sup> European Conference on Neutron Scattering, Montpellier, Septembre 2003

**ECIS**, 17<sup>th</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society, Florence, Sept. 2003

**MACRO 2004**, IUPAC World Polymer Conference, Paris, Juin 2004

*Communications orales dans les réunions européennes et nationales :*

**GDR** "Systèmes Colloïdaux mixtes", 1994-1997 (plusieurs présentations orales)

**TMR** "Dynamics of Polymeric Liquids", Mars 2000, Berlin

**GDR** "Rhéophysique", Novembre 2000, Garchy

**TMR** "Dynamics of Polymeric Liquids", Novembre 2000, Eindhoven

**GDR** Atelier Thématique du GDR FORMES, Janvier 2002, Morteau

**GDR** Franco-Allemand, Berlin, Novembre 2003

**JMP**, 2<sup>e</sup> Journée de la modélisation des polymères et matériaux amorphes, Mars 2003, Orsay

**Softcomp** (European Network of Excellence), Kick-off meeting, Juin 2004, Düsseldorf

**Softcomp**, Network Area Meeting, Janvier 2005, San Sebastian

*Communications orales invitées:*

Conférences en l'honneur de Jean-Pierre Cotton, INSTN Saclay, Janvier 2005

BASF-Colloquium, Ludwigshafen, Décembre 2004

Séminaire d'intérêt général pour la "Journée Scientifique" de l'Ecole Doctorale SESAMES des universités de Metz et Nancy, Nancy, Avril 2001.

Séminaire d'intérêt général pour les étudiants en thèse du Dipartimento d'Ingegneria Chimica, Université de Naples, Juin 2000 (sur la diffusion des neutrons aux petits angles)

Séminaire d'intérêt général pour le magistère 'Science de la Matière', ENS Lyon, Novembre 1998 (sur la diffusion des neutrons aux petits angles)

*Posters et communications orales dans les laboratoires:*

Séminaires à Metz, Strasbourg et Saclay, 1994-1997

Tables Rondes du Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, Décembre 1997

Journée Thématique "De la monocouche à la vésicule", Mars 1998, Paris (poster)

Gordon Research Conference "Complex Fluids", Mai 1998, Barga, Italie (poster)

33<sup>e</sup> colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Octobre 1998, Biarritz (poster)

GDR "Rhéophysique", Décembre 1998, Arcachon (poster)

Séminaire commun du LMCP, LMDH, LIIC, LBHP, Novembre 1998, Jussieu

Journées de la Simulation Numérique, Mai/Juin 2001, Jussieu (poster)

Journée CEA-Rhodia, Juin 2001, Aubervillier (exposé)

Table Rondes du Laboratoire Léon Brillouin, Novembre 2001, Saclay (exposé)

Conseil Scientifique du Laboratoire Léon Brillouin, Novembre 2001, Saclay (exposé)

Journées de la Diffusion Neutronique, Mai 2002, Giens (poster)

EPF, 2<sup>nd</sup> summer school on nanostructured polymer materials, European Polymer Federation, Gargnano, Mai 2003 (poster)