



Aix-Marseille Université  
Ecole Doctorale des Sciences Chimiques-ED250

THÈSE

Présentée et soutenue le 16 septembre 2019 par

**Marine BONNEVIDE**

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université d'Aix-Marseille, mention Sciences Chimiques

# **Nanocomposites élastomère-nanoparticules de silice greffées : de la synthèse aux mécanismes de dispersion**

Directeur de thèse : Dr. Didier GIGMES

Co-directeur de thèse : Dr. Jacques JESTIN

Devant le jury composé de :

Dr. Christophe BOISSON	Université Lyon 1	Rapporteur
Pr. Joao CABRAL	Imperial College London	Rapporteur
Pr. Evelyne VAN RUYMBEKE	Université catholique de Louvain	Examineur
Pr. Catherine GAUTHIER	INSA Lyon - détachement Michelin	Examineur
Pr. Sanat KUMAR	Columbia University	Examineur
Dr. Didier GIGMES	Aix-Marseille Université	Directeur de thèse
Dr. Jacques JESTIN	Université Paris-Saclay	Co-directeur de thèse
Dr. Trang PHAN	Aix-Marseille Université	Encadrante-Invitée



# Remerciements

Je tiens à adresser mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail : aux rapporteurs, le Dr. Christophe Boisson et le Pr. Joao Cabral et aux examinateurs, le Pr. Catherine Gauthier, le Pr. Evelyne Van Ruymbeke et le Pr. Sanat Kumar.

Ce travail de thèse a été principalement réalisé au sein du laboratoire CROPS de l'institut de chimie radicalaire à Marseille, mais aussi en partie au laboratoire Léon Brillouin à Saclay et chez Michelin à Clermont-Ferrand. Je souhaiterais donc remercier sincèrement tous mes directeurs de thèse et encadrants pour leur implication dans mon travail. Tout d'abord, merci au Dr. Didier Gigmes, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour son rôle de directeur de thèse, ses nombreux conseils, sa disponibilité et son aide précieuse tout au long de ma thèse. Je remercie le Dr. Jacques Jestin, co-directeur de ma thèse, pour son encadrement, son aide et sa patience pour me former à la diffusion aux petits angles. J'adresse mes remerciements au Dr. Marc Couty, pour sa confiance, pour sa disponibilité et pour les discussions scientifiques extrêmement enrichissantes que nous avons partagées. Je remercie également le Dr. Nicolas Malicki pour son encadrement et ses conseils durant ces trois années de thèse. En plus de leur aide concernant mon sujet de thèse, je souhaiterais, tout particulièrement, exprimer ma reconnaissance au Dr. Marc Couty et au Dr. Nicolas Malicki, pour leur aide et leurs conseils qui m'ont permis d'avoir l'immense chance de continuer l'aventure chez Michelin après ma thèse. Je finirai par remercier très sincèrement le Dr. Trang Phan, pour tout le temps qu'elle a consacré à l'encadrement de ma thèse, pour sa très grande aide et sa disponibilité à chaque difficulté scientifique, mais aussi, en dehors du cadre de la thèse, pour les nombreuses discussions que nous avons partagées durant ces trois années.

Je voudrais également remercier le Dr. Laurent Petitjean et le Dr. Lise Maisonneuve, grâce à qui j'ai pu venir travailler dans les laboratoires de Michelin pendant plusieurs mois, ce qui a permis une réelle avancée dans mon travail de thèse. Je remercie chaleureusement toute l'équipe ADV/ESBN de Michelin pour leur accueil pendant ces séjours et tout particulièrement Luana Marty pour son immense gentillesse et tout le temps qu'elle a consacré pour m'aider malgré son emploi du temps très chargé.

Je remercie sincèrement tous les permanents du laboratoire CROPS pour leur accueil et l'aide qu'ils ont pu m'apporter ponctuellement : le Dr. Anthony Kermagoret, le Dr. Catherine Lefay, le Dr. Yohann Guillaneuf, le Dr. Jean-Louis Clément, le Dr. Thomas Trimaille, le Dr. Kamel Mabrouk, le Dr. Malek Nechab, le Dr. Frédéric Dumur, le Dr. Sébastien Maria et (bientôt Dr.) Laurent Autissier, avec qui j'ai partagé les joies de la rédaction ces derniers mois. J'adresse un remerciement tout particulier au Dr. Marion Rollet pour toutes nos discussions, pour ses conseils, pour sa bienveillance et sa bonne humeur et pour son soutien dans les quelques moments plus difficiles.

Un immense merci également à tous les doctorants et post-doctorants du CROPS qui étaient là au tout début de ma thèse : Elisabetta, Nico, Alex, Jason, Adèle, Kawtar. A ceux avec qui j'ai partagé plusieurs années au CROPS : Vincent, Daniel, Jean-Claude, Chloé, Ségolène, Kévin, Sou. Un grand merci à Hien pour toute son aide sur le projet pendant 3 ans (je continue à croire en toi pour le prix Nobel 20XX). Je remercie tout particulièrement Anna pour les trois belles années que nous avons partagées dans le même bureau. Merci à tous les nouveaux doctorants du CROPS, pour le vent de fraîcheur et de bonne humeur qu'ils ont ramené ces derniers temps : Slim, Kaouthar, Guillaume, Corentin, Damien, Amine et en particulier Noémie et Sébastien pour notre super entente ces derniers mois (Seb je te lègue ma paillasse, mes barreaux aimantés, les nanoparticules et Hien... bon courage pour tout ça !).

Enfin parmi les personnes que j'ai rencontrées dans le cadre de ma thèse à Marseille, je voudrais dire un grand merci à David, aujourd'hui devenu un vrai ami, pour son soutien sans faille et tous les bons moments que nous avons partagés et qui, je l'espère, seront encore nombreux.

En dehors de tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, il y a de nombreuses personnes qui me sont très chères et que je souhaiterais remercier pour leur soutien et leur présence dans ma vie. Tout d'abord ceux avec qui j'ai passé d'excellents moments, comme toujours, et quelques très bons weekends dans le sud : Clemousse, Noémie, Théo, Anne, Festi, ...

Evidemment un immense merci à la « Team Clermont », parce que vous êtes mes amis les plus proches, ma deuxième famille et que tous les moments que nous partageons sont très précieux à mes yeux : Rémi, Dani, Bobert, Colau, Flo B., Fabinou, Flo H., Alice, Anne, Quentin, Tom G., évidemment Chino pour ton soutien à chaque instant ces dernières années et pour les supers weekends que l'on a passés dans le sud et enfin mes coloc d'amour Bichette et (Dr) Mathou, pour tout, pour tous les moments que l'on vit ensemble depuis maintenant 9 ans et pour tous ceux qui suivront.

Je terminerai mes remerciements par les membres de ma famille, qui n'ont cessé de m'encourager, mes oncles, tantes, cousins et cousines, mais aussi ma grand-mère qui a été pour moi un exemple de force et de courage. Merci du fond du cœur à mon frère Joris et ma belle-sœur Vanessa, de croire en moi et de m'encourager et surtout de m'avoir donné l'immense chance, depuis le jour même où j'ai postulé pour cette thèse (si ça ce n'est pas un signe), d'être la tatie de mon chouchou Arthur. Enfin merci à mes parents, pour vos encouragements, vos conseils et votre soutien depuis toujours, si précieux à mes yeux. On dit qu'on choisit ses amis mais pas sa famille mais moi je n'aurais jamais pu rêver de plus belle famille que la nôtre ! Merci pour tout, pour toute votre aide, votre amour et votre soutien pour tout ce que j'ai voulu faire dans ma vie.

# Table des matières

LISTE DES ABREVIATIONS .....	5
INTRODUCTION GENERALE.....	11
CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
INTRODUCTION.....	17
I-1. LES DIFFERENTS CONSTITUANTS DES NANOCOMPOSITES .....	18
I-1.1. LES POLYMERES .....	18
I-1.1.1. <i>Description des polymères d'intérêt</i> .....	18
I-1.1.2. <i>Différentes techniques de polymérisation pour l'obtention des élastomères</i> .....	20
I-1.2. LES CHARGES .....	29
I-1.3. LES AUTRES COMPOSANTS .....	36
I-2. L'ELABORATION DES NANOCOMPOSITES .....	37
I-3. STRATEGIES D'AMELIORATION DES INTERACTIONS CHARGE-MATRICE DANS LES NANOCOMPOSITES ....	38
I-3.1. UTILISATION D'AGENTS DE COUPLAGES OU DE RECOUVREMENT .....	39
I-3.2. GREFFAGE DES POLYMERES A LA SURFACE DES CHARGES .....	42
I-3.2.1. <i>Les différentes techniques de greffage</i> .....	42
I-3.2.2. <i>Les techniques de polymérisation associées à la méthode de « grafting from »</i> .....	44
I-3.2.3. <i>Le greffage de chaînes d'élastomères</i> .....	54
I-4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES .....	59
I-4.1 CARACTERISATION DES CHARGES ET DE LEUR DISPERSION .....	59
I-4.2 CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES DYNAMIQUES .....	65
CONCLUSION.....	68
CHAPITRE II - NANOPARTICULES DE SILICE GREFFEES POLYISOPRENE : SYNTHESE, CARACTERISATION ET DISPERSION.....	71
INTRODUCTION.....	71
II-1. SYNTHESE DES NANOPARTICULES GREFFEES .....	73
II-1.1 CHOIX DES PARTICULES ET DU SOLVANT .....	73
II-1.2 GREFFAGE DE L'AMORCEUR (SiO <sub>2</sub> -G-SG1).....	75
II-1.2.1 <i>Choix de l'amorceur et stratégie de greffage</i> .....	75
II-1.2.2 <i>Influence du temps de réaction sur la densité de greffage et la stabilité des particules</i> .....	76
II-1.2.3 <i>Influence de la température de réaction</i> .....	78
II-1.2.4 <i>Influence de la concentration en particules et de la présence de méthanol</i> .....	78
II-1.2.5 <i>Optimisation des quantités d'aminosilane et d'amorceur</i> .....	79
II-1.3. POLYMERISATION A PARTIR DE LA SURFACE DES NANOPARTICULES (SiO <sub>2</sub> -G-PI) .....	82
II-2. CARACTERISATION EN SOLUTION.....	85

II-2.1. CONVERSION ET LONGUEUR DES CHAINES GREFFEES .....	85
II-2.2. ETAT DE DISPERSION EN SOLUTION .....	88
II-2.3. CONFORMATION DES CHAINES GREFFEES EN SOLUTION ET DENSITE DE GREFFAGE .....	91
<b>II-3. DISPERSION DES SILICES GREFFEES DANS UNE MATRICE .....</b>	<b>96</b>
II-3.1. CAS D'UN POLYMERE GREFFE MISCIBLE AVEC LA MATRICE .....	96
II-3.2. CAS D'UN POLYMERE GREFFE IMMISCIBLE AVEC LA MATRICE .....	100
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>103</b>

<b>CHAPITRE III - NANOPARTICULES DE SILICE GREFFEES POLYBUTADIENE ET POLY(BUTADIENE-CO-STYRENE) :</b>	
<b>SYNTHESE ET CARACTERISATION .....</b>	<b>107</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>107</b>
<b>III-1. SYNTHESE DE <math>\text{SiO}_2</math>-G-SBR PAR VOIE RADICALAIRE, REACTION THIOL-ENE ET « GRAFTING TO » .....</b>	<b>108</b>
III-1.1. GREFFAGE SUR $\text{SiO}_2$ -G-SG1 ET $\text{SiO}_2$ -G-PI .....	108
III-1.2. GREFFAGE PAR REACTION THIOL-ENE .....	111
III-1.3. GREFFAGE PAR « GRAFTING TO » .....	115
<b>III-2. SYNTHESE PAR « GRAFTING FROM » .....</b>	<b>115</b>
III-2.1. MISE EN PLACE DU PROTOCOLE DE SYNTHESE .....	117
III-2.2. POLYMERISATIONS MODELES ET CINETIQUES .....	119
III-2.3. CONDITIONS DE SYNTHESE .....	122
<b>III-3. CARACTERISATION EN SOLUTION .....</b>	<b>123</b>
III-3.1. LONGUEUR DES CHAINES GREFFEES .....	123
III-3.2. DISPERSION EN SOLUTION .....	127
III-3.3. CONFORMATION DES CHAINES GREFFEES EN SOLUTION ET DENSITE DE GREFFAGE .....	129
<b>III-4. SYNTHESE DE NANOPARTICULES GREFFEES DE CHAINES DE POLYBUTADIENE DEUTERE .....</b>	<b>134</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>136</b>

<b>CHAPITRE IV - NANOPARTICULES DE SILICE GREFFEES PB ET SBR: DISPERSION DANS UNE MATRICE SBR .....</b>	
<b>141</b>	
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>141</b>
<b>IV-0. CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE ET TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE .....</b>	<b>143</b>
<b>IV-1. DISPERSION DES PARTICULES <math>\text{SiO}_2</math>-G-PB DANS UNE MATRICE PB .....</b>	<b>144</b>
IV-1.1. MISCIBILITE DES POLYMERES GREFFES (PB) ET LIBRES (PB) .....	144
IV-1.2. ETUDE DE LA CONFORMATION DES CHAINES GREFFEES DANS UNE MATRICE PAR DNPA .....	145
<b>IV-2. DISPERSION DES PARTICULES <math>\text{SiO}_2</math>-G-PB DANS UNE MATRICE SBR .....</b>	<b>148</b>
IV-2.1. MISCIBILITE DES POLYMERES GREFFES (PB) ET LIBRES (SBR) .....	148
IV-2.2. EFFET DU PROTOCOLE DE SYNTHESE .....	150
IV-2.3. EFFET DU P/N .....	152
<b>IV-3. NANOPARTICULES <math>\text{SiO}_2</math>-G-SBR DANS UNE MATRICE SBR .....</b>	<b>157</b>
IV-3.1. MISCIBILITE DES POLYMERES GREFFES ET LIBRES .....	157

IV-3.2. DISPERSION DES $\text{SiO}_2\text{-G-SBR}_{33\text{K}_\text{P1}}$ DANS DES MATRICES SBR .....	158
IV-3.3. DISPERSION DES $\text{SiO}_2\text{-G-SBR}_{\text{P2}}$ DANS DES MATRICES SBR .....	160
IV-3.4. DISPERSION DES $\text{SiO}_2\text{-G-SBR}$ DANS DES MATRICES SBR : FORMULATION AVEC DES PLASTIFIANTS .....	163
CONCLUSION.....	166
CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	169
ANNEXES.....	175
ANNEXE A : PROTOCOLES.....	177
A-1. SYNTHÈSE DE MAMA-NHS .....	177
A-2. FONCTIONNALISATION AMINE DE LA SURFACE DES MEK-ST DISPERSÉES DANS DU THF ( $\text{SiO}_2\text{-G-NH}_2$ ) .....	178
A-3. FONCTIONNALISATION THIOL DE LA SURFACE DES MEK-ST DISPERSÉES DANS DU THF ( $\text{SiO}_2\text{-G-SH}$ ) .....	178
A-4. FONCTIONNALISATION ISOCYANATE DE LA SURFACE DES MEK-ST DISPERSÉES DANS DU THF ( $\text{SiO}_2\text{-G-NCO}$ ) .....	178
A-5. GREFFAGE DE L'AMORCEUR SUR LA SURFACE DES MEK-ST DISPERSÉES DANS DU THF ( $\text{SiO}_2\text{-G-SG1}$ ) .....	179
A-6. POLYMERISATION DE L'ISOPRENE A LA SURFACE DES PARTICULES DE SILICE MEK-ST ( $\text{SiO}_2\text{-G-PI}$ ) .....	179
A-7. POLYMERISATION DU BUTADIÈNE A LA SURFACE DES PARTICULES DE SILICE MEK-ST ( $\text{SiO}_2\text{-G-PB}$ ) .....	179
• <i>Protocole 1</i> .....	179
• <i>Protocole 2</i> .....	180
A.8. : COPOLYMERISATION DU BUTADIÈNE ET DU STYRÈNE A LA SURFACE DES PARTICULES DE SILICE MEK-ST ( $\text{SiO}_2\text{-G-SBR}$ ) .....	180
• <i>Protocole 1</i> .....	180
• <i>Protocole 2</i> .....	181
A.9. : GREFFAGE DE SBR- $\text{Si}(\text{ME})_2\text{OH}$ A LA SURFACE DES NANOPARTICULES PAR LA METHODE « GRAFTING TO » .....	182
• <i>A partir des <math>\text{SiO}_2</math> sans modification de surface</i> .....	182
• <i>A partir des <math>\text{SiO}_2\text{-g-NCO}</math></i> .....	182
A.10. : GREFFAGE DE SBR A LA SURFACE DES NANOPARTICULES FONCTIONNALISÉES SG1 PAR REACTION RADICALE .....	183
• <i>A partir de <math>\text{SiO}_2\text{-g-SG1}</math></i> .....	183
• <i>A partir de <math>\text{SiO}_2\text{-g-PI}</math></i> .....	183
A.11. : GREFFAGE DE SBR A LA SURFACE DES NANOPARTICULES PAR REACTION THIOL-ÈNE (PHOTO-AMORÇAGE) .....	184
A.12. : GREFFAGE DE SBR A LA SURFACE DES NANOPARTICULES PAR REACTION THIOL-ÈNE (AMORÇAGE THERMIQUE) .....	184
A.13. : PURIFICATION PAR ULTRAFILTRATION .....	185
A-14. : DEGREFFAGE A L'ACIDE FLUORHYDRIQUE .....	185
A.15. : ELABORATION DES NANOCOMPOSITES .....	186
ANNEXE B : TECHNIQUES DE DIFFUSION .....	187
B-1. : DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIÈRE (DYNAMIC LIGHT SCATTERING : DLS) .....	187
B-2. : DNPA .....	188
B-3. : MODELE DE PEDERSEN .....	191
B-4. : DXPA.....	192
ANNEXE C : INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES SUR LA CARACTÉRISATION .....	193
C-1. : ANALYSES DE DSC .....	193
C-2. : DÉTERMINATION DE LA MICROSTRUCTURE PAR RMN $^{13}\text{C}$ .....	194
C-3. : MESURES DXPA DES MEK-ST ET TOL-ST.....	197
C-4. : MODELES DE RENFORCEMENT HYDRODYNAMIQUE .....	198
ANNEXE D : ARTICLES SOUMIS.....	200

<b>SYNTHESIS OF POLYISOPRENE, POLYBUTADIENE AND STYRENE BUTADIENE RUBBER GRAFTED SILICA NANOPARTICLES BY NITROXIDE-MEDIATED POLYMERIZATION.....</b>	<b>200</b>
<b>MORPHOLOGIES OF POLYISOPRENE GRAFTED SILICA NANOPARTICLES IN MODEL ELASTOMERS .....</b>	<b>224</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>243</b>

## Liste des abréviations

AFM	atomic force microscopy
AIBN	azobisisobutyronitrile
APTES	aminopropyltriéthoxysilane
ATG	analyse thermogravimétrique
ATRP	atom transfer radical polymerization
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DCU	N,N'-dicyclohexylurée
DE	diffuseurs élémentaires
$D_f$	dimension fractale
$D_g$	densité de greffage
DLS	dynamic light scattering
DMPA	2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone
DNPA	diffusion des neutrons aux petits angles
DPE	diphényléthylène
$D_s$	dimension fractale de surface
DSC	differential scanning calorimetry
DXPA	diffusion des rayons X aux petits angles
$\mathfrak{D}$	dispersité
HF	hydrofluoric acid
IR	infrarouge
MEK	methyl ethyl ketone
MET	microscopie électronique en transmission
MHS	Mark-Houwink-Sakurada
$M_n$	masse molaire en nombre

$M_w$	masse molaire en masse
$N_a$	nombre d'Avogadro
$N_{agg}$	nombre d'agrégation
NHS	N-hydroxysuccinimide
NMP	nitroxide mediated polymerization
NR	natural rubber
OCTEO	triéthoxy(octyl)silane
PAA	poly(acide acrylique)
PAHMA	poly(azidohexyl méthacrylate)
PB	polybutadiène
PBuA	poly(acrylate de butyle)
PDMAEMA	poly(diméthylaminoéthyl méthacrylate)
PDMS	poly(diméthyl siloxane)
PEG	poly(éthylène glycol)
PI	polyisoprène
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PS	polystyrène
RAFT	reversible addition fragmentation chain transfer
$R_{agg}$	rayon de l'agrégat
RDRP	reversible-deactivation radical polymerization
$R_g$	rayon de giration
RMN	résonance magnétique nucléaire
ROMP	ring opening metathesis polymerization
$R_{part}$	rayon de la particule
SBR	styrene butadiene rubber
SEC	size exclusion chromatography

SIP	surface initiated polymerization
$S_{spé}$	surface spécifique
t-BuLi	t-Butyllithium
TDI	toluène diisocyanate
$T_{éb}$	température d'ébullition
TEOS	tétraéthoxysilane
TESPI	(3-(triéthoxysilyl)propyl isocyanate
TESPT	bis-(triéthoxysilylpropyl) tétrasulfure
$T_g$	température de transition vitreuse
THF	tétrahydrofurane
$V_{chaîne}$	volume de la chaîne
$\Delta G$	variation de l'énergie libre
$\Delta H$	variation de l'enthalpie
$\Delta S$	variation de l'entropie
$\sigma$	polydispersité en taille des particules



# **Introduction générale**



# Introduction générale

Les matériaux nanocomposites sont constitués d'une matrice polymère et de charges nanométriques qui permettent d'améliorer significativement leurs propriétés comme les propriétés mécaniques<sup>1</sup>, optiques<sup>2</sup> ou électriques<sup>3</sup>. Ceci est directement relié à la très grande surface de contact entre les charges et le polymère induite par leur taille de l'ordre du nanomètre.

De nature, géométrie et taille différentes, les charges sont choisies en fonction de l'application visée pour les matériaux. Dans l'industrie du pneu par exemple, on ajoute des charges telles que le noir de carbone ou la silice dans les matrices élastomères qui servent à l'élaboration de certaines parties du pneu (bande de roulement, flanc, ...). Le noir de carbone est l'un des constituants des pneus utilisé depuis de très nombreuses années. Il permet d'améliorer les propriétés mécaniques des élastomères et d'augmenter la durée de vie des pneus. L'utilisation de silice n'a commencé que bien plus tard, au début des années 1990. L'un des principaux avantages liés à l'introduction de cette charge est la diminution de la résistance au roulement, soit la diminution de la consommation de carburant et par conséquent la réduction de l'émission de CO<sub>2</sub>. L'ajout de silice a donc permis l'obtention de matériaux innovants, présentant des propriétés de résistance au roulement amoindrie tout en conservant une bonne adhérence du pneu. Cette nouvelle technologie a été à l'origine du développement et de la commercialisation du « pneu vert » par l'entreprise Michelin.

L'un des challenges associés à l'introduction de ces particules nanométriques dans des matrices polymères est la maîtrise de l'état de dispersion des particules, duquel découlent en grande partie les propriétés de renforcement apportées par les charges. Il est dépendant de différents facteurs tels que la forme et la taille des particules, ainsi que des interactions charge-charge et charge-polymère. Ces paramètres ont fait l'objet de très nombreuses recherches, expérimentales ou théoriques, depuis plusieurs dizaines d'années. L'optimisation de l'état de dispersion des charges nanométriques permettant de moduler et d'anticiper les propriétés finales du matériau, la compréhension des mécanismes de dispersion est donc primordiale, tant d'un point de vue fondamental qu'industriel.

Ceci passe par une recherche accrue sur des techniques de synthèse permettant l'obtention de charges de tailles et de forme variables, ainsi que sur le contrôle de leurs interactions avec

les matrices polymères. Diverses méthodes peuvent être employées afin de maîtriser ces interactions. Il est possible d'agir directement sur la matrice via l'utilisation de polymères fonctionnels, ou de procéder à des modifications de la surface des charges. On retrouve par exemple l'utilisation d'agents de recouvrement ou de couplage<sup>4,5</sup>. Ces molécules possèdent, d'une part, une fonction réactive vis-à-vis de la surface des nanoparticules et peuvent, d'autre part, améliorer la compatibilité de la surface avec le polymère ou directement créer une liaison covalente avec ce dernier. Cependant ces méthodes de fonctionnalisation globale ne permettent généralement pas de contrôler et de caractériser quantitativement l'interface polymère/charge et donc de dissocier l'influence des interactions charge-charge de celles des interactions polymère-charge sur la dispersion.

D'une manière plus générale et parmi plusieurs approches, une stratégie efficace pour contrôler la dispersion de charges dans une matrice polymère consiste à greffer des chaînes de ce même polymère sur la surface des nanoparticules. Ce greffage peut être réalisé par réaction entre le polymère et la surface des nanoparticules (« grafting to »). Il est également possible de fonctionnaliser la surface avec un monomère, qui pourra s'ajouter sur une chaîne libre en croissance (« grafting through »). Enfin le greffage peut être réalisé en amorçant la polymérisation à partir de la surface des nanoparticules (« grafting from »). Les points forts de ce dernier type de greffage sont la maîtrise de la longueur des chaînes de polymère greffées ainsi que de la densité de greffage, généralement plus élevée que par « grafting to ». Différentes techniques de polymérisation sont associées au « grafting from ». Les plus développées dans la littérature sont les méthodes de polymérisations radicalaires contrôlées (Reversible-Deactivation Radical Polymerization : RDRP)<sup>6</sup>, telles que la RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer), la NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) ou l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). La méthode de greffage et la technique de polymérisation associée sont généralement choisies en fonction du système charge/polymère et des paramètres de greffage recherchés.

Jusqu'à présent, ces méthodes de greffage ont principalement été appliquées sur des systèmes modèles à base de polymères amorphes ou thermoplastiques particulièrement bien adaptés aux techniques de polymérisation présentées ci-dessus. Dans le cas des élastomères qui sont couramment utilisés dans l'industrie du pneumatique, ces méthodes de polymérisation contrôlées sont délicates à mettre en œuvre expérimentalement. En effet l'utilisation de monomères ayant de faibles températures d'ébullition entraîne des conditions

de polymérisation plus contraignantes, comme la nécessité de polymériser sous pression. Ainsi, une telle stratégie de contrôle de la dispersion via le greffage a, jusqu'à présent, été très peu abordée dans le cas des élastomères.

C'est donc l'objet de cette thèse qui s'inscrit dans un projet ANR (Nanointerprop), dont le but est de comprendre les effets d'interface dans les nanocomposites et qui a été élaboré par divers partenaires : l'entreprise Michelin, le Laboratoire Léon Brillouin, l'Institut de Chimie Radicalaire et Columbia University. L'un des objectifs du projet, et sujet de la thèse présentée dans ce manuscrit, est de maîtriser et comprendre les mécanismes de dispersion de nanoparticules de silice (MEK-ST) greffées de chaînes d'élastomère dans des matrices élastomères (polyisoprène (PI), polybutadiène (PB) et poly(butadiène-co-styrène) (Styrene Butadiene Rubber : SBR)).

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique. Il débute par une présentation détaillée des nanocomposites et des phénomènes impliqués dans le renforcement des matrices polymères par l'ajout de charges nanométriques. Nous y établissons ensuite un état de l'art sur les stratégies d'amélioration des interactions charge-matrice citées ci-dessus. Ainsi, d'après les recherches menées et rapportées dans la littérature, la stratégie de synthèse que nous avons choisi d'adopter dans le cadre de cette étude, s'est portée sur la technique de « grafting from » réalisée par une polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP).

Il est évident que la détermination des paramètres influençant les mécanismes de dispersion ne peut être réalisée sans une caractérisation précise des polymères greffés et de la dispersion des particules. Ceci est possible grâce à l'utilisation combinée de méthodes de caractérisations chimique (résonance magnétique nucléaire (RMN), chromatographie d'exclusion stérique (SEC), ...), physique (diffusion des rayons X (DXPA) et des neutrons (DNPA) aux petits angles) et de techniques de microscopie (microscopie électronique en transmission (MET), microscopie à force atomique (AFM),...). Les techniques de microscopie, de DXPA et de DNPA sont donc présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

Dans un second chapitre, nous rapportons la mise en place d'un protocole de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules de silice greffées de chaînes de PI, avec différentes masses molaires, tout en conservant leur stabilité colloïdale. Nous menons ensuite une étude sur leur état de dispersion dans une matrice, en fonction de deux paramètres : le rapport entre

la longueur des chaînes greffées (N) et la longueur des chaînes de la matrice (P) et la compatibilité des polymères greffés et libres.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de nanoparticules de silice greffées PB et SBR. Une première stratégie de synthèse via la méthode de « grafting to » est envisagée. Puis le protocole de synthèse mis en place dans le chapitre II est adapté à la manipulation du butadiène. En outre, nous mettons ainsi en évidence la possibilité, peu rapportée dans la littérature, de contrôler la polymérisation du butadiène par NMP en utilisant une alcoxyamine. L'utilisation des différentes synthèses de particules de silice greffées PB et SBR pour l'élaboration de nanocomposites est rapportée dans le dernier chapitre.

En effet, le SBR étant l'élastomère le plus couramment utilisé dans la formulation des bandes de roulement des pneus, nous étudions, dans le dernier chapitre, la dispersion des nanoparticules de silice greffées PB et SBR dans des matrices SBR. Nous mettons ainsi en évidence l'impact de la compatibilité entre le polymère greffé et le polymère de la matrice. Enfin, l'étude de l'état de dispersion des particules est également réalisée dans des systèmes plus complexes, et plus proches des systèmes utilisés industriellement, à partir de matrices formulées avec différents taux de plastifiants.

# Chapitre I



# Chapitre I - Etude bibliographique

## Introduction

Les élastomères sont des polymères très largement utilisés dans l'industrie et notamment dans la fabrication des pneus. Ce sont des matériaux possédant une très bonne élasticité et capables de subir de grandes déformations puis de retrouver rapidement leur forme initiale. L'ajout de charge dans ces polymères peut permettre un renforcement des matrices, c'est-à-dire non seulement une amélioration des propriétés mécaniques mais également d'autres propriétés recherchées en fonction de l'application visée pour le matériau. Dans le cas des pneus, les charges les plus utilisées sont le noir de carbone et la silice.

Notre étude est consacrée à l'élaboration de nanocomposites constitués d'une matrice élastomère et de nanoparticules de silice. Les livres, brevets, articles consacrés à ces charges dans diverses matrices élastomères sont aujourd'hui très nombreux, cependant de manière plus générale, les études concernant les nanocomposites ne sont pas limitées aux matrices élastomères. En effet le fort intérêt pour ces matériaux dans de nombreuses applications est lié aux propriétés qui leur sont conférées par les nano-charges, quelle que soit la nature de la matrice. Ceci est directement induit par la très grande surface spécifique de contact entre les charges et la matrice qui est un atout majeur dans leurs propriétés finales. L'un des grands challenges liés à ces matériaux est de maîtriser la dispersion et l'organisation des charges dans la matrice afin de tirer au mieux profit de cette surface spécifique. Les recherches rapportées dans cette étude bibliographique sont donc à la fois relatives aux élastomères mais aussi à d'autres types de matrices polymères.

Ce chapitre a pour but de faire, dans un premier temps, une présentation générale des nanocomposites, de leurs différents constituants et de leur élaboration. Une deuxième partie est consacrée à la description des études et stratégies mises en place pour optimiser la dispersion des charges en améliorant leurs interactions avec la matrice. Enfin la dernière partie est dédiée à la présentation de différentes techniques d'analyses permettant de caractériser de manière précise les nanocomposites, que ce soit pour leur structure ou pour leurs propriétés.

## I-1. Les différents constituants des nanocomposites

Un polymère nanocomposite désigne un matériau constitué d'une matrice polymère renforcée par des charges nanométriques. L'addition de ce type de charges permet l'utilisation des matériaux ainsi formés pour de nombreuses applications, par exemple le secteur médical, l'industrie automobile ou encore pour les secteurs de l'énergie ou des équipements sportifs. En effet ces nano-charges peuvent considérablement améliorer certaines propriétés comme les propriétés électriques, mécaniques ou optiques d'un matériau<sup>7</sup>.

### I-1.1. Les polymères

Dans cette partie nous décrivons spécifiquement les polymères qui présentent un intérêt dans notre étude et qui sont classés comme élastomères. Leurs structures leur confèrent une importante élasticité et de très bonnes propriétés d'amortissement qui leur octroient la capacité de subir de très fortes déformations sans rupture (élongations de plusieurs centaines de pourcents sans rupture). Nous nous intéressons en particulier à trois d'entre eux : le polyisoprène (PI), le polybutadiène (PB) et le Styrene-Butadiene Rubber (SBR). Par la suite, le terme général « élastomère » sera utilisé pour décrire ces trois polymères.

#### I-1.1.1. Description des polymères d'intérêt

##### Polyisoprène (PI)

L'élastomère polyisoprène est utilisé principalement dans l'industrie automobile<sup>8-10</sup>, mais également pour les articles médicaux<sup>11,12</sup> ou sportifs<sup>13</sup>. Il se présente sous différentes microstructures (Figure I-1) et il est possible d'obtenir des chaînes de polyisoprène avec des proportions variables d'isomères 1,4-trans, 1,4-cis, 3,4 et 1,2 en fonction de la technique de polymérisation et des conditions de celle-ci.

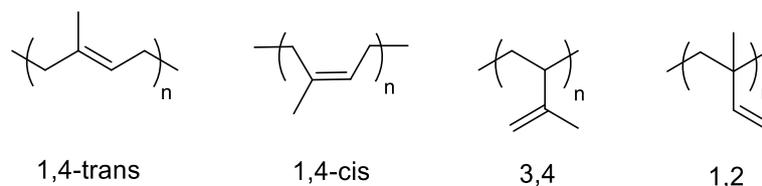


Figure I-1 : Microstructures du polyisoprène.

Il existe sous forme naturelle et est plus communément appelé caoutchouc naturel. Il est obtenu à partir du séchage de latex produit essentiellement par l'hévéa (*Hevea Brasiliensis*). De très haute masse molaire (généralement entre 100 000 et 5 000 000 g.mol<sup>-1</sup>), il est constitué à 99,9% de la conformation 1,4-cis (Figure I- 1).

Il existe également sous forme synthétique et peut être obtenu industriellement par polymérisation de l'isoprène. Suivant le type de polymérisation utilisé, on observe des variations de microstructure avec dans tous les cas un taux de conformation cis plus faible que celui d'un caoutchouc naturel.

La maîtrise de la microstructure permet des applications très variées pour le polyisoprène. On retrouve ceux avec de forts taux de conformation 1,4-cis dans les pneumatiques, les tuyaux, les joints, etc., du fait de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ) faible (aux alentours de -73°C). Le polyisoprène à fort taux de conformation 1,4-trans possède une  $T_g$  plus élevée (environ -53°C), il est donc utilisé pour d'autres applications comme dans l'industrie médicale pour des articles orthopédiques par exemple ou certains articles de sport (balles de golf, ..).

### **Polybutadiène (PB)**

L'homopolymérisation du 1,3-butadiène permet d'obtenir du polybutadiène. Il peut, comme le polyisoprène, exister sous différentes microstructures (Figure I- 2). Le PB de conformation trans et le PB de conformation 1,2 ne sont pas des élastomères. Les PB utilisés dans l'industrie du caoutchouc ont des taux de conformation 1,2 et de cis variables mais possèdent toujours une faible  $T_g$ . Ils présentent un faible échauffement interne sous sollicitation dynamique, ils sont donc utilisés dans des applications comme les pneus, les courroies de transmission, les semelles de chaussures, etc., pour leur capacité à supporter des contraintes répétées. Cependant le PB est rarement utilisé seul dans ces applications. Dans les pneus par exemple il peut être couplé au caoutchouc naturel pour les flancs ou les bandes de roulement des pneus poids lourds ou couplé au SBR dans les bandes de roulement des pneus tourisme.

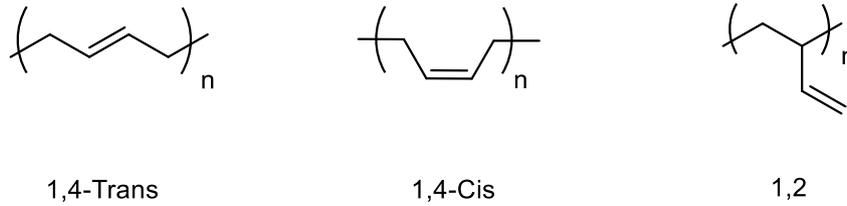


Figure I- 2 : Microstructures du polybutadiène.

### **Styrene Butadiene Rubber (SBR)**

Les SBR sont obtenus à partir de la copolymérisation statistique de butadiène et de styrène. La microstructure peut varier en fonction du taux de styrène et de l'enchaînement du butadiène (cis, trans ou 1,2). Pour des taux d'isomères du butadiène fixés, plus le taux de styrène est élevé, plus la  $T_g$  augmente. Ils sont la plupart du temps utilisés pour la fabrication des pneus, mais également pour d'autres applications comme certains revêtements ou matériaux de construction. Les SBR possèdent une excellente résistance à l'abrasion et à l'usure, d'où leur utilisation dans les bandes de roulement des pneus.

#### **I-1.1.2. Différentes techniques de polymérisation pour l'obtention des élastomères**

Synthétiquement, il est possible d'obtenir ces élastomères par polymérisation anionique, cationique, radicalaire ou par polymérisation de coordination. Cette partie donne une vue d'ensemble des études menées sur l'isoprène et le butadiène pour chacune de ces techniques de polymérisation ainsi qu'un état de l'art plus complet en ce qui concerne les techniques de RDRP (Reversible-Deactivation Radical Polymerization) qui sont généralement celles qui sont utilisées pour le greffage de polymère sur des charges par « grafting from » (cf partie I-3.2).

#### **Polymérisation anionique**

Les recherches sur la polymérisation anionique pour les diènes sont nombreuses et ont commencé il y a plusieurs dizaines d'années<sup>14-17</sup>. Cette technique de polymérisation présente l'avantage de pouvoir être menée jusqu'à conversion complète du monomère sans aucune réaction de terminaison ou de transfert. Dans les conditions idéales, la désactivation des centres actifs peut être évitée durant toute la polymérisation, ce qui en fait une polymérisation vivante (la polymérisation continue tant qu'il y a du monomère). Cependant les espèces propageantes sont très réactives, il faut donc réaliser ce type de polymérisation dans des conditions particulières, sans aucune impureté qui pourrait être sensible aux attaques nucléophiles ainsi que sous atmosphère inerte et en absence totale d'eau.

Dans le cas des diènes elle est particulièrement intéressante car il est possible de faire varier de manière significative les taux de conformation de 1,4-cis et 1,4-trans mais également la proportion de conformation 1,2 (et conformation 3,4 dans le cas du polyisoprène) en ajoutant des additifs polaires ou en fonction du contre-ion, des solvants et des températures de polymérisations<sup>18,19</sup>. Cependant les taux de cis obtenus pour le polybutadiène sont généralement plus faibles que ceux que l'on peut atteindre pour le polyisoprène<sup>20</sup>. Les plus hauts taux d'isomères 1,4 sont généralement obtenus dans des solvants apolaires comme l'hexane ou le cyclohexane, lorsque le contre-ion est un ion Li<sup>+</sup>. En solvant polaire, les additions 1,2 (et 3,4 pour l'isoprène) sont favorisées. Le Tableau I- 1 récapitule des exemples de différentes microstructures données dans la littérature en fonction du solvant et du contre-ion pour la polymérisation anionique du butadiène et de l'isoprène (tableau reproduit d'après le chapitre « Polymerization : Elastomer Synthesis » du livre *The Science and Technology of Rubber*<sup>20</sup>).

	Solvant	Cation	% molaire			
			1,4 Cis	1,4 Trans	1,2	3,4
Butadiène	Cyclohexane	Li <sup>+</sup>	68	28	4	/
	THF	Li <sup>+</sup>	6	6	88	/
	THF	Na <sup>+</sup>	0	9,2	90,8	/
Isoprène	Cyclohexane	Li <sup>+</sup>	94	1	/	5
	Cyclohexane	Na <sup>+</sup>	44		6	50
	THF	Li <sup>+</sup>	12		29	59
	THF	Na <sup>+</sup>	11		19	70

Tableau I- 1 : Microstructures des élastomères obtenus par polymérisation anionique du butadiène et de l'isoprène en fonction du contre-ion et du solvant (extrait du chapitre « Polymerization : Elastomer Synthesis » du livre *The Science and Technology of Rubber*).

### **Polymérisation cationique**

Dans la littérature, des études sur la polymérisation cationique de l'isoprène et du butadiène<sup>21,22</sup> sont rapportées depuis plusieurs décennies. On y retrouve l'utilisation de nombreux systèmes catalytiques différents dans des conditions de polymérisation (temps, température et solvants) très variées. Ouardad et al<sup>23</sup> proposent une revue complète sur les différents systèmes utilisés depuis les années 1960 ainsi que les nombreuses caractérisations des polyisoprènes obtenus (spectroscopie IR et Raman, RMN, SEC, spectroscopie MALDI-TOF, DSC et ATG).

Un des principaux problèmes observés lors de la polymérisation de l'isoprène par voie cationique est la perte de la double liaison durant la polymérisation due à des réactions secondaires comme la cyclisation<sup>24</sup>, le branchement ou encore la réticulation<sup>25</sup>. Il a été démontré plus récemment la possibilité d'obtenir des polyisoprènes avec très peu de cyclisation dans l'eau (suspension, émulsion ou dispersion)<sup>26</sup>. Il est toujours particulièrement difficile de contrôler la microstructure des polydiènes obtenus par ce type de polymérisation, cependant de nombreux progrès ont été réalisés au cours de ces dernières années. Une revue de Kostjuk et al.<sup>27</sup> récapitule ces avancées permettant d'obtenir des polydiènes, et en particulier des polyisoprènes, avec un taux de double liaison élevé.

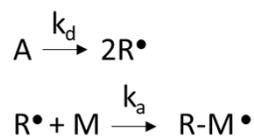
### **Polymérisation de coordination**

Les recherches sur la polymérisation de coordination avec des catalyseurs de type Ziegler-Natta<sup>28</sup> sont très importantes car cette technique permet de maîtriser la microstructure des polydiènes obtenus<sup>29-31</sup> avec par exemple un taux d'isomère 1,4-Cis très élevé<sup>32,33</sup>. Une telle maîtrise de la microstructure permet des applications très variées pour ces élastomères (pneumatique, tuyaux, joints, etc..). Pour une polymérisation avec un catalyseur à métal de transition (système Ziegler), on obtiendra environ 98% d'isomère 1,4-Cis contre 90% pour une polymérisation avec un catalyseur au lithium. La dispersité ( $\bar{D}$ ) est également plus faible lors de l'utilisation de ce dernier.

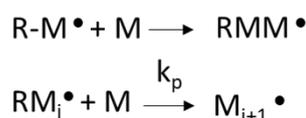
### **Polymérisation radicalaire**

La polymérisation radicalaire d'un monomère (M) se produit à partir de la dissociation homolytique d'une molécule d'amorceur (A) en radicaux ( $R^\bullet$ ) sous l'effet, par exemple, de la température ou de la lumière. Les différentes étapes de la polymérisation se déroulent selon le Schéma I- 1.

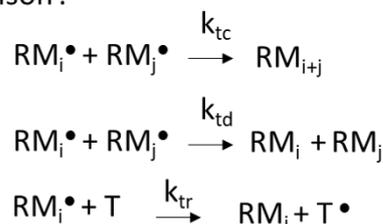
Amorçage :



Propagation :



Terminaison :



*Schéma I- 1 : Mécanisme général de polymérisation radicalaire avec  $k_d$ ,  $k_a$ ,  $k_p$ ,  $k_{tc}$ ,  $k_{td}$  et  $k_{tr}$  respectivement les constantes de vitesse des réactions de dissociation, d'amorçage, de propagation, de terminaison par combinaison, de terminaison par dismutation et de transfert.*

Dans le cas des diènes, le rapport entre la constante de vitesse de terminaison ( $k_{tc}$  et  $k_{td}$  confondues) et la constante de vitesse de propagation ( $k_t/k_p$ ) est particulièrement élevé<sup>20</sup> (Tableau I- 2). Ceci signifie que la polymérisation de diène par voie radicalaire est lente et qu'en conséquence, elle ne permet d'obtenir que des polydiènes de faible masse molaire. Afin d'augmenter la vitesse de polymérisation, les meilleures conditions consisteraient à solubiliser l'amorceur dans le monomère et de procéder à une polymérisation sans solvant (polymérisation en masse) et à haute température. Cependant, dans ces conditions le milieu devient très rapidement visqueux, empêchant une bonne homogénéisation de la température et pouvant entraîner une terminaison prématurée des chaînes<sup>34</sup>. Face à ces nombreux inconvénients, la méthode la plus efficace pour polymériser des diènes par voie radicalaire apparaît donc comme étant la polymérisation en milieu hétérogène (émulsion)<sup>35</sup>. Ainsi, de nombreuses études ont montré que cette méthode permettait d'obtenir des polydiènes de masses molaires élevées dans des temps de polymérisation relativement courts.

Monomère	$k_p$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_t$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Styrène	176 <sup>(a)</sup>	3,6.10 <sup>7(a)</sup>
Isoprène	50 <sup>(a)</sup> (48.8 <sup>(b)</sup> )	14,5.10 <sup>7(b)</sup>
Butadiène	100 <sup>(a)</sup>	100.10 <sup>7(a)</sup>

Tableau I- 2 : Constantes de vitesses de propagation et de terminaisons des monomères utilisés dans l'étude, à 60°C, extraites <sup>(a)</sup>du chapitre « Polymerization : Elastomer synthesis » du livre The Science and Technology of Rubber<sup>20</sup>, et <sup>(b)</sup>de l'article de Gobran et al.<sup>36</sup>.

### Polymérisation radicalaire contrôlée

Plus récemment, une grande avancée a été réalisée dans le domaine de la polymérisation radicalaire par le biais des découvertes sur la possibilité de contrôler un tel type de polymérisation. En effet la stratégie commune à ces différentes méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée, aujourd'hui regroupées sous le nom de Reversible Deactivation Radical Polymerization (RDRP), permet de limiter les réactions de terminaisons en diminuant le nombre de macroradicaux présents dans le milieu. Pour ce faire, un équilibre dynamique est établi entre des espèces dormantes (PX) et des radicaux propageants (P<sup>•</sup>), comme représenté dans le Schéma I- 2.

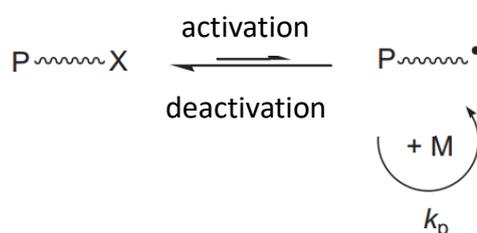


Schéma I- 2 : Equilibre dynamique entre espèces dormantes et radicaux propageants.

La fréquence d'échange entre les radicaux propageants et les espèces dormantes est très rapide, de sorte que seules quelques molécules de monomère peuvent s'ajouter aux macroradicaux dans un temps très court, avant qu'il ne soit désactivé et redevienne une espèce dormante. Les techniques de RDRP ne sont pas qualifiées de polymérisations vivantes, car elles ne permettent pas d'éviter totalement les réactions de terminaison ou de transfert. Cependant, elles permettent d'obtenir des polymères aux caractéristiques proches de celles obtenues par polymérisation vivante (faible  $\bar{D}$ , possibilité de synthétiser des copolymères à blocs, ..).

Les trois principales techniques de RDRP sont les suivantes : Reversible Addition Fragmentation chain Transfer (RAFT), Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) et Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP).

La polymérisation par ATRP est réalisée selon un mécanisme de terminaison réversible, représentée dans le Schéma I- 3. En effet, il repose sur un transfert d'halogène (généralement un atome de chlore ou de brome) d'un halogénure d'alkyle à un métal de transition complexé par un ligand (de degré d'oxydation  $n$ ), ce qui permet la formation d'un radical d'une part, et d'un métal complexé de degré d'oxydation  $n+1$  d'autre part.

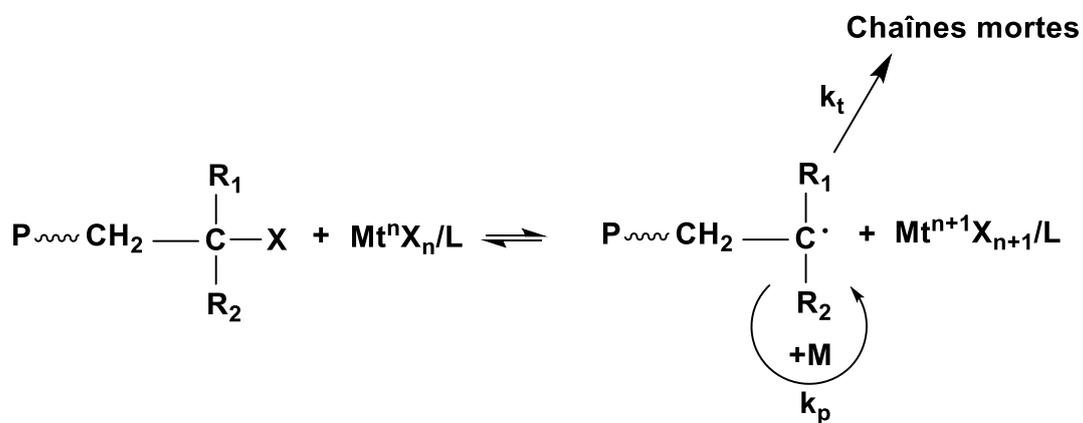


Schéma I- 3 : Mécanisme d'activation-désactivation d'une espèce radicalaire par transfert d'atome.

L'ATRP est très peu utilisée pour la polymérisation des diènes car le métal de transition généralement utilisé est le cuivre et il peut complexer ces monomères<sup>37</sup>. L'ATRP du butadiène a tout de même été rapportée dans la littérature. Elle a pu être réalisée à partir d'un catalyseur de molybdène, permettant d'obtenir des chaînes de PB d'environ 10 000 g.mol<sup>-1</sup> avec cependant des dispersités relativement élevées (entre 1,5 et 2)<sup>38</sup>.

La polymérisation RAFT se produit selon un processus d'addition-fragmentation à partir de l'utilisation d'un agent de transfert de type RS(C=S)Z comme présenté dans le Schéma I- 4. Contrairement à d'autres types de RDRP, l'agent de transfert utilisé ne permet pas de créer des radicaux, il est donc nécessaire d'utiliser un amorceur de la polymérisation radicalaire conventionnelle.

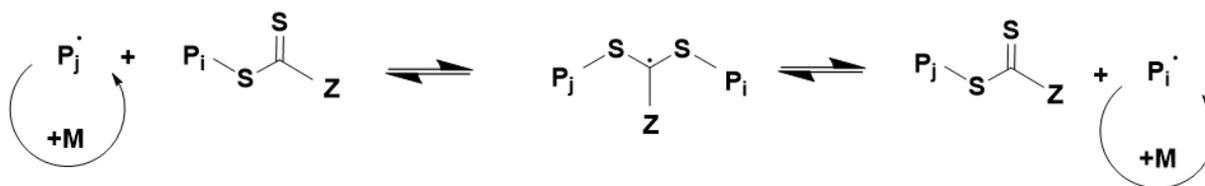


Schéma I- 4 : Mécanisme du transfert réversible interchaîne par un agent RAFT.

La polymérisation de l'isoprène et du butadiène par RAFT est relativement récente. Dans la littérature on retrouve des essais de copolymérisation bloc<sup>39</sup> ou statistique<sup>40</sup> datant d'une quinzaine d'année. En 2002, Lebreton et al.<sup>41</sup> ont utilisé des dithioesters fluorés comme agents RAFT, menant à des PB de très faibles masses molaires. Par la suite, Jitchum et al.<sup>42</sup> ont étudié les effets de la température de polymérisation, de l'agent RAFT et de l'amorceur utilisés ainsi que l'impact du ratio agent RAFT/amorceur sur la cinétique et le contrôle de la polymérisation de l'isoprène. Ils ont ainsi démontré l'importance du choix de la température qui doit être un compromis entre une cinétique suffisamment rapide et le maintien du contrôle de la polymérisation. De même le ratio agent RAFT/amorceur joue un rôle clé dans ce contrôle de la polymérisation. En diminuant la quantité d'amorceur, la polymérisation est plus lente mais bien contrôlée et des  $\bar{M}_n$  faibles sont obtenues. Germack et al.<sup>43</sup> ont également étudié l'effet de l'amorceur radicalaire utilisé, démontrant la possibilité de polymériser l'isoprène dans une large gamme de température indépendamment de l'amorceur utilisé. Cette étude est cependant limitée à des PI de faibles masses molaires. Quelques années plus tard, la RAFT a également été utilisée avec un procédé de polymérisation en émulsion afin d'obtenir des copolymères à bloc, avec un bloc ayant une  $T_g$  élevée et un bloc de PI ou de PB possédant une  $T_g$  faible<sup>44</sup>. Cette étude a cependant montré que les réactions étaient lentes et qu'il était particulièrement difficile de conserver un contrôle de la polymérisation avec cette méthode. En utilisant également une méthode de RAFT en émulsion, Wei et al.<sup>45</sup> ont pu obtenir des copolymères à blocs polystyrène-b-polybutadiène ayant des masses molaires entre 20 000 et 60 000 g.mol<sup>-1</sup> en démontrant cependant une perte du contrôle de la polymérisation lorsque la conversion du butadiène augmente. Kaiser et al.<sup>46</sup> ont rapporté, la même année, la copolymérisation du butadiène et de l'acrylonitrile avec différents agents RAFT (trithiocarbonates et dithioacétates), obtenant ainsi des copolymères avec des masses molaires comparables.

Enfin la NMP, comme l'ATRP, est basée sur le principe de réaction de terminaison réversible entre un radical carboné et un nitroxyde comme représenté dans le Schéma I- 5. Les nitroxydes sont trop stables pour amorcer une polymérisation et ne peuvent pas réagir entre eux, ce qui a permis leur

utilisation comme agents de contrôle en polymérisation. La NMP peut être réalisée à partir d'un amorceur radicalaire classique, auquel on ajoute un nitroxyde libre pour le contrôle. Cependant l'un des principaux avantages de cette technique est qu'elle peut également être réalisée à partir d'une molécule appelée alcoxyamine qui sous l'effet de la température ou d'une irradiation peut se décomposer en radicaux, l'un étant le radical carboné qui amorce la polymérisation, l'autre le nitroxyde qui la contrôle.

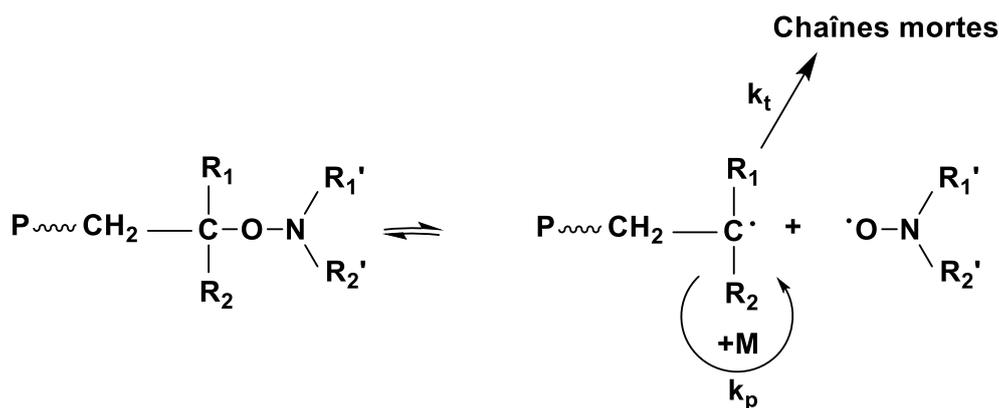


Schéma I-5: Mécanisme d'activation-désactivation d'une espèce radicalaire en polymérisation contrôlée par les nitroxydes.

La NMP (de même que l'ARTP) est contrôlée par l'effet radical persistant. En effet, au début de la réaction, les concentrations en radicaux propageants et en nitroxydes évoluent à la même vitesse. Les réactions de terminaisons entre les espèces propageantes sont faibles mais existent tout de même, entraînant une chute de leur concentration par rapport à celle des nitroxydes. Ne pouvant pas se recombiner entre eux, ces derniers sont uniquement impliqués dans des réactions réversibles avec les radicaux propageants. C'est à ce moment que se met en place l'effet radical persistant, c'est-à-dire que la réaction de terminaison réversible entre un radical propageant et un radical nitroxyde est largement favorisée en comparaison à une réaction de terminaison irréversible entre deux radicaux propageants. La vitesse de cette dernière devient très faible jusqu'à être négligeable. La NMP est une méthode relativement connue pour la polymérisation des diènes et notamment de l'isoprène. On retrouve les premières études menées par Georges et al.<sup>47</sup> ainsi que Pradel et al.<sup>48,49</sup> à la fin des années 1990, dans lesquelles le TEMPO (Figure I-3) est utilisé pour le contrôle de la polymérisation. Dans le premier cas, des copolymères à blocs polystyrène-b-polyisoprène ou polystyrène-b-polybutadiène ont été synthétisés à partir de polystyrène ayant une fonction TEMPO en bout de chaîne. Dans le second cas, ce sont uniquement des oligomères de PB qui ont été obtenus en utilisant cette fois encore le TEMPO pour le contrôle et l'AIBN (Azobisisobutyronitrile) ou le

peroxyde d'hydrogène (en utilisant le 2-propanol comme solvant) pour l'amorçage de la polymérisation. Une des avancées les plus importantes dans le domaine de la NMP de ces monomères a été réalisée par Benoit et al.<sup>50</sup> avec la publication de leurs travaux sur la polymérisation de l'isoprène à partir d'alcoxyamines grâce auxquelles ils ont obtenu des chaînes de PI de plus de 100 000 g.mol<sup>-1</sup> et des dispersités inférieures à 1,3. Leur méthode de synthèse leur a également permis de synthétiser des copolymères à blocs ou statistiques avec des monomères styréniques, acrylates et méthacrylates. Enfin, une des alcoxyamines présentées a été utilisée pour polymériser du butadiène jusqu'à 50% de conversion, donnant des PB avec une M<sub>n</sub> de 5 000 g.mol<sup>-1</sup>. Au début des années 2000 de nombreux polymères réalisés à partir de la NMP de l'isoprène ont été rapportés, comme des diblocs poly(oxyde d'éthylène)-b-polyisoprène<sup>51</sup>, polyacrylate-b-polyisoprène<sup>52,53</sup>, polyphosphonate-b-polyisoprène<sup>54</sup>. Harrison<sup>55,56</sup> et son équipe ont approfondi l'étude sur la NMP de l'isoprène, en comparant les effets de l'alcoxyamine (à base de nitroxyde SG1 (Figure I- 3)) utilisée, de la température et du solvant, permettant de déterminer des conditions idéales en termes de contrôle et de cinétique de polymérisation.

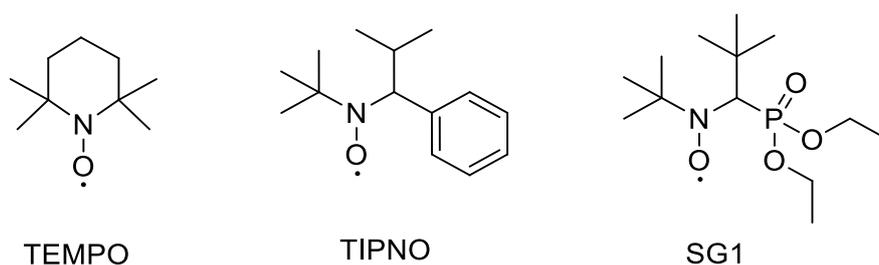


Figure I- 3 : Nitroxydes fréquemment utilisés pour le contrôle de la NMP.

Les études sur la NMP de l'isoprène ont donc été nombreuses au cours des deux dernières décennies, mais le transfert de ces recherches au butadiène reste encore peu étudié du fait de la difficulté de manipuler ce monomère qui est sous forme de gaz au-delà de -4°C. Haghghat et al.<sup>57</sup> ont tout de même consacré un article à la description de la polymérisation du butadiène amorcée par le peroxyde d'hydrogène et contrôlé par le diphenyl nitroxyde. Cependant les PB obtenus dans ce cas ont des masses molaires faibles et des dispersités très élevées en comparaison aux PI qu'il est possible d'obtenir par NMP aujourd'hui. La polymérisation du butadiène par NMP, même si elle est pour le moment peu décrite, pourrait donc être envisagée avec des systèmes efficaces décrits pour la NMP de l'isoprène. Dans ce projet de recherche, nous avons adapté avec succès des conditions de polymérisation par NMP de l'isoprène au butadiène.

## I-1.2. Les charges

Les types de charges utilisées dans la formulation de composites sont nombreuses et leur nature, leur forme et leur taille varient en fonction des propriétés recherchées pour le composite. Dans le cadre de notre étude il s'agit de particules sphériques de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Elles permettent de renforcer les propriétés mécaniques des élastomères et sont utilisées dans les bandes de roulement des pneus pour leur capacité à diminuer la résistance au roulement tout en conservant une bonne adhérence. Différentes contributions doivent être considérées pour expliquer le renforcement des propriétés grâce aux charges et sont décrites ci-après.

### Taille et de la nature des charges

De manière générale, les charges sont classifiées comme des objets renforçants, semi-renforçants ou non renforçants, selon leur taille. En effet des particules ayant des tailles supérieures à  $10^3$  nm sont considérées comme non renforçantes et au-delà de  $10^4$  nm elles peuvent même avoir un impact négatif sur les propriétés mécaniques des matériaux. Les charges ayant des tailles comprises entre  $10^2$  et  $10^3$  nm sont des charges semi-renforçantes et celles ayant des tailles inférieures à 100 nm sont des objets renforçants<sup>58</sup>.

Il existe une grande variété de charges renforçantes et semi-renforçantes de formes diverses qui sont choisies et utilisées selon les propriétés recherchées pour le matériau : Nanotubes de carbone, silice, noir de carbone, argile, dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), nanoparticules d'or, ..

Ces propriétés peuvent être électriques<sup>3</sup>, optiques<sup>2</sup>, mécaniques<sup>1</sup> mais également plus spécifiques comme dans des applications de matériaux ignifugeants<sup>59</sup> ou des matériaux d'emballages (propriétés de barrières de gaz)<sup>60</sup>.

Par exemple, pour la plupart de leurs applications, les élastomères ne pourraient pas être utilisés sans ajout de charges renforçantes. Dans la majorité des cas il s'agit de noir de carbone ou de silice, notamment pour la formulation de matériaux pour la bande de roulement des pneus. Jusqu'au début des années 1980, le noir de carbone était la charge majoritairement mélangée aux élastomères pour la fabrication de ces matériaux, permettant une très nette amélioration des propriétés mécaniques, comme le montre par exemple les courbes contrainte-déformation d'un élastomère non chargé et d'élastomères chargés de noir de carbone représentées sur la Figure I- 4.

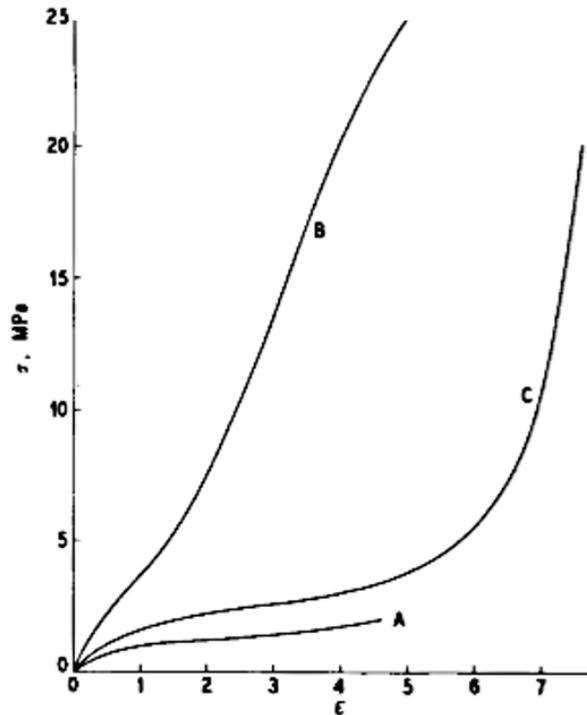


Figure I- 4 : Courbe schématique contrainte-déformation pour un élastomère (A), un élastomère renforcé avec du noir de carbone (B) et un élastomère renforcé avec du noir de carbone graphitisé (C), extraite du chapitre « Reinforcement of elastomers by particulate fillers » du livre *Science and Technology of Rubber*<sup>61</sup>.

La silice a commencé à être utilisée dans ces formulations aux alentours des années 1990 car elle permet une diminution de la résistance au roulement, par conséquent une diminution de l'émission de CO<sub>2</sub> et une bonne résistance à l'abrasion, qui sont des propriétés très importantes pour une application dans les bandes de roulement.

Il existe différents types de silice comme les silices pyrogénées, les silices de précipitation ou encore des silices colloïdales. Les principales caractéristiques de ces silices sont données dans le Tableau I- 3. Les silices pyrogénées sont produites par pyrolyse de tétrachlorure de silicium (SiCl<sub>4</sub>), en présence d'oxygène et d'hydrogène. Les silices de précipitation sont obtenues par l'action d'un acide sur une solution de silicate de sodium. L'acide silicique (Si(OH)<sub>4</sub>) ainsi formé va s'auto-condenser pour former des particules de silice. Ces deux méthodes permettent d'obtenir des agrégats insécables de particules de silice.

Les silices colloïdales, ou sol de silice, sont des suspensions de particules de silice individuelles dans un milieu liquide (solvant aqueux ou organique). Elles sont principalement synthétisées par deux méthodes : auto-condensation d'acide silicique Si(OH)<sub>4</sub> ou hydrolyse/condensation d'alcoxy silane

$\text{Si}(\text{OR})_4$ . Cette technique, rapportée dans la littérature<sup>62</sup> depuis de nombreuses années, permet d'obtenir des particules sphériques, de tailles monodisperses et contrôlées.

Le coût de fabrication des silices pyrogénées est élevé, ce sont donc les silices de précipitation qui sont les plus utilisées dans l'industrie du pneu. De plus cette méthode de production a été adaptée à la fabrication de silices dites hautement dispersibles, dont la surface spécifique est élevée<sup>63</sup>.

	<b>Diamètre (nm)</b>	<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Etat physique</b>
Silices pyrogénées	7 à 40	Jusqu'à 400	Solide
Silices de précipitation	15 à 100	Jusqu'à 300	Solide
Silices colloïdales	5 à 500 nm	Jusqu'à 800	Suspension (milieu aqueux ou organique)

Tableau I- 3 : Principales caractéristiques des silices pyrogénées, des silices de précipitation et des silices colloïdales.

### **Effet de la dispersion**

Dans les nanocomposites, les charges peuvent se retrouver en différents niveaux d'organisation. Elles peuvent être dispersées en charge primaire, il s'agit de l'état dans lequel l'objet est le plus petit (quelques nm) et insécable, sa surface spécifique est très grande et sa taille découle généralement de son procédé de synthèse. Ces charges primaires peuvent s'assembler en agrégats de quelques dizaines de nm qui peuvent à leur tour s'auto-assembler pour former des agglomérats. Au fur et à mesure que les objets s'assemblent entre eux, la surface spécifique diminue, c'est-à-dire que la surface de contact entre les charges et la matrice diminue. Or les propriétés finales du nanocomposite sont directement impactées par cela et tendent à s'améliorer lorsque la surface spécifique des charges augmente.

Les interactions entre les objets dans un agrégat sont souvent fortes et il est difficile de les séparer pour retrouver des objets sous la forme de charges primaires. Dans le cas des agglomérats, les

interactions entre les agrégats sont généralement plus faibles et certains procédés permettent donc de les casser pour retrouver des objets plus petits. Ces différents états d'organisation sont gouvernés par les interactions charge-charge et charge-polymère.

Par exemple dans le cas du noir de carbone, la dispersion sous forme d'agrégats plutôt que d'agglomérats reste relativement aisée du fait de leur nature, elle l'est moins concernant la silice (Schéma I- 6). En effet les interactions charge-charge présentes dans les deux cas entraînent l'agrégation des particules, mais les interactions entre des charges de noir de carbone sont en grande partie dues à des forces de Van der Waals qui sont beaucoup plus faibles que les liaisons hydrogène existantes entre les particules de silice (en plus des forces de Van der Waals)<sup>64,65</sup>. On peut donc plus facilement casser les agglomérats par mélangeage dans le cas du noir de carbone que dans le cas de la silice.

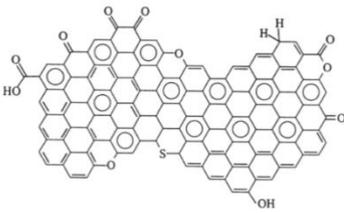
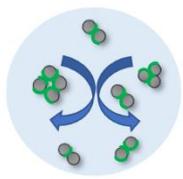
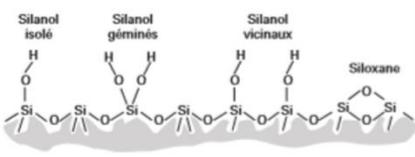
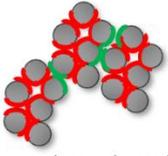
	Chimie de surface	Interactions charge-charge	Phase de mélangeage dans une matrice
Noir de carbone		 — Forces de Van der Waals : interactions faibles	
Silice		 — Forces de Van der Waals : interactions faibles — Liaisons hydrogène : interactions fortes	

Schéma I- 6 : Comparaison de la chimie de surface et des effets des interactions charge-charge dans le cas du noir de carbone et de la silice.

Dans tous les cas, il apparaît évident que l'état de dispersion des particules est un paramètre clé dans l'amélioration des propriétés d'un composite. En effet l'ajout d'objets trop gros ou de tailles inégales réparties de manière hétérogène dans une matrice polymère (correspondant à des agglomérats) peut entraîner la chute de la résistance à la rupture et à la déformation alors que l'ajout de petites particules réparties de manière homogène peut significativement améliorer les propriétés mécaniques<sup>66</sup>.

La dispersion des charges dans différentes matrices a donc fait l'objet de nombreuses études expérimentales ou théoriques. Par exemple, Hooper et al.<sup>67</sup> ont déterminé par simulation les différents états d'organisation des particules dans une matrice polymère en fonction du ratio de taille des particules sur taille des monomères, du degré de polymérisation et des interactions attractives entre les particules et le monomère. Liu et al.<sup>68</sup> ont également réalisé une étude théorique sur l'état de dispersion des particules en fonction des interactions charge-polymère et ce, à de faibles ainsi qu'à de hauts taux de charges. Ils estiment que la meilleure dispersion serait obtenue pour des interactions polymère-charge modérées car de faibles interactions entraîneraient une séparation de phase. Pour de trop fortes interactions polymère-charge, une seule chaîne de polymère pourrait interagir avec plusieurs particules et donc créer localement un lien entre elles.

A partir de résultats expérimentaux, Mackay et al.<sup>69</sup> ont rapporté que la miscibilité des nanoparticules avec une matrice polymère dépend du rayon de ces nanoparticules en fonction du rayon de giration des polymères. Ils réalisent ainsi un diagramme de phase, principalement à partir de l'étude de la dispersion de 2% massique de nanoparticules de PS réticulé dans une matrice PS. D'après ce diagramme de phase, la dispersion des particules ne serait possible que lorsque le rayon de giration des polymères est supérieur ou égal à celui des particules, dans le cas contraire il y aurait séparation de phase.

Ces différentes études permettent de conclure qu'une partie importante du phénomène de renforcement octroyé à un matériau par l'ajout de charges dépend de divers paramètres tels que leur surface spécifique (donc de la taille de l'objet), mais aussi de leur forme (représentée par la dimension fractale) et de la compatibilité entre la surface des charges et le polymère.

### **Effet des interactions charge-charge et charge-polymère**

Dans les élastomères et notamment pour leur application dans la formulation des bandes de roulement de pneus, lorsque l'on parle du contrôle de l'état de dispersion des charges dans la matrice, cela signifie que l'on cherche à éviter les interactions directes charge-charge. En effet, dans ce cas, il y aura une déstructuration importante et irréversible sous l'effet de la déformation, le renforcement serait donc faible. Cependant, on peut également observer un faible renforcement lorsqu'on évite les interactions directes charge-charge mais qu'il n'y a pas de liaison entre les charges et la matrice.

L'amélioration optimale des propriétés mécaniques est en réalité atteinte grâce à la formation d'un réseau de charges connectées. Ce dernier apparaît lorsque que la fraction volumique de charge ( $\Phi$ ) est supérieure à un seuil critique appelé seuil de percolation ( $\Phi_c$ ). Il faut atteindre une concentration en charge seuil pour observer l'effet de renforcement dû au réseau tridimensionnel grâce à la percolation des charges à travers des zones de polymère confiné. Il est donc nécessaire d'avoir des distances entre particules faibles et qu'il y ait, entre ces charges, un réseau de polymère confiné formé grâce aux enchevêtrements entre les chaînes de polymère. Ce renforcement efficace passe par la création de liaisons entre les charges et la matrice.

Dans le but d'obtenir un renforcement optimal, il faut donc une dispersion homogène des charges dans la matrice, mais également des liaisons très fortes entre la surface des charges et la matrice. Celles-ci permettent la formation d'un réseau de chaînes de polymère enchevêtrées entre les charges et fortement ancrées sur la surface des charges. Il s'agit donc d'avoir une dispersion homogène des particules dans toute la matrice, pour permettre de diminuer l'énergie perdue au cours de la déformation, et dans le même temps la formation de ce réseau tridimensionnel indispensable pour l'obtention d'un renforcement mécanique.

Les interactions charge-polymère sont donc impliquées dans le renforcement du composite via différents phénomènes. Il existe une part de polymère présent à l'interface avec les charges qui est décrit de manière générale comme étant une couche de polymère lié. Il peut être attaché de manière covalente à la surface des charges ou uniquement être adsorbé spontanément et donc potentiellement immobilisé à l'interface. Cependant il reste aujourd'hui de nombreuses questions quant aux mécanismes de renforcements liés à cette couche de polymère car sa faible extension le rend particulièrement difficile à observer expérimentalement.

Il existe également une part de polymère occlus, c'est-à-dire emprisonné dans les agrégats ou agglomérats de charges. Lorsque le composite subit une faible contrainte, cette fraction de polymère est impliquée dans les processus de renforcement. Cependant sous forte contrainte les phénomènes mis en jeu peuvent être différents selon qu'il est occlus, lié par des liaisons covalentes ou lié par adsorption. De nombreuses études et différents modèles sont présentés dans la littérature afin de décrire ces interactions et phénomènes d'interface notamment en étudiant l'évolution des modules de conservation ( $G'$ ) et de dissipation ( $G''$ ) pour différents systèmes. Luginsland et al.<sup>70</sup> ont par exemple rapporté une comparaison de composites élastomère-SiO<sub>2</sub> en fonction de la modification de

la surface des charges. Dans cette étude, la modification est réalisée (cf partie I.3-1) soit via un agent de couplage, permettant une liaison covalente entre la surface et le polymère, soit via un agent de recouvrement, entraînant uniquement une augmentation de l'hydrophobicité de la surface (diminution des interactions charge-charge).

Les auteurs décrivent différents effets sous contrainte en fonction de la modification de la surface (Figure I- 5) :

-Si la surface n'est pas modifiée : il y a formation d'un réseau de charges avec de fortes interactions, ainsi qu'une part d'élastomère occlus et adsorbé. Sous faible contrainte, le module  $G'$  est très élevé, du fait des interactions fortes entre les charges ainsi que par la contribution de la part d'élastomère adsorbé. Lorsque la contrainte augmente, le réseau de charge est détruit entraînant une chute drastique de  $G'$ , l'élastomère occlus ainsi que celui qui adsorbé sont libérés et subissent la déformation au même titre que la matrice.

-Si la surface est modifiée avec un agent de couplage : il y a la formation d'un réseau de charge avec des interactions plus faibles, on retrouve également une part d'élastomère occlus, une part adsorbée et une part liée de manière covalente. Sous faible déformation le  $G'$  est plus faible que sans modification car les interactions au sein du réseau sont plus faibles. Lorsque la déformation augmente, le réseau est détruit, l'élastomère occlus et celui adsorbé à la surface sont libérés et participent alors à la déformation au même titre que le reste de la matrice. Cependant dans ce cas, la part d'élastomère lié chimiquement à la surface contribue au renforcement avec les charges et la chute du module  $G'$  est donc plus faible.

-Si la surface est modifiée avec un agent de recouvrement entraînant une forte diminution des interactions charge-charge (cas d'une longue chaîne alkyle) : il n'y a pas de formation d'un réseau de charge et la silice ne permet donc pas de renforcer la matrice.

-Si la surface est modifiée avec un agent de recouvrement entraînant une faible diminution des interactions charge-charge (cas d'une chaîne alkyle courte) : il est toujours possible d'obtenir un réseau de charge avec cependant des interactions plus faibles que sans modification. Sous l'effet de l'augmentation de la déformation, le réseau est détruit et les parts d'élastomères occlus et lié sont libérées et leur contribution au renforcement est identique à celle de la matrice.

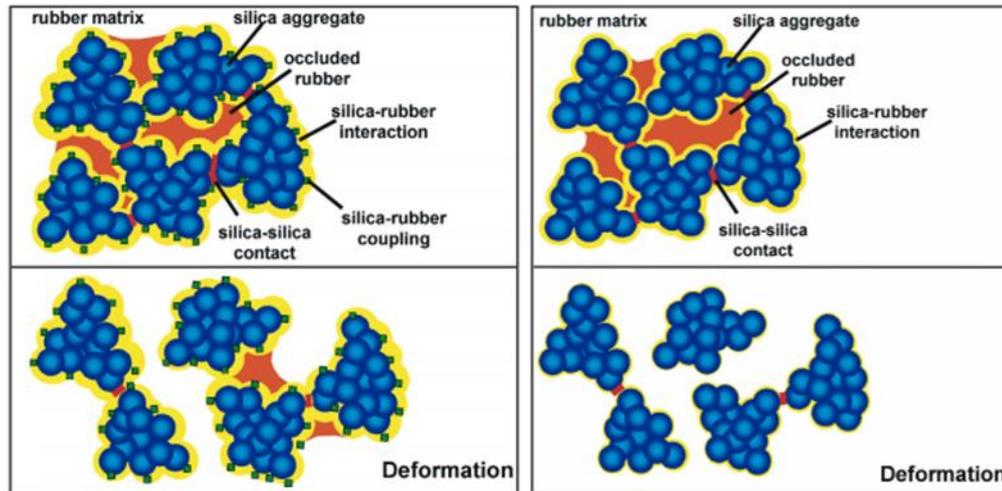


Figure I- 5 : Schéma du modèle proposé par Luginsland et al.<sup>71</sup> pour les mécanismes de renforcement sans déformation (en haut) et sous forte déformation (en bas) d'un élastomère chargé de  $\text{SiO}_2$  modifiées avec un agent de couplage (à gauche) et un agent de recouvrement avec une chaîne alkyle courte (à droite).

Il en découle que le renforcement mécanique (cf partie I-4.2) d'une matrice polymère par des charges dépend de plusieurs facteurs dont les effets sont combinés : la nature, la forme, la taille et la fraction volumique des charges mais aussi leur état d'agrégation et la formation d'un réseau de charge en partie dépendants des interactions charge-charge et charge-polymère. De plus dans le cas de charges nanométriques l'interface charge-polymère est très grande, ce qui implique que les phénomènes entrant en jeu au niveau de cette interface ont un rôle important dans les effets de renforcement<sup>72</sup>.

La partie I-3 permet une vue d'ensemble sur les nombreuses études menées et stratégies de modification de surface mises en place visant à moduler les différentes interactions. Il est également très important d'avoir une caractérisation précise de ces matériaux permettant d'évaluer l'organisation des charges dans un polymère, les effets d'interface et les propriétés mécaniques qui en découlent. Ces différentes techniques de caractérisation sont présentées dans la partie I-4.

### I-1.3. Les autres composants

De manière générale les nanocomposites peuvent également être formulés avec d'autres composants qui leur confèrent des propriétés supplémentaires, permettent leur mise en œuvre ou encore les protègent du vieillissement. Ce sont autant d'éléments qui peuvent impacter les interactions entre les charges et la matrice et, par conséquent, influencer l'état de dispersion des charges durant la préparation des nanocomposites et dont il faut tenir compte lors de l'évaluation de la dispersion des charges dans une matrice.

Dans le cadre de notre étude, on peut par exemple noter que, du fait de la présence de doubles liaisons dans la chaîne principale, les polydiènes sont très sensibles à l'oxydation ou à l'ozonisation. Par conséquent, des produits anti-oxydants sont utilisés dans leur formulation permettant d'éviter les modifications chimiques pouvant altérer leurs propriétés.

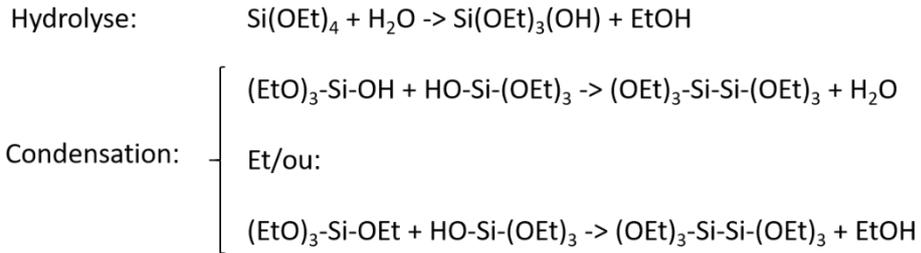
De plus, pour leur utilisation finale les élastomères passent par une étape de vulcanisation, c'est-à-dire une transformation permettant de les figer dans une structure tridimensionnelle. Pour cela des ponts de réticulation sont formés entre les chaînes de polymère, grâce à l'ajout d'agents chimiques de réticulation, qui sont généralement des composés soufrés.

Enfin, dans la formulation de la bande de roulement des pneus, des plastifiants sont utilisés. Ces plastifiants peuvent présenter différentes  $T_g$  et plusieurs types de plastifiants peuvent être utilisés pour une même formulation. L'évaluation de la dispersion des charges dans des nanocomposites formulés avec des plastifiants sera étudiée dans cette thèse (chapitre IV).

## **I-2. L'élaboration des nanocomposites**

Les composites peuvent être élaborés de différentes manières. Dans le cas des composites à matrice élastomère, ils sont généralement préparés industriellement par la méthode de malaxage, c'est-à-dire en mélange par voie sèche. Cette technique consiste à introduire les différents composants de la formulation dans un mélangeur interne. Le cisaillement induit par les vis permet d'incorporer les charges dans la matrice et de casser les agglomérats. Dans ce cas différents paramètres peuvent varier et influencer la dispersion des charges, comme la température, la vitesse des vis, la quantité de matériau dans la chambre interne<sup>73</sup>.

Il existe également des méthodes de synthèse in-situ<sup>74</sup> des charges directement au sein de la matrice. En effet de nombreuses études montrent aujourd'hui la possibilité d'améliorer la dispersion de particules de  $\text{SiO}_2$  dans les matrices élastomères en réalisant leur synthèse in-situ via la méthode sol-gel (Schéma I- 7), c'est-à-dire par réaction d'hydrolyse et de condensation d'alcoxysilanes (généralement le tétraéthoxysilane (TEOS)). Cette technique d'élaboration est largement étudiée dans la littérature mais n'est pas encore très développée d'un point de vue industriel, même si elle n'implique pas nécessairement l'utilisation d'un solvant organique.



*Schéma I- 7 : Réactions d'hydrolyse et de condensation du TEOS (Si(OEt)<sub>4</sub>) permettant la synthèse de particules de SiO<sub>2</sub>.*

Enfin une autre méthode d'élaboration très largement utilisée dans la littérature est celle du « solvant casting ». Cette technique consiste à mélanger en solvant les différents éléments de la formulation puis le composite est réalisé après évaporation du solvant. Dans ce cas la vitesse et la durée d'agitation, ainsi que la vitesse d'évaporation du solvant sont des paramètres pouvant impacter la dispersion finale. Pour cette méthode il est nécessaire de choisir un solvant permettant de conserver la stabilité colloïdale des particules et de solubiliser le polymère, ainsi que les autres éléments de la formulation s'il y en a. Du fait de la nécessité d'utiliser un solvant organique pour cela, il s'agit d'une méthode non-utilisée, ou très rarement, à l'échelle industrielle.

### **I-3. Stratégies d'amélioration des interactions charge-matrice dans les nanocomposites**

Comme spécifié dans la description des charges, la dispersion dans la matrice et les interactions avec celle-ci sont des phénomènes ayant un rôle capital dans le renforcement des nanocomposites. C'est pourquoi différentes études ont été menées pour tenter de les contrôler et de les améliorer. Pour cela il existe de nombreuses techniques s'appliquant à différentes charges et matrices. Un récapitulatif des modifications de surface de nanoparticules inorganiques utilisées jusqu'en 2013 est établi dans la revue de Kango et al.<sup>75</sup>. Les deux principales méthodes sont l'utilisation d'agents de couplage ou de recouvrement ou le greffage de chaînes de polymère à la surface des charges et sont détaillées ci-après. La première stratégie est généralement réalisée in-situ lors du mélangeage des particules avec la matrice alors que la deuxième requiert un traitement préalable des charges.

### I-3.1. Utilisation d'agents de couplages ou de recouvrement

Afin d'améliorer les interactions charge-matrice, une des stratégies courantes est l'utilisation d'agents de couplage ou d'agents de recouvrement. Ces molécules sont greffées sur la surface des charges et peuvent soit présenter une réactivité vis-à-vis de la matrice, c'est le cas des agents de couplage, soit simplement présenter une bonne affinité avec celle-ci, c'est le cas des agents de recouvrement. Cette méthode a été utilisée avec différentes charges et différentes matrices polymères, y compris les élastomères. Dans cette partie nous commençons par citer des exemples d'études réalisées sur deux types de particules,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ , pour des applications dans diverses matrices polymères, puis plus précisément sur des mélanges  $\text{SiO}_2$ /élastomères qui sont les composites d'intérêt dans notre projet.

Concernant les particules de  $\text{TiO}_2$ , Arun et al.<sup>76</sup> ont travaillé sur des matériaux contenant des nanoparticules de 80 à 100 nm de diamètre dans une matrice polyuréthane. La modification de la surface de ces nanoparticules est réalisée à partir d'un silane très souvent utilisé dans ce but, le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES). Dans cette étude, trois molécules de silane sont couplées entre elles par un chlorure cyanurique et donc reliées par un cœur triazine. La matrice est un polyuréthane obtenu par réaction entre un polyisocyanate et un polytétraméthylène glycol. Lors de cette réaction, le groupement NH présent à la surface des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  réagit avec la fonction isocyanate permettant la création d'une liaison covalente entre les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et la matrice (Schéma I- 8). Ceci assure une distribution uniforme des nanoparticules dans la matrice qui entraîne une amélioration de la résistance à la traction. Suivant le même principe de modification Dinari et al.<sup>77</sup> ont réalisé des nanocomposites  $\text{TiO}_2$ /Polyamide. Dans ce cas, on retrouve le motif triazine dans les chaînes de polyamides permettant donc une bonne compatibilité entre la matrice et les charges modifiées.

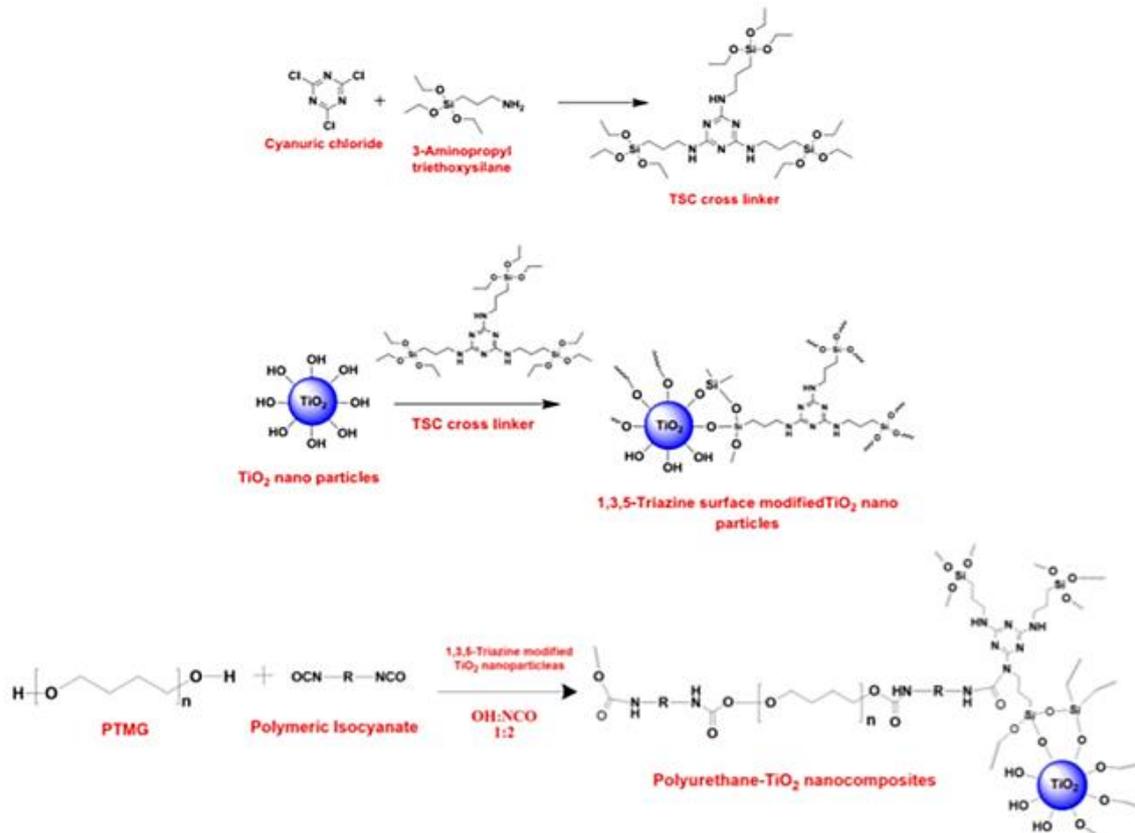


Schéma I-8 : Schéma réactionnel mis en place par Arun et al.<sup>76</sup> pour la réalisation de nanocomposites Polyuréthane-TiO<sub>2</sub> avec la création de liaisons covalentes entre les particules et la matrice.

Les particules de SiO<sub>2</sub> font elles aussi l'objet de nombreuses recherches dans le but d'améliorer leurs interactions avec des matrices grâce à l'utilisation de ces agents, et ce pour une large gamme de matrices polymères différentes. En 2015, Sipaut et al.<sup>78</sup> ont par exemple rapporté l'impact de la modification chimique de la surface de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> sur leur dispersion dans des matrices bismaléimide/diamine (BMI/DDM). Ces nanoparticules ont été modifiées par fonctionnalisation époxy ou BMI ce qui permet une forte amélioration de leur dispersion dans la matrice avec des tailles d'agrégats divisées par deux pour des silices modifiées époxy. Cependant ils rapportent également que l'augmentation de la concentration en particules entraîne une augmentation de la taille des agrégats. Yang et al.<sup>79</sup> ont, eux, étudié les effets du renforcement de polysulfure de phénylène par des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> en modifiant leur surface par greffage de toluène diisocyanate (TDI). Le TDI est choisi pour sa capacité à réagir à la fois avec les groupements OH à la surface des nanoparticules ainsi que les groupements SH du polymère. Ils ont démontré que la résistance à la traction et l'élongation à la rupture sont significativement améliorées grâce à la modification de la silice pour des tests réalisés à une température proche de la température de transition vitreuse du polymère.

Depuis quelques années, l'utilisation de la silice dans des matrices élastomères s'est largement développée en particulier dans l'industrie du pneumatique. La compatibilisation de nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  avec des matrices élastomères est donc une problématique qui a fait l'objet de nombreuses recherches et notamment par le biais de l'utilisation d'agents de couplage et de recouvrement de type Triéthoxy(octyl)silane (OCTEO) ou Bis-(triéthoxysilylpropyl) tétrasulfure (TESPT)<sup>5</sup> (Figure I- 6). Leur impact significatif sur l'amélioration de la dispersion de silices dans des matrices élastomériques comme le SBR est souvent rapporté<sup>80-82</sup>. Bouty et al.<sup>4,5</sup> en ont par exemple étudié les effets et ce en comparant deux méthodes de mise en œuvre des composites : en voie sèche en mélangeur interne ou en solution par solvant casting. Ils ont ainsi pu démontrer que le procédé d'élaboration n'avait pas d'impact remarquable sur la dispersion. Le type d'agent, lui, a une forte importance avec l'observation d'agrégats plus petits et plus denses avec l'utilisation de l'agent de couplage TESPT qu'avec l'agent de recouvrement OCTEO. Le TESPT est l'agent de couplage le plus étudié dans les composites  $\text{SiO}_2$ /élastomères, mais des études ont porté sur d'autres types d'agents comme le 3-octanoylthio-1-propyltriéthoxysilane<sup>83</sup> ou encore le silane connu sous le nom de VP Si363 (Figure I- 6), pour lequel l'atome de Si porte une fonction éthoxy, deux chaînes de polymère amphiphiles et un groupement SH pouvant réagir avec la matrice<sup>84</sup>.

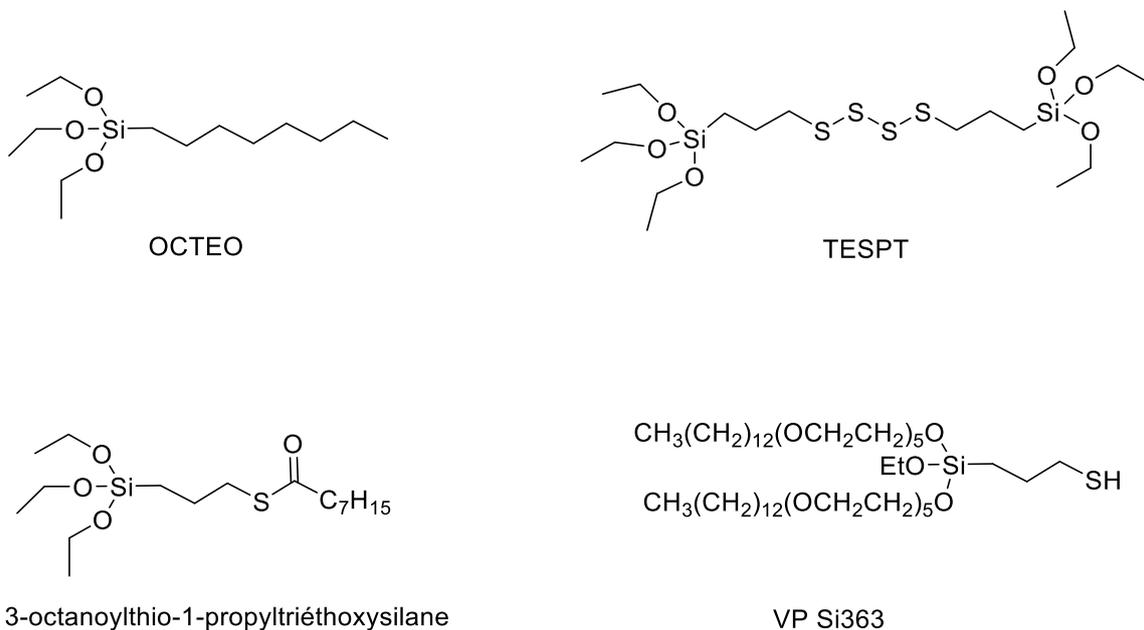


Figure I- 6 : Structure chimiques des silanes OCTEO, TESPT, 3-octanoylthio-1-propyltriéthoxysilane et VP Si363.

Ces modifications de surface permettent donc une nette amélioration de la dispersion des charges de  $\text{SiO}_2$  dans des matrices élastomères et sont aujourd'hui utilisées à l'échelle industrielle. Cependant

le contrôle de la quantité d'agents de couplage ou de recouvrement sur la surface n'est pas assuré et il reste aujourd'hui encore particulièrement difficile de l'évaluer expérimentalement.

Une alternative à cette technique de compatibilisation charge-élastomère est le greffage de chaînes de polymères sur les surfaces. Celle-ci est largement étudiée pour la compatibilisation de charges diverses avec différents polymères. Cette méthode reste cependant très peu rapportée dans le cas des mélanges SiO<sub>2</sub>/élastomères malgré l'étendue des recherches sur d'autres matrices et les résultats prometteurs obtenus. La partie I-3.2 récapitule les différents moyens d'obtenir des surfaces greffées de polymères par « grafting to », « grafting through » et « grafting from », ainsi que des exemples de réalisation de tels systèmes par la voie « grafting from », utilisée dans ce projet, en fonction des techniques de polymérisation associées. Enfin cette partie sera clôturée par un état de l'art sur le greffage de chaînes d'élastomères sur des charges.

### **I-3.2. Greffage des polymères à la surface des charges**

#### **I-3.2.1. Les différentes techniques de greffage**

Il existe trois approches différentes pour le greffage de chaînes de polymères sur des surfaces organiques ou inorganiques qui présentent chacune des avantages et des inconvénients<sup>85-87</sup>. Elles sont communément appelées « grafting to », « grafting through » et « grafting from ».

« Grafting to » (Schéma I- 9) : Cette méthode consiste à utiliser un polymère pré-formé et possédant des extrémités réactives vis-à-vis de la surface sur laquelle on souhaite le greffer. Ce polymère peut donc être synthétisé par n'importe quelle technique de polymérisation, il est uniquement nécessaire que les bouts de chaînes soient fonctionnalisés pour réagir avec les fonctions présentes sur la surface (très souvent des thiols, notamment pour la modification de substrat d'or et différentes fonctions greffées via des silanes pour la modification de substrats de silice)<sup>88</sup>. L'avantage de cette technique est d'offrir la possibilité d'utiliser un très grand nombre de polymères différents puisqu'elle n'est pas soumise à des contraintes de types de polymérisations. Cependant sa limite est la densité de greffage du polymère en surface qui semble être inférieure à celle obtenue par « grafting from ». Du fait de l'encombrement stérique elle devient même extrêmement faible pour de longues chaînes de polymères.

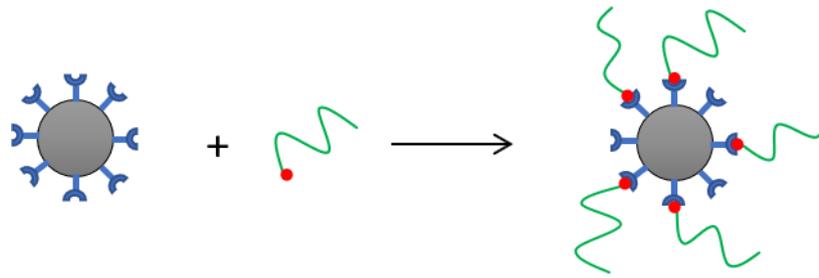


Schéma I-9 : Schéma de la méthode de greffage « grafting to ».

« Grafting through » (Schéma I- 10) : cette méthode consiste à fonctionnaliser dans un premier temps la surface avec un monomère polymérisable. Au cours de la polymérisation des monomères libres (non greffés sur la surface) présents en solution, les monomères attachés à la surface pourront s'ajouter à la chaîne en croissance et ainsi permettre le greffage de polymères<sup>89,90</sup>. La première étape de cette méthode est comparable à une méthode de « grafting to » puisqu'un polymère préformé est greffé via une fonction réactive présente sur la surface. Les inconvénients liés à cette technique sont donc semblables à ceux décrits pour le « grafting to » et notamment l'encombrement stérique rendant, au cours du temps, de plus en plus difficile, pour une chaîne en croissance, la réaction avec la fonction polymérisable sur la surface. Par cette méthode l'encombrement est d'autant plus important que la croissance des chaînes continue après son greffage sur la surface contrairement au cas du « grafting to »<sup>91</sup>.

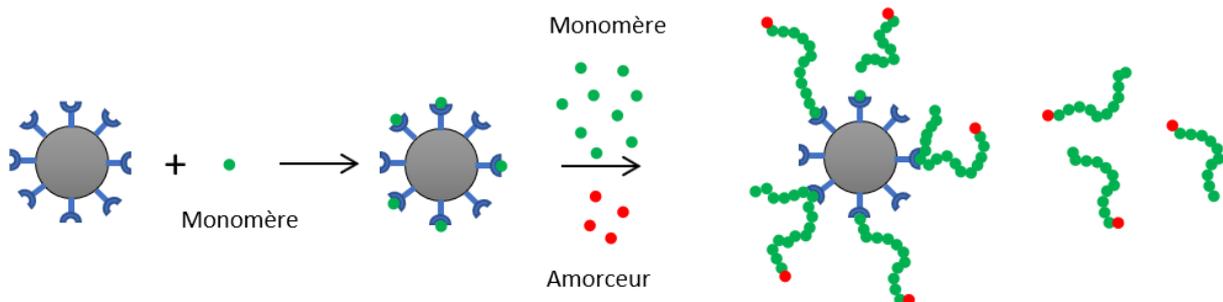


Schéma I-10 : Schéma de la méthode de greffage « grafting through ».

« Grafting from » (Schéma I- 11) : Cette méthode consiste à modifier la surface en y greffant un amorceur de polymérisation. La polymérisation se fait ensuite à partir du substrat par différentes techniques. Dans la plupart des cas il s'agit d'un amorceur de type NMP, ATRP ou RAFT permettant de contrôler la polymérisation du monomère et d'obtenir une couronne de polymère homogène. Dans ce cas-là le greffage se fait par de petites molécules, ce qui signifie qu'il y a moins d'encombrement stérique que lorsque l'on greffe directement une chaîne de polymère. Ceci explique la possibilité d'obtenir de plus hautes densités de greffage que par la méthode de « grafting to ».

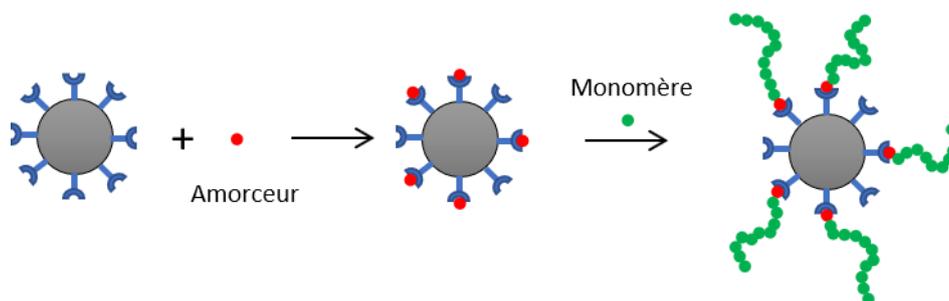


Schéma I- 11 : Schéma de la méthode de greffage "grafting from".

### I-3.2.2. Les techniques de polymérisation associées à la méthode de « grafting from »

Différentes méthodes de polymérisation, connues dans la littérature sous le terme de Surface Initiated Polymerization (SIP), ont été utilisées pour greffer de manière covalente des chaînes de polymères sur des surfaces organiques ou inorganiques en utilisant la méthode de « grafting from ». Des revues<sup>92-95</sup> ou des chapitres de livres<sup>6,96,97</sup> sont aujourd'hui entièrement consacrés à la description de ces modifications en fonction des techniques de polymérisation utilisées et toutes les études ne pourront donc pas être présentées en détail. La silice étant la charge utilisée tout au long de ce projet, cette partie porte uniquement sur des exemples de travaux réalisés sur la surface des silices.

Différentes techniques de polymérisation peuvent être associées à cette méthode de greffage. On retrouve par exemple les études de Prucker et Rühle<sup>98,99</sup> qui ont polymérisé du styrène sur des surfaces de silice à partir d'amorceurs azoïques greffés grâce à des fonctions chlorosilane, c'est-à-dire en utilisant une polymérisation radicalaire. Beaucoup plus récemment la technique de ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) a été utilisée pour greffer des chaînes de polyéthylène à la surface de nanoparticules de silice avec des densités de greffage élevées et des chaînes de polymère entre 10 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup><sup>100</sup>. Cependant il est plus courant que cette méthode de greffage soit associée à une polymérisation vivante ou contrôlée, l'étude bibliographique qui suit est donc effectuée sur ces techniques de polymérisation.

#### SIP par voie anionique

Les premières SIP par voie anionique sur la silice sont rapportées au cours des années 1990, un état de l'art de ces travaux est disponible dans la partie I du livre « Anionic polymerization : principles, practice, strength, consequences and applications »<sup>96</sup>.

Une des premières études de SIP anionique a été publiée par Oosterling et al.<sup>101</sup>, la stratégie appliquée dans ce cas consistait à fonctionnaliser la surface de particules de SiO<sub>2</sub> avec un monomère (dans ce cas le styrène). Après activation de celui-ci avec du *t*-Butyllithium (*t*-BuLi), la polymérisation anionique de styrène, ajoutée par la suite, a été réalisée à partir de la surface. Cette technique leur a permis d'obtenir des particules de SiO<sub>2</sub> greffées de diblocs ou triblocs. Cependant les dispersités déterminées aux alentours de 1,3 sont supérieures à celles habituellement obtenues par polymérisation anionique. Les auteurs ont fait l'hypothèse que cela provient d'impuretés adsorbées sur les surfaces ou encore de groupements OH encore présents sur la surface après le greffage du monomère et malgré l'utilisation d'un « agent de blocage ».

Une dizaine d'année plus tard, Zhou et al.<sup>102</sup> ont utilisé une stratégie similaire mais en sélectionnant cette fois-ci le diphényléthylène (DPE), préalablement fonctionnalisé avec un chlorosilane, comme monomère greffé sur la surface de particules de SiO<sub>2</sub>. Une fois le DPE activé par du *n*-BuLi, la polymérisation du styrène a pu être réalisée avec succès à partir de la surface des particules. Les auteurs notent cependant une faible reproductibilité des synthèses du fait de l'agrégation des particules au cours de la polymérisation ainsi que, comme précédemment, des dispersités plus élevées que pour une polymérisation anionique classique.

Plus récemment Kim et al.<sup>103</sup> ont greffé des chaînes de polystyrène sur des particules de silice d'environ 50 nm de diamètre, en fonctionnalisant dans un premier temps la surface avec du (3-chloropropyl)triéthoxysilane. Cela permet ensuite d'amorcer la polymérisation du styrène après un échange métal-halogène avec un composé au BuLi. Ces travaux sont particulièrement axés sur la caractérisation des particules après le greffage, avec d'une part la caractérisation des polymères greffés ou libres, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et d'autre part la caractérisation poussée de la couronne de polymère greffée par diffusion des neutrons aux petits angles. Cette caractérisation a notamment permis d'observer deux populations de chaînes greffées contre une seule pour les chaînes libres formées en solution. Les auteurs font alors l'hypothèse qu'une population (avec la plus faible masse molaire) correspond aux chaînes qui ont été initiées sur la surface. Les chaînes ont des masses plus faibles que les chaînes initiées en solution et une fois encore des dispersités plus élevées qu'en anionique classique. L'autre population possède des masses comparables à celles obtenues en solution. Après avoir écarté la possibilité qu'elle soit composée de chaînes libres encore présentes après purification, cette deuxième population de chaînes greffées

est attribuée à des chaînes initiées en solution et qui ont été greffées sur la surface par « grafting to ».

Ces différentes études révèlent donc la difficulté de réaliser des SIP par voie anionique, compte tenu des conditions strictes nécessaires pour ce type de polymérisation. En effet la présence de fonctions OH résiduelles sur les surfaces ou d'impuretés adsorbées peuvent entraîner la terminaison prématurée des chaînes.

Comme précisé précédemment, les techniques de RDRP (RAFT, ATRP et NMP décrites dans la partie I-1.1.2) ne permettent pas la suppression totale des réactions de terminaison, cependant elles permettent d'obtenir des polymères de manière contrôlée avec des  $\bar{D}$  faibles et des copolymères à bloc. Or les RDRP ne nécessitent pas des conditions de pureté aussi strictes que la polymérisation anionique. Ce sont donc les techniques les plus souvent associées à la méthode de « grafting from ». Un état de l'art complet des recherches sur le greffage de différentes surfaces par des techniques de RDRP est présenté dans le livre « Controlled Radical Polymerization at and from Solid Surfaces »<sup>6</sup>, une vue plus générale de l'étendue de ces recherches sur la surface de silices sera présentée dans les paragraphes qui suivent.

### **SIP par ATRP**

Les études de polymérisation par ATRP à partir de surfaces sont très nombreuses et couvrent diverses surfaces greffées de nombreux polymères différents, mais les plus étudiés sont les polystyrènes et les polyméthacrylates. Par exemple, El Harrak et al.<sup>104,105</sup> ont obtenu des nanoparticules de silice greffées avec des polystyrènes ayant des  $M_n$  entre 60 000 et 150 000 g.mol<sup>-1</sup> (avec des densités de greffage d'amorceur comprises entre 0,1 et 0,6 molécules.nm<sup>-2</sup>). Le protocole de synthèse établi permet, dans ce cas, de garder une bonne dispersion des particules en solution. Cet article donne également un suivi de l'évolution de la dispersion en fonction de la cinétique de polymérisation grâce à des analyses en diffusion des neutrons aux petits angles, démontrant que les particules s'agrègent progressivement au cours du temps. De même, en 2017, Askar et al.<sup>106</sup> ont obtenu des nanoparticules de silice greffées de polystyrène avec des densités de greffage entre 0,4 et 0,6 chaînes.nm<sup>-2</sup> pour des  $M_n$  entre 12 000 et 98 000 g.mol<sup>-1</sup>, leur but étant par la suite d'observer l'effet de la masse molaire des chaînes greffées sur la température de transition vitreuse, lorsqu'aucune matrice n'est utilisée.

Ohno et son équipe<sup>107</sup> ont, eux, réalisé la polymérisation de méthacrylate de méthyle (MMA) sur des particules de silice, puis démontré que les chaînes libres avaient des  $M_n$  similaires aux chaînes greffées. Huang et al.<sup>108</sup> présentent également leurs travaux sur le greffage de chaînes de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) à la surface de nanoparticules de silice avec des densités de greffage qui varient entre 0,1 et 0,4 chaînes.nm<sup>-2</sup> en fonction de la taille de l'amorceur greffé.

Les SIP par ATRP de monomères styréniques ou méthacryliques sont particulièrement étudiées car l'ATRP classique de ces monomères est largement décrite dans la littérature et aujourd'hui très bien maîtrisée. L'adaptation de cette technique pour polymériser sur des surfaces permet donc d'évaluer l'impact de très nombreux paramètres et de réaliser des modèles avant de polymériser des monomères dont l'ATRP est moins étudiée. Cependant elle peut aussi être utilisée dans le but de compatibiliser les surfaces avec des polymères utilisés dans l'industrie comme dans le cas de l'étude de Mora-Barrantes et al.<sup>109</sup> dont l'issue est la dispersion dans une matrice SBR. Leurs recherches permettent la comparaison des techniques de « grafting to » et « grafting from » et montre que dans les deux cas la couronne de PS améliore les interactions entre les particules et la matrice de SBR. La densité de greffage est cependant plus élevée lorsque la méthode de « grafting from » est utilisée ce qui permet une meilleure optimisation du renforcement.

### **SIP par RAFT**

Il existe différentes méthodes pour le greffage de polymères couplé à une polymérisation RAFT. En effet l'agent RAFT peut être attaché à la surface du côté de son groupement R ou du côté de son groupement Z (cf partie I-1.1.2). On parle généralement de « grafting from » quand l'agent RAFT est attaché du côté de son groupement R car l'addition des monomères sur la chaîne en croissance se fait directement sur la surface. Le terme de « grafting to » est utilisé lorsqu'il est attaché du côté de son groupement Z, car l'addition des monomères se fait sur la chaîne en croissance lorsqu'elle n'est pas directement attachée à la surface (Schéma I- 12).

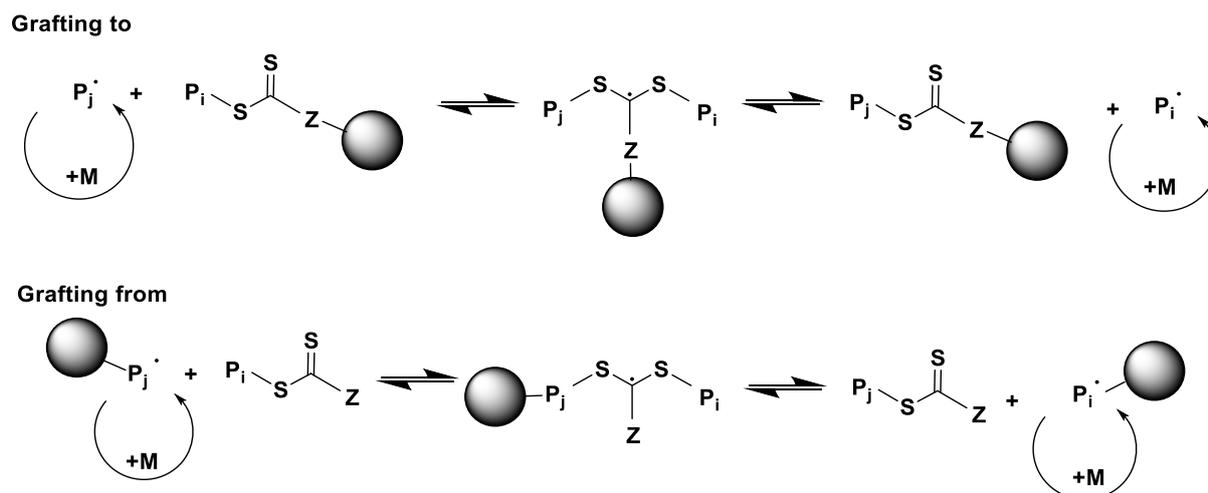


Schéma I- 12 : Mécanisme du transfert par un agent RAFT sur une surface.

La méthode de « grafting from » avec l'agent RAFT accroché du côté du groupement R permettrait d'obtenir des densités de greffage plus élevées que la méthode de « grafting to ». Cependant, dans ce cas, l'agent RAFT peut aisément être détaché de la surface par l'attaque des radicaux en solution et donc entraîner un mélange de chaînes libres en solution et de chaînes greffées sur la surface<sup>110</sup>.

Etant donné que chacune des deux stratégies de SIP par RAFT présente des inconvénients, Yang et al.<sup>111</sup> ont réalisé le greffage de chaînes de polystyrène à la surface de silice en utilisant un macro-agent RAFT qui n'est greffé ni du côté du groupement Z, ni du côté du groupement R. En effet, dans cette étude, un oligomère avec des fonctions silane est obtenu par RAFT, ce qui permet d'obtenir un macro-agent RAFT qui peut être greffé sur la surface de la silice par les fonctions silanes présentes sur l'oligomère. Ces recherches présentent donc une troisième alternative pour le greffage de l'agent RAFT sur les surfaces. La méthode la plus utilisée reste cependant celle pour laquelle l'agent RAFT est greffée du côté du groupement R.

Comme pour les SIP par voie anionique, de nombreuses études menées sur les SIP par RAFT concernent le greffage de polystyrène ou de PMMA. Tsujii et al.<sup>112</sup> ont rapporté une étude sur le greffage de chaînes de polystyrène sur des particules de silice par RAFT. Cependant cette méthode nécessite dans un premier temps de réaliser un « grafting from » d'oligomères de polystyrène par ATRP puis de fonctionnaliser ces oligomères greffés par un groupe dithiobenzoyle et enfin de polymériser le styrène par RAFT. Quelques années plus tard Li et al.<sup>113</sup> réalisent la synthèse de nanoparticules de silice greffées de polystyrène et de copolymères à bloc polystyrène-b-poly(butyl

acrylate) par RAFT de manière plus directe, en greffant directement l'agent RAFT fonctionnalisé silane à la surface des particules. Ils rapportent ainsi une densité de greffage élevée.

Dans ce cas encore, l'utilisation de monomères souvent décrits dans la littérature et dont la RAFT est particulièrement bien maîtrisée permet d'élargir le champ des recherches à des systèmes plus complexes. Natarajan et al.<sup>114</sup> ont par exemple effectué deux polymérisations de styrène consécutives, afin d'obtenir des nanoparticules de silice greffées de chaînes courtes avec une densité de greffage élevée, et de chaînes longues avec une densité de greffage faible (Schéma I- 13). Cette couronne de polymère, composée de deux populations de chaînes de polystyrène, permettrait d'obtenir une meilleure dispersion des nanoparticules dans une matrice en comparaison à des particules greffées avec une seule population de polystyrène (à longueur de chaîne et densité de greffage comparables). Guo et al.<sup>115</sup> ont également travaillé sur des architectures complexes en réalisant dans un premier temps le greffage de chaînes de poly(diméthylaminoéthyl méthacrylate) (PDMAEMA) à la surface de nanoparticules de silice servant de chaînes principales pour le greffage de ramifications de différentes natures comme du PMMA, du PS ou encore du PBuA.

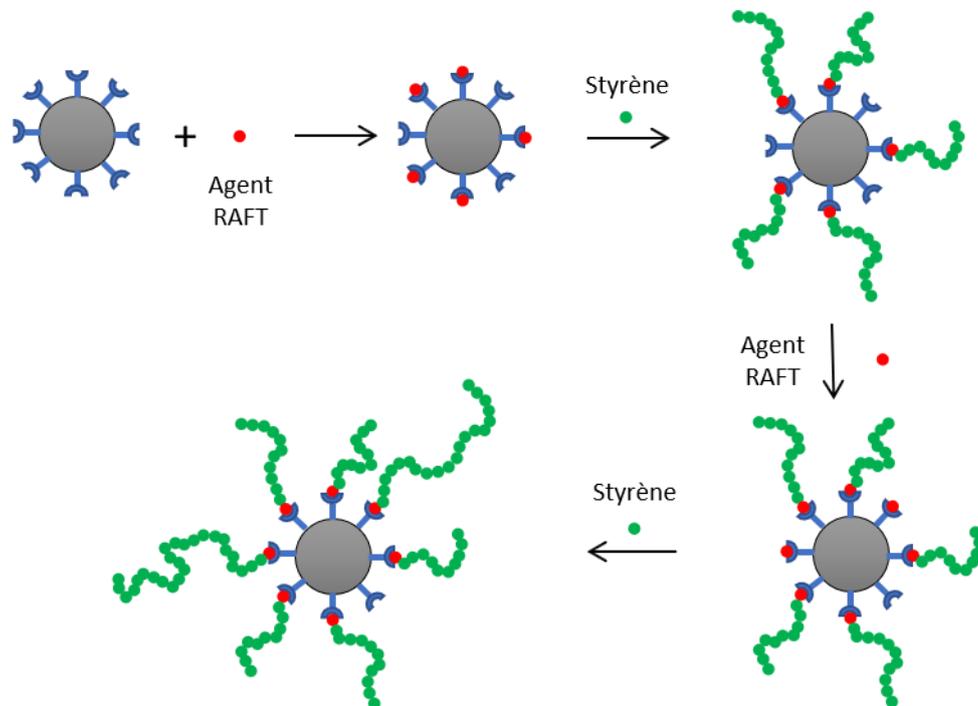


Schéma I- 13 : Schéma de la stratégie mise en place par Natarajan et al.<sup>114</sup> pour la synthèse de particules de silice greffées de deux populations de chaînes de polystyrène.

L'équipe de Benicewicz a elle aussi développé de systèmes de particules de silices greffées de PS, PBuA<sup>113</sup>, PMMA<sup>116</sup>. Leurs recherches ont été étendues à d'autres polymères. Ils ont par exemple

utilisé cette méthode pour réaliser un greffage de PAHMA<sup>117</sup> (poly(azidohexyl méthacrylate)) couplé à une chimie click pour réaliser ensuite une post-fonctionnalisation. Plus récemment ils ont également greffé des chaînes de polychloroprène<sup>118</sup> et étudié un système sans matrice en réticulant directement les polymères greffés à la surface des particules.

Enfin les recherches sur les SIP par RAFT ont permis de développer des systèmes répondant à des stimuli extérieurs. C'est le cas notamment les travaux de Panahian et al.<sup>119</sup> sur des nanosphères pH et thermo-sensibles composées de diblocs poly(acide acrylique)-b-poly(hydroxyéthyl méthacrylate). Les nanosphères de polymère ont été obtenues après dégradation des nanoparticules de silices sur lesquelles a été initiée la RAFT afin de synthétiser le copolymère.

### **SIP par NMP**

La NMP pouvant être réalisée avec un système mono ou bi-composant, la SIP par NMP peut également être effectuée en greffant l'amorceur radicalaire sur la surface et en ajoutant le nitroxyde libre en solution, ou bien en greffant directement une alcoxyamine sur la surface<sup>120</sup>. Nicolas et al.<sup>92</sup> proposent une revue très complète sur la NMP dont une partie est consacrée au greffage de chaînes de polymères par cette technique sur de nombreux substrats, notamment sur des wafers ainsi que des particules de silice dont certains exemples sont présentés ci-après.

Les premières études sur des surfaces de silicium ont été réalisées par Husseman et al.<sup>121</sup> à la fin des années 1990. Ils ont, dans un premier temps, greffé une alcoxyamine (à base de TEMPO) à la surface de wafers de silicium en les accrochant via une fonction chlorosilane puis réalisé la polymérisation du styrène à partir de cette alcoxyamine greffée. Très rapidement ce groupe<sup>122</sup> a également rapporté la synthèse de wafers greffés de PBuA par la même méthode, mais en utilisant cette fois une alcoxyamine à base de TIPNO (Figure I- 3) permettant de contrôler la polymérisation des acrylates (contrairement à une alcoxyamine à base de TEMPO). D'autres études sur des systèmes semblables ont rapidement été réalisées dans le but d'obtenir des wafers greffés de diblocs ou triblocs<sup>123</sup> ou encore de chaînes de polystyrène fonctionnalisées avec des oligomères de PEG<sup>124</sup>. Quelques années plus tard Ostaci et al.<sup>125</sup> ont greffé des chaînes de polystyrène sur ces mêmes substrats en utilisant des alcoxyamines à base de TEMPO, TIPNO ou SG1 dont le greffage a été réalisé par la technique de dépôt Langmuir-Blodgett. Ils ont ainsi démontré un effet de l'alcoxyamine sur la densité de greffage des chaînes obtenue, avec des densités de greffage plus faibles obtenues dans le cas de l'alcoxyamine à base de SG1.

Outre le greffage sur des wafers de silicium, de nombreuses études portent sur des particules sphériques de SiO<sub>2</sub>. Dans ce cas encore, la NMP est généralement réalisée à partir de surfaces greffées d'alcoxyamines à base de TEMPO, TIPNO ou SG1. Parvole et al. ont publié plusieurs travaux sur des particules de SiO<sub>2</sub>, en commençant par étudier l'impact de l'amorceur greffé<sup>126</sup> (amorceur d'ATRP et amorceur de NMP mono ou bi-composant) sur les densités de greffage, qui dépendent de l'encombrement stérique lors du greffage de l'amorceur (Schéma I- 14), puis en réalisant la synthèse de particules de silice greffées de chaînes de PBuA (à partir d'alcoxyamine à base de SG1)<sup>127</sup> ou de diblocs PBuA-b-PS<sup>128</sup>. Leur méthode nécessite cependant la synthèse multi-étape d'un amorceur qui puisse être greffé sur la surface. Afin d'éviter cette phase de synthèse, Inoubli et al.<sup>129</sup> ont développé une stratégie pour laquelle ils ont utilisé une molécule ayant à la fois une fonction acrylate polymérisable et une fonction silane pouvant se condenser à la surface de la silice, le 3-(Triméthoxysilyl)propylacrylate. En utilisant ensuite l'alcoxyamine MAMA-SG1, commercialisée par Arkema et connue sous le nom de Blocbuilder® (Schéma I- 16), et avec un bon contrôle de la température, ils ont pu obtenir l'addition d'un seul acrylate sur l'amorceur après dissociation de l'alcoxyamine. La molécule ainsi aisément obtenue est un nouvel amorceur de polymérisation également greffable sur la surface de silice. Les chaînes de PBuA polymérisées sur ces particules ont été dégreffées et comparées à celles libres, issues de la polymérisation en solution, démontrant que les chaînes libres ont des M<sub>n</sub> quasiment identiques à celles des chaînes greffées. Précédemment Batholome et al.<sup>130</sup> avaient également fait cette même démonstration en analysant les chaînes de polystyrène dégreffées de la surface de nanoparticules de silice. A nouveau, la possibilité de dégrader la silice pour ne garder que le polymère n'est pas uniquement utile pour la caractérisation. En effet Blomberg et son équipe<sup>131</sup> se sont servis de cette méthode pour synthétiser des nanocapsules sphériques de polymère en greffant dans un premier temps des chaînes de PS par NMP initiée à la surface de nanoparticules de silice. Une fois la couronne de polymère synthétisée, elle a été réticulée puis la silice dissoute dans l'acide fluorhydrique, menant ainsi à des capsules de PS réticulé de tailles nanométriques.

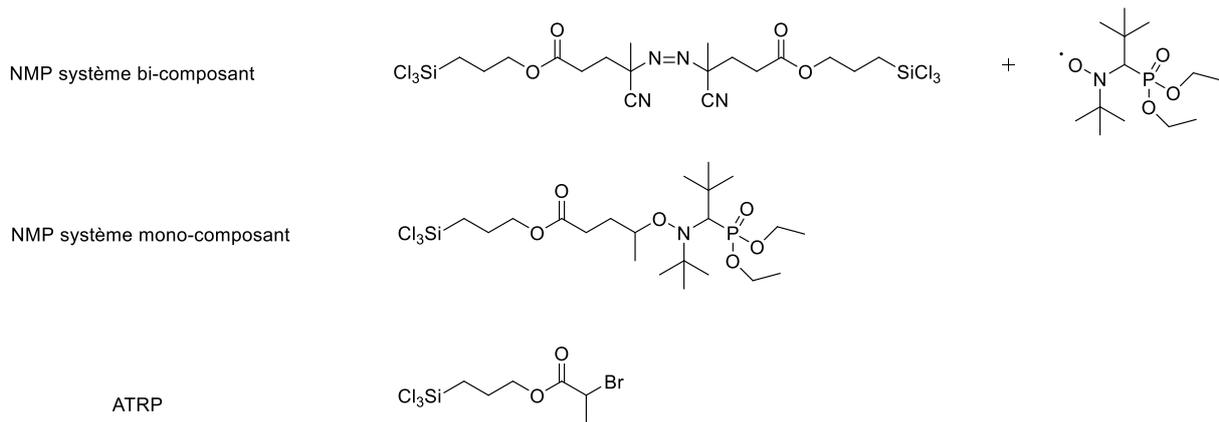


Schéma I- 14 : Agents de couplages synthétisés par Parvole et al.<sup>126</sup> pour le greffage d'amorceurs de NMP ou d'ATRP à la surface de particules de silice.

Ceci démontre la possibilité, comme pour les autres types de RDRP, de réaliser des systèmes complexes, que ce soit par leurs structures ou bien par leurs propriétés, grâce à la SIP par NMP. Un autre exemple est décrit par Li et al.<sup>132</sup>, qui ont synthétisé des particules de silices par la méthode Stöber, puis greffé un amorceur difonctionnel (Schéma I- 15). La surface de ces particules a ainsi été recouverte d'une couronne composée de PBuA initié par ATRP et de PS initié par NMP. L'hydrolyse des chaînes de PBuA a permis d'obtenir des particules de silice greffées de chaînes de PS et de poly(acide acrylique) (PAA). Ainsi les particules peuvent être dispersées à la fois dans le chloroforme et dans le méthanol, alors que les mêmes particules n'ayant qu'une couronne de PS ne peuvent être dispersées que dans le chloroforme et celles n'ayant qu'une couronne de PAA uniquement dans le méthanol. Sans réaliser l'étape d'hydrolyse, cette même équipe a également étudié la morphologie de cette couronne constituée de polymères immiscibles<sup>133-135</sup> et ce, en fonction de la longueur des chaînes de PS par rapport à celle des chaînes de PBuA.

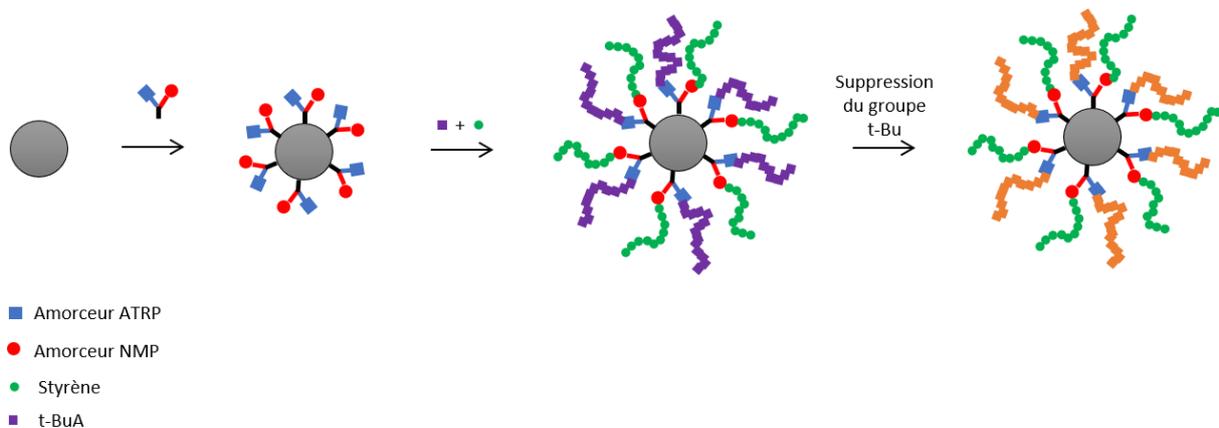


Schéma I- 15 : Schéma de la stratégie développée par Li et al.<sup>132</sup> pour la synthèse de particules de silice greffées de chaînes de PS et PAA.

Enfin les travaux de Robbes et al.<sup>136</sup> ainsi que ceux de Chevigny et al.<sup>137,138</sup> qui concernent le greffage de chaînes de polystyrène sur des particules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  respectivement, décrivent une méthode efficace de SIP par NMP à partir du greffage d'une alcoxyamine. En effet, l'alcoxyamine commerciale MAMA-SG1 (Blocbuilder®) est modifiée afin d'obtenir un ester activé, pour donner une alcoxyamine connue sous le terme de MAMA-NHS (Schéma I- 16). Cette dernière peut réagir avec la surface des nanoparticules une fois qu'elles sont fonctionnalisées avec une amine. Ces études démontrent la capacité à contrôler et caractériser précisément la densité de greffage et la longueur des chaînes greffées par cette méthode. Il s'agit de la stratégie générale de greffage que nous décidons d'utiliser dans ce projet.

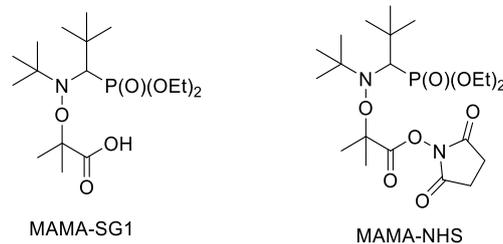


Schéma I- 16 : Schéma des alcoxyamines MAMA-SG1 et MAMA-NHS.

Les nombreuses recherches réalisées sur le greffage de chaînes de polymère à la surface des charges permettent aujourd'hui, dans le cas de certains systèmes, de moduler la dispersion en maîtrisant les paramètres de greffage tels que la densité de greffage ou la longueur des chaînes greffées en fonction de celle de la matrice. Pour illustrer ceci, Kumar et al.<sup>139</sup> ont élaboré un diagramme de phase représentant les différentes morphologies des agrégats en fonction de ces variables (avec  $D_g$  la densité de greffage, P la longueur des chaînes de la matrice et N la longueur des chaînes greffées). Ce diagramme regroupe des valeurs expérimentales et théoriques pour des nanocomposites réalisés à partir de particules greffées PS, PBA ou encore POE (principalement des nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  mais également des particules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figure I- 7).

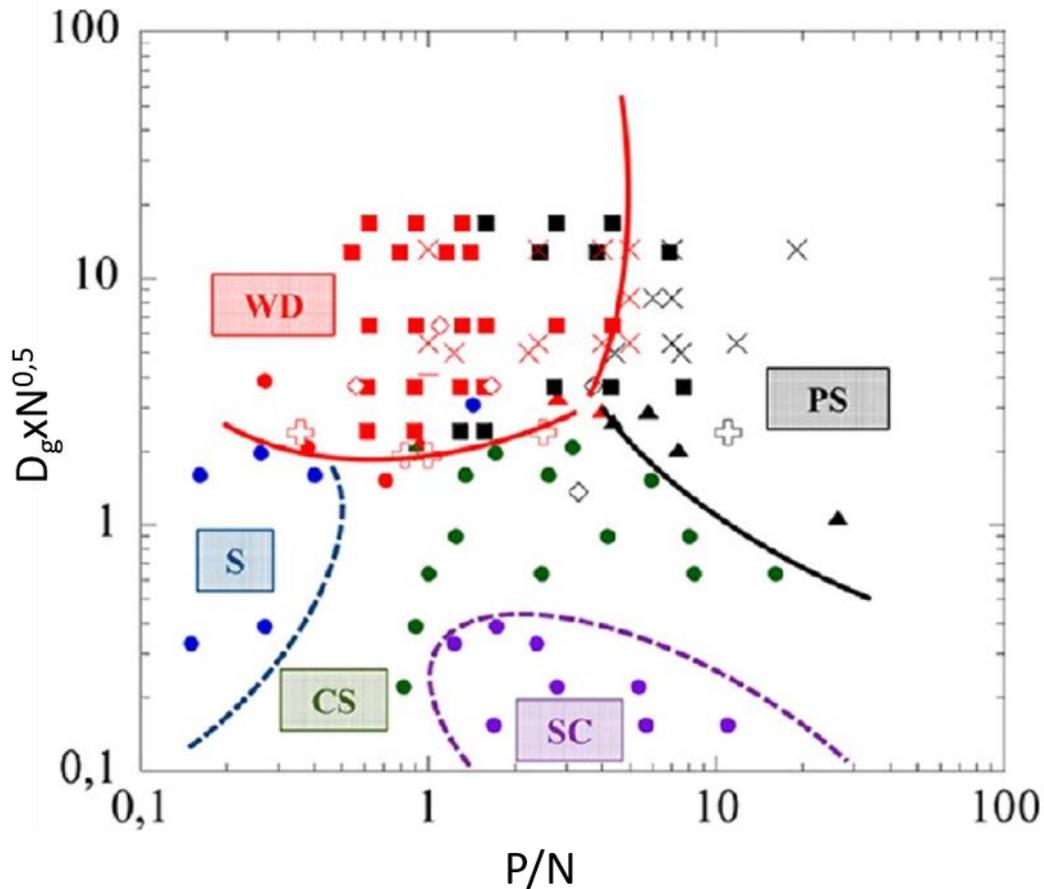


Figure I- 7 : Diagramme de phase représentant les différentes morphologies des agrégats en fonction des valeurs de  $P$ ,  $N$  et  $D_g$  <sup>139</sup> (WD= Well Dispersed, S= Strings, PS= Phase Separated, CS= Connected Sheets, SC = Small clusters).

Le greffage d'élastomères pourrait donc être envisagé comme alternative à l'utilisation d'agents de couplage à l'échelle industrielle et notamment dans l'industrie du pneu. Cependant, même si certaines études décrivent la méthode de « grafting to » pour le greffage d'élastomères sur des surfaces et malgré l'étendue des recherches menées sur les SIP, il n'existe à ce jour, et à notre connaissance, que peu d'études de SIP par voie anionique et qu'une seule de SIP par RDRP permettant d'obtenir des surfaces greffées des élastomères PI, PB ou SBR. La partie suivante présente un état de l'art sur les recherches effectuées sur le greffage de chaînes d'élastomère.

### I-3.2.3. Le greffage de chaînes d'élastomères

Le greffage d'élastomères sur des surfaces est principalement décrit avec l'utilisation de la méthode de « grafting to ». Depuis plusieurs dizaines d'années, une partie de ces recherches a été menée sur le noir de carbone, et ce malgré sa compatibilité déjà relativement élevée avec les élastomères.

En 1978, Le bras et al.<sup>140</sup> ont par exemple réalisé le greffage de noir de carbone en modifiant les fonctions acides présentes à la surface en groupement esters. La réaction avec le polymère a, par la

suite, été effectuée en utilisant ces fonctions pour la terminaison de la polymérisation anionique de l'isoprène. En comparant des composites élaborés avec le noir de carbone greffé ou du noir de carbone n'ayant subi aucune modification, ils ont pu montrer un effet significatif du greffage sur les propriétés mécaniques. Cependant la modification chimique de la surface n'est pas nécessairement utilisée pour y greffer des élastomères. Le groupe de Xu<sup>141,142</sup> a réalisé des travaux sur le greffage in-situ de caoutchouc naturel (Natural Rubber : NR) par voie solide en mélangeur interne. Différents paramètres ont été étudiés comme la température, la vitesse de rotation des vis ou encore le temps de dégradation du NR. La méthode utilisée n'est pas considérée comme du « grafting to » car le greffage ne se fait pas via la réaction entre des fonctions présentes sur la surface et en bout de chaînes. En effet, dans ce cas, les auteurs font l'hypothèse que des radicaux sont, d'une part, formés à la surface du noir de carbone du fait de la forte sollicitation mécanique dans le mélangeur et, d'autre part, lors de la décomposition thermique du NR. Les radicaux alors issus de la dégradation du NR peuvent donc être piégés par la surface du noir de carbone. Grâce à cette méthode, des propriétés mécaniques significativement améliorées par l'augmentation des interactions entre les charges et la matrice sont rapportées, comme le montre la courbe contrainte-déformation obtenue pour les NR chargés de noir de carbone modifié ou non et représentée dans la Figure I- 8.

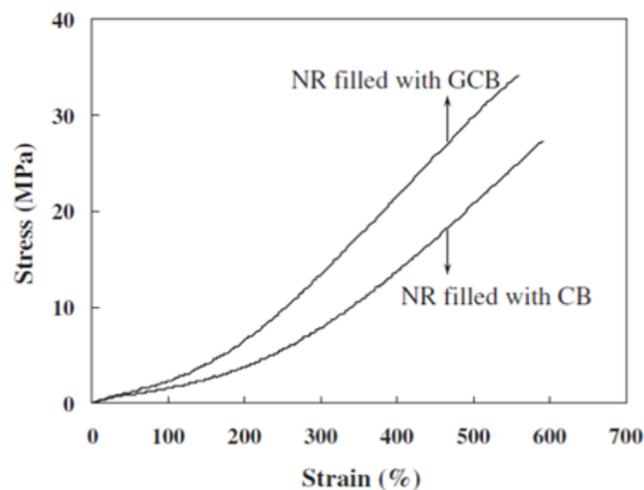


Figure I- 8 : Courbe contrainte-déformation de composites constitués d'une matrice NR chargé avec du noir de carbone non modifié (CB) et greffé de chaînes de NR (GCB), extraite de l'étude de Xu et al.<sup>141</sup>.

Lorsque les particules de SiO<sub>2</sub> ont présenté un intérêt spécifique pour l'industrie, et notamment pour l'industrie pneumatique, de nombreuses recherches ont été réalisées sur leur compatibilisation avec des matrices élastomères. Cependant la majorité des recherches a été consacrée à l'utilisation

d'agents de couplage qui ont permis d'établir de bonnes interactions entre les charges et les matrices. Les études sur le greffage de chaînes d'élastomères sur ces substrats sont donc moins nombreuses et plus concentrées sur la dernière décennie même si certains travaux font exception. En effet dès 1976, Vidal et al.<sup>143</sup> ont par exemple présenté leurs recherches sur le greffage de PB téléchélique possédant un groupement isocyanate. La réaction de cette fonction avec les groupements OH présents sur la surface des SiO<sub>2</sub> permet le greffage des chaînes par la formation d'un pont uréthane. Cependant cette méthode n'est utilisée que pour le greffage de PB de très faibles masses molaires ( $M_n=3\ 700\text{ g.mol}^{-1}$ ). Plus récemment, le même type de réaction a été utilisé par Pourhossaini et Razzaghi-Kashani<sup>144</sup>. Dans ce cas le greffage est également réalisé uniquement sur des oligomères de PB ( $2\ 800\text{ g.mol}^{-1}$ ). Contrairement à l'exemple donné précédemment il s'agit cette fois-ci d'un PB fonctionnalisé avec des groupements hydroxy (HTPB) et c'est la surface des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> qui est fonctionnalisée isocyanate. Le PB utilisé dans cette étude est difonctionnel, les deux bouts de chaînes sont donc susceptibles de réagir avec les fonctions isocyanates présentes sur les particules comme représenté dans le Schéma I- 17. Le composite est ensuite formulé à partir de ces particules modifiées, d'une matrice SBR ainsi que d'autres composants permettant la vulcanisation de la matrice. L'étape de vulcanisation permet donc non seulement de réticuler la matrice mais également de créer des ponts sulfures entre les chaînes de PB greffées et la matrice. Les auteurs ont ainsi pu démontrer que la dispersion des particules dans la matrice était améliorée par cette modification de leur surface.

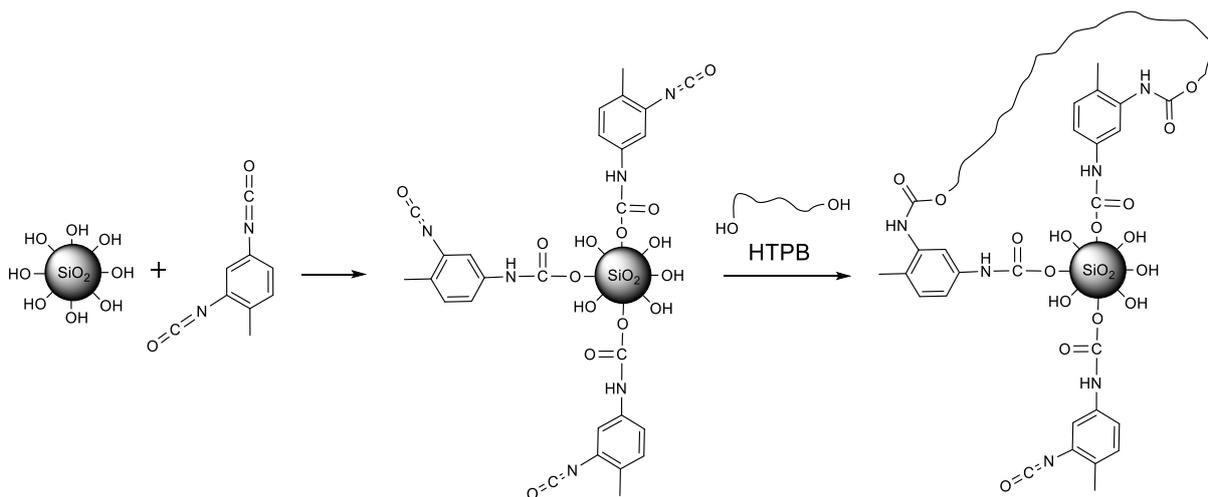


Schéma I- 17 : Représentation de la réaction de greffage de HTPB sur de particules de SiO<sub>2</sub> réalisée par Pourhossaini et Razzaghi-Kashani<sup>144</sup>.

Ce même groupe a ensuite comparé les effets de cette modification de surface avec les effets de l'utilisation d'un agent de couplage (TESPT) et d'un agent de recouvrement (OCTEO)<sup>145</sup>. Les images

de microscopie montrent une nette amélioration de la dispersion lorsque la surface des particules est modifiée, d'autant plus lorsqu'elle l'est avec une couronne de PB. Cette stratégie de modification par greffage de polymère permet d'obtenir des propriétés mécaniques similaires à celles obtenues avec l'OCTEO mais moins bonnes que lorsque les particules sont modifiées avec le TESPT (Tableau I-4). Ceci est probablement dû au fait que les chaînes de HTPB greffées, tout comme l'agent de recouvrement OCTEO, ne permettent pas de former un réseau entre les charges et la matrice. Etant de petite taille, ils ne sont pas enchevêtrés avec la matrice contrairement aux chaînes liées à la surface via l'utilisation du TESPT.

	$\sigma_{\text{break}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{break}}$ (%)	$\sigma_{100\%}$ (MPa)	$\sigma_{300\%}$ (MPa)	$\sigma_{600\%}$ (MPa)
SBR	1,5	217	1,1	/	/
SBR/Si	15,9	449	3,8	9,9	/
SBR/ TESPT-Si	23,0	373	5,3	17,8	/
SBR/ OCTEO-Si	18,2	796	2,4	5,4	11,9
SBR/ HTPB-Si	15,6	631	2,6	5,4	14,0

Tableau I-4 : Propriétés mécaniques en traction de la matrice SBR et des composites réalisés avec la silice non modifiée (Si), la silice modifiée avec le TESPT, l'OCTEO et le HTPB. Valeurs extraites de l'étude de Hosseini et al.<sup>145</sup> ( $\epsilon_{\text{break}}$ = élongation à la rupture,  $\sigma_{\text{break}}$ = contrainte à la rupture et  $\sigma_{100\%/300\%/600\%}$ = contrainte à 100%, 300% et 600% d'élongation).

Toujours dans le but de greffer des chaînes de PB, mais dans ce cas avec des masses molaires bien plus élevées, l'équipe de Hübner<sup>146</sup> a mis en place une stratégie consistant à fonctionnaliser dans un premier temps la surface des particules de SiO<sub>2</sub> avec un chlorosilane. La polymérisation anionique du butadiène est ensuite réalisée avec du *t*-BuLi puis stoppée via la réaction avec le chlorosilane présent sur la surface des particules, permettant de former une liaison covalente entre les chaînes de polymère et la surface. Les auteurs rapportent des longueurs de chaînes entre 15 000 et 600 000 g.mol<sup>-1</sup> avec des densités de greffage comprises entre 0,2 et 1 chaîne.nm<sup>-2</sup> qui varient en fonction du type de chlorosilane utilisé. Leurs recherches sont cependant limitées à la synthèse de particules greffées et l'effet sur la dispersion dans une matrice n'est pas étudié. C'est une méthode similaire qui a été utilisée par Liu et al.<sup>147</sup> qui ont fonctionnalisé les bouts de chaînes de SBR obtenues par polymérisation anionique avec un silane. Pour cela un chlorosilane est ajouté pour terminer la polymérisation anionique. Les chaînes ainsi fonctionnalisées peuvent se greffer sur la surface des particules et les auteurs décrivent des propriétés mécaniques des composites améliorées grâce à cette modification de surface, ainsi qu'une diminution de la résistance au roulement.

Ces exemples montrent des résultats prometteurs grâce au greffage d'élastomères à la surface des charges par « grafting to ». La méthode de « grafting from » a été moins étudiée pour cet objectif mais quelques articles sur ce sujet sont tout de même répertoriés dans la littérature.

La polymérisation anionique est une technique plus couramment utilisée et étudiée que les RDRP pour la synthèse de PI, PB et SBR. C'est également le cas pour leur synthèse par polymérisation à partir d'une surface. En effet, il n'existe à ce jour qu'un seul exemple de SIP par RDRP réalisée par l'équipe de Benicewicz<sup>148</sup>. Ayant déjà synthétisé des particules de silice greffées avec divers polymères, ils ont également obtenu avec succès des nanoparticules de silice greffées de chaînes de PI avec des densités de greffage entre 0,1 et 0,4 chaîne.nm<sup>-2</sup> et des M<sub>n</sub> allant jusqu'à 44 000 g.mol<sup>-1</sup>. Cette étude leur a permis d'observer par TEM une bonne compatibilité entre les nanoparticules greffées et la matrice de PI.

Le greffage de PI sur des wafers de silicium ou des particules de SiO<sub>2</sub> a donc été plus souvent rapporté grâce à l'utilisation de la SIP par voie anionique. Quirk et al.<sup>149</sup> ont par exemple utilisé la méthode, décrite précédemment, de fonctionnalisation du DPE avec un chlorosilane. Une fois le DPE greffé sur des wafers de silicium et activé par du *n*-BuLi, ils ont réalisé la polymérisation anionique de l'isoprène. Les chaînes vivantes ont soit été stoppées avec du méthanol, soit fonctionnalisées hydroxy permettant, dans un second temps, d'effectuer la polymérisation de l'oxyde d'éthylène afin d'obtenir un dibloc polyisoprène-b-poly(oxyde d'éthylène). Cette technique a été par la suite utilisée pour réaliser par exemple des wafers de silicium (ou des particules d'or) greffés de copolymères PS-b-PI (avec dans ce cas la polymérisation du styrène en premier), ou de copolymères PB-b-PS (pour lequel la polymérisation du butadiène a été réalisée en premier sur la surface)<sup>150</sup>. Plus récemment elle a été utilisée pour greffer des chaînes de PI sur des nanoparticules de SiO<sub>2</sub><sup>151</sup>. Les chaînes de PI greffées à des densités de greffage aux alentours de 0,2 chaîne.nm<sup>-2</sup> ont des masses molaires comprises entre 10 000 et 50 000 g.mol<sup>-1</sup> et des  $\bar{M}_w$  supérieures à celles des chaînes polymérisées en solution. Dans ce cas encore, et comme cela est décrit régulièrement, les polymères obtenus par SIP en voie anionique présentent des  $\bar{M}_w$  supérieures à celles attendues pour cette technique de polymérisation, même si elles restent relativement faibles.

## **I-4. Techniques de caractérisation des nanocomposites**

### **I-4.1 Caractérisation des charges et de leur dispersion**

Il existe de très nombreuses techniques de caractérisations des nanocomposites référencées dans la littérature, notamment reliées directement aux propriétés recherchées pour les matériaux. En termes de caractérisations de la dispersion des charges, les plus courantes sont la Microscopie Electronique en Transmission (MET), les techniques de diffusion de rayons X ou de neutrons aux petits angles (respectivement DXPA et DNPA) et la Microscopie à Force Atomique (AFM). La caractérisation des propriétés mécaniques est principalement réalisée à partir d'analyses de rhéologie (propriétés mécaniques dynamiques), mais également par des analyses de propriétés mécaniques statiques comme la résistance à la traction. Seules les analyses de rhéologie seront présentées dans cette partie.

#### **La Microscopie Electronique en Transmission (MET)**

Cette méthode d'analyse permet d'obtenir des images en 2D à haute résolution. Pour cela un faisceau d'électrons passe à travers un échantillon très fin. Le faisceau d'électrons transmis est focalisé à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques. Selon l'épaisseur et la composition chimique, les électrons sont plus ou moins absorbés. Les électrons transmis sont récupérés sur un écran permettant d'obtenir une image agrandie de l'échantillon avec un contraste. Cette technique permet d'avoir des informations globales sur la dispersion des objets avec des échelles de plusieurs  $\mu\text{m}$  et pouvant aller jusqu'à des dizaines de nanomètres. Dans le cas des élastomères, la préparation des échantillons est cependant plus compliquée. En effet étant données leurs faibles  $T_g$ , il est nécessaire de réaliser une découpe par cryomicrotomie, c'est-à-dire à des températures très basses (inférieures à leurs  $T_g$ ).

Malgré cela, la MET est une technique très souvent utilisée pour caractériser la dispersion des objets. Elle a par exemple été employée par Yatsuyanagi et al.<sup>152</sup> pour observer l'évolution du réseau de particules de silice dans une matrice élastomère avant et après contrainte. Dans certaines études elle peut être la seule technique utilisée pour la caractérisation de la dispersion, par exemple avec la mise en place d'une méthode permettant de quantifier le nombre de particules dans un agrégat à partir des images obtenues<sup>153</sup>. Cependant pour plus de précision dans la caractérisation, la MET est de plus

en plus couplée à d'autres méthodes d'analyses comme les techniques de diffusion aux petits angles<sup>154</sup>.

### **La microscopie à force atomique (AFM)**

L'AFM est un appareil constitué d'un levier équipé d'une pointe effilée appelée sonde qui balaye la surface d'un échantillon selon deux modes. Le mode « contact » pour lequel la sonde est traînée sur la surface. La force entre cette dernière et la surface de l'échantillon est constante, c'est-à-dire que si la topographie de l'échantillon change, la position de la pointe selon son axe z est modifiée. La force appliquée n'est donc pas modifiée et il est ainsi possible de cartographier la surface de l'échantillon en fonction des variations sur l'axe z. Cependant ce mode peut entraîner des dommages sur la surface à analyser selon la force appliquée. Le mode « tapping » est la méthode la plus souvent utilisée car elle permet d'utiliser des forces plus faibles et donc d'éviter les dommages sur la surface. En effet pour ce mode, le levier oscille avec une amplitude et une fréquence de référence. Lorsque la pointe s'approche de l'échantillon, ses interactions avec la surface (comme les forces de Van der Waals ou les forces électrostatiques) impliquent un changement de la fréquence et de l'amplitude de l'oscillation par rapport à la référence.

En comparaison à la MET cette méthode nécessite des temps d'acquisition plus longs et des réglages précis des paramètres d'analyse en fonction du matériau à analyser. Cependant elle est régulièrement rapportée dans la littérature<sup>155-157</sup> pour la caractérisation des composites car la préparation des échantillons est plus aisée et l'analyse peut être faite au contact de l'air ou même en phase liquide (contrairement à la MET pour laquelle il est faut obligatoirement être équipé d'un système de vide). Clement et al.<sup>158</sup> ont comparé ces deux techniques pour des composites poly(diméthyl siloxane) (PDMS)-SiO<sub>2</sub> et ont démontré que les images obtenues par AFM étaient en accord avec celles obtenues par MET pour la détermination de l'état de dispersion des particules (Figure I- 9).

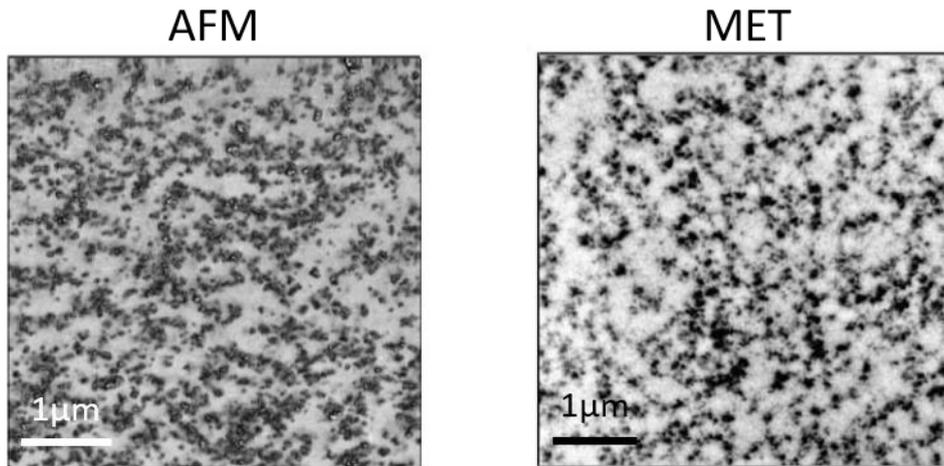


Figure I- 9 : Comparaison des images d'un nanocomposite PDMS-SiO<sub>2</sub> obtenues par les techniques de microscopie AFM et MET par Clement et al.<sup>158</sup>.

### **La diffusion de rayons X aux petits angles (DXPA)**

Le principe de cette technique est résumé dans cette partie mais détaillé en annexe B-4.

En diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA ou SAXS : Small Angle X-rays Scattering), un faisceau de photons monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur l'échantillon. Les photons interagissent avec le nuage électronique des éléments présents dans cet échantillon. Cette analyse peut donc être utilisée lorsqu'il existe des domaines ayant des densités électroniques différentes. C'est le cas des charges et du solvant lorsque l'analyse se fait en solution ou des charges et de la matrice polymère lorsque l'analyse est effectuée sur le composite. Un détecteur permet ensuite de mesurer le nombre de photons (l'intensité) diffusés en fonction de l'angle  $2\theta$  entre l'onde incidente et l'onde diffusée. L'intensité est donnée en fonction d'un vecteur de diffusion  $q$  (Équation I- 1).

Équation I- 1

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

L'intensité mesurée dépend du facteur de forme des particules ( $P(q)$ ) ainsi que de leur facteur de structure ( $S(q)$ ) selon l'Équation I- 2 (avec  $\phi$  la fraction volumique de l'objet,  $\Delta\rho^2$  le contraste entre l'objet et le milieu (solvant ou matrice) et  $V_{\text{objet}}$  le volume de l'objet).

Équation I- 2

$$I(q) = \phi \Delta\rho^2 V_{\text{objet}} \times P(q) \times S(q)$$

Dans un cas idéal, si tous les objets présents dans le milieu étaient identiques et s'il n'y avait pas d'interactions entre eux (particules primaires de même taille, même géométrie et dispersées individuellement), il n'y aurait pas de contribution du facteur de structure. L'intensité totale alors mesurée ne dépendrait que du facteur de forme et correspondrait à la somme des intensités diffusées par chaque particule. Dans ce cas, l'intensité de diffusion ne varierait qu'à de grandes valeurs de  $q$  (Figure I- 10), il serait donc aisé de modéliser l'intensité en considérant la diffusion d'une seule particule représentative de toutes les autres. Il suffirait alors de déterminer un modèle adéquat pour le facteur de forme en prenant en compte les caractéristiques de l'objet (la taille, la forme, ...). Cependant dans la réalité, les particules ne sont pas exactement identiques, il faut donc prendre en compte une distribution en taille des particules dans le modèle. De plus dès lors qu'il y a des interactions entre les charges primaires, l'intensité mesurée aux plus petites valeurs de  $q$  dévie de l'intensité calculée théoriquement qui ne tient compte que de la diffusion individuelle de chaque objet. Dans ce cas il faut également intégrer le facteur de structure des objets, qui renseigne sur leurs interactions (formation d'agrégats, taille et géométrie de ces agrégats).

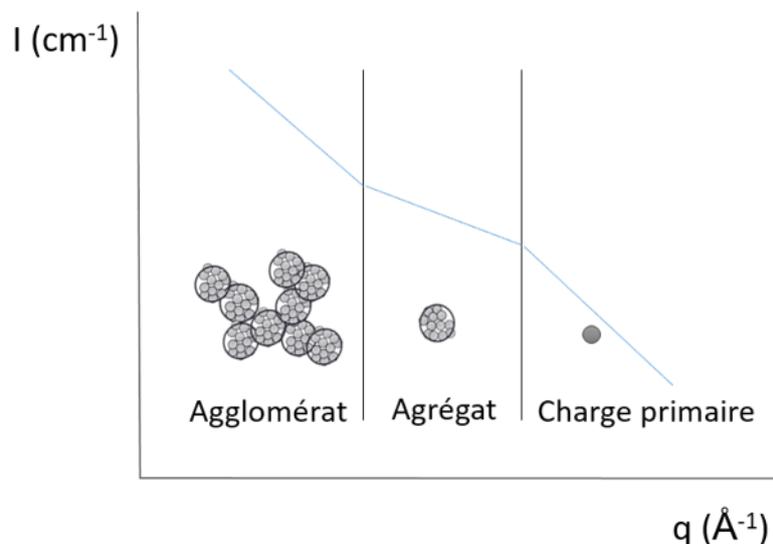


Figure I- 10 : Courbe schématique de l'intensité de diffusion mesurée en fonction de  $q$  selon les différents niveaux d'organisations des charges dans l'échantillon.

Dans certaines études, la DXPA est donc utilisée pour comparer les effets du type de charge utilisé. C'est le cas par exemple de Manoharan et al.<sup>159</sup> qui rapportent leurs recherches sur des systèmes constitués de trois types de SiO<sub>2</sub> hautement dispersibles avec différentes surfaces spécifiques (90, 165 et 255 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) dans un mélange de NR époxydés (à 25 et 50% molaire d'époxydes). Les fonctions époxydes interagissent avec les groupements silanol présents à la surface des particules et

permettent donc une meilleure dispersion. Les analyses en DXPA réalisées sur ces composites leur permettent de déterminer la taille du réseau de particules et leur état d'agglomération. Ils peuvent ainsi relier les effets d'interactions charge-matrice à la formation d'un réseau plus ou moins grand et à une amélioration plus ou moins importante du renforcement.

Cependant dans la majorité des cas, la DXPA est aujourd'hui très couramment utilisée dans le cadre de modifications de la surface des charges. Cela permet non seulement d'évaluer l'effet de la modification (type d'agent de couplage, type de polymère greffé, densité de greffage, ...) sur l'état de dispersion final mais également de vérifier que la synthèse en elle-même ne provoque pas une agrégation des particules avant leur dispersion dans une matrice. En effet, on peut aisément, sans modélisation de la courbe, utiliser la DXPA pour comparer des échantillons semblables. Par exemple pour des échantillons avec un seul type de charge à des concentrations identiques, le niveau d'intensité aux grandes valeurs de  $q$  sera le même, et le niveau d'intensité aux plus petites valeurs de  $q$  renseignera sur l'état de dispersion.

Enfin la modélisation des courbes obtenues par cette technique implique de nombreux paramètres et peut être faite à partir de différents modèles. A partir d'une seule analyse, il est donc possible d'obtenir des conclusions différentes sur la taille et la structure des objets. Cela implique que lorsque cette technique d'analyse est utilisée pour déterminer des valeurs précises (taille d'un agrégat, dimension fractale), il est indispensable de fixer un maximum de paramètres de ce modèle en amont pour n'en faire varier que quelques-uns lors de la modélisation. Il est également essentiel de confirmer les paramètres calculés avec des analyses complémentaires comme rapporté par Otegui et al.<sup>160</sup> avec l'utilisation de l'AFM ou encore dans l'étude de Chevigny et al.<sup>161</sup> avec une observation des composites en MET en parallèle des mesures de DXPA.

### **La diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA)**

Le principe de la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA ou SANS : Small Angle Neutron Scattering) est similaire à celui de la DXPA. En effet pour cette analyse, comme décrit précédemment, un faisceau de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur l'échantillon et un détecteur permet de mesurer l'intensité de diffusion en fonction de l'angle  $2\theta$  entre l'onde incidente et l'onde diffusée. La différence réside dans le fait qu'il s'agit dans ce cas d'un faisceau de neutrons, or les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes, alors que pour la DXPA les photons interagissent avec les nuages électroniques (le principe de l'analyse est décrit plus en détail en annexe B-2). En DNPA on

peut considérer en réalité des objets plus grands que des noyaux, comme des molécules, que l'on appelle diffuseurs élémentaires (DE).

La longueur de diffusion d'un atome  $b$  caractérise la probabilité qu'un neutron soit diffusé. Cette valeur peut être positive ou négative et varie en fonction des atomes mais également d'un isotope à l'autre. La densité de longueur de diffusion (probabilité de diffusion) d'un DE à  $n$  atomes s'écrit :

*Équation I-3*

$$\rho_n = \sum_{i=1}^n \frac{b_i d N_A}{M}$$

Avec  $b_i$  les longueurs de diffusion des atomes qui composent le DE,  $d$  sa densité,  $M$  sa masse molaire et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

L'intensité de diffusion n'est mesurable que s'il existe un contraste entre un DE et le milieu qui l'entoure, c'est-à-dire uniquement si les densités de longueur de diffusion  $\rho$  de cet objet et du solvant (ou de la matrice) dans lequel il se trouve sont différentes.

Le fait que les longueurs de diffusion de deux isotopes soient différentes induit l'intérêt particulier de la DNPA. En effet l'hydrogène possède une longueur de diffusion négative ( $b_H = -0,374 \cdot 10^{-12}$  cm) alors que le deutérium possède une longueur de diffusion positive ( $b_D = 0,667 \cdot 10^{-12}$  cm). En pratique, cela signifie que les molécules hydrogénées et deutérées peuvent posséder des densités de longueurs de diffusion dont les valeurs sont significativement différentes<sup>162</sup>. Il est donc possible d'utiliser ce marquage pour créer un contraste de diffusion dans différents cas.

D'une part, on peut simplement utiliser des éléments deutérés pour augmenter le contraste déjà existant entre deux éléments,  $b_D$  étant supérieur à  $b_H$ , on aura une intensité diffusée plus élevée en utilisant des molécules deutérées. On peut également créer un contraste entre des éléments qui n'en ont pas initialement. Par exemple si l'on veut étudier la conformation des chaînes de polymère, il est possible de remplacer une partie des chaînes H par des chaînes D, ainsi on crée un contraste entre les chaînes et on peut observer la conformation des chaînes D.

D'autre part, le marquage isotopique est très largement utilisé pour la méthode de variation de contraste dans le cas de mélanges ternaires. Dans un système constitué des éléments A, B et C, il est possible de remplacer une partie des molécules de A hydrogénées ( $A_H$ ) par des molécules de A deutérées ( $A_D$ ). La densité de longueur de diffusion  $\rho_A$  s'écrit alors :

Équation I- 4

$$\rho_A = x\rho_{AD} + (1 - x)\rho_{AH}$$

Avec  $x$  la fraction volumique de  $A_D$ .

Comme  $x$  est compris entre 0 et 1, on peut obtenir n'importe quelle valeur de densité de longueur de diffusion  $\rho_A$  comprise entre  $\rho_{A_D}$  et  $\rho_{A_H}$ . Il en résulte que, si  $\rho_B$  est compris entre  $\rho_{A_D}$  et  $\rho_{A_H}$ , on peut choisir les proportions exactes de  $A_H$  et  $A_D$  afin que  $\rho_A = \rho_B$ , on supprime ainsi le contraste entre A et B et on ne voit plus que la contribution du composé C.

Un exemple concret est l'utilisation de cette technique dans le cas des particules greffées. En effet si l'on veut observer uniquement la conformation de la couronne de polymère en solution, il suffit de faire la mesure de DNPA dans un mélange de solvant H et D dans des proportions précises telles que la longueur de diffusion du solvant égale celle des particules. On supprime ainsi la contribution des particules et il ne reste alors que celle de la couronne de polymère<sup>137</sup>.

#### I-4.2 Caractérisation des propriétés mécaniques dynamiques

Les propriétés dynamiques d'un composite sont directement liées au phénomène de renforcement par les charges, notamment par la formation d'un réseau de charge et les interactions charge-polymère. Afin de décrire au mieux les phénomènes impliqués dans les propriétés dynamiques d'un élastomère, il apparaît essentiel de définir certains termes couramment utilisés.

Tout d'abord, lorsqu'ils sont soumis à une contrainte, les élastomères montrent une réponse viscoélastique. Durant la déformation, une partie de l'énergie est stockée et le reste est dissipé sous forme de chaleur. Cette réponse à la déformation résulte donc de deux contributions, celle du module de conservation  $G'$  qui caractérise le comportement élastique du matériau et celle du module de perte (ou dissipation)  $G''$  qui caractérise le comportement visqueux. Le module d'un matériau est exprimé grâce à la grandeur  $G^*$  qui correspond au rapport de la contrainte sur la déformation ( $\sigma/\epsilon$ ). Il regroupe les contributions des modules de conservation et de dissipation avec  $G'$  la partie réelle de  $G^*$  et  $G''$  sa partie imaginaire. De plus, lorsqu'une contrainte est appliquée, la déformation de l'élastomère et son retour à l'état initial se produisent avec un certain retard temporel que l'on appelle hystérèse. L'angle de phase  $\delta$  (directement relié au déphasage temporel) correspond au déphasage entre la contrainte et la déformation et résulte de l'Équation I- 5. Le facteur  $\tan\delta$  représente l'aptitude d'un matériau à dissiper de l'énergie.

Équation I- 5

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'}$$

L'ajout de charges renforçantes dans un élastomère entraîne d'importantes modifications sur ses propriétés mécaniques dynamiques et différentes contributions entrent en jeu dans la réponse du matériau chargé en fonction de la fréquence de sollicitation. Comme représenté dans la Figure I- 11, on retrouve non seulement la contribution de l'élastomère (Polymer Network) et notamment de son taux de réticulation, mais également du réseau de charge (Filler-Filler Interaction), de la structure des charges (In-Rubber Structure) et de leurs interactions avec le polymère et enfin des effets hydrodynamiques.

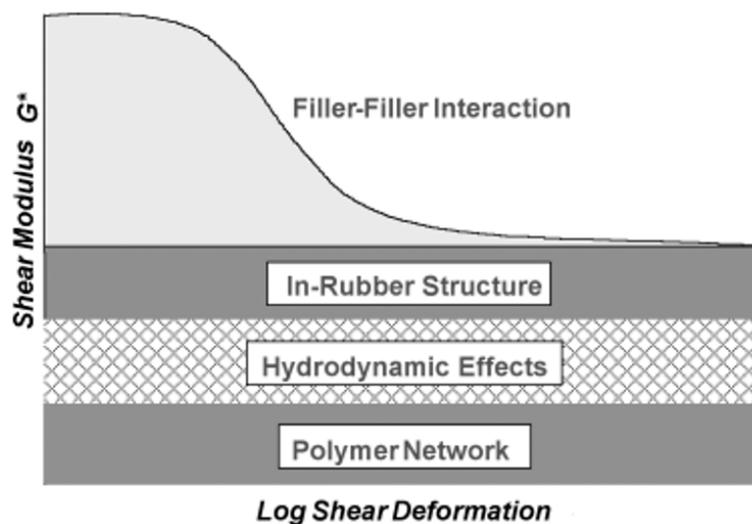


Figure I- 11 : Représentation schématique de la variation du module  $G^*$  avec les différentes contributions au renforcement.

L'effet hydrodynamique provient d'un mécanisme appelé « amplification des déformations » et découle du fait de l'ajout de charges indéformables dans une matrice déformable. Il est principalement visible lorsque le réseau de charge est détruit ou inexistant et est relié à la fraction volumique des charges<sup>64</sup>. De nombreux modèles rhéologiques ont été proposés pour décrire ce renforcement (Einstein, Mooney, Mills, ...), une partie de ces modèles est détaillée en annexe C-4.

Comme expliqué précédemment, la formation d'un réseau de charge est essentielle dans les mécanismes de renforcement or, à faible déformation, sa contribution est plus importante dans le cas de l'ajout de silice que dans le cas du noir de carbone, du fait de l'activité de surface de ces charges. A plus forte déformation, une fois que le réseau de charge est détruit, cette contribution disparaît.

Enfin la contribution relative à la structure des charges (In-Rubber Structure) prend notamment en compte la participation du polymère occlus et lié présenté dans la partie I-1.2.

Les propriétés mécaniques dynamiques recherchées pour un matériau dépendent de son application. Concrètement, si l'on prend le cas des élastomères utilisés dans la bande de roulement des pneus :

- Aux faibles déformations (de 1 à 100 Hz), les élastomères ont un comportement élastique (ou comportement caoutchoutique) on observe d'abord un plateau pour  $G'$ , puis il décroît jusqu'à une valeur limite à laquelle il se stabilise. On observe également un maximum atteint par  $G''$  (et  $\tan\delta$ ) durant la chute du module  $G'$  qui correspond à une dissipation de l'énergie (ce phénomène est connu sous le nom d'effet Payne). Ce processus de dissipation d'énergie est associé au phénomène de destruction/reconstruction du réseau de charge à faible déformation et représente la contribution majeure de la résistance au roulement dans les pneus. En pratique, plus la perte d'énergie est faible (chute du maximum de  $\tan\delta$ ), plus la consommation de carburant est réduite.

- Aux fortes déformations ( $>10^3$  Hz), les élastomères présentent un comportement viscoélastique, l'hystérèse est alors maximale. Cela signifie que le retard entre la contrainte et la déformation est important et cela permet de générer des forces de frottements qui s'opposent au glissement et qui sont responsables d'une bonne adhérence. Aux fortes déformations le facteur  $\tan\delta$  est donc relié à l'adhérence, lorsqu'il augmente cela signifie que le matériau présente des propriétés élastiques plus faibles et par conséquent une meilleure adhérence.

L'objectif est donc en partie de diminuer l'amplitude de l'effet Payne pour réduire la résistance au roulement, tout en gardant une hystérèse maximale aux fréquences de sollicitation élevées pour conserver une bonne adhérence. Ces deux propriétés recherchées n'entrent pas en jeu dans les mêmes domaines de fréquence. Il est donc possible de les concilier et de formuler des matériaux pour diminuer le facteur de perte  $\tan\delta$  à faible fréquence et l'augmenter à des fréquences de sollicitation plus élevées, notamment grâce à l'utilisation de la silice.

## Conclusion

La silice présente un fort intérêt pour l'industrie du pneu car elle permet de concilier une diminution de la résistance au roulement tout en gardant une bonne adhérence. Or naturellement elle ne présente que de très faibles interactions avec les élastomères contre de très fortes interactions des particules entre elles. La difficulté d'obtention d'une bonne dispersion de ces charges a été en partie résolue grâce à l'utilisation des agents de couplage, aujourd'hui utilisés à l'échelle industrielle.

D'autre part, de nombreuses études ont été menées sur le greffage de chaînes de polymère à la surface des charges. Ces recherches ont permis de démontrer une grande efficacité dans la compatibilisation de différentes charges avec des matrices polymériques. Cependant à ce jour, peu d'études ont été menées sur l'utilisation d'une telle technique dans le cadre de la dispersion de silice dans des matrices élastomères. Or en se basant sur l'ensemble des avantages qu'elle présente, comme la possibilité de contrôler les paramètres de greffage, la méthode de greffage de chaînes sur des surfaces peut être une alternative efficace à l'utilisation d'agents de couplage pour l'optimisation du renforcement.

L'étude bibliographique réalisée dans ce chapitre nous a permis de relever les nombreux mécanismes complexes et dépendants les uns des autres qui contribuent au renforcement d'une matrice élastomère par des charges. Il apparaît donc deux points essentiels pour une telle réalisation :

- Une bonne maîtrise de la modification de la surface afin de moduler les interactions charge-charge et charge-matrice permettant d'obtenir une bonne dispersion tout en gardant possible la formation d'un réseau de charge.
- Une caractérisation précise de la structure des charges dans la matrice ainsi que des propriétés mécaniques obtenues afin de pouvoir établir des modèles dans les relations structure-propriétés des matériaux.

La suite du manuscrit décrit la mise en place d'un protocole permettant la synthèse de particules de silice greffées de chaînes de PI, PB et SBR en conservant leur stabilité colloïdale. Ces particules sont par la suite dispersées dans différentes matrices et l'état d'agrégation est étudié en fonction de différents paramètres tels que la longueur des chaînes greffées ou les interactions entre les chaînes greffées et la matrice.

## **Chapitre II**



## Chapitre II - Nanoparticules de silice greffées polyisoprène : synthèse, caractérisation et dispersion

### Introduction

Ce chapitre concerne la description des différentes étapes du greffage de chaînes de polyisoprène à la surface de nanoparticules de silice, puis l'étude de leur dispersion dans des matrices. L'étude bibliographique présentée dans le chapitre I nous a permis d'observer que la méthode de « grafting from » permettait d'obtenir des densités de greffage plus élevées et/ou de greffer des chaînes plus longues que les deux autres techniques de greffage, à savoir le « grafting to » et le « grafting through ». C'est donc la méthode utilisée dans le cadre de notre étude pour la synthèse de nanoparticules de silice greffées PI.

Afin de choisir la technique de polymérisation associée au « grafting from », plusieurs points ont été considérés. De prime abord, la polymérisation anionique paraît la plus développée et la plus efficace pour la synthèse des polydiènes. Cependant elle nécessite des conditions strictes qui peuvent être particulièrement difficiles à exécuter dans le cas de SIP (Surface Initiated Polymerization). Or nous avons vu qu'il était également possible de synthétiser des polydiènes par RDRP (Reversible Deactivation Radical Polymerization) et ces techniques ont été largement décrites dans la littérature pour la réalisation SIP sur différentes surfaces, notre choix s'est donc porté sur ces méthodes de polymérisation.

A notre connaissance, la seule étude de SIP par RDRP réalisée afin d'obtenir des surfaces greffées PI a été effectuée par RAFT<sup>113</sup>, pour autant l'utilisation de la NMP pourrait présenter plusieurs intérêts. D'une part, le principal avantage est la possibilité de n'utiliser qu'une seule molécule qui permette l'amorçage et le contrôle (alcoxyamine). La suspension colloïdale des particules étant très sensible à chaque modification du milieu, ceci permet de limiter les risques d'agrégation en ajoutant différentes molécules. D'autre part la NMP de l'isoprène a été très bien décrite dans la littérature, avec l'utilisation de nombreuses conditions différentes (alcoxyamines ou couples amorceur/nitroxyde, solvants, température). Ceci nous permet d'envisager la possibilité de modifier les conditions de polymérisation si cela s'avère nécessaire pour conserver la stabilité colloïdale des particules. Notre stratégie de synthèse réside donc dans la réalisation d'une SIP par NMP.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux expériences réalisées pour la mise en place d'un protocole de synthèse efficace et reproductible. Une deuxième partie décrit la caractérisation des propriétés chimiques et de la dispersion en solution des synthèses ayant servi à réaliser des composites. La caractérisation de ces derniers est détaillée dans la dernière partie de ce chapitre.

## II-1. Synthèse des nanoparticules greffées

### II-1.1 Choix des particules et du solvant

Le solvant choisi doit répondre à deux conditions : permettre de solubiliser le polymère greffé, dans notre cas le PI, et conserver la stabilité colloïdale des nanoparticules. Pour obtenir une dispersion de nanoparticules dans un tel solvant, nous pouvons procéder de différentes manières. Généralement les particules sont vendues dispersées dans un solvant à une concentration entre 30 et 40% massique. Toutes les étapes de synthèses se faisant à des concentrations beaucoup plus faibles, il est possible de procéder à une dilution dans un solvant qui peut être celui dans lequel sont vendues les particules ou un second solvant miscible avec ce dernier. Une autre possibilité est le transfert des nanoparticules du solvant de base dans un autre solvant par évaporation du premier, dans ce cas le point d'ébullition du solvant choisi doit être significativement supérieur à celui du solvant que l'on veut évaporer.

Trois types de particules sont sélectionnés : les Ludox TM40 (dispersées dans l'eau), les MEK-ST (dispersées dans la méthyl éthyl cétone) et les TOL-ST (dispersées dans le toluène). Différents tests sont ensuite réalisés afin d'obtenir une dispersion de nanoparticules à environ 5% massique en utilisant les méthodes citées précédemment. Quelle que soit la méthode utilisée pour obtenir les particules à la concentration et dans le solvant souhaité, les systèmes doivent répondre aux critères suivants :

- Si la méthode utilisée implique deux solvants, ils doivent être miscibles.
- Le PI doit être soluble à température ambiante dans le solvant majoritairement présent. En effet la polymérisation se fait à température élevée, ce qui peut favoriser la solubilisation du polymère, mais lorsque la solution revient à température ambiante une précipitation du PI pourrait entraîner une agrégation des particules.
- La stabilité colloïdale des particules après modification de la concentration et/ou du solvant doit être conservée.

Ces différents tests, récapitulés dans le Tableau II- 1, nous permettent de choisir deux systèmes possibles. L'utilisation des MEK-ST avec du tétrahydrofurane (THF) comme solvant de dilution ou l'utilisation des TOL-ST en conservant le toluène pour la dilution.

Particules	Solvant initial	Solvant final	Miscibilité des solvants	Solubilité du PI	Méthode choisie	Etat de la dispersion
Ludox TM40	eau	eau	M	NS	/	/
		éthylbenzène	NM	S	/	/
		tétrahydrofurane	NM	S	/	/
		toluène	NM	S	/	/
		dichlorobenzène	NM	S	/	/
		bromobenzène	NM	S	/	/
		diméthylacétamide	M	NS	/	/
MEK-ST	méthyl éthyl cétone	méthyl éthyl cétone	M	NS	/	/
		éthylbenzène	M	S	dilution	agrégation
		toluène	M	S	dilution	agrégation
		dichlorobenzène	M	S	dilution	agrégation
		bromobenzène	M	S	dilution	agrégation
		5-méthyl-3-heptanone	M	S	évaporation	agrégation
		Carbonate de diéthyle	M	S	évaporation	agrégation
		tétrahydrofurane	M	S	dilution	stable
TOL-ST	toluène	toluène	M	S	dilution	stable

Tableau II- 1 : Récapitulatif des différents tests réalisés pour la détermination du type de particules et du solvant (M=miscible, NM= non miscible, S= soluble, NS= non soluble).

Dans un second temps, nous testons la faisabilité de la première étape de notre stratégie de synthèse (cf. partie II-1.2) dans ces systèmes. Lors de la modification de la surface avec un aminosilane, les particules TOL-ST s'agrègent systématiquement, et ce malgré les différentes conditions de réaction utilisées (concentration en particules, ajout de méthanol, pureté du solvant, température). Après une investigation plus poussée de l'état de dispersion des particules nous constatons finalement que les particules commencent à s'agréger dès la dilution (cf. annexe C-3.), malgré l'utilisation d'un solvant identique au solvant initial. Contrairement aux particules TOL-ST, la fonctionnalisation amine des MEK-ST diluées dans du THF par l'aminosilane permet de conserver la stabilité colloïdale des particules. Nous choisissons donc de mettre en place l'ensemble du protocole de synthèse dans ce système. Les MEK-ST sont des nanoparticules d'environ 6 nm de rayon et possédant une surface spécifique,  $S_{spe}$ , de 227 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

## II-1.2 Greffage de l'amorceur (SiO<sub>2</sub>-g-SG1)

### II-1.2.1 Choix de l'amorceur et stratégie de greffage

L'amorceur de NMP choisi pour notre étude, appelé MAMA-NHS, est obtenu par estérification (protocole de synthèse en annexe A-1.) de l'alcoxyamine commerciale MAMA-SG1, selon le Schéma II- 1. Cette alcoxyamine est choisie principalement pour deux raisons. Tout d'abord la stratégie de greffage de cette molécule sur la surface de nanoparticules de silice a été décrite par Chevigny et al.<sup>137</sup> dans le but de polymériser du styrène par NMP à partir de la surface de nanoparticules de silice (Ludox TM40). Cette étude rapporte des densités de greffage de l'amorceur relativement élevées ainsi qu'une conservation de la stabilité colloïdale. Ensuite, les recherches de Harrisson et al.<sup>55</sup> démontrent qu'un bon contrôle de la polymérisation de l'isoprène est obtenu avec cette alcoxyamine.

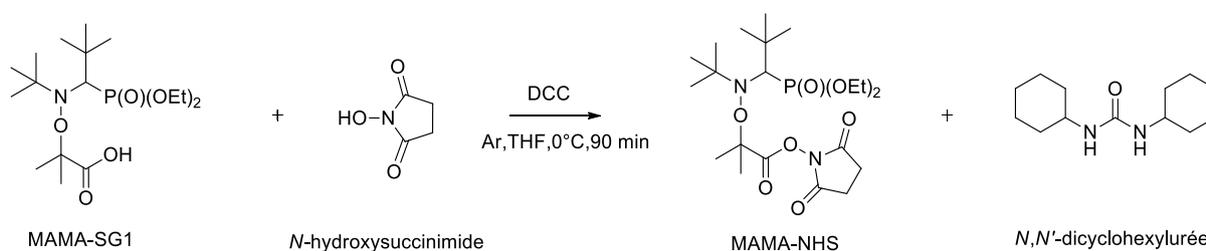


Schéma II- 1 : Schéma réactionnel de la synthèse de l'alcoxyamine MAMA-NHS.

Le greffage de l'amorceur est réalisé en deux étapes comme représenté dans le Schéma II- 2 (protocole de synthèse en annexe A-2.). Dans un premier temps la surface des nanoparticules est modifiée avec une fonction amine grâce à un aminosilane condensé à la surface des particules (SiO<sub>2</sub>-g-NH<sub>2</sub>). Dans un second temps, l'alcoxyamine MAMA-NHS est greffée sur la surface des nanoparticules par le biais de la réaction entre l'ester activé et l'amine. A chaque étape les molécules n'ayant pas réagi peuvent être séparées des nanoparticules par le procédé d'ultrafiltration dont le fonctionnement est présenté en annexe A-13.

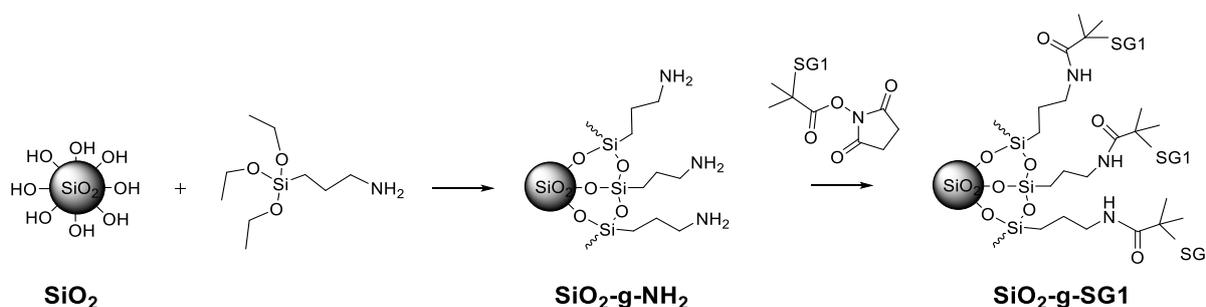


Schéma II- 2 : Stratégie générale de greffage de l'amorceur de NMP à la surface des nanoparticules de silice en deux étapes.

On peut ensuite, d'une part, déterminer la densité de greffage,  $D_g$ , par analyse thermo-gravimétrique (ATG). Celle-ci est exprimée en molécules.nm<sup>-2</sup>, et est calculée d'après l'Équation II- 1. La perte de masse  $W$  est celle mesurée lors de l'analyse, la perte de masse  $W_{ref}$  correspond à celle mesurée à l'étape précédente. Ce qui signifie que lors de la mesure de la densité de greffage en amorceur,  $W_{ref}$  est la perte de masse mesurée lors de la fonctionnalisation amine. Les pertes de masse sont déterminées par la méthode des tangentes.

Équation II- 1

$$D_g = \frac{Na}{M \times S_{spe}} \times \left[ \frac{W}{100 - W} - \frac{W_{ref}}{100 - W_{ref}} \right]$$

Avec  $M$  la masse molaire de la molécule dont on veut mesurer la  $D_g$ ,  $S_{spe}$  la surface spécifique de la silice et  $Na$  le nombre d'Avogadro.

*Remarque:* Lorsque l'on procède à l'analyse après l'étape de fonctionnalisation amine, nous prenons également en compte un  $W_{ref}$  qui correspond à la perte de masse mesurée pour les  $SiO_2$  avant modification.

D'autre part, une analyse de diffusion dynamique de la lumière (DLS) peut également être réalisée. Il s'agit d'une technique de caractérisation de la dispersion (cf. annexe B-1) moins précise que la DXPA, mais plus rapide et qui permet d'évaluer la dispersion des particules de manière qualitative grâce à des mesures réalisées après chaque étape.

Différentes synthèses préliminaires ont été réalisées afin d'optimiser les conditions de réaction dans le but de moduler la densité de greffage. Le couplage de ces deux techniques d'analyse nous permet de déterminer l'impact des paramètres sur la  $D_g$  tout en s'assurant que la stabilité colloïdale des particules est conservée.

### II-1.2.2 Influence du temps de réaction sur la densité de greffage et la stabilité des particules

Différentes observations ont été faites durant le greffage de l'amorceur. Tout d'abord la stabilité colloïdale n'est pas conservée dans le temps au cours des deux étapes. En effet, la Figure II- 1 montre la courbe de DLS obtenue pour la réaction de fonctionnalisation amine durant 20 heures et 42 heures, où nous pouvons noter une forte augmentation du diamètre des objets ainsi qu'un élargissement du pic, que nous attribuons à l'agrégation des particules. En outre d'après les courbes d'ATG obtenues

nous notons que la perte de masse est identique pour 20 heures et 42 heures de réaction, ce qui signifie que la densité de greffage n'augmente pas avec le temps.

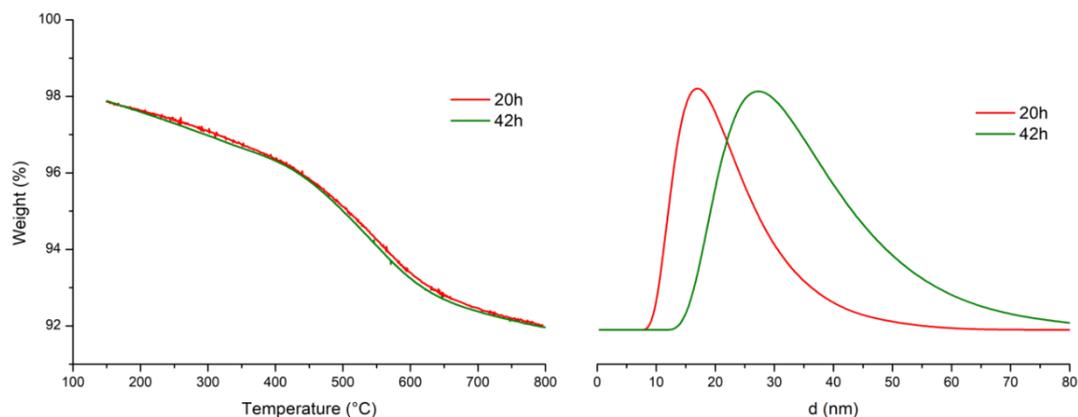


Figure II- 1 : Courbes d'ATG (à gauche) et DLS (à droite) obtenues pour des réactions de fonctionnalisation amine de la surface des particules de  $\text{SiO}_2$  durant 20h et 42h.

Cette faible stabilité au cours du temps est encore plus visible lors du greffage de l'amorceur MAMA-NHS. En effet, d'après nos études, nous avons constaté que la durée de réaction de greffage de l'amorceur ne devait pas excéder 90 min et qu'elle devait être suivie instantanément par l'étape de polymérisation. Au-delà de 90 min de réaction les particules commencent à s'agréger.

D'un point de vue de la synthèse, le principal impact de cette instabilité au cours du temps est que toutes les étapes doivent être réalisées séquentiellement sans procéder à la purification avant l'étape de polymérisation. En effet le procédé d'ultrafiltration nécessite un temps relativement long, nous faisons donc le choix de ne pas réaliser cette étape de purification après les synthèses des  $\text{SiO}_2$ -g- $\text{NH}_2$  et des  $\text{SiO}_2$ -g-SG1 afin de limiter le risque d'agrégation.

Le fait de conserver des amorceurs non greffés (appelés amorceurs libres par la suite) en solution présente cependant différents intérêts. En effet ils vont permettre, d'une part, d'atteindre une concentration suffisante en SG1 pour obtenir l'effet radical persistant décrit dans le premier chapitre. D'autre part, ils vont amorcer la polymérisation de l'isoprène en solution, nous aurons donc un mélange de chaînes de PI greffées et libres. Suite à la polymérisation, les particules sont suffisamment stabilisées par la couronne de polymère pour ne pas s'agréger au cours du temps, il est donc possible d'utiliser le procédé d'ultrafiltration pour retirer les chaînes libres. Il a été démontré à plusieurs reprises que les longueurs de chaînes sont sensiblement les mêmes qu'elles soient greffées ou libres. Il est donc possible d'utiliser les chaînes libres pour réaliser une caractérisation du polymère par

chromatographie d'exclusion stérique (SEC), plutôt que d'avoir recours à des méthodes de dégreffage, souvent contraignantes.

### **II-1.2.3 Influence de la température de réaction**

Le greffage de l'alcoxyamine doit être effectué à basse température, car en solution l'amorceur peut facilement se décomposer sous l'effet de la température. Les premiers tests de greffage ont été réalisés à 0°C mais ont très souvent mené à l'agrégation des particules. Nous avons alors noté qu'une légère augmentation de la température permettait de conserver une bonne dispersion des particules. Afin de veiller à ne pas décomposer l'amorceur avant la polymérisation, nous choisissons un compromis en maintenant la température du milieu entre 7 et 10°C durant les 90 min de synthèse des SiO<sub>2</sub>-g-SG1. Enfin, d'autres essais montrent que les particules peuvent être déstabilisées par un écart de température trop important entre la solution de SiO<sub>2</sub>-g-SG1 et le monomère lors de l'ajout de ce dernier. Cette observation est d'autant plus importante lors de l'utilisation de monomères volatils (tels que l'isoprène et le butadiène) qui sont généralement conservés à des températures inférieures à 0°C.

### **II-1.2.4 Influence de la concentration en particules et de la présence de méthanol**

La concentration de particules en solution est fixée à 2% massique pour assurer une bonne dispersion. En effet nous avons observé que les particules commencent à s'agréger lorsque les premières étapes sont réalisées à 5% massique.

La réaction de fonctionnalisation amine se fait par hydrolyse des fonctions alcoxysilane pour former des fonctions silanol puis par condensation entre ces dernières et les fonctions silanol présentes à la surface des SiO<sub>2</sub>. Nous avons étudié l'effet de l'ajout de méthanol durant cette réaction. L'hydrolyse des fonctions alcoxysilane peut se produire grâce à l'eau physisorbée à la surface des particules de SiO<sub>2</sub>. Le méthanol peut accélérer la réaction en permettant de remplacer les fonctions OEt de l'alcoxysilane en OMe. Ces dernières étant plus réactives, l'hydrolyse devient plus rapide et l'efficacité de la fonctionnalisation est améliorée. Une quantité trop importante de méthanol pourrait entraîner une hydrolyse très rapide de toutes les fonctions OMe ainsi formées sur les molécules d'alcoxysilane et une condensation entre elles plutôt qu'avec les fonctions silanol en surface (et pourrait induire une agrégation des particules). La Figure II- 2 montre les mesures d'ATG de trois synthèses de silices greffées PI. Les conditions de synthèse ainsi que les M<sub>n</sub> sont identiques. La seule différence réside dans la quantité de méthanol ajoutée durant la fonctionnalisation amine

(concentration à 1 ou 2% massique dans la solution, soit respectivement des ratios molaires aminosilane : méthanol de 1:40 et 1:80). Nous pouvons observer que la densité de greffage est plus faible sans ajout de méthanol, cependant doubler la quantité de méthanol ne permet pas d'augmenter significativement la densité de greffage. A ces concentrations, la stabilité colloïdale des particules est conservée. Nous fixons donc la quantité de méthanol à 1% massique.

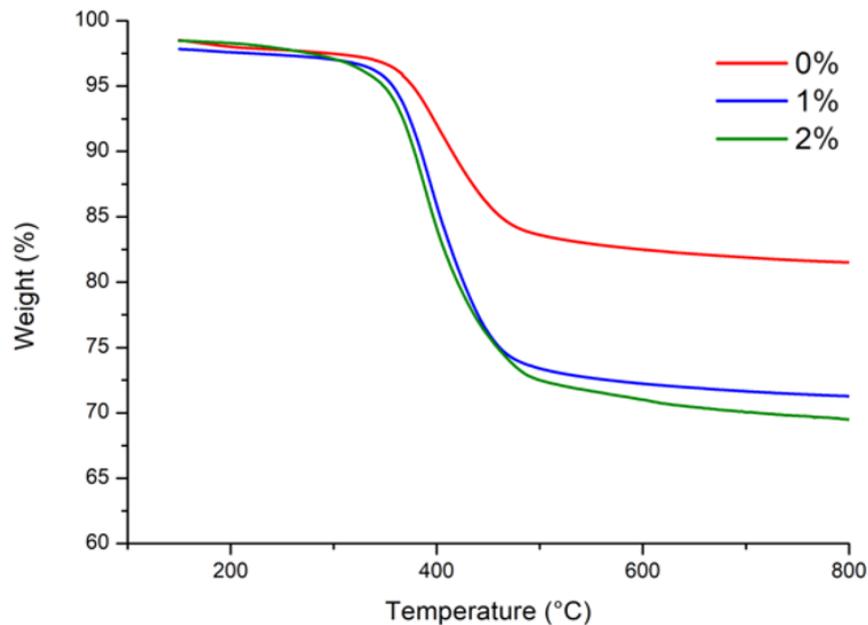


Figure II- 2 : Courbes d'ATG obtenues pour les synthèses de silices greffées PI en fonction de la quantité de méthanol ajoutée lors de la fonctionnalisation amine.

### II-1.2.5 Optimisation des quantités d'aminosilane et d'amorceur

Nous avons observé que pour une  $D_g$  visée de 1 amine.nm<sup>-2</sup>, nous obtenions finalement 0,19 amine.nm<sup>-2</sup>. Lorsque la quantité d'amorceur ajouté est calculée pour obtenir 1 amorceur.nm<sup>-2</sup>, seuls 0,19 amorceur.nm<sup>-2</sup> peuvent donc être greffés au maximum. Cependant les aminosilanes non greffés sont toujours en solution et l'amorceur pourrait réagir préférentiellement avec les aminosilanes libres plutôt qu'avec ceux qui sont greffés. La MAMA-NHS est donc ajoutée dans les conditions stœchiométriques (soit une  $D_g$  visée de 1 amorceur.nm<sup>-2</sup>). Finalement la densité de greffage de l'amorceur est de 0,08 amorceur.nm<sup>-2</sup>. Enfin, après polymérisation nous mesurons une  $D_g$  d'environ 0,03 chaîne.nm<sup>-2</sup>. Cela signifie qu'à chaque étape la densité de greffage diminue. Nous avons donc voulu tenter d'augmenter la densité de greffage des chaînes de polymère en augmentant la  $D_g$  visée dès la première étape.

Différents points ont été testés (DLS en Figure II- 4 ) :

1) En visant 3 amines.nm<sup>-2</sup> et 3 amorceurs.nm<sup>-2</sup> : nous obtenons une première densité de greffage de 0,75 amine.nm<sup>-2</sup>, sans impact sur la dispersion des particules. Cependant l'ajout d'amorceur dans des proportions plus élevées entraîne l'agrégation des particules durant le greffage. Nous notons également que lorsque la stabilité colloïdale est perdue à cette étape, de très gros agrégats (ou agglomérats) sont obtenus après la polymérisation.

2) En visant 2 amines.nm<sup>-2</sup> et 2 amorceurs.nm<sup>-2</sup> : une agrégation des particules est à nouveau observée lors du greffage de l'amorceur. De plus, pour des chaînes de PI greffées de même longueur, la perte de masse associée est la même que celle obtenue en visant 1 amine.nm<sup>-2</sup> et 1 amorceur.nm<sup>-2</sup> (Figure II- 3), la densité de greffage est identique.

3) En visant 2 amines.nm<sup>-2</sup> et 1 amorceur.nm<sup>-2</sup> : les particules ne s'agrègent pas durant la synthèse, cependant la densité de greffage finale est de 0,03 chaîne.nm<sup>-2</sup>, soit identique à celle obtenue en visant 1 amine.nm<sup>-2</sup> et 1 amorceur.nm<sup>-2</sup>.

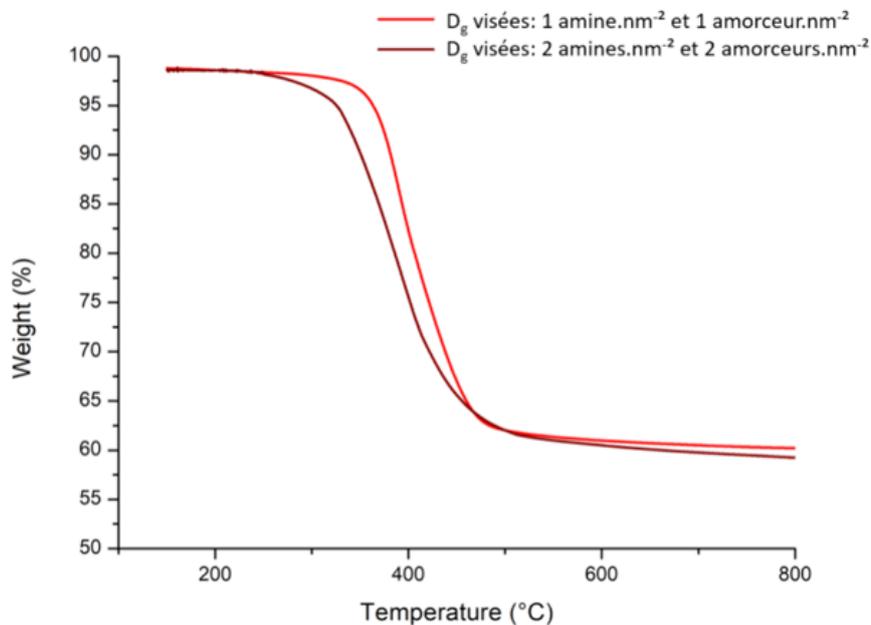


Figure II- 3 : Courbes d'ATG obtenues pour les SiO<sub>2</sub>-g-PI (longueurs de chaînes identiques) en fonction des D<sub>g</sub> visées pour les premières étapes de la synthèse.

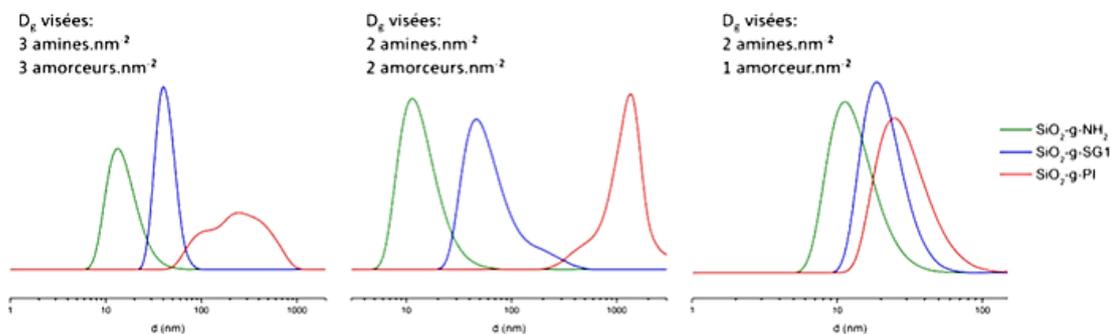


Figure II- 4 : Courbes de DLS à chaque étape du greffage (après fonctionnalisation amine, après greffage de l'amorceur, après polymérisation) pour les différents tests réalisés en fonction des  $D_g$  visées.

Il semble donc que la concentration en amorceur dans la solution ait un fort impact sur la stabilité des particules. De plus il est possible que du fait de sa taille la MAMA-NHS entraîne une gêne stérique sur la surface et induit une faible densité de greffage. Les particules de  $\text{SiO}_2$  utilisées dans les recherches de Chevigny et al. (pour laquelle la  $D_g$  de la MAMA-NHS était plus élevée) ont un diamètre d'environ 20 nm, soit quasiment le double du diamètre des particules MEK-ST que nous utilisons dans cette étude, ce qui pourrait expliquer la possibilité de greffer plus d'amorceur dans leur cas.

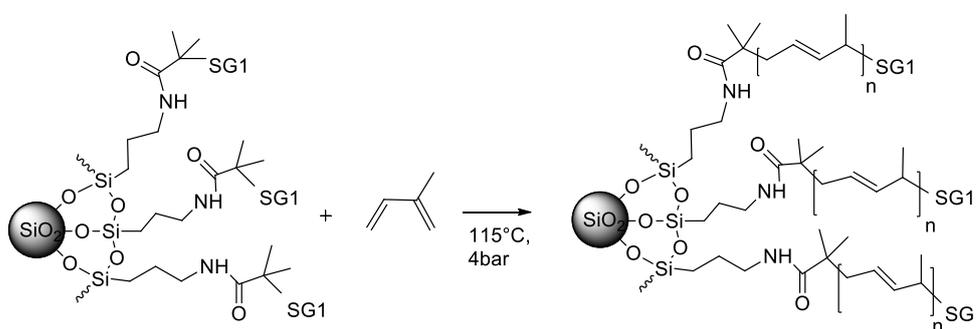
En conclusion, malgré les nombreuses conditions de réaction envisagées pour la fonctionnalisation amine et le greffage de l'amorceur, nous observons qu'il est difficile d'augmenter la densité de greffage dans notre cas, l'étape limitante étant probablement celle du greffage de l'amorceur. Cependant, l'ensemble de ces études préliminaires nous permet de maîtriser les facteurs impactant la stabilité colloïdale des particules. Or dans ce projet, l'objectif final est de contrôler la dispersion des nanoparticules greffées dans des matrices. Afin d'établir des modèles d'états de dispersion dans les matrices (en fonction de différents paramètres tels que la longueur des chaînes greffées ou la nature de la matrice), il est nécessaire que la dispersion ne soit pas impactée par une agrégation importante induite par la synthèse. Nous déduisons donc de ces essais, les conditions de synthèse optimales permettant d'assurer la conservation de la stabilité des particules pour l'ensemble des synthèses (Tableau II- 2).

	Concentration en particule	$D_g$ visée (molécule.nm <sup>-2</sup> )	Temps	Température	Quantité de méthanol
$\text{SiO}_2\text{-g-NH}_2$	2% massique	1	22 h	Tamb	1% massique
$\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$	< 2% massique	1	90 min	7°C<T<10°C	/

Tableau II- 2 : Conditions de synthèses des  $\text{SiO}_2\text{-g-NH}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$  optimales pour la conservation de la stabilité colloïdale.

### II-1.3. Polymérisation à partir de la surface des nanoparticules ( $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$ )

Comme indiqué dans le chapitre I, la polymérisation de l'isoprène par NMP a été décrite plusieurs fois dans la littérature. Il est connu que la MAMA-NHS est une alcoxyamine qui permet de contrôler efficacement cette polymérisation<sup>55</sup>. Dans cette même étude, Harrisson et al. ont également démontré que la température optimale permettant une cinétique suffisamment rapide tout en contrôlant la polymérisation est 115°C (à 130°C la polymérisation n'est pas contrôlée et à 110°C la cinétique est très lente).

Schéma II- 3 : Schéma de la polymérisation de l'isoprène par NMP à partir des  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$ .

Dans notre cas, la polymérisation se produit à partir de la surface des  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$  (Schéma II- 3), le solvant utilisé est donc celui qui permet de réaliser les premières étapes du greffage en conservant la stabilité colloïdale des particules, comme décrit dans la partie II-1.1, soit le THF. La température d'ébullition de ce dernier est 66°C, de même l'isoprène a une température d'ébullition faible (34°C). Afin de réaliser l'étape de polymérisation à 115°C, il est nécessaire de travailler sous pression, elle est donc effectuée dans un réacteur Paar de 100 mL, sous 4 bar (protocole en annexe A-6.).

Afin d'évaluer l'efficacité du contrôle de la polymérisation de l'isoprène dans le cas de nos systèmes, une étude cinétique a été effectuée dans les conditions réelles, c'est-à-dire en réalisant les premières étapes de greffage dans les conditions décrites dans la partie précédente. Le réacteur étant sous pression, il n'est pas possible de faire des prélèvements au cours du temps, la cinétique a donc été effectuée dans 4 réacteurs de 22 mL dans des conditions d'agitation et de température identiques pour des temps de polymérisation de 6, 16, 23 et 30 heures.

Le contrôle de la polymérisation est mis en évidence par différents critères :

-Une évolution linéaire du  $\ln ([M]_0/[M]_t)$  en fonction de  $t$  ou  $t^{2/3}$  (avec  $[M]$  la concentration du monomère et  $t$  le temps). L'évolution linéaire en fonction de  $t$  est généralement observée lorsque la concentration initiale en nitroxyde est non nulle (ou lorsque l'alcoxyamine se décompose très rapidement, menant à une concentration en nitroxyde largement supérieure à celle des radicaux propageants dès les tous premiers instants de la polymérisation). Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque la concentration initiale en nitroxyde est nulle, on observera une évolution linéaire en fonction de  $t^{2/3}$  (Équation II- 2)<sup>92</sup>.

Équation II- 2

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{3}{2} k_p \left( \frac{k_d [I]_0}{3k_c k_t} \right)^{1/3} \times t^{2/3}$$

Avec  $k_p$ ,  $k_d$ ,  $k_c$  et  $k_t$ , respectivement les constantes de vitesse des réactions de propagation, de dissociation, de recombinaison et de terminaison et  $[I]_0$  la concentration initiale en amorceur.

-Une évolution linéaire de la masse molaire  $M_n$  en fonction de la conversion, signifiant que les réactions de transfert irréversibles sont minoritaires. La masse molaire théorique peut donc être calculée avec l'Équation II- 3.

Équation II- 3

$$M_n \text{ theo} = \frac{m \text{ monomère}}{n \text{ amorceur}} \times \text{conv}$$

-Une faible dispersité (généralement entre  $1 < \mathcal{D} < 1,5$ ).

Pour notre étude, la conversion en isoprène est déterminée par RMN  $^1\text{H}$  et les chaînes libres et les chaînes greffées sont par la suite séparées par la méthode d'ultrafiltration. Les chaînes libres sont utilisées pour déterminer les masses molaires  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\mathcal{D}$  par SEC, dont la calibration est réalisée à partir de standards de PI. Les évolutions du  $\ln ([M]_0/[M]_t)$  en fonction de  $t^{2/3}$  et de la  $M_n$  et de  $\mathcal{D}$  en fonction de la conversion sont représentées dans la Figure II- 5. Pour cette étude cinétique, le ratio  $[M]:[MAMA-NHS]$  est de 600:1 et la  $M_n$  visée de 48 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

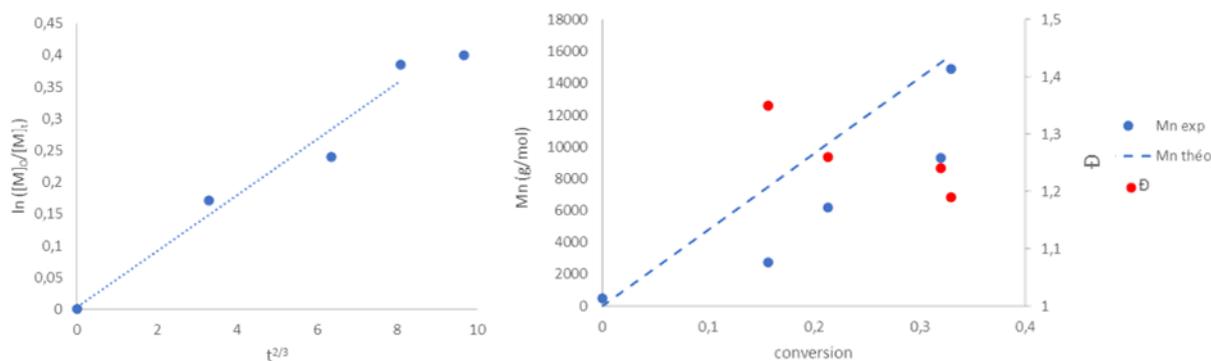


Figure II- 5 : Evolution de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  en fonction de  $t^{2/3}$  et de la  $M_n$  et de  $\bar{D}$  en fonction de la conversion pour la NMP de l'isoprène à partir de  $SiO_2$ -g-SG1.

Nous observons que la polymérisation répond aux critères cités traduisant un bon contrôle, cependant le dernier point expérimental semble dévier de la régression linéaire. En effet entre 23 et 30 heures de polymérisation, la conversion n'augmente presque pas, ce qui peut être dû à un nombre croissant de chaînes mortes. Nous observons cependant une augmentation soudaine de la  $M_n$ , qui peut être attribuée à des terminaisons de chaînes par recombinaison. Nous en déduisons que dans le cas de nos systèmes, une perte du contrôle de la polymérisation se produit après une durée de 24 heures (correspondant à environ 30% en conversion). De plus, les  $M_n$  expérimentales sont plus faibles que les  $M_n$  théoriques, ceci peut être induit par le fait que malgré la pression appliquée, une partie de l'isoprène se retrouve à l'état gazeux lorsque la température augmente (on note une légère augmentation de la pression avec la température dans le réacteur). La masse de monomère en solution est donc plus faible que celle ajoutée au départ et la  $M_n$  théorique inférieure à celle calculée. L'évolution de la conversion nous permet également de noter que la cinétique est lente. Ceci est en partie dû au fait que nous travaillons dans des milieux très dilués afin de conserver la stabilité des particules. Le principal impact est la limite de la longueur des chaînes greffées atteinte. Afin d'obtenir des longueurs de chaînes greffées plus élevées, les solutions envisagées sont l'augmentation du temps de polymérisation, de la température ou du ratio monomère/amorceur ( $[M]:[MAMA-NHS]$ ). Cependant nous décidons d'une part de ne pas augmenter la température de polymérisation car il a été démontré par Harrison et al.<sup>55</sup> que le contrôle de la NMP de l'isoprène était perdu à 130°C, 115°C étant la température de polymérisation idéale. D'autre part, en doublant le ratio  $[M]:[MAMA-NHS]$ , nous n'observons pas d'augmentation de la  $M_n$ , mais une augmentation de la dispersité qui indique une polymérisation moins contrôlée (Tableau II- 3, lignes A et B). D'autre part, l'augmentation du temps de polymérisation permet d'augmenter la  $M_n$  mais entraîne également une forte augmentation de la dispersité (Tableau II- 3, lignes C et D). Ceci est en accord avec l'étude cinétique

démontrant que le nombre de réactions de terminaison irréversibles augmente significativement aux alentours de 40% en conversion.

Nom	[M]:[MAMA-NHS]	Temps (h)	Conv. (%)	$M_n$ théo (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{n, libre}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{w, libre}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\mathcal{D}_{libre}$
A	570 :1	26	35%	13600	25900	34400	1,33
B	1200 :1	26	32%	26000	24100	41200	1,71
C	830 :1	24	34%	19900	22600	32000	1,42
D	850:1	28	40%	23300	25700	43500	1,70

Tableau II- 3 : Conditions expérimentales pour la polymérisation de l'isoprène à partir des SiO<sub>2</sub>-g-SG1 et valeurs de  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\mathcal{D}$  obtenues pour les chaînes libres extraites de ces synthèses (déterminées par SEC avec une calibration en standard PI).

Cependant la variation des longueurs de chaînes sur une gamme restreinte nous a tout de même permis d'observer un effet sur la dispersion dans des matrices (cf. partie II-3.). Les différentes polymérisations sont donc réalisées à 115°C, à des concentrations en monomère avoisinant les 20% massique. Le temps de polymérisation et le ratio [M]:[MAMA-NHS] sont donnés pour chaque synthèse dans la partie suivante.

## II-2. Caractérisation en solution

### II-2.1. Conversion et longueur des chaînes greffées

Avec les conditions de greffage de l'amorceur et de polymérisation décrites ci-dessus, cinq synthèses avec différentes longueurs de chaînes greffées ont été réalisées. Par caractérisation en solution, nous désignons l'ensemble des analyses réalisées sur les particules greffées avant qu'elles ne soient dispersées dans une matrice (cela regroupe donc également les analyses de SEC et ATG malgré le fait qu'elles sont réalisées après évaporation du solvant). Les conditions expérimentales, les conversions déterminées par RMN <sup>1</sup>H et les valeurs de  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\mathcal{D}$  déterminées par SEC des chaînes libres pour chaque synthèse sont données dans le Tableau II- 4 et les courbes de SEC correspondantes représentées dans la Figure II- 6.

Nom	[M]:[MAMA-NHS]	Temps (h)	Conv. (%)	$M_n$ théo ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$M_{n,\text{libre}}$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$M_{w,\text{libre}}$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\bar{D}_{\text{libre}}$
PI <sub>20k</sub>	590:1	24	31%	12300	16200	19700	1,21
PI <sub>31k</sub>	500:1	24	38%	13600	18600	30800	1,66
PI <sub>32k</sub>	830 :1	24	34%	19900	22600	32000	1,42
PI <sub>34k</sub>	570:1	26	35%	13600	25900	34400	1,33
PI <sub>37k</sub>	1200 :1	28	39%	31800	21500	37400	1,74

Tableau II- 4 : Conditions expérimentales pour la polymérisation de l'isoprène à partir des  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$  et valeurs de  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\bar{D}$  obtenues pour les chaînes libres extraites de ces synthèses (déterminées par SEC avec une calibration en standard PI).

Nous pouvons noter un élargissement du pic sur les courbes SEC lorsque la conversion augmente, ce qui signifie que les dispersités tendent à augmenter avec la conversion, confirmant que la polymérisation est bien contrôlée jusqu'à des conversions d'environ 30%-35%.

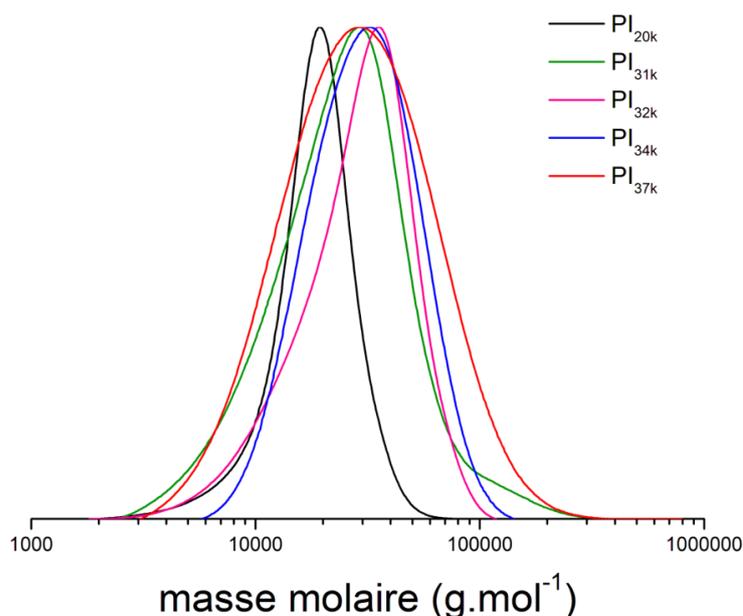


Figure II- 6 : Courbes de SEC obtenues pour les synthèses de  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  d'après l'analyse des chaînes libres.

Dans la littérature<sup>107,129,130</sup>, il est souvent rapporté que les chaînes greffées et les chaînes libres sont similaires, nous pourrions donc uniquement caractériser les chaînes libres. Nous avons tout de même réalisé le dégreffage des chaînes par dissolution de la silice à l'aide d'acide fluorhydrique afin de vérifier cette hypothèse (protocole en annexe A-14). Nous avons observé que la  $M_n$  des chaînes dégreffées était très proche de la  $M_n$  des chaînes libres comme cela est décrit dans la littérature. Cependant dans notre cas, les chaînes greffées ont des  $M_w$  plus élevées que celles déterminées pour

les chaînes libres (par conséquent des dispersités plus grandes). De plus la variation semble d'autant plus importante que les chaînes sont longues. Cela signifie donc que la polymérisation est moins contrôlée en surface qu'en solution. Ceci peut s'expliquer par la possibilité de couplage entre deux macroradicaux présents l'un à côté de l'autre à la surface des nanoparticules, si les chaînes sont suffisamment longues.

Dans le cadre de cette étude, la valeur de la  $M_w$  est utilisée pour la modélisation des courbes en DNPA, pour calculer la densité de greffage ou encore pour comparer les échantillons lors de leurs dispersions dans une matrice. Il est donc important de mesurer une valeur précise de cette masse molaire. Nous décidons donc de réaliser le dégreffage des chaînes sur les trois synthèses qui sont utilisées par la suite pour la réalisation des nanocomposites (cf. partie II-3). Les valeurs des  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\bar{D}$  déterminées par SEC après dégreffage pour ces trois synthèses sont données dans le Tableau II-5 et les courbes correspondantes dans la Figure II-7. Dans la suite du chapitre, les différentes silices obtenues après polymérisation sont appelées  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_X$  avec X la valeur de la  $M_w$  déterminée pour les chaînes greffées. Les deux synthèses sur lesquelles le dégreffage n'a pas été réalisé sont nommées  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{\text{lib}X}$  avec X la valeur de la  $M_w$  déterminée pour les chaînes libres.

Nom	$M_{n,\text{libre}}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{w,\text{libre}}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}_{\text{libre}}$	$M_{n,\text{greffé}}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{w,\text{greffé}}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}_{\text{greffé}}$
$\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{20k}$	16200	19700	1,21	16800	19600	1,17
$\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{38k}$	18600	30800	1,66	19500	38000	1,84
$\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{45k}$	25900	34400	1,33	25300	44600	1,76

Tableau II-5 : Valeurs de  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\bar{D}$  obtenues pour les chaînes libres extraites et les chaînes dégreffées (déterminées par SEC avec une calibration en standard PI).

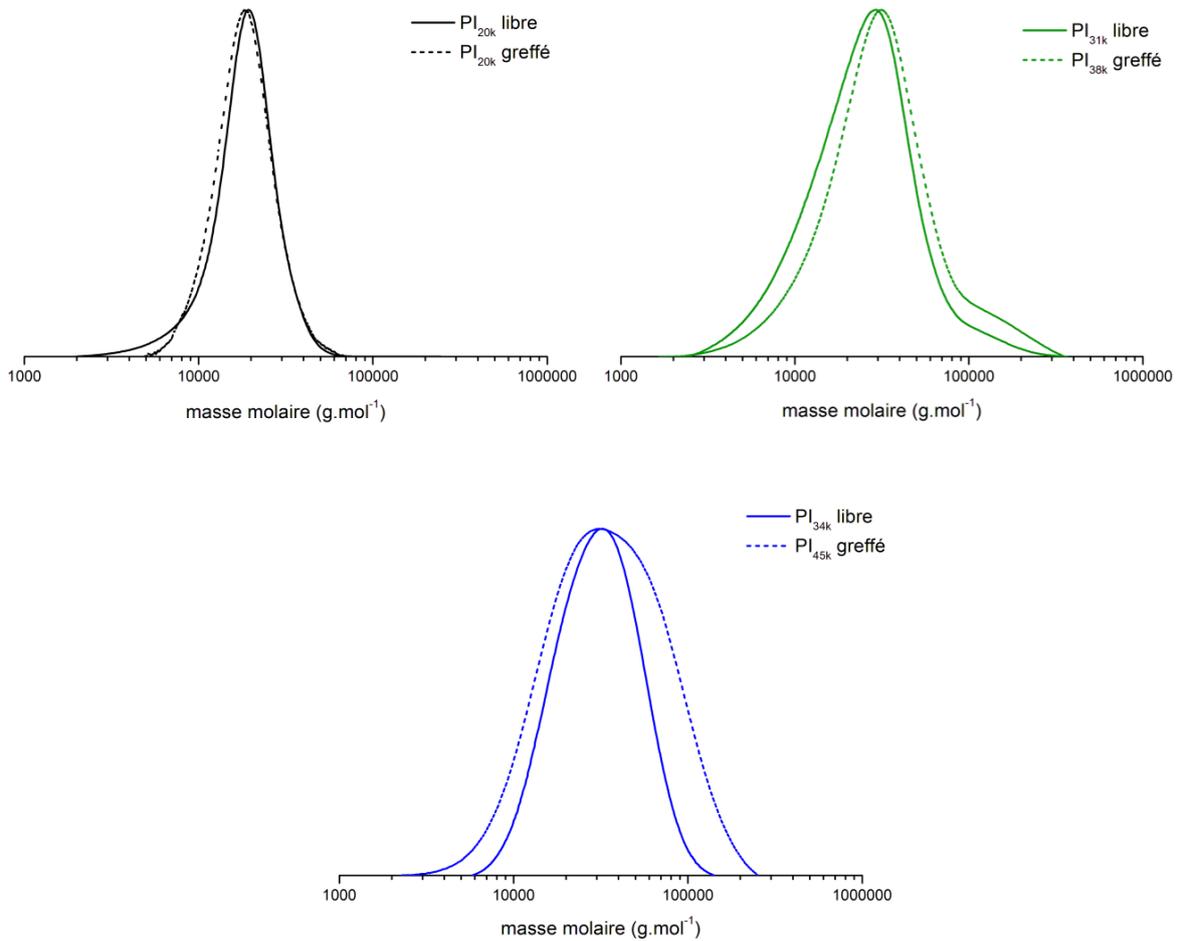


Figure II- 7 : Comparaison des courbes de SEC des chaînes libres et des chaînes greffées obtenues pour les synthèses de  $\text{SiO}_2$ -g-PI.

## II-2.2. Etat de dispersion en solution

Pour les cinq synthèses nous avons évalué l'état de dispersion des particules en solution par DXPA, le but étant de vérifier si la variation des conditions expérimentales n'entraîne pas une agrégation des particules. L'intensité diffusée pour un système centro-symétrique peut être modélisée selon l'Équation II- 4.

Équation II- 4

$$I(q) = \phi \Delta\rho^2 V_{\text{objet}} \times P(q) \times S(q)$$

Le facteur de forme d'une particule  $P(Q)$  s'écrit comme celui d'une sphère (de rayon élémentaire  $R_{\text{part}}=6$  nm et de volume  $V$ ) et de polydispersité en taille (déterminée pour les particules avant modification selon une distribution log-normale :  $\sigma_{\log \text{ normal}} = 0,3$ ).  $\phi$  est la fraction volumique en

particule (environ 0,5% volumique, la valeur est ajustée lors de la modélisation) et  $\Delta\rho^2$  est le terme de contraste entre la longueur de diffusion des particules de silice ( $1,889.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) et le THF ( $8,401.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ), soit  $\Delta\rho^2=1,05.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . A faible valeur de  $q$ , on associe la différence de niveau d'intensité entre la courbe théorique ( $I_{\text{theo}}$ ) et la courbe expérimentale ( $I_{\text{exp}}$ ) à une agrégation des particules. Ainsi nous pouvons déterminer un nombre d'agrégation ( $N_{\text{agg}}$ ), c'est-à-dire le nombre moyen de particules par agrégat, selon l'Équation II- 5.

Équation II- 5

$$N_{agg} = \frac{I_{exp}(q \rightarrow 0)}{I_{theo}(q \rightarrow 0)}$$

La Figure II- 8 représente les courbes d'intensités diffusées en fonction de  $q$  pour chaque synthèse, la modélisation du facteur de forme et les  $N_{\text{agg}}$  ainsi calculés.

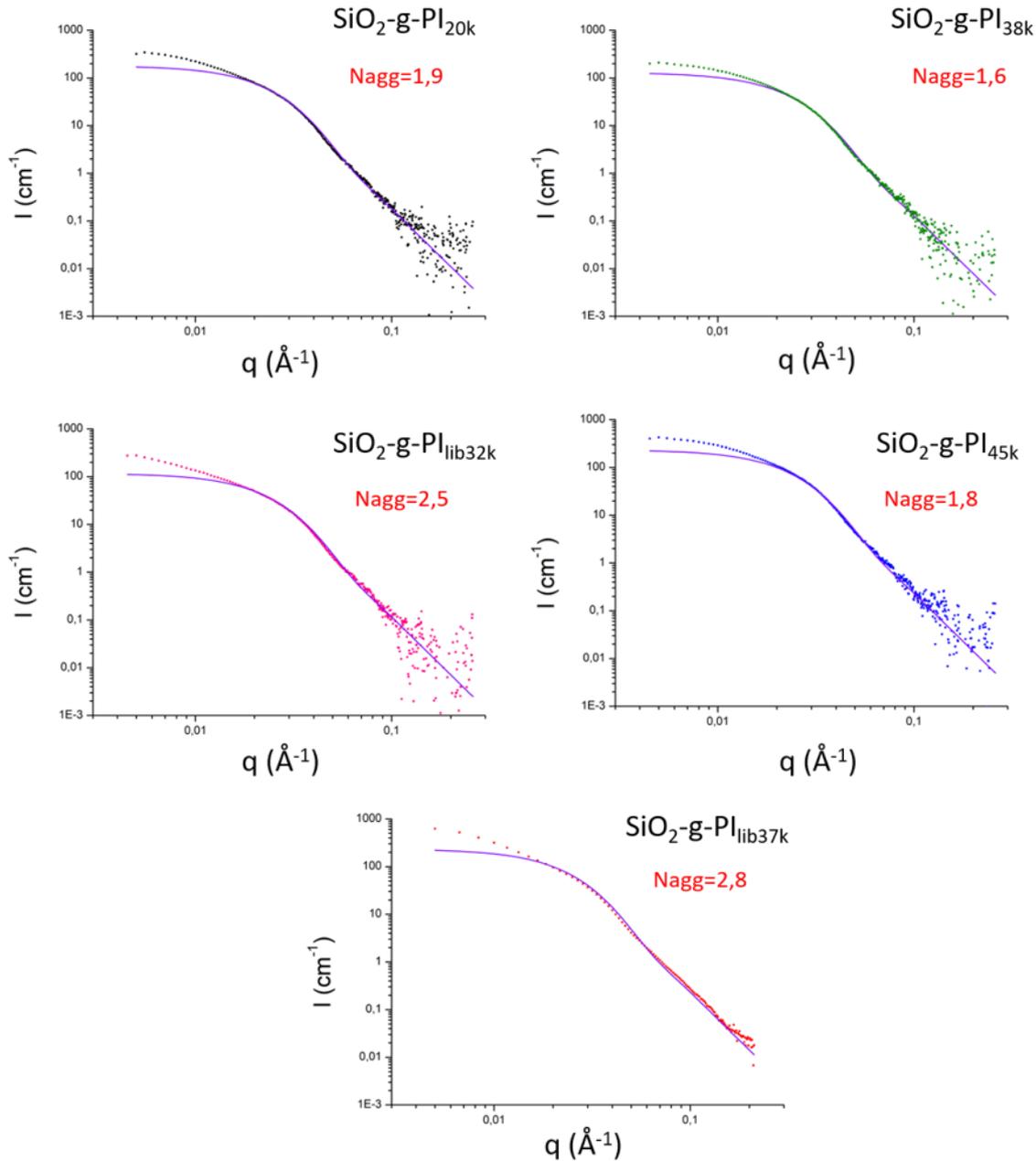


Figure II- 8 : Intensité de diffusion des particules en DXPA pour chaque synthèse de  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  (points) ainsi que leurs intensités théoriques modélisées (trait plein) et  $N_{\text{agg}}$  calculé à partir de l'Équation II- 5.

Nous relevons des  $N_{\text{agg}}$  faibles pour toutes les synthèses, ce qui signifie que notre protocole permet d'obtenir des  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  tout en conservant la stabilité colloïdale des particules. Nous notons cependant que les synthèses  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{20\text{k}}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{38\text{k}}$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{45\text{k}}$  ont des  $N_{\text{agg}}$  inférieurs à 2, alors que les deux synthèses  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{\text{lib}32\text{k}}$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{\text{lib}37\text{k}}$  ont des  $N_{\text{agg}}$  compris entre 2 et 3. Il s'agit des deux synthèses pour lesquelles le rapport  $[\text{M}]:[\text{MAMA-NHS}]$  est plus élevé. Il est possible que ce dernier ait un impact sur l'agrégation des particules, cependant il est plus probable que l'agrégation se soit produite lors de la synthèse des  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$  étant donné la très faible stabilité des particules

lors de cette étape de synthèse. La comparaison des courbes de DLS (Figure II- 9) lors de la synthèse des  $\text{SiO}_2\text{-g-NH}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$  semble confirmer cette dernière hypothèse. En effet le diamètre mesuré est le même pour toutes les synthèses  $\text{SiO}_2\text{-g-NH}_2$  mais il augmente sensiblement et le pic s'élargit pour deux des synthèses de  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$ , qui sont les particules greffées utilisées pour les polymérisations de  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{\text{lib32k}}$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{\text{lib37k}}$ .

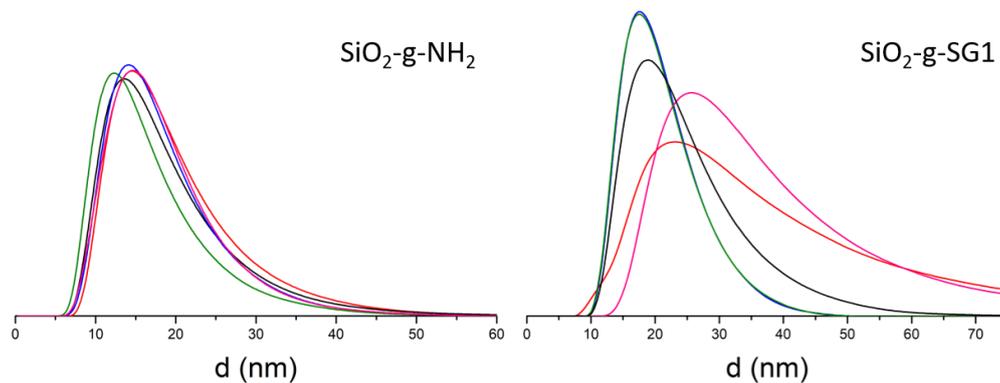


Figure II- 9 : Comparaison des courbes de DLS pour les étapes de synthèses  $\text{SiO}_2\text{-g-NH}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$  (découlant sur les synthèses de  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{20k}$  (noir),  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{38k}$  (vert),  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{\text{lib32k}}$  (rose),  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{45k}$  (bleu) et  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{\text{lib37k}}$  (rouge)).

### II-2.3. Conformation des chaînes greffées en solution et densité de greffage

Comme précédemment, la perte de masse mesurée entre 250 et 800°C en ATG (Figure II- 10) peut être utilisée pour déterminer la densité de greffage. Cependant dans le cas de chaînes de polymère, nous pouvons nous interroger sur la valeur de la masse molaire à prendre en compte dans l'application de l'Équation II- 1,  $M_n$  ou  $M_w$ , dont l'impact sur le calcul de la  $D_g$  est particulièrement important dans le cas où la dispersité est élevée. De plus, lorsque les particules sont greffées d'une couronne de polymère suffisamment épaisse, la densité de greffage peut également être déterminée par DNPA.

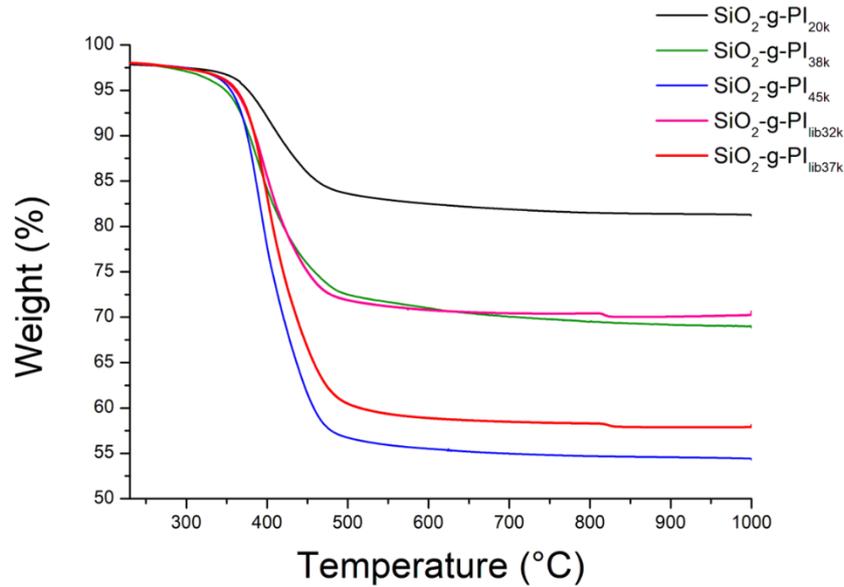


Figure II- 10 : Courbes d'ATG obtenues pour les synthèses de SiO<sub>2</sub>-g-PI avec des longueurs de chaînes greffées variables.

Afin de n'observer que la couronne de polymère en DNPA, les mesures sont réalisées dans les conditions d'extinction de contraste (« contrast matching ») décrites dans le chapitre I, c'est-à-dire dans un mélange de THF deutéré et de THF hydrogéné de sorte que la densité moyenne de longueur de diffusion du solvant soit égale à celle des particules. Les valeurs de densités de longueur de diffusion des différents composants sont les suivantes :  $\rho_{\text{SiO}_2} = 3,40 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\rho_{\text{THF-h}} = 1,83 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\rho_{\text{THF-d}} = 6,35 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . La contribution des particules de SiO<sub>2</sub> dans l'intensité de diffusion est donc supprimée pour un mélange THF-h:THF-d dans les proportions volumiques 46,8:53,2 % v/v.

Les facteurs de forme des objets sont modélisés par le modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes (description en annexe B-3.). Les variables de ce modèle sont nombreuses et sont les suivantes : la fraction volumique en particules  $\phi_{\text{SiO}_2}$ , la polydispersité en taille  $\sigma_{\log \text{ normal}}$ , le rayon du cœur  $R_c$ , le volume des chaînes greffées  $V_{\text{chaîne}}$ , la densité de greffage  $D_g$ , le rayon de giration des chaînes greffées  $R_g$  et les densités de longueur de diffusion des particules, de la couronne de polymère et du solvant.

Comme expliqué dans le chapitre I, afin de déterminer certains de ces paramètres de manière précise grâce à la modélisation des courbes, il est nécessaire d'en fixer en amont afin de limiter au maximum le nombre de paramètres ajustables. Les valeurs des différentes densités de longueur de diffusion données ci-dessus sont calculées pour chaque composant grâce à leurs formules chimiques et leurs densités. La polydispersité en taille  $\sigma_{\log \text{ normal}}$  est identique à celle mesurée initialement en DXPA pour les particules sans modification ( $\sigma_{\log \text{ normal}} = 0,3$ ).

Dans le cas idéal où les particules sont dispersées en objets élémentaires, le rayon  $R_c$  correspond à celui des particules ( $R_{part}$ ). Dans notre cas nous avons observé une légère agrégation des particules, nous fixons donc un rayon  $R_c$  d'après l'estimation du volume du cœur ( $V_c$ ) obtenu par l'Équation II- 6.

Équation II- 6

$$V_c = N_{agg} \times V_{SiO_2}$$

Avec  $N_{agg}$  le nombre d'agrégation déterminé en DXPA.

La fraction volumique en particules est connue et peut être légèrement ajustée durant la modélisation. Enfin, le volume de la chaîne peut être calculé et fixé par l'Équation II- 7.

Équation II- 7

$$V_{chaîne} = \frac{M_w}{d \times N_a}$$

Avec  $M_w$  déterminée en SEC,  $d$  la densité du PI et  $N_a$  le nombre d'Avogadro.

Il ne reste donc que deux paramètres inconnus qui peuvent être déterminés en modélisant la courbe de diffusion expérimentale, il s'agit de la densité de greffage  $D_g$  et du rayon de giration des chaînes  $R_g$ . Le calcul des facteurs de forme (Figure II- 11) permet de reproduire les courbes expérimentales avec un très bon accord et nous permet d'obtenir ces deux paramètres. L'ensemble des variables du modèle (fixées et déterminées par la modélisation) est donné dans le Tableau II- 6. On peut remarquer que lorsque le nombre d'agrégation devient supérieur à 2, il est difficile de modéliser correctement les courbes de DNPA, comme c'est le cas pour les synthèses  $SiO_2$ -g-PI<sub>lib32k</sub> et  $SiO_2$ -g-PI<sub>lib37k</sub>. Il est donc difficile de déterminer la  $D_g$  et le  $R_g$  de ces deux synthèses par cette méthode.

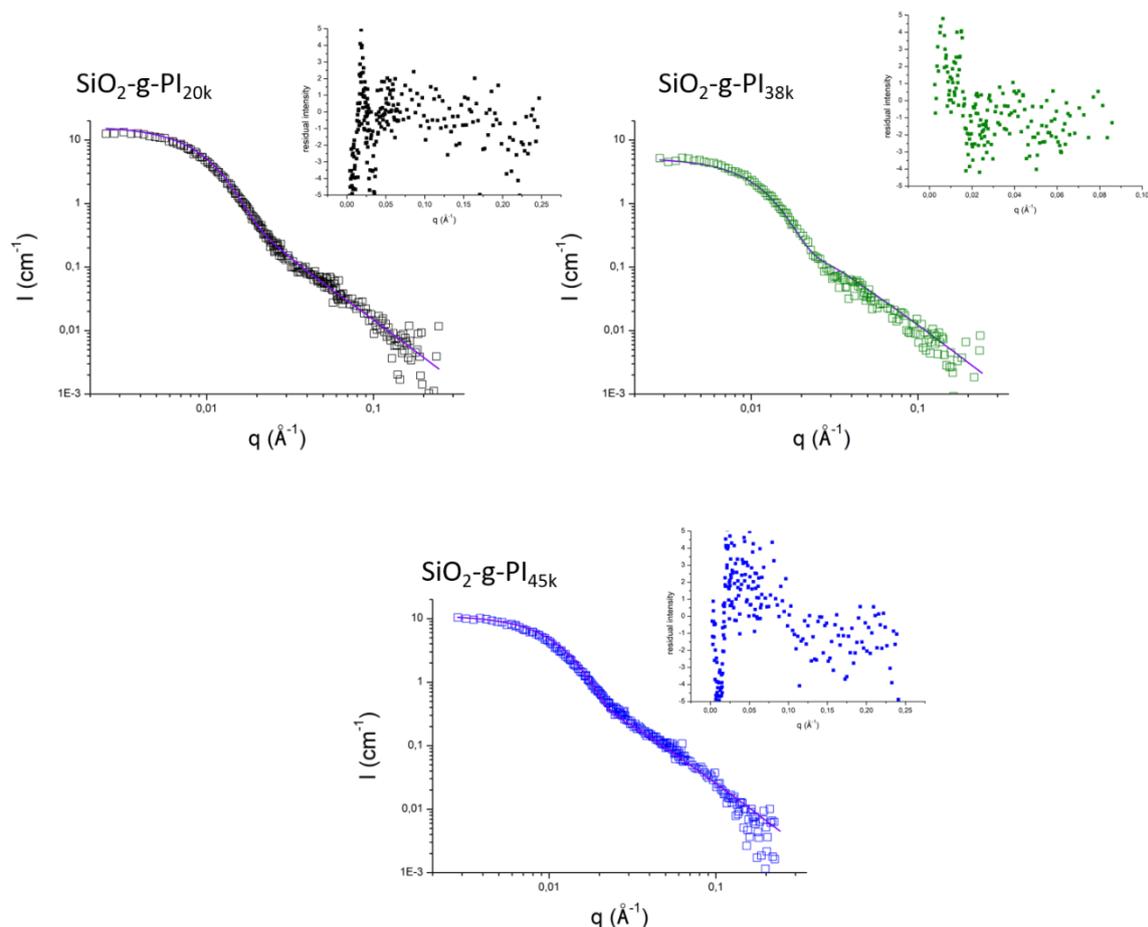


Figure II- 11 : Intensité diffusée par la couronne de PI en DNPA pour les synthèses  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{20k}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{38k}$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{45k}$  (points) et leurs intensités théoriques diffusées, obtenues par le modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes (trait plein). Insert : calcul des résidus.

Nom	$\Phi_{\text{SiO}_2}^a$	$R_c \text{ (nm)}^a$	$D_g \text{ (chaîne.nm}^{-2}\text{)}^b$	$V_{\text{chaîne}} \text{ (nm}^3\text{)}^a$	$R_g \text{ (nm)}^b$
$\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{20k}$	0,0240	11,1	0,03	36	5,2
$\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{38k}$	0,0035	7,5	0,03	69	4,9
$\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{45k}$	0,0045	8,0	0,03	81	4,5

Tableau II- 6 : Variables impactant l'intensité diffusée par la couronne de polymère en DNPA selon le modèle de Pedersen, <sup>a</sup>fixées et <sup>b</sup>déterminées par modélisation.

Nous observons d'après ces résultats que le rayon de giration des chaînes décroît légèrement lorsque la  $M_w$  augmente. Il est possible que le greffage entraîne une augmentation de la taille apparente de la chaîne car la fixation sur une surface influe sur les conformations possibles. Une étude de Dukes et al.<sup>163</sup> démontre qu'en réalité l'extension (h) des chaînes greffées dépend de la masse molaire de celles-ci. La courbure de la surface impacterait l'extension des chaînes greffées de faibles masses molaires mais pas celle des chaînes greffées de masses molaires élevées. Il se peut donc que

l'organisation spatiale des chaînes de PI<sub>20k</sub> soit particulièrement impactée par la courbure de la surface des particules et que cet effet diminue progressivement lorsque la masse molaire des chaînes augmente. Cette hypothèse ne pourrait cependant être vérifiée que sur une gamme plus grande de masses molaires des chaînes greffées.

Nous avons comparé les  $D_g$  déterminées par modélisation des courbes de DNPA avec celles obtenues par la mesure de la perte de masse en ATG, en fonction de la masse molaire prise en compte dans l'Équation II- 1 ( $M_n$  ou la  $M_w$ ). Ces valeurs sont récapitulées dans le Tableau II- 7.

Dans un premier temps il semble plus précis d'utiliser la  $M_w$  dans l'Équation II- 1 puisqu'il s'agit de la masse molaire en masse, or, une des variables de cette équation est la perte de masse. De plus, nous pouvons observer que lorsque la  $D_g$  est déterminée par ATG, quelle que soit la masse molaire utilisée, elle varie en fonction de la longueur des chaînes, alors qu'elle ne semble pas dépendre de ce paramètre lorsqu'elle est déterminée par DNPA. Or les synthèses sont réalisées dans les mêmes conditions jusqu'à la polymérisation, il paraît donc plus probable que la densité de greffage soit identique pour toutes les synthèses et ne dépende pas de la longueur des chaînes. La détermination de la  $D_g$  par ATG nécessite une purification très efficace afin de retirer toutes les chaînes libres qui entraîneraient une augmentation de la perte de masse et donc une surestimation de la densité de greffage. Une incertitude importante sur la perte de masse réside également dans la manière dont elle est déterminée. Dans notre cas, nous avons fait le choix d'utiliser la méthode des tangentes car cela semble être la méthode la plus précise. Mais il existe également une incertitude associée à la détermination de la  $M_w$  (valeur déterminée par SEC dont la reproductibilité est de  $\pm 15\%$ <sup>164</sup> et dépendante de la calibration). De manière générale, l'ensemble de ces erreurs ont d'autant plus d'impacts que les densités de greffage sont faibles, comme dans le cas présent.

Nom	$D_g$ par ATG avec la $M_n$ (chaîne.nm <sup>-2</sup> ) [équivalent en chaînes/particule]	$D_g$ par ATG avec la $M_w$ (chaîne.nm <sup>-2</sup> ) [équivalent en chaînes/particule]	$D_g$ par DNPA (chaîne.nm <sup>-2</sup> ) [équivalent en chaînes/particule]
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>20k</sub>	0,025 [11]	0,021 [9]	0,030 [13]
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>38k</sub>	0,043 [19]	0,022 [10]	0,028 [12]
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>45k</sub>	0,063 [27]	0,036 [16]	0,030 [13]

Tableau II- 7 : Détermination de la densité de greffage des chaînes en fonction de la méthode utilisée (ATG ou DNPA) en chaîne.nm<sup>-2</sup> ou chaînes/particule.

Les valeurs de  $D_g$  obtenues en DNPA sont en accord avec celles obtenues par ATG en utilisant la  $M_w$ . L'ATG donne donc une bonne estimation des valeurs de  $D_g$ , sous réserve qu'elle soit effectuée après une purification efficace. De plus nous avons observé qu'il est particulièrement difficile de modéliser le facteur de forme de la couronne de polymère lorsque le nombre d'agrégation est supérieur à 2, alors que l'analyse d'ATG n'est pas impactée par l'état d'agrégation. Chacune de ces deux techniques possède des avantages et des inconvénients, mais aucune d'entre elles ne nous permet de conclure sur une valeur définitive et incontestable de la  $D_g$ , il est donc nécessaire de faire des hypothèses sur celle-ci en tenant compte des différentes caractérisations possibles et des conditions de synthèse. Dans cette étude, il semble cohérent que la densité de greffage ne dépende que des conditions de greffage de l'amorceur et non de la quantité de monomère ou de sa conversion lors de la polymérisation. Nous estimons donc que les synthèses  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{20k}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{38k}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{lib32k}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{45k}$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{lib37k}$ , ayant toutes été réalisées dans les mêmes conditions jusqu'à la polymérisation, possèdent des densités de greffage identiques, aux alentours de  $0,03 \text{ chaîne.nm}^{-2}$ . Cela signifie que seuls deux paramètres variables sur ces synthèses sont susceptibles d'influencer la dispersion des particules dans la matrice : la longueur des chaînes greffées et l'état de dispersion en solution. Dans la partie suivante, décrivant l'étude de nanocomposites réalisés à partir de ces différentes  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$ , nous décidons de ne prendre en compte que les trois synthèses ayant des  $N_{agg}$  comparables, c'est-à-dire ceux qui sont inférieurs à 2 (et ayant trois longueurs de chaînes greffées différentes).

### II-3. Dispersion des silices greffées dans une matrice

#### II-3.1. Cas d'un polymère greffé miscible avec la matrice

Les  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{20k}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{38k}$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{45k}$  sont dispersées dans une matrice PI de masse  $M_w=35\ 000 \text{ g.mol}^{-1}$  (protocole en annexe A-15). Les nanocomposites sont réalisés par évaporation du solvant (« solvent casting ») puis analysés par DXPA afin d'évaluer la dispersion des particules dans la matrice élastomère. Pour la comparaison des effets de la longueur des chaînes greffées, le taux de charge est fixé à 5% massique (soit environ 2% volumique) pour les trois nanocomposites. Dans la littérature, il est courant de retrouver des études de dispersion en fonction du rapport P/N avec P la longueur des chaînes de la matrice et N celle des chaînes greffées ( $P/N=M_{w_{matrice}}/M_{w_{greffé}}$ ) comme décrit dans le diagramme de phase de Kumar et al.<sup>139</sup>. Nous nous basons donc sur ce paramètre pour comparer les états de dispersion des particules  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  dans la matrice PI.

Comme pour les solutions, l'intensité diffusée dans les films s'écrit selon l'Équation II- 4. Le facteur de forme des particules est le même pour les trois nanocomposites, l'intensité diffusée en DXPA ne dépend donc que de la formation d'agrégats ayant des facteurs de structure inter-particules différents. Comme rapporté dans le chapitre I, nous pouvons donc modéliser l'intensité diffusée par le facteur de forme (en prenant en compte des particules sphériques de 6 nm de rayon, avec  $\sigma_{\log \text{ normal}} = 0,3$  et  $\rho_{\text{matrice}} = 8,73 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  (soit  $\Delta\rho^2 = 1,02 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) à une fraction volumique  $\phi \approx 0,02$ ), puis diviser l'intensité totale par ce dernier afin d'obtenir le facteur de structure en fonction de  $q$  (Figure II- 12).

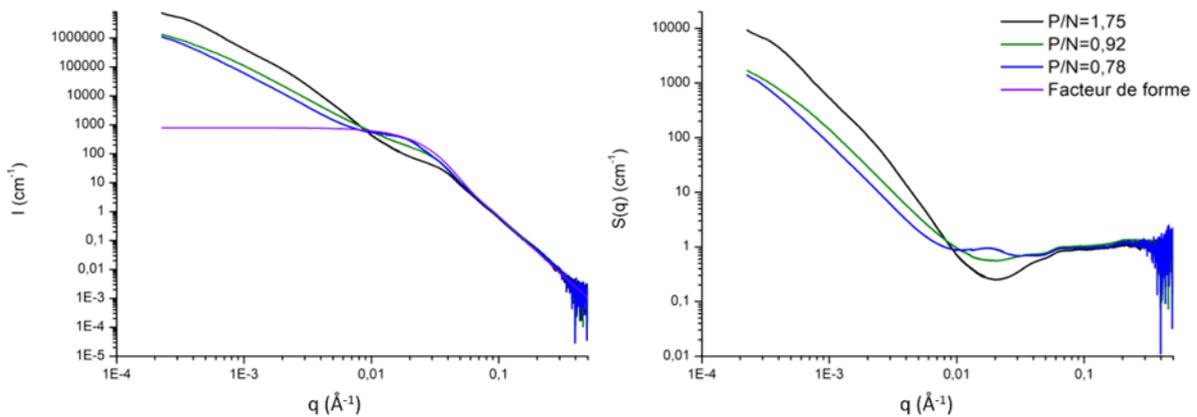


Figure II- 12 : Intensité de diffusion des  $\text{SiO}_2$ -g-PI dispersées dans une matrice PI en DXPA et modélisation de leur facteur de forme (à gauche) et facteur de structure inter-particule (à droite).

A partir des facteurs de structure, nous pouvons déterminer la morphologie des agrégats. Selon les mécanismes d'agrégation, on trouve des structures dont les dimensions fractales,  $D_f$ , ou de surface,  $D_s$ , sont reliées à la pente ( $d$ ) de la courbe aux petites valeurs de  $q$ <sup>160</sup>. Lorsque  $d \leq 3$ , la valeur correspond à la dimension fractale de l'objet, si  $d=1$  il s'agit d'objets linéaires alors que si  $d=3$  les agrégats sont compacts comme des sphères. Il est possible d'obtenir une pente  $d$  supérieure à 3, dans ce cas  $d$  est reliée à la dimension fractale de surface ( $D_s$ ) ( $D_s=6-d$ ), une  $D_s$  égale à 2 correspond à une surface relativement lisse, et une  $D_s$  égale à 3 correspond à des surfaces d'agrégats rugueuses. De plus la représentation du facteur de structure permet également d'extraire un nombre d'agrégation apparent,  $N_{\text{agg apparent}}$ , grâce à la valeur de l'intensité lorsque  $q$  tend vers 0. En effet puisque nous n'observons pas l'apparition d'un plateau, la valeur de  $N_{\text{agg}}$  est susceptible d'être plus élevée à des valeurs de  $q$  plus petites. Ces deux paramètres sont utilisés pour calculer un rayon apparent des agrégats,  $R_{\text{agg apparent}}$ , selon l'Équation II- 8.

## Équation II- 8

$$R_{agg\ apparent} = R_{part} \times N_{agg\ apparent}^{1/d}$$

L'ensemble des paramètres ainsi déterminés est récapitulé dans le Tableau II- 8. La dimension fractale des agrégats diminue lorsque la longueur des chaînes greffées augmente (P/N diminue), ce qui signifie que leur morphologie est impactée par ce paramètre, passant d'une forme compacte à des agrégats plus linéaires. Le  $N_{agg\ apparent}$  diminue également, il y a donc moins de particules en contact lorsque les chaînes greffées sont plus longues. Ces deux phénomènes combinés mènent à la réduction de la taille des agrégats allant d'environ 210 à 140 nm de rayon. Ceci a été confirmé par les images obtenues en MET (Figure II- 13), sur lesquelles nous observons clairement le changement de forme des agrégats (en particulier à une échelle d'observation de 1  $\mu\text{m}$ ) et une diminution de leur compacité, directement reliée au nombre de particules en contact (visible à l'échelle d'observation de 200 nm). Le rayon des agrégats déterminé par l'analyse du facteur de structure est également du même ordre de grandeur que celui visible en MET.

Nom	$N_{agg\ apparent}$	d (= $D_f$ )	$R_{agg\ apparent}$ (nm)	P/N
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>20k</sub>	8850	2,55	212	1,75
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>38k</sub>	1640	2,35	140	0,92
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>45k</sub>	1350	2,26	146	0,78

Tableau II- 8 : Paramètres déterminés d'après le facteur de structure inter-particules des SiO<sub>2</sub>-g-PI dispersées dans une matrice PI en fonction de leurs ratios P/N.

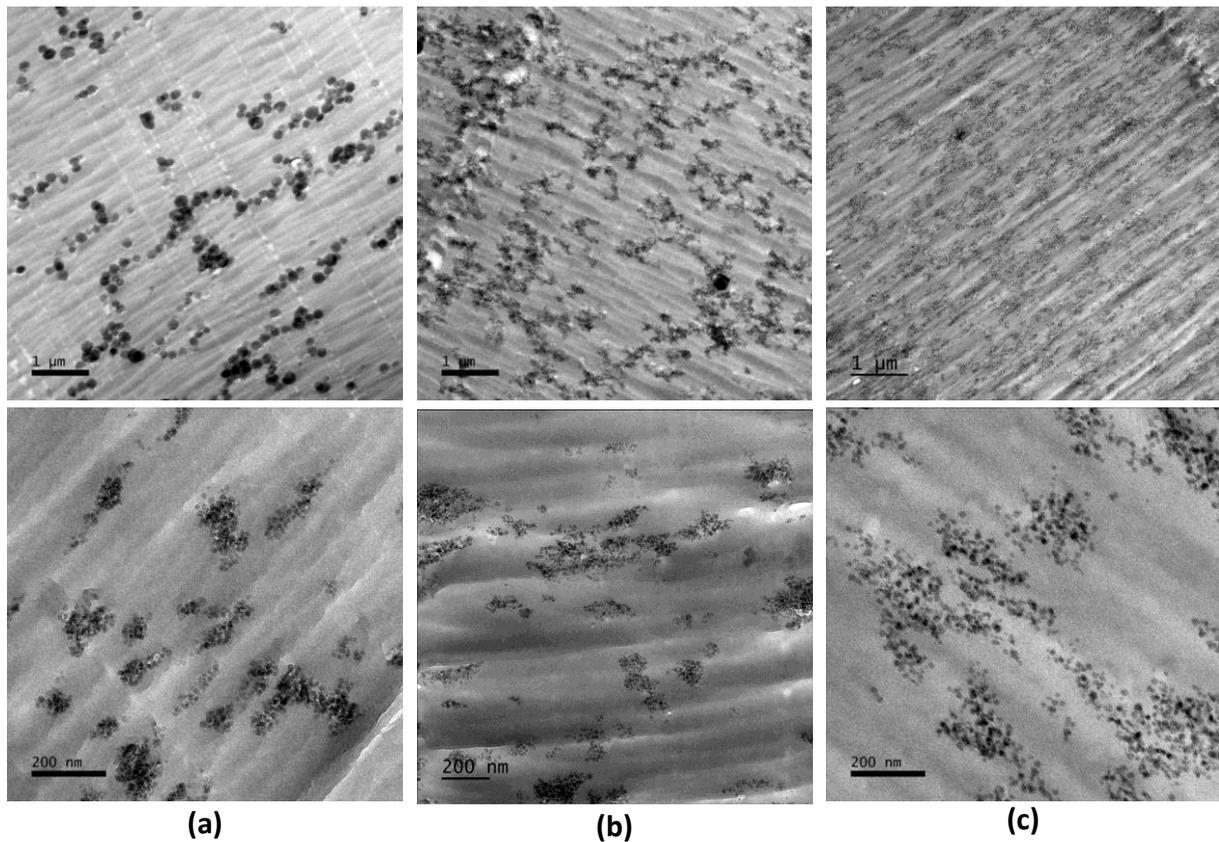


Figure II- 13 : Images, obtenues en MET, des  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  dans une matrice PI à des échelles d'observation de  $1\ \mu\text{m}$  (en haut) et  $200\ \text{nm}$  (en bas), pour des ratios  $P/N = 1,75$  (a),  $P/N=0,92$  (b) et  $P/N=0,78$  (c).

Il apparaît donc évident que le rapport  $P/N$  impacte l'état de dispersion des particules, comme attendu d'après le diagramme de phase<sup>139</sup>. Cependant, malgré une très bonne dispersion des particules en solution, la taille des agrégats dans la matrice reste relativement élevée, même lorsque la longueur des chaînes greffées est supérieure à celle de la matrice. Cette dernière est un PI commercial, qui n'est pas synthétisé par NMP, or nous avons vu dans le premier chapitre que le type de polymérisation pouvait modifier la microstructure des polydiènes obtenus. Nous avons donc analysé les deux types de PI en RMN  $^{13}\text{C}$  afin de déterminer leurs microstructures respectives. Le PI obtenu par NMP est constitué de 68,3% de PI 1,4 (24,6% PI 1,4 Cis et 43,7% PI 1,4 Trans), 13,2% de PI 1,2 et 18,6% de PI 3,4, alors que le PI commercial utilisé comme matrice est uniquement constitué de PI 1,4 (75,2% PI 1,4 Cis et 24,8% PI 1,4 Trans). Cette importante différence de microstructure peut avoir une forte influence sur leur miscibilité et par conséquent sur la dispersion des particules greffées dans la matrice. Afin de s'assurer de la compatibilité entre les chaînes greffées et la matrice, une analyse de DSC est réalisée sur un mélange de PI obtenu par NMP ( $\text{PI}_{\text{NMP}}$ ) et de PI commercial ( $\text{PI}_{\text{Com}}$ ), que nous comparons avec les DSC du  $\text{PI}_{\text{NMP}}$  seul et du  $\text{PI}_{\text{Com}}$  seul (Figure II- 14a). La  $T_g$  du  $\text{PI}_{\text{Com}}$  est de  $-60^\circ\text{C}$ , celle du  $\text{PI}_{\text{NMP}}$  de  $-53^\circ\text{C}$  et lorsque les deux polymères sont mélangés (ratio 50/50), une seule  $T_g$  est observée à  $-58^\circ\text{C}$ . Cela

nous permet de confirmer que les deux polymères sont compatibles malgré la différence de microstructure et que l'impact de celle-ci sur la dispersion doit être faible.

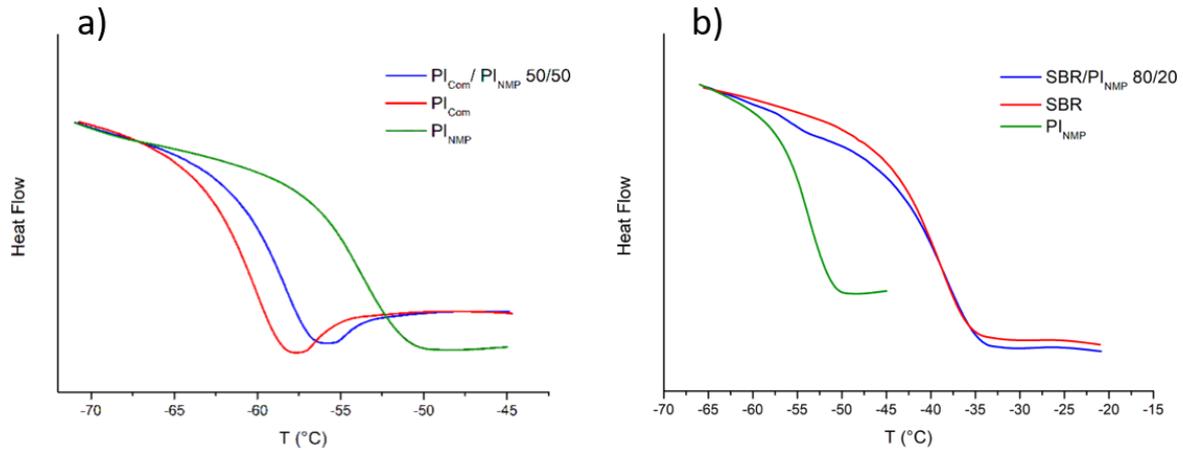


Figure II- 14 : Courbes de DSC montrant les  $T_g$  pour (a) le PI<sub>Com</sub>, le PI<sub>NMP</sub> et un mélange PI<sub>Com</sub>/PI<sub>NMP</sub> (50/50) et (b) le SBR, le PI<sub>NMP</sub> et un mélange SBR/PI<sub>NMP</sub> (80/20).

Une étude plus large, menée en collaboration avec Columbia University nous a permis d'observer que lorsque les microstructures des chaînes de PI greffées et libres sont identiques (contribution enthalpique ( $\Delta H$ ) nulle), la morphologie des agrégats suit exactement celle prévue par le diagramme établi par Kumar et al.<sup>139</sup>. Cependant lorsque les microstructures sont différentes (contribution enthalpique non nulle mais faible), nous avons pu observer une influence de cette contribution, d'autant plus importante lorsque l'on se place dans la zone de dispersion en particules élémentaires (Well Dispersed).

### II-3.2. Cas d'un polymère greffé immiscible avec la matrice

Nous avons également observé l'effet du ratio P/N dans le cas particulier où le polymère greffé est totalement incompatible avec la matrice, c'est le cas du PI et du SBR. Deux composites sont réalisés dans une matrice SBR avec les SiO<sub>2</sub>-g-PI<sub>20k</sub> (P/N=2,88) et SiO<sub>2</sub>-g-PI<sub>38k</sub> (P/N=1,49).

*Remarque :* Dans ce cas, les polymères étant de natures chimiques différentes, nous déterminons le ratio P/N comme étant  $M_{w_{matrice}}/M_{w_{greffé}}$  où les deux  $M_w$  sont déterminées en SEC avec une calibration commune (calibration PS).

La miscibilité du PI greffé avec le SBR de la matrice est à nouveau vérifiée par DSC (Figure II- 14b). Dans ce cas le mélange est réalisé avec 80% massique de SBR afin de représenter au mieux les proportions réelles lors de l'élaboration des nanocomposites tout en s'assurant de voir les deux  $T_g$  si

les polymères ne sont pas totalement miscibles. Nous retrouvons deux  $T_g$  dans le mélange, identiques à celles des polymères seuls ( $-53^\circ\text{C}$  pour le PI et  $-38^\circ\text{C}$  pour le SBR), ce qui indique une immiscibilité entre eux. Les courbes de diffusion et les facteurs de structure calculés à partir de celles-ci sont représentés dans la Figure II- 15. L'intensité de diffusion atteint un plateau lorsque  $q$  tend vers 0, il est donc possible de déterminer les valeurs réelles des  $N_{agg}$  et par conséquent des  $R_{agg}$  (et non des valeurs apparentes comme précédemment). Ces dernières, ainsi que les dimensions fractales, sont données dans le Tableau II- 9.

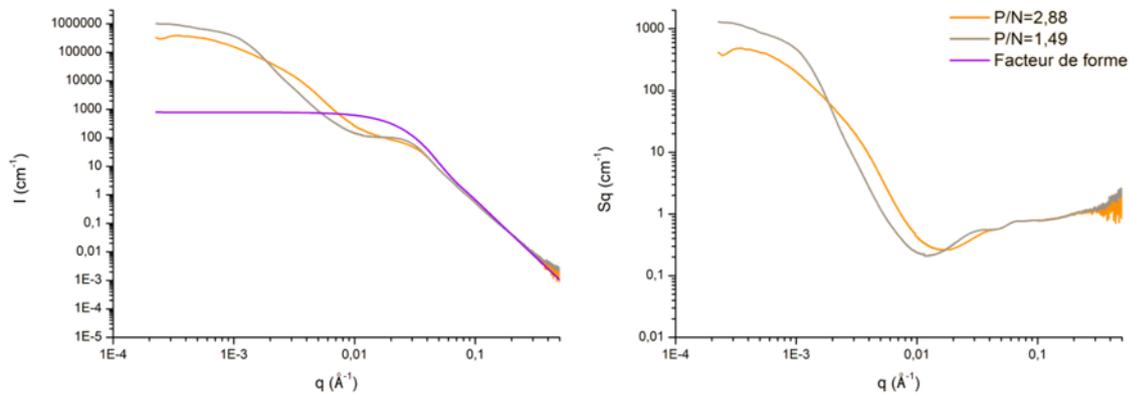


Figure II- 15 : Intensité de diffusion des  $\text{SiO}_2$ -g-PI dispersées dans une matrice SBR en DXPA et modélisation de leur facteur de forme (à gauche) et facteur de structure inter-particule (à droite).

L'analyse des nanocomposites en DXPA et les valeurs des paramètres extraits via le facteur de structure nous permettent de noter que le nombre de particules en contact augmente lorsque le P/N diminue. L'effet est donc contraire à celui observé dans le cas d'une bonne compatibilité entre le polymère greffé et la matrice. La pente  $d=4$  dans le cas du  $P/N=1,49$  signifie que les particules forment des agrégats sphériques très compacts dont la surface est lisse ( $D_s=2$ ).

Pour des systèmes dans lesquels le polymère greffé est immiscible avec la matrice, il semble donc qu'il est d'autant plus difficile d'obtenir une bonne dispersion des particules que la  $M_w$  des chaînes greffées est élevée. Une des hypothèses qui pourraient expliquer ce phénomène est liée aux principes de thermodynamique. En effet quelles que soient les molécules qui composent un mélange, y compris lorsqu'il s'agit de macromolécules, on observe une variation de l'énergie libre du mélange ( $\Delta G_m$ ), directement reliée à la variation d'entropie ( $\Delta S_m$ ) et d'enthalpie ( $\Delta H_m$ ) comme décrit dans l'Équation II- 9. Si la variation d'énergie libre est négative, le mélange est stable et les molécules sont miscibles<sup>165</sup>. Dans le cas présent, les polymères greffés et libres étant de natures différentes, le terme  $\Delta H_m$  est non nul.

Équation II- 9

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Avec T la température.

La variation d'entropie  $\Delta S$  est représentative des arrangements conformationnels possibles pour une macromolécule, son calcul est donc lié au nombre de façons différentes de distribuer une chaîne de polymère dans un réseau. Le degré de liberté des molécules diminue avec leur taille. Nous pouvons donc aisément déduire que plus les chaînes sont longues, plus ce nombre d'arrangement est faible et plus la variation d'entropie est faible. Par conséquent  $\Delta G_m$  est d'autant plus grand que les chaînes de polymères sont longues. Ainsi ceci pourrait expliquer le fait que plus la  $M_w$  des chaînes greffées est élevée, plus celles-ci auront tendance à repousser les chaînes de la matrice et à entraîner l'agrégation des particules.

Une autre des hypothèses que nous pouvons proposer est que, dans un mélange de polymères A et B, la variation d'énergie libre est liée aux fractions volumiques de A et B. Or dans notre cas nous fixons la fraction volumique en particule, ce qui signifie que selon la longueur des chaînes greffées, leur fraction volumique dans la matrice sera différente. Une faible fraction volumique de polymère greffé (c'est-à-dire des chaînes courtes), serait plus favorable au mélange qu'une fraction volumique plus élevée.

Nom	$N_{agg}$	d	$R_{agg}$ (nm)	P/N
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>20k</sub>	480	2,1 ( $D_f=2,1$ )	113	2,88
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>38k</sub>	1250	4,0 ( $D_s=2$ )	35	1,49

Tableau II- 9 : Paramètres déterminés d'après le facteur de structure inter-particules des SiO<sub>2</sub>-g-PI dispersées dans une matrice SBR en fonction de leurs ratios P/N.

## Conclusion

Après avoir sélectionné un système solvant-particules, nous avons fait varier les conditions de synthèse pour la fonctionnalisation amine de la surface des nanoparticules et le greffage de l'amorceur. Ceci nous a permis de mettre en place un protocole de synthèse pour obtenir des particules greffées d'une couronne de polyisoprène, SiO<sub>2</sub>-g-PI. Malgré une cinétique de polymérisation lente, la NMP de l'isoprène réalisée avec l'alcoxyamine MAMA-NHS est bien contrôlée. De plus cette stratégie de synthèse permet de conserver la stabilité colloïdale des particules ( $N_{agg} \approx 2$ ). Lors de l'étude de la dispersion des particules, après l'élaboration de nanocomposites, nous avons donc pu écarter l'influence de l'état d'agrégation initial des particules sur l'état d'agrégation dans la matrice.

Nous nous sommes concentrés sur des nanocomposites composés de particules SiO<sub>2</sub>-g-PI avec une densité de greffage identique mais des longueurs de chaînes greffées variables. Dans le cas d'une miscibilité complète entre le polymère greffé et la matrice, nous avons ainsi observé que la morphologie des agrégats pouvait être modulée en faisant varier le rapport P/N ( $M_{w_{matrice}}/M_{w_{greffé}}$ ). En effet lorsque P/N diminue, les agrégats passent d'une forme sphérique à une forme plus linéaire, le nombre de particules en contact diminue et par conséquent la compacité des agrégats également, la dispersion tend donc à s'améliorer.

Dans le cas où le polymère greffé est immiscible avec la matrice, l'effet inverse est observé. Lorsque le ratio P/N diminue, le nombre de particules en contact augmente, et les agrégats deviennent sphériques et compacts, suggérant que la répulsion entre les particules greffées et la matrice augmente lorsque la longueur des chaînes greffées augmente.

Cette observation a un impact significatif dans notre étude consacrée au greffage des élastomères, car nous avons noté que leur microstructure dépend du type et des conditions de polymérisation. Or, deux polydiènes de même nature chimique mais ayant des microstructures sensiblement différentes peuvent être incompatibles. Leur miscibilité pourrait également dépendre du paramètre d'interaction  $\chi$ , qui deviendrait donc un paramètre supplémentaire influençant la dispersion. Par conséquent, lorsque la matrice utilisée pour l'élaboration des composites n'est pas obtenue par la même voie de synthèse que le polymère greffé, il est indispensable de s'assurer de leur compatibilité.

Les conditions expérimentales décrites dans ce chapitre sont utilisées dans le chapitre suivant afin d'étudier la dispersion de particules de silice greffées dans une matrice SBR utilisée à l'échelle industrielle pour la fabrication des pneus.



## **Chapitre III**



## Chapitre III - Nanoparticules de silice greffées polybutadiène et poly(butadiène-co-styrène) : synthèse et caractérisation

### Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de la synthèse des nanoparticules greffées,  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$ , et  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}$ . Celles-ci sont, respectivement, le résultat du greffage de chaînes de polybutadiène (PB) et de copolymère poly(butadiène-co-styrène), connu dans la littérature sous le terme de Styrene Butadiene Rubber (SBR). Le SBR est l'élastomère le plus utilisé dans la formulation des bandes de roulement des pneus. Par conséquent, il est capital d'étudier les effets du greffage de chaînes de PB et SBR à la surface des nanoparticules de silice sur leur état de dispersion dans cet élastomère, ainsi que les propriétés finales des composites.

Pour cela, il est nécessaire de réaliser, dans un premier temps, la synthèse des nanoparticules greffées. Le principal objectif de ce chapitre est la mise en place d'un protocole permettant le greffage des chaînes de PB et de SBR ayant différentes masses molaires, tout en conservant une bonne stabilité colloïdale des nanoparticules. Contrairement à l'isoprène, le butadiène est sous forme de gaz à température ambiante. Afin de pouvoir manipuler ce monomère sous sa forme liquide, il faut se placer dans des conditions de basse température (inférieure à la température d'ébullition du butadiène, soit  $-4^\circ\text{C}$ ) ou de pression supérieure à la pression atmosphérique (environ 2,5 bar à  $20^\circ\text{C}$ ). Or dans la partie décrivant le greffage de l'amorceur (chapitre II), nous avons observé une agrégation des particules lorsque la température était trop basse. Afin de conserver la stabilité colloïdale, cette possibilité est donc écartée. Dans le but d'éviter de travailler sous pression au cours de la manipulation du butadiène, nous envisageons tout d'abord de greffer des chaînes de SBR préalablement synthétisées par polymérisation anionique. La première partie de ce chapitre est donc consacrée à cette approche. Cependant, celle-ci n'ayant pas conduit à des densités de greffage satisfaisantes, nous avons décidé de mettre en place un protocole de greffage par la méthode « grafting from ». Les particules greffées réalisées via cette stratégie de synthèse, ainsi que leurs caractérisations sont décrites dans les deuxième et troisième parties. Enfin, la dernière partie du chapitre est consacrée à la description de la synthèse de chaînes greffées deutérées, permettant ultérieurement d'analyser la conformation de ces chaînes dans une matrice par DNPA, grâce à la création d'un contraste entre les chaînes de polymères greffées et libres.

### III-1. Synthèse de SiO<sub>2</sub>-g-SBR par voie radicalaire, réaction thiol-ène et « grafting to »

Le butadiène est sous forme de gaz à température ambiante ( $T_{eb} = -4^{\circ}\text{C}$ ). La synthèse de particules de silice greffées de chaînes de polybutadiène (SiO<sub>2</sub>-g-PB) et de Styrene Butadiene Rubber (SiO<sub>2</sub>-g-SBR) apparaît donc plus contraignante que la synthèse de SiO<sub>2</sub>-g-PI. Dans un premier temps, des essais de synthèse de ces matériaux sont réalisés par des réactions entre les fonctions présentes à la surface des particules et sur des élastomères préalablement synthétisés, via une stratégie de « grafting to ». Les polymères utilisés dans cette partie sont des SBR synthétisés par polymérisation anionique et fournis par Michelin. Les tests de greffage sont réalisés avec des SBR dont la masse molaire varie et qui sont soit non fonctionnels, soit fonctionnalisés Si(Me)<sub>2</sub>OH.

Pour plusieurs des stratégies de synthèse envisagées dans cette partie, les processus réactionnels impliquent des réactions radicalaires, les SBR sont donc tout d'abord purifiés par une série de solubilisations dans du THF et précipitations dans du méthanol, notamment afin d'éliminer les anti-oxydants ajoutés après leur fabrication.

#### III-1.1. Greffage sur SiO<sub>2</sub>-g-SG1 et SiO<sub>2</sub>-g-PI

La première voie de synthèse envisagée est le greffage à partir de particules SiO<sub>2</sub>-g-SG1 obtenues d'après le protocole décrit dans le chapitre II. Après rupture de la liaison C-O de l'alcoxyamine présente à la surface des particules, il est attendu que le greffage s'effectue par réaction radicalaire avec les doubles liaisons vinyliques présentes le long de la chaîne de SBR. Les silices greffées ainsi obtenues seraient similaires à celles que l'on pourrait obtenir par la méthode de « grafting through » (Schéma III- 1). La réaction de greffage est réalisée avec un SBR de 40 000 g.mol<sup>-1</sup> et fonctionnalisé Si(Me)<sub>2</sub>OH, en solution dans du THF et à 120°C sous pression.

Après séparation des chaînes de SBR non greffées et des particules par ultrafiltration, une ATG de l'échantillon ainsi obtenu est réalisée. Seule une faible perte de masse (4%) est observée suggérant une très faible densité de greffage. L'hypothèse formulée pour expliquer l'inefficacité du greffage est la difficulté de réaction entre les doubles liaisons vinyliques présentes sur une longue chaîne de polymère avec une espèce radicalaire faiblement accessible car trop proche de la surface des nanoparticules.

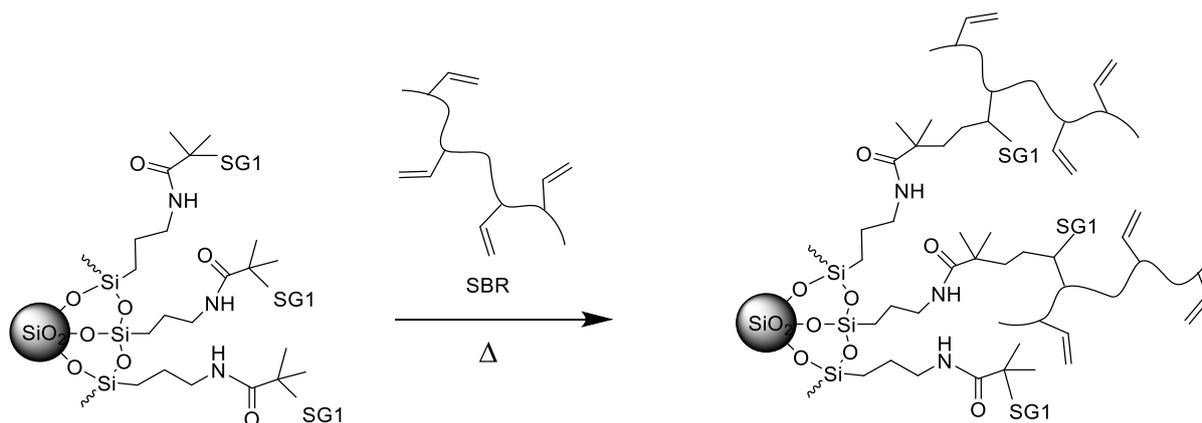


Schéma III- 1 : Schéma de la réaction entre les particules de  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$  et les liaisons vinyliques des chaînes de SBR.

Une deuxième voie de synthèse est donc mise en place en synthétisant des particules  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  d'après le protocole présenté dans le chapitre II. Dans ce cas la fonction SG1 est présente au bout des chaînes de polyisoprène greffées. Les espèces radicalaires formées après la rupture des liaisons C-O sous l'effet de la température sont donc plus éloignées de la surface des particules et potentiellement plus accessibles pour la réaction avec les doubles liaisons vinyliques du SBR. L'élaboration de cette stratégie comporte deux étapes qui sont décrites ci-après.

- Etape 1 : Vérification du caractère vivant des chaînes de PI

La première étape de cette stratégie consiste à vérifier la présence de la fonction SG1 en bout de chaîne. Si, durant la polymérisation de l'isoprène, de trop nombreuses réactions de terminaison se sont produites, il n'y aura pas suffisamment de radicaux formés permettant de greffer efficacement les chaînes de SBR.

Pour cela une synthèse de particules  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  est réalisée jusqu'à 40% de conversion. Après élimination de l'isoprène restant par évaporation, un second monomère, le styrène, est ajouté et le mélange est à nouveau chauffé à 115°C pour réamorcer la polymérisation. Après 9 heures de polymérisation, nous atteignons 9% de conversion. Une analyse de SEC (Figure III- 1) des chaînes libres, récupérées après la polymérisation de l'isoprène et après celle du styrène, montre la formation d'une deuxième population de chaînes de polymère ayant des masses molaires plus élevées. Nous en déduisons donc qu'une partie des chaînes de PI est vivante et permet d'amorcer la polymérisation du styrène.

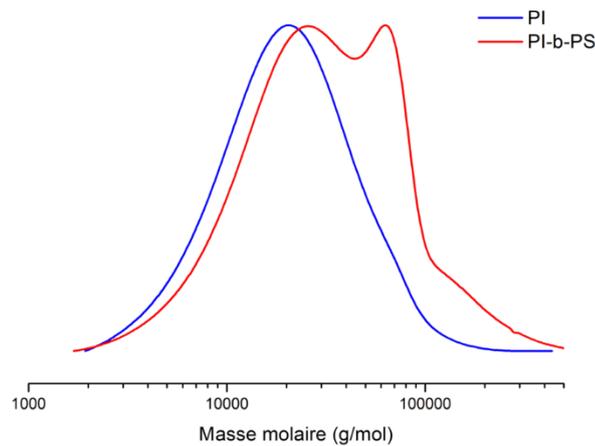


Figure III- 1 : Comparaison des analyses SEC après polymérisation de l'isoprène (bleu) et après polymérisation du styrène réamorcée à partir de PI-SG1 (rouge).

- Etape 2 : Greffage du SBR

Les particules  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  sont tout d'abord synthétisées et la polymérisation est stoppée à 35% de conversion permettant d'obtenir des chaînes de polyisoprène d'environ  $15\,000\text{ g.mol}^{-1}$ . Puis le greffage du SBR est réalisé dans les mêmes conditions que le greffage à partir des particules  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$ , soit avec un SBR de  $40\,000\text{ g.mol}^{-1}$ , fonctionnalisé  $\text{Si}(\text{Me})_2\text{OH}$ , dans du THF à  $120^\circ\text{C}$  sous pression. Après purification par ultrafiltration, une analyse par ATG (Figure III- 2) montre qu'aucune perte de masse supplémentaire par rapport aux  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  n'est visible. Nous concluons donc de ces résultats que, dans les conditions opératoires que nous avons choisies, le greffage de chaînes de SBR via la formation d'une espèce radicalaire à partir d'une fonction SG1 greffée à la surface des particules n'est pas efficace.

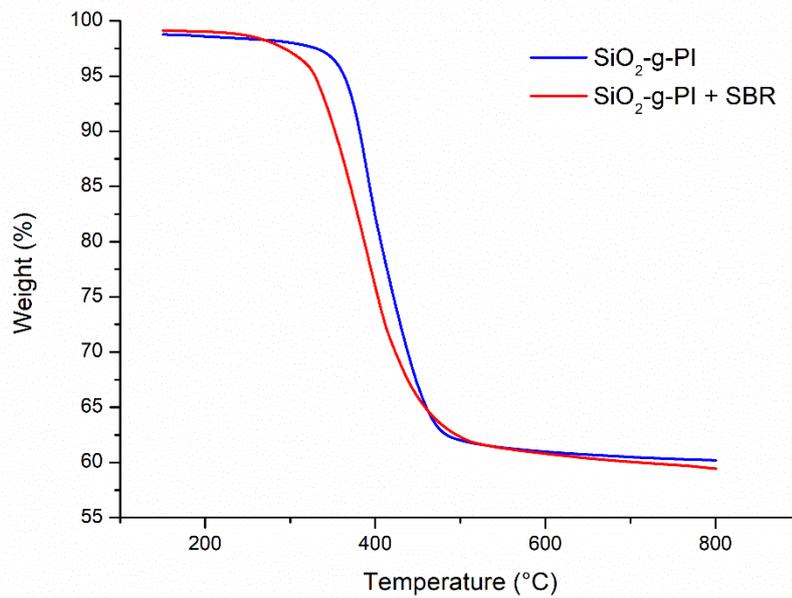


Figure III- 2 : Analyses d'ATG réalisées sur les SiO<sub>2</sub>-g-PI avant et après la réaction avec le SBR à 120°C sous pression.

### III-1.2. Greffage par réaction thiol-ène

Comme précédemment, cette stratégie a été choisie afin de tirer profit des liaisons vinyliques présentes le long des chaînes de SBR. Cette réaction a été décrite à plusieurs reprises dans la littérature, notamment par Hermann et al.<sup>166</sup> qui décrivent la réaction entre le SBR et un poly(*N*-isopropylacrylamide) (polyNIPAM) fonctionnalisé par un thiol, dans le THF à 60°C en utilisant l'AIBN comme amorceur radicalaire.

Inspiré par ces travaux, nous avons donc décidé d'utiliser un mercaptosilane pour fonctionnaliser la surface des particules de silice avec des fonctions thiol (Schéma III- 2, protocole en annexe A-3). Pour une densité de greffage visée de 1 thiol.nm<sup>-2</sup>, nous obtenons une densité de greffage réelle de 0,11 thiol.nm<sup>-2</sup>.

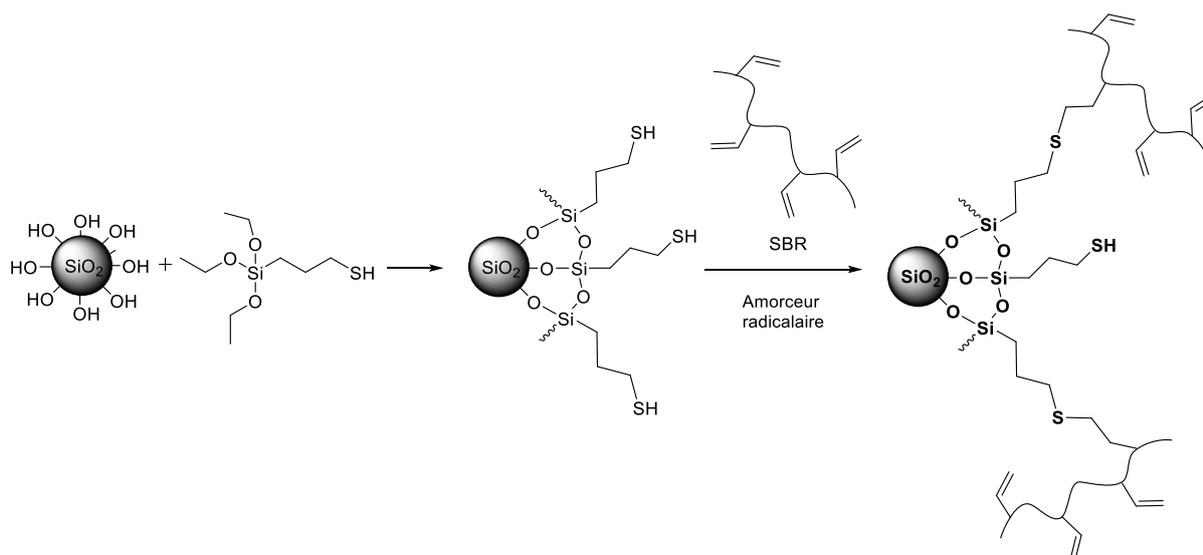


Schéma III- 2 : Schéma de la réaction thiol-ène entre la surface des particules et les chaînes de SBR.

Dans un premier temps, nous réalisons deux tests de greffage en amorçage thermique, avec l’AIBN (avec un ratio SH/AIBN de 10:1) comme amorceur radicalaire, à reflux dans le THF, pendant 24 heures et 51 heures (Tableau III- 1). Le SBR utilisé est non fonctionnel et de masse molaire 40 000 g.mol<sup>-1</sup> (SBR 40k n.f.). Les chaînes non greffées sont éliminées par ultrafiltration et la densité de greffage est évaluée par ATG. Dans les deux cas, nous notons une perte de masse très faible, menant à des densités de greffages inférieures à 0,01 chaîne.nm<sup>-2</sup>.

Dg visée SH/nm <sup>2</sup>	amorceur	SH/AIBN	SBR	Concentration SBR	Temps de réaction (h)	Perte de masse (%)
1	AIBN	10:1	40k n.f.	10%m.	24	4,8%
1	AIBN	10:1	40k n.f.	7%m.	51	5,1%

Tableau III- 1 : Conditions de synthèses du greffage de chaînes de SBR sur les nanoparticules de silice par réaction thiol-ène en amorçage thermique.

Dans un second temps, nous élaborons un plan d’expérience en photo-amorçage. Pour cela nous utilisons une lampe UV à 360 nm, ainsi qu’un photo-amorceur, la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA) qui présente 2 bandes d’absorption (dont les maximums sont à 250 nm et 340 nm). Nous faisons varier les paramètres suivants : la densité de greffage en thiol visée, le ratio molaire amorceur/SR, le type de SBR (deux SBR de masse molaire 40 000 g.mol<sup>-1</sup>, l’un fonctionnalisé Si(Me)<sub>2</sub>OH (40k f.) et l’autre non fonctionnel (40k n.f.)), la concentration massique en SBR, l’ordre de réaction (fonctionnalisation de la surface puis réaction

thiol-ène ou réaction thiol-ène puis greffage sur la surface) et enfin le temps d'irradiation (Tableau III- 2). Aucune des conditions expérimentales testées n'a permis un greffage efficace du SBR, toutes les pertes de masses mesurées en ATG correspondent à des densités de greffage inférieures à  $0,01 \text{ chaîne.nm}^{-2}$ . L'une des hypothèses est que l'amorceur utilisé n'est pas adapté à la longueur d'onde d'irradiation puisque son absorption maximale est à 250 nm. Nous réalisons donc également des essais en utilisant l'AIBN comme photo-amorceur (maximum d'absorption à 347 nm)<sup>167</sup>. Cependant nous n'observons pas une densité de greffage plus élevée en utilisant cet amorceur. Il est possible que la réaction thiol-ène se produise préférentiellement en solution avec les mercaptosilanes non greffés du fait de l'encombrement stérique occasionné à la surface par le greffage de longues chaînes de polymère.

Dg visée SH/nm <sup>2</sup>	amorceur	%mol amorceur/SH	SBR	Concentration SBR	Ordre de réaction	Temps d'irradiation	Perte de masse (%)
1	DMPA	5%	40k f	10%m.	1/ Fonctionalisation de la surface	2h	4,0%
1	DMPA	6%	40k f	7%m.	1/ Fonctionalisation de la surface	2h	3,0%
1	DMPA	11%	40k f	7%m.	1/ Fonctionalisation de la surface	2h	5,0%
2	DMPA	6%	40k f	7%m.	1/ Fonctionalisation de la surface	2h	2,9%
2	DMPA	15%	40k f	7.5%m.	1/ Fonctionalisation de la surface	2h	2,9%
1	DMPA	24%	40k f	7%m.	1/ Fonctionalisation de la surface	2h	2,9%
2	AIBN	12%	40k f	7%m.	1/ Fonctionalisation de la surface	2h	2,0%
2	AIBN	14%	40k f	8%m.	1/ Fonctionalisation de la surface	1h	2,8%
2	AIBN	12%	40k f	7%m.	1/ thiol-ène	2h	2,5%
2	DMPA	12%	40k f	7%m.	1/ thiol-ène	3h	2,7%
1	AIBN	24%	40k f	7%m.	1/ Fonctionalisation de la surface	3h	2,2%
1	DMPA	7%	40k f	10%m.	1/ Fonctionalisation de la surface	2h	2,2%
1	DMPA	5%	40k n.f.	11%m.	1/thiol-ène	2h	2,9%

Tableau III- 2 : Conditions de synthèses du greffage de chaînes de SBR sur les nanoparticules de silice par réaction thiol-ène en photo-amorçage.

### III-1.3. Greffage par « grafting to »

Nous tentons également de réaliser le greffage par la méthode de « grafting to », dans un premier temps, simplement par réaction d'hydrolyse-condensation de la fonction  $\text{Si}(\text{Me})_2\text{OH}$  en bout de chaîne du SBR en ajoutant du méthanol. La réaction se fait à reflux pendant 19 heures avec un SBR fonctionnel de masse molaire  $40\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A nouveau, la perte de masse mesurée en ATG est faible (3,2%), la densité de greffage est donc inférieure à  $0,01\text{ chaîne}\cdot\text{nm}^{-2}$ .

Finalement, la réaction de greffage est réalisée en fonctionnalisant la surface des particules de silice avec des fonctions isocyanate. Pour cela nous utilisons le 3-(triéthoxysilyl)propylisocyanate (protocole en annexe A-4), le but étant la formation d'une fonction uréthane entre les chaînes de SBR fonctionnalisées  $\text{Si}(\text{Me})_2\text{OH}$  et la surface des particules fonctionnalisée isocyanate. La réaction est menée pendant 20 heures à reflux mais ne permet pas de greffer efficacement des chaînes d'élastomère sur la surface des particules (perte de masse de 2,7%).

L'ensemble des essais présentés dans cette première partie montre la difficulté de greffer des chaînes de polymère préalablement synthétisées et ayant une masse molaire relativement élevée. L'objectif étant de disperser les particules greffées dans des matrices SBR d'au moins  $40\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , nous n'avons pas tenté le greffage de chaînes plus courtes. Nous consacrons donc le reste de notre étude à la synthèse de particules greffées par la voie de « grafting from », en utilisant la stratégie mise en place pour le greffage de polyisoprène.

### III-2. Synthèse par « grafting from »

Dans cette partie, nous présentons la réalisation de la synthèse de particules de  $\text{SiO}_2$  greffées de chaînes de polybutadiène ( $\text{SiO}_2$ -g-PB) et de Styrene Butadiene Rubber ( $\text{SiO}_2$ -g-SBR) par la méthode de « grafting from » (Schéma III- 3 et Schéma III- 4). Les mêmes particules (MEK-ST) diluées à 2% massique dans du THF sont utilisées, et l'alcoxyamine MAMA-NHS est greffée à la surface des nanoparticules dans les conditions décrites dans le chapitre II. L'unique différence réside dans l'utilisation du butadiène pour l'étape de polymérisation (et du styrène pour la copolymérisation).

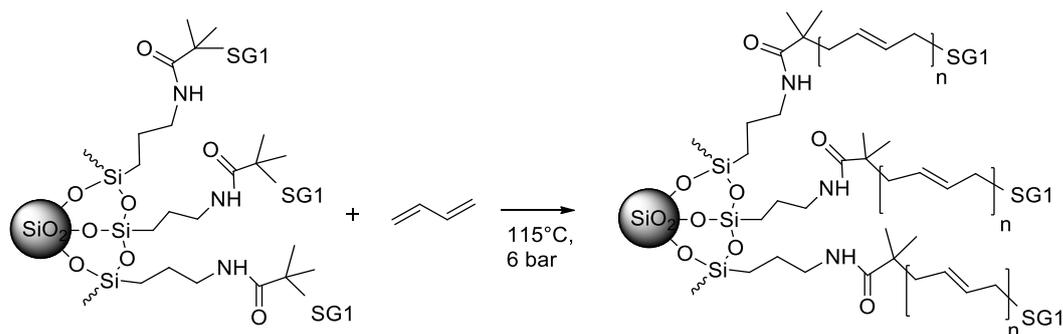


Schéma III- 3 : Schéma de la polymérisation du butadiène par NMP à partir des SiO<sub>2</sub>-g-SG1.

Dans le cas de la copolymérisation, nous utilisons les rapports de réactivité du butadiène ( $r_B=1,6$ ) et du styrène ( $r_S=0,5$ )<sup>20</sup> et l'Equation III- 1 pour estimer les fractions molaires des deux monomères à ajouter afin d'avoir la composition finale souhaitée pour le copolymère. Dans cette équation  $f_B$  et  $f_S$  correspondent respectivement aux fractions molaires instantanées de butadiène et de styrène dans le mélange de monomères. L'approximation que nous faisons n'est donc valable qu'à faible conversion, ou conversion totale en monomère. En effet, les rapports de réactivités des deux monomères étant différents, la composition du mélange réactionnel, et par conséquent celle du copolymère va changer au cours de la polymérisation. Cependant à faible conversion, la composition du mélange réactionnel est proche de la composition initiale. A conversion totale la fraction molaire de chaque unité monomérique dans le copolymère est égale à la composition initiale en monomère.

Equation III- 1

$$F_B = \frac{r_B f_B^2 + f_B f_S}{r_B f_B^2 + 2f_B f_S + r_S f_S^2}$$

Avec  $F_B$ , la fraction molaire d'unité butadiène dans le copolymère,  $f_B$  et  $f_S$  respectivement les fractions molaires instantanées du butadiène et du styrène dans le mélange de monomères et  $r_B$  et  $r_S$  les rapports de réactivité du butadiène et du styrène.

Dans notre cas, nous souhaitons que le copolymère soit constitué de moins de 30% massique de styrène (soit 18% molaire). De plus, étant donné la cinétique de la NMP de l'isoprène dans des conditions similaires, nous faisons l'hypothèse que nous resterons à de faibles conversions en monomères. Ainsi nous calculons une fraction molaire initiale en styrène égale à 0,27. L'hypothèse de la faible conversion en monomère est vérifiée au cours de l'étude cinétique de la polymérisation. De même, la composition finale des copolymères obtenus est vérifiée par RMN et la fraction molaire

en monomère est par la suite légèrement ajustée afin d'obtenir des SBR composés de 30% massique en styrène.

### III-2.1. Mise en place du protocole de synthèse

La manipulation du butadiène présente des contraintes supplémentaires par rapport à celle de l'isoprène, ce monomère étant sous forme de gaz à partir de  $-4^{\circ}\text{C}$ . Des premiers tests d'homopolymérisation du butadiène et de copolymérisation avec le styrène sont réalisés avec l'alcoxyamine MAMA-NHS sans particule et à partir d'une solution commerciale de butadiène à 13% massique dans du THF. La solution de butadiène dans du THF comprenant l'amorceur (ainsi que le styrène dans le cas de la copolymérisation) est dégazée par quatre cycles successifs de congélation-décongélation sous vide. La polymérisation se fait ensuite à  $115^{\circ}\text{C}$  dans un réacteur Parr sous 3 bar, pendant 24 heures. Ceci permet d'obtenir deux échantillons de polybutadiène avec des  $M_n$  d'environ  $6\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (en équivalent PS) et des dispersités de 1,4. Cependant nous notons qu'une partie du butadiène est perdue lors de la phase de dégazage, ce qui peut engendrer plusieurs problèmes. D'une part il est nécessaire de limiter les cycles de congélation-décongélation sous vide afin de conserver suffisamment de monomère dans la solution, par conséquent il est possible qu'une certaine quantité d'oxygène soit toujours présente et entraîne des réactions de terminaison irréversibles. D'autre part, un inconvénient supplémentaire est notable dans le cas de la copolymérisation avec le styrène. En effet si une partie du butadiène est perdue, les ratios entre les deux monomères ne sont plus contrôlés et il est donc impossible de prévoir les proportions finales dans le copolymère. Lorsqu'un essai de copolymérisation avec du styrène est réalisé avec ce protocole (appelé P1 par la suite) de synthèse, nous obtenons un SBR avec une  $M_n$  de  $16\ 500\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , une dispersité de 1,8 et 45% massique d'unités styréniques au lieu de 30% prévues.

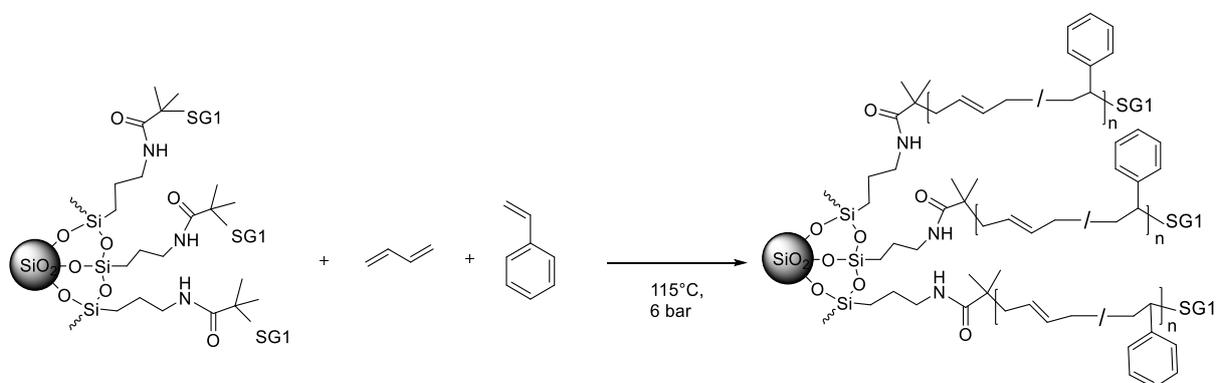


Schéma III- 4 : Schéma de la copolymérisation du butadiène et du styrène par NMP à partir des SiO<sub>2</sub>-g-SG1.

Nous choisissons donc de mettre en place un second protocole (appelé P2 par la suite) de synthèse en utilisant du butadiène non dilué. Pour cela il est conservé au congélateur dans une bouteille Stenier après une purification sur une colonne d'alumine. Tous les produits nécessaires aux réactions sont dégazés et contenus dans des bouteilles Stenier sous pression. Ils sont prélevés grâce à des seringues en verre, équipées d'un robinet et d'une aiguille. Les réactions permettant le greffage de l'amorceur sont également réalisées dans des bouteilles Stenier et sous atmosphère inerte, jusqu'à l'étape de polymérisation pour laquelle le mélange est transféré dans le réacteur par une canule. Lorsque le butadiène doit être prélevé, il est laissé à température ambiante, une partie revient sous forme de gaz et permet d'augmenter la pression dans la bouteille jusqu'à l'obtention d'un équilibre gaz-liquide à température ambiante. La quantité de butadiène sous forme liquide nécessaire à la réaction peut ensuite être prélevée avec une seringue et injectée dans le mélange de particules SiO<sub>2</sub>-g-SG1.

Cette stratégie garantit l'absence d'oxygène et il n'est jamais nécessaire de dégazer la solution contenant le butadiène, la quantité ajoutée initialement est donc exactement celle qui est transférée dans le réacteur. Cependant une difficulté persiste dans l'utilisation du protocole P2 pour la polymérisation à partir de la surface de nanoparticules. En effet, afin de conserver la stabilité colloïdale des particules, chaque réactif doit être dilué dans le solvant et ajouté lentement à la suspension. Or dans ce cas tous les prélèvements sont réalisés sous pression. Afin d'éviter l'ajout des produits trop rapidement, il faut donc n'ouvrir que très brièvement le robinet présent sur la seringue et laisser suffisamment de temps d'agitation entre deux ajouts successifs. Les monomères sont préalablement dilués dans du THF à 50% massique avant d'être ajoutés à la solution de SiO<sub>2</sub>-g-SG1.

Les conditions expérimentales des deux protocoles de synthèses utilisés sont récapitulées dans le Tableau III- 3.

Protocole	P1	P2
Conditions de purification/dégazage des monomères	-Pas de purification  -4 cycles de congélation/décongélation sous vide	-Purification sur colonne d'alumine  -Dégazage par bullage d'azote puis conservation sous atmosphère inerte.
Conditions de réaction avant polymérisation	- Fonctionnalisation amine : Température ambiante, pression atmosphérique  -Greffage amorceur : 7°C<T<10°C, pression atmosphérique  -Ajout des monomères : 7°C<T<10°C, pression atmosphérique, ajout d'une solution à 13% massique en monomère	- Fonctionnalisation amine : Température ambiante, 2 bar  -Greffage amorceur : 7°C<T<10°C, 2 bar  -Ajout des monomères : 7°C<T<10°C, 2 bar, ajout d'une solution à 50% massique en monomère
Polymérisation (solvant, température, pression initiale)	THF, 115°C, 4 bar	THF, 115°C, 6 bar

Tableau III- 3 : Récapitulation des conditions de purification des monomères, de réaction et de polymérisation utilisées pour les protocoles P1 et P2 pour la synthèse de SiO<sub>2</sub>-g-PB et SiO<sub>2</sub>-g-SBR.

### III-2.2. Polymérisations modèles et cinétiques

Contrairement à l'isoprène, la NMP du butadiène est peu décrite dans la littérature<sup>47-50,168</sup>. Nous procédons donc à une étude cinétique de cette polymérisation, ainsi que de la copolymérisation avec le styrène, dans un premier temps sans particule, puis à partir de SiO<sub>2</sub>-g-SG1. Ces polymérisations étant réalisées à 115°C sous pression (6 bar), les cinétiques sont effectuées à partir de 4 polymérisations dans des réacteurs Parr de 22mL comme pour l'étude cinétique de la NMP de l'isoprène décrite dans le chapitre II. Que ce soit sans particule ou à partir de SiO<sub>2</sub>-g-SG1, les mêmes conditions de concentrations, et de ratio monomère/amorceur sont utilisées et récapitulées dans le Tableau III- 4.

Cinétique	Concentration monomère	Concentration SiO <sub>2</sub> -g-SG1	[B]:[S]:[MAMA-NHS]
PB	20% massique	/	[890]:[0]:[1]
SBR	Butadiène : 16 % massique Styrène : 8% massique	/	[1100]:[300]:[1]
SiO <sub>2</sub> -g-PB	20% massique	2% massique	[890]:[0]:[1]
SiO <sub>2</sub> -g-SBR	Butadiène : 16 % massique Styrène : 8% massique	2% massique	[1100]:[300]:[1]

Tableau III- 4 : Conditions de polymérisation pour les cinétiques de polymérisation du butadiène et de copolymérisation du butadiène et du styrène par NMP.

Pour les cinétiques sans particule, la conversion en monomère est déterminée par gravimétrie. Les valeurs de  $M_w$ ,  $M_n$  et  $\bar{D}$  sont obtenues par analyse SEC avec une calibration en standards PS, pour les chaînes non greffées (récupérées par ultrafiltration dans le cas de la polymérisation à partir des SiO<sub>2</sub>-g-SG1).

Nous observons que le  $\ln([M]_0/[M]_t)$  évolue linéairement avec  $t^{2/3}$  (Figure III- 3), de même que la  $M_n$  en fonction de la conversion. De plus les dispersités sont faibles ( $\bar{D} < 1,5$ ) et ce même pour une polymérisation de 30 heures. Nous déduisons donc que la polymérisation du butadiène et la copolymérisation du butadiène et du styrène par NMP sont bien contrôlées lorsque l'alcoxyamine MAMA-NHS est utilisée pour l'amorçage et le contrôle.

L'ajout de styrène semble permettre d'atteindre des conversions légèrement plus élevées que lors de la NMP du butadiène seul. Cependant les vitesses de polymérisation restent très lentes. Cela peut être dû, d'une part, au faible ratio  $k_t/k_p$  comme expliqué dans le chapitre I et, d'autre part, aux conditions de dilution. En effet la concentration peu élevée en monomère peut induire une cinétique lente, les conditions de polymérisation ne sont donc pas optimisées, mais restent cependant nécessaires dans le cadre de notre étude car ce sont les conditions idéales permettant d'éviter l'agrégation des particules.

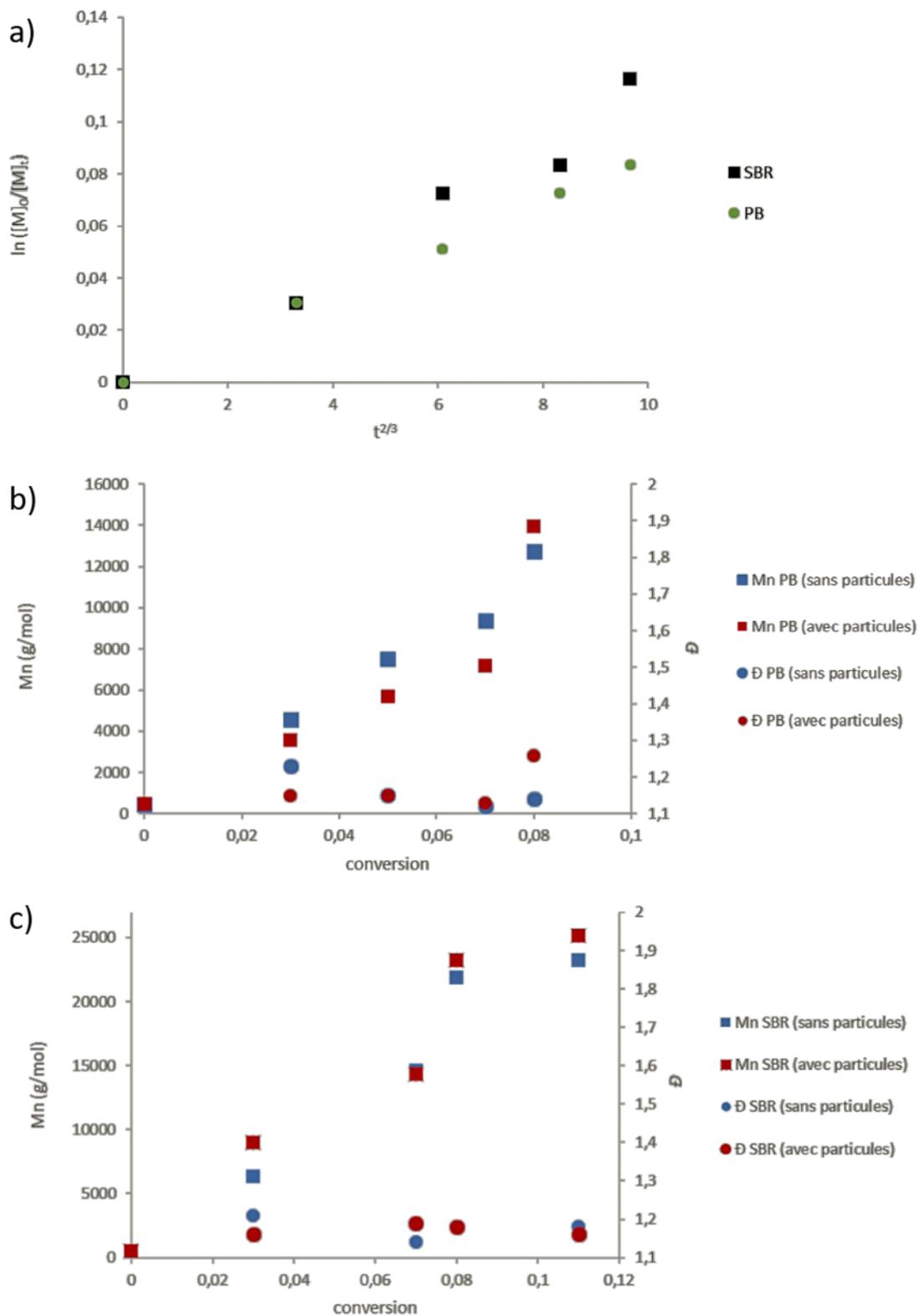


Figure III- 3 : (a) Evolution de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  en fonction de  $t^{2/3}$  pour les cinétiques de polymérisation du butadiène et de copolymérisation du butadiène et du styrène par NMP. Evolution de  $M_n$  et  $\bar{D}$  en fonction de la conversion pour la polymérisation du butadiène (b) et la copolymérisation du butadiène et du styrène (c).

### III-2.3. Conditions de synthèse

Différents échantillons de particules de silice greffées sont synthétisés. Les conditions de greffage de l'amorceur sont identiques pour tous, ce qui signifie que la même densité de greffage est visée, seules les masses molaires des chaînes greffées et la nature du polymère varient. Deux échantillons de SiO<sub>2</sub>-g-PB et trois de SiO<sub>2</sub>-g-SBR sont synthétisés grâce au protocole P2 mis en place. Cependant d'autres particules greffées sont obtenues via le protocole P1 et sont utilisées par la suite pour l'étude de la dispersion dans des matrices. La caractérisation de tous les échantillons est donc présentée dans cette partie, quel que soit le protocole utilisé, et les synthèses sont référencées comme suit :

-pour les silices greffées polybutadiène par le protocole P1, SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>Xk\_P1</sub>, et par le protocole P2, SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>Xk\_P2</sub>, avec X la M<sub>w</sub> des chaînes greffées en kg.mol<sup>-1</sup>.

-pour les silices greffées SBR par le protocole P1, SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>Xk\_P1</sub>, et par le protocole P2, SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>Xk\_P2</sub>, avec X la M<sub>w</sub> des chaînes greffées kg.mol<sup>-1</sup>.

Contrairement au cas de la synthèse de SiO<sub>2</sub>-g-PI, nous ne pouvons pas utiliser la RMN <sup>1</sup>H afin de déterminer la conversion en monomère pour ces synthèses. En effet, la température d'ébullition du butadiène étant de -4°C, il n'est pas possible de procéder à cette analyse à température ambiante. Pour les polymérisations réalisées sans particule, nous pouvons tout de même déterminer une conversion par gravimétrie. Cependant lorsque la synthèse est effectuée à la surface des particules, nous observons que la détermination de la conversion par gravimétrie est imprécise et donne des résultats incohérents, probablement du fait de la masse trop importante des particules. Nous ne pouvons donc pas calculer de M<sub>n</sub> théorique pour le polymère issu de ces synthèses.

Les synthèses sont effectuées avec des ratios monomère/amorceur et des temps de polymérisation différents permettant de faire varier les masses molaires des chaînes de polymères (Tableau III- 5).

). Cependant la température de polymérisation (115°C), la pression initiale (3 bar pour P1 et 6 bar pour P2) et la concentration initiale en monomère (environ 20% pour la polymérisation du butadiène et 15% en butadiène et 8% en styrène pour la copolymérisation) sont des paramètres fixés pour toutes les synthèses.

Nom	[B]:[S]:[MAMA-NHS]	Temps (h)
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>12k</sub> _P1	[580]:[0]:[1]	23
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>24k</sub> _P1	[650]:[0]:[1]	23
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>35k</sub> _P1	[1150]:[0]:[1]	22
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>20k</sub> _P2	[1000]:[0]:[1]	19
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>33k</sub> _P2	[880]:[0]:[1]	22
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>33k</sub> _P1	[800]:[230]:[1]	23
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>29k</sub> _P2	[1500]:[400]:[1]	22
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>32k</sub> _P2	[1970]:[530]:[1]	22
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>43k</sub> _P2	[1880]:[520]:[1]	26

Tableau III- 5 : Conditions de polymérisation pour la synthèse de particules de silice greffées de chaînes de PB et SBR avec différentes masses molaires, dans du THF à 115°C sous une pression initiale de 3 bar pour P1 et 6 bar pour P2.

### III-3. Caractérisation en solution

#### III-3.1. Longueur des chaînes greffées

Comme pour l'étude du polyisoprène rapportée dans le chapitre II, les valeurs de  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\bar{D}$  sont déterminées à la fois pour les chaînes libres extraites par ultrafiltration et pour les chaînes greffées après dégreffage dans l'acide fluorhydrique (Figure III- 4 et Tableau III- 6). L'analyse des deux types de polymères pour l'ensemble des synthèses permet différentes observations.

Tout d'abord, dans la plupart des cas, les  $M_n$  sont identiques pour les chaînes libres et les chaînes greffées. Certaines synthèses présentent cependant des dispersités plus élevées pour les chaînes greffées. Ce phénomène n'est pas visible dans tous les cas et ne semble pas lié à l'utilisation de l'un ou l'autre des protocoles ni à l'évolution de la masse molaire des chaînes.

Nous observons également que, comme pour le polyisoprène, la dispersité tend à augmenter avec la  $M_n$ , révélant que le nombre de réactions de terminaison irréversibles croît avec la masse molaire des chaînes. De plus, le fait que les masses molaires obtenues pour les copolymères sont, de manière générale, plus élevées que celles des homopolymères, n'est probablement dû qu'au ratio

monomère/amorceur plus élevé pour ces polymérisations. Il n'apparaît pas non plus d'effet de l'homopolymérisation du butadiène ou de sa copolymérisation avec le styrène sur la dispersité des polymères obtenus. Par conséquent, l'ajout de styrène ne semble pas permettre un meilleur contrôle de la polymérisation.

Enfin, pour des masses molaires comparables, les dispersités sont plus faibles pour les polymères obtenus par le protocole P2. Ceci peut être en partie lié à l'absence totale d'oxygène et à une plus grande pureté des monomères utilisés pour ce dernier.

Nom	$M_{n, libre}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{w, libre}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\mathcal{D}_{libre}$	$M_{n, greffé}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{w, greffé}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\mathcal{D}_{greffé}$
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>12k</sub> _P1	9700	11800	1,22	9900	11500	1,16
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>24k</sub> _P1	15200	22800	1,49	16600	23600	1,42
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>35k</sub> _P1	20000	35400	1,77	20300	35100	1,73
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>20k</sub> _P2	15000	17300	1,15	16600	20000	1,21
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>33k</sub> _P2	21500	25800	1,20	24700	33100	1,34
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>33k</sub> _P1	16500	29500	1,79	17600	32500	1,85
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>29k</sub> _P2	21200	26400	1,25	19000	29300	1,54
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>32k</sub> _P2	23600	27500	1,16	23000	32200	1,40
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>43k</sub> _P2	29200	40800	1,40	31700	43300	1,37

Tableau III- 6 : Valeurs de  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\mathcal{D}$  obtenues pour les chaînes libres extraites et les chaînes dégreffées (déterminées par SEC avec une calibration en standard PS).

Il est également important de noter que les valeurs de  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\mathcal{D}$  données dans le Tableau III- 6 ne sont que des valeurs équivalentes en calibration PS. La calibration n'a pas pu être réalisée dans ce cas avec des standards de PB et SBR, ce qui aurait permis de déterminer les valeurs réelles de ces trois paramètres. Dans la littérature, lorsque la calibration est effectuée avec un polymère différent de celui qui est analysé, il est courant d'utiliser l'Equation III- 2 et les constantes de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) afin de corriger les valeurs des masses molaires mesurées.

Equation III- 2

$$K_A M_A^{\alpha_A} = K_B M_B^{\alpha_B}$$

Avec  $K_A$ ,  $\alpha_A$ ,  $K_B$  et  $\alpha_B$  les constantes de Mark-Houwink-Sakurada du polymère A et du polymère B respectivement et  $M_A$  et  $M_B$  leurs masses molaires respectives (généralement  $M_w$ ).

Les constantes de MHS sont déterminées pour un polymère, une température et un solvant donnés. Il n'existe pas, dans la littérature, de données sur les constantes de MHS dans les conditions d'analyse SEC utilisées (solvant et température) dans cette étude et pour des microstructures correspondantes aux polymères que nous avons synthétisés. Dans le but de déterminer les valeurs de  $M_n$ ,  $M_w$  et  $\bar{D}$  de manière homogène, nous décidons de conserver les valeurs obtenues en équivalent PS. Ceci permet de comparer les masses molaires et les dispersités pour des polymères de même nature mais impliquera cependant des erreurs sur d'autres paramètres calculés à partir de ces variables comme expliqué dans la partie suivante. Cependant, grâce aux valeurs de constantes de MHS du PB, du SBR et du PS dans différentes conditions relevées dans la littérature, nous pouvons affirmer que la calibration PS entraîne une surestimation des masses molaires.

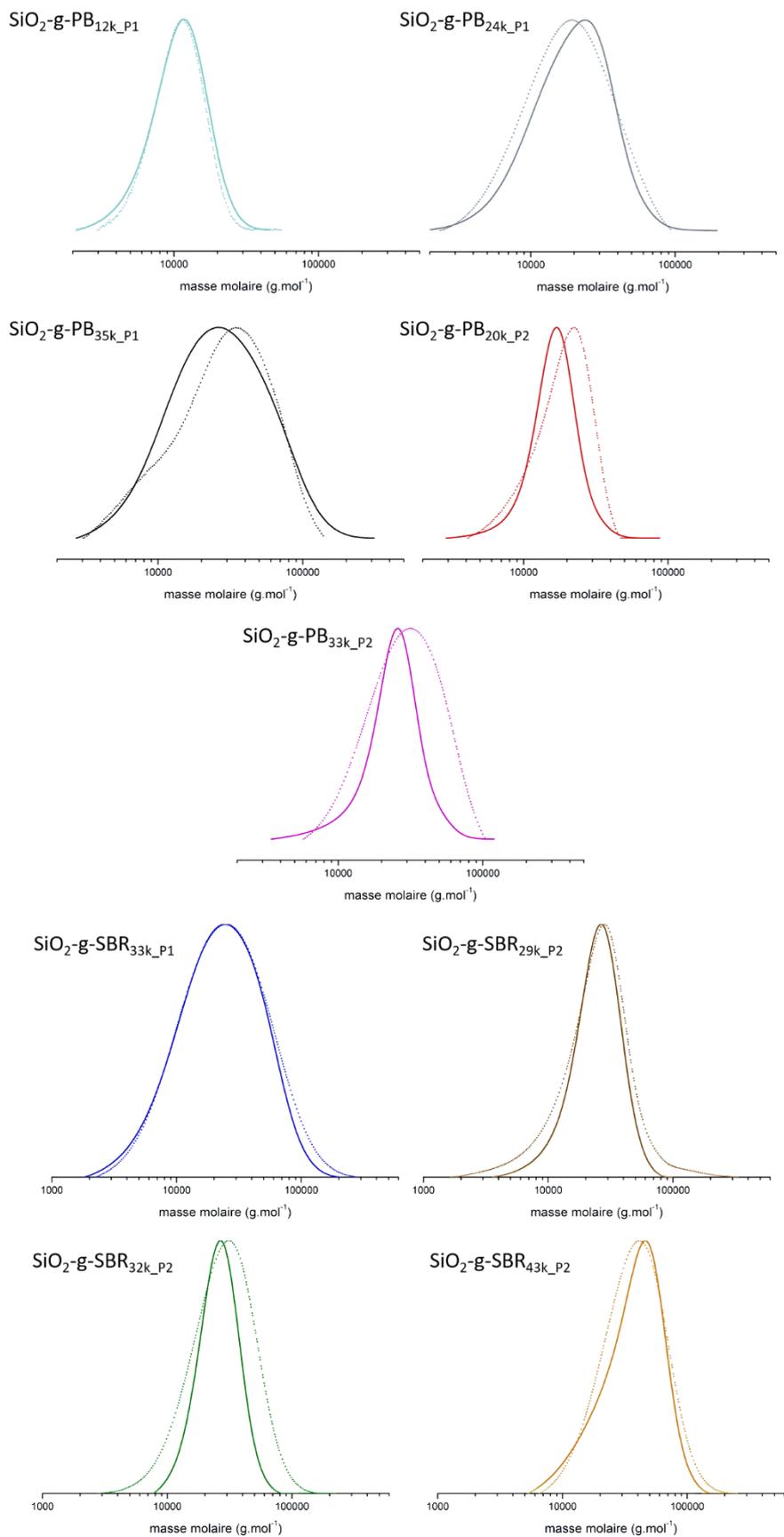


Figure III- 4 : Comparaison des courbes de SEC des chaînes libres (trait plein) et des chaînes greffées obtenues pour les synthèses de  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}$  (pointillés).

### III-3.2. Dispersion en solution

L'analyse de l'état d'agrégation en solution est réalisée par DXPA sur la totalité des échantillons. Celle-ci permet de s'assurer que la stabilité colloïdale des particules est maintenue tout au long de la synthèse. Les courbes de diffusion obtenues sont modélisées par un facteur de sphère d'une particule élémentaire avec, pour rappel, les paramètres suivants :  $R_{part}=6$  nm,  $\sigma_{\log normal}=0,3$ ,  $\phi_{part} \approx 0,05$  et  $\Delta\rho^2=1,05.10^{11}$  cm<sup>-2</sup>.

L'intensité diffusée en fonction de  $q$  mesurée pour chaque synthèse, ainsi que le facteur de forme modélisé et le nombre d'agrégation  $N_{agg}$  calculé d'après l'Equation II-5 sont donnés dans la Figure III-5. Nous notons que les  $N_{agg}$  sont dans l'ensemble plus élevés que ceux mesurés pour les synthèses SiO<sub>2</sub>-g-PI, excepté pour deux des synthèses de particules greffées SBR, SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>29k\_p2</sub> et SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>43k\_p2</sub>. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène. En effet, il se peut que des différences de propriétés physico-chimiques des monomères, comme par exemple la viscosité, induise une agrégation légèrement plus importante lors de l'ajout du butadiène. Il est également possible que ceci soit lié à une cinétique d'homopolymérisation et de copolymérisation plus lente lorsque le monomère majoritairement présent est le butadiène. L'agrégation en solution reste tout de même relativement faible et ces particules greffées pourront être utilisées pour l'étude de la dispersion dans une matrice.

De plus, le protocole utilisé n'a pas d'effet sur la stabilité colloïdale, cependant nous avons observé dans la partie précédente que celui-ci avait un impact sur la dispersité des polymères obtenus. Nous pouvons donc affirmer que, dans la gamme de  $\mathcal{D}$  étudiée ( $1,1 < \mathcal{D} < 2$ ), l'agrégation des particules n'est pas reliée à la dispersité des polymères. Ainsi, toutes les particules de silice greffées, ayant des  $N_{agg}$  en solution comparables, pourront être dispersées dans des matrices et comparées, indifféremment du protocole de synthèse utilisé. Cependant, il sera tout de même nécessaire de s'assurer qu'il n'y a pas d'effet de  $\mathcal{D}$  sur l'état d'agrégation, une fois les particules dispersées dans la matrice, afin de pouvoir conclure sur l'impact du ratio P/N.

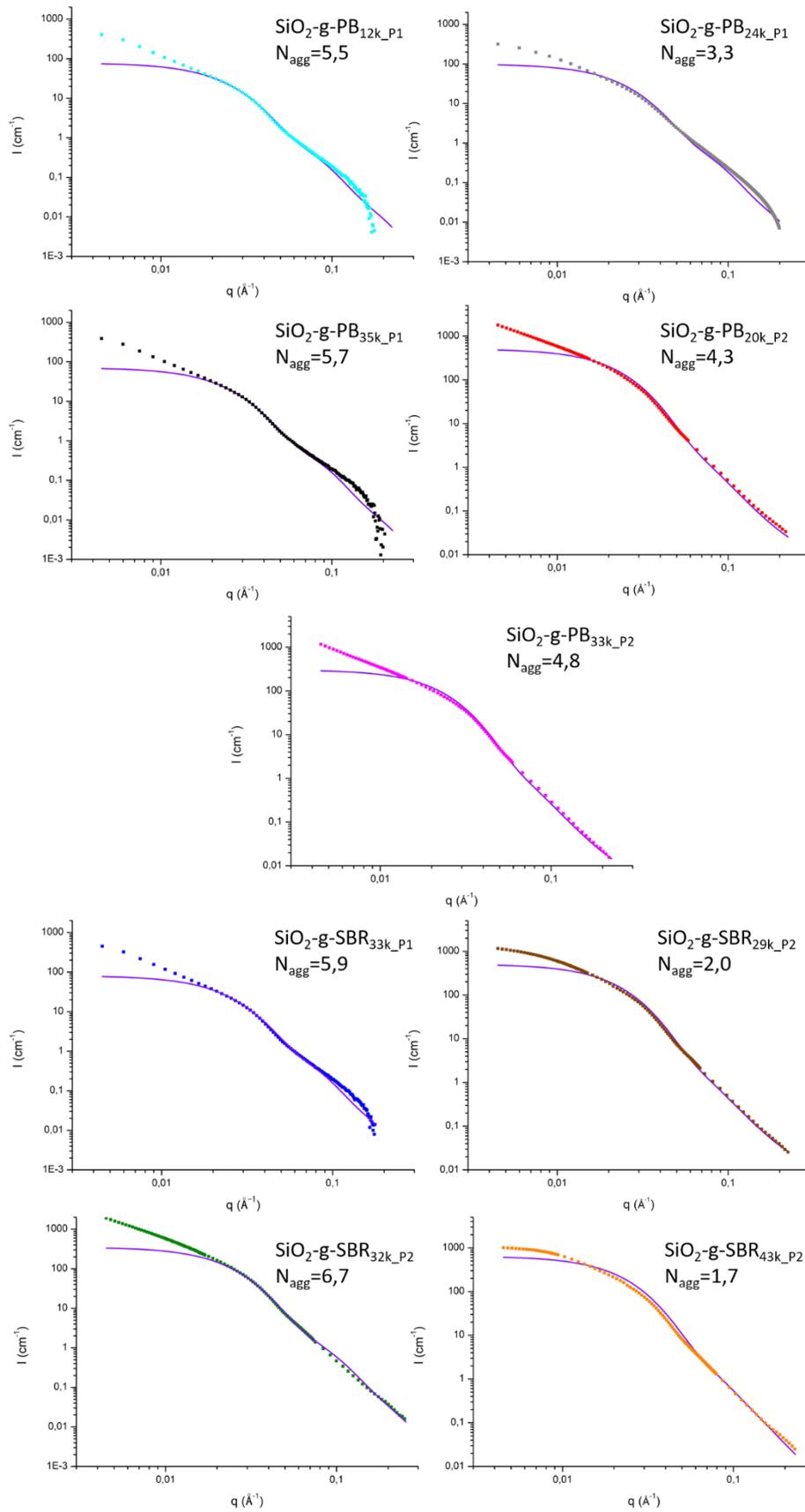


Figure III- 5 : Intensité de diffusion des particules en DXPA pour chaque synthèse de  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}$  (points) ainsi que leurs intensités théoriques modélisées (trait plein) et  $N_{agg}$  calculé à partir de l'Equation II-5.

### III-3.3. Conformation des chaînes greffées en solution et densité de greffage

La densité de greffage est estimée dans un premier temps par ATG (Figure III- 6), en utilisant la  $M_w$  des chaînes greffées déterminée par SEC et l'Equation II-1. Les valeurs de  $D_g$  obtenues sont rapportées dans le Tableau III- 7.

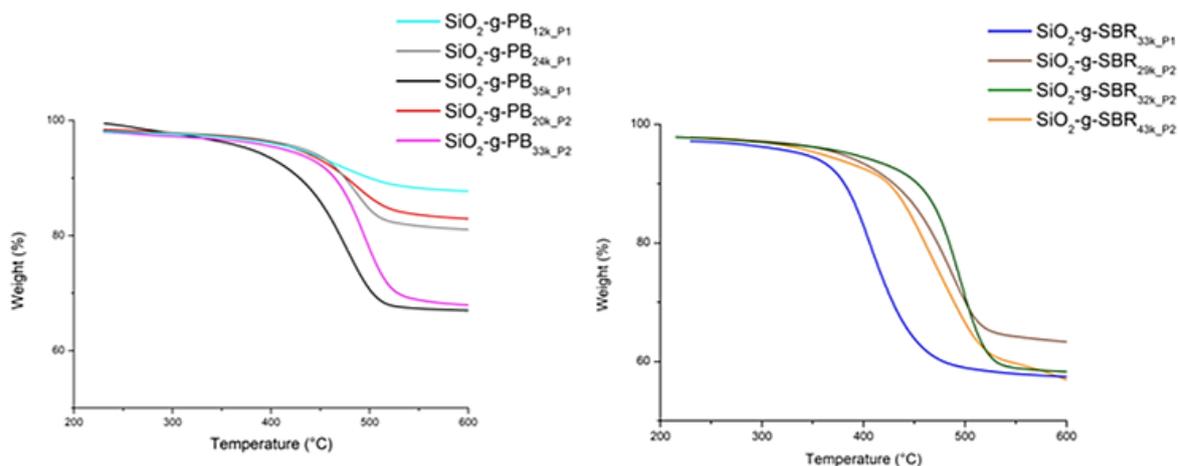


Figure III- 6 : Courbes d'ATG obtenues pour les synthèses  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  (gauche) et  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}$  (droite) avec différentes longueurs de chaînes.

De manière générale, les densités de greffage ainsi calculées sont plus faibles pour les synthèses  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  que les synthèses  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}$ . Cependant, la  $M_w$  utilisée est celle qui est déterminée par SEC en équivalent PS, il est donc possible qu'elle soit plus surestimée dans le cas des chaînes de PB que pour les chaînes de SBR, ce qui expliquerait la tendance observée. Les densités de greffage des synthèses de  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  sont également évaluées par DNPA.

Nom	$D_g$ par ATG avec la $M_w$ (chaîne.nm <sup>-2</sup> ) [équivalent en chaînes/particule]
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>12k</sub> _P1	0,020 [9]
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>24k</sub> _P1	0,019 [8]
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>35k</sub> _P1	0,026 [11]
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>20k</sub> _P2	0,021 [9]
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>33k</sub> _P2	0,025 [11]
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>33k</sub> _P1	0,044 [19]
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>29k</sub> _P2	0,036 [16]
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>32k</sub> _P2	0,045 [20]
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>43k</sub> _P2	0,040 [17]

Tableau III- 7 : Densité de greffage calculées par l'Equation II-1 en utilisant la  $M_w$  et les pertes de masses déterminées en ATG, pour les synthèses de SiO<sub>2</sub>-g-PB et SiO<sub>2</sub>-g-SBR.

Des analyses de DNPA sont réalisées sur les synthèses de SiO<sub>2</sub>-g-PB, dans les conditions de contrast matching, c'est-à-dire dans un mélange de THF hydrogéné et de THF deutéré, dans des proportions telles que la densité de longueur de diffusion du solvant est identique à celle des particules de silice. Ces mesures nous permettent d'évaluer certains paramètres de la couronne de PB greffée, comme le rayon de giration  $R_g$  ou la densité de greffage  $D_g$ .

Le modèle utilisé afin de déterminer ces variables à partir des courbes de diffusion est le modèle de Pedersen à chaînes gaussiennes, identique à celui utilisé dans le chapitre II. Les paramètres fixés sont donc : les densités de longueur de diffusion du solvant, du polymère greffé et des particules de silice, la fraction volumique en particule ( $\phi_{SiO_2}$ ), la polydispersité en taille ( $\sigma_{\log \text{ normal}}$ ), le rayon du coeur ( $R_c$ ) fixé à partir de l'Equation II-6 et du  $N_{agg}$  mesuré en DXPA. Enfin le dernier des paramètres calculés est le volume de la chaîne ( $V_{chaîne}$ ) (Equation II-7). Pour ce dernier une approximation est réalisée contrairement au cas de la couronne de polyisoprène. En effet, l'erreur sur les  $M_w$  liée à leurs déterminations à partir d'une calibration PS est répercutée sur les valeurs de  $V_{chaîne}$ .

Les courbes de DNPA sont représentées dans la Figure III- 7. Nous pouvons noter dans un premier temps que les intensités de diffusions ne sont pas mesurées sur la même gamme de valeurs de  $q$ . Ceci est en partie dû au fait que les analyses des deux synthèses réalisées avec le protocole P2 (SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>20k</sub>\_P2 et SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>33k</sub>\_P2) ont été effectuées sur l'appareil D11 à l'Institut Laue Langevin à

Grenoble alors que les mesures pour les synthèses effectuées avec le protocole P1 ont été réalisées sur l'appareil PA20 au CEA Saclay, d'où l'obtention d'une mesure à des valeurs de  $q$  plus faibles.

Nous pouvons observer que le modèle permet de prévoir efficacement l'intensité mesurée expérimentalement uniquement à partir d'une valeur de  $q$  d'environ  $7.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Comme démontré précédemment, le nombre d'agrégation mesuré pour les synthèses de nanoparticules greffées PB est plus élevé que celui mesuré pour les particules greffées PI. Ceci permet d'expliquer l'écart entre la courbe théorique et la courbe expérimentale aux faibles valeurs de  $q$ .

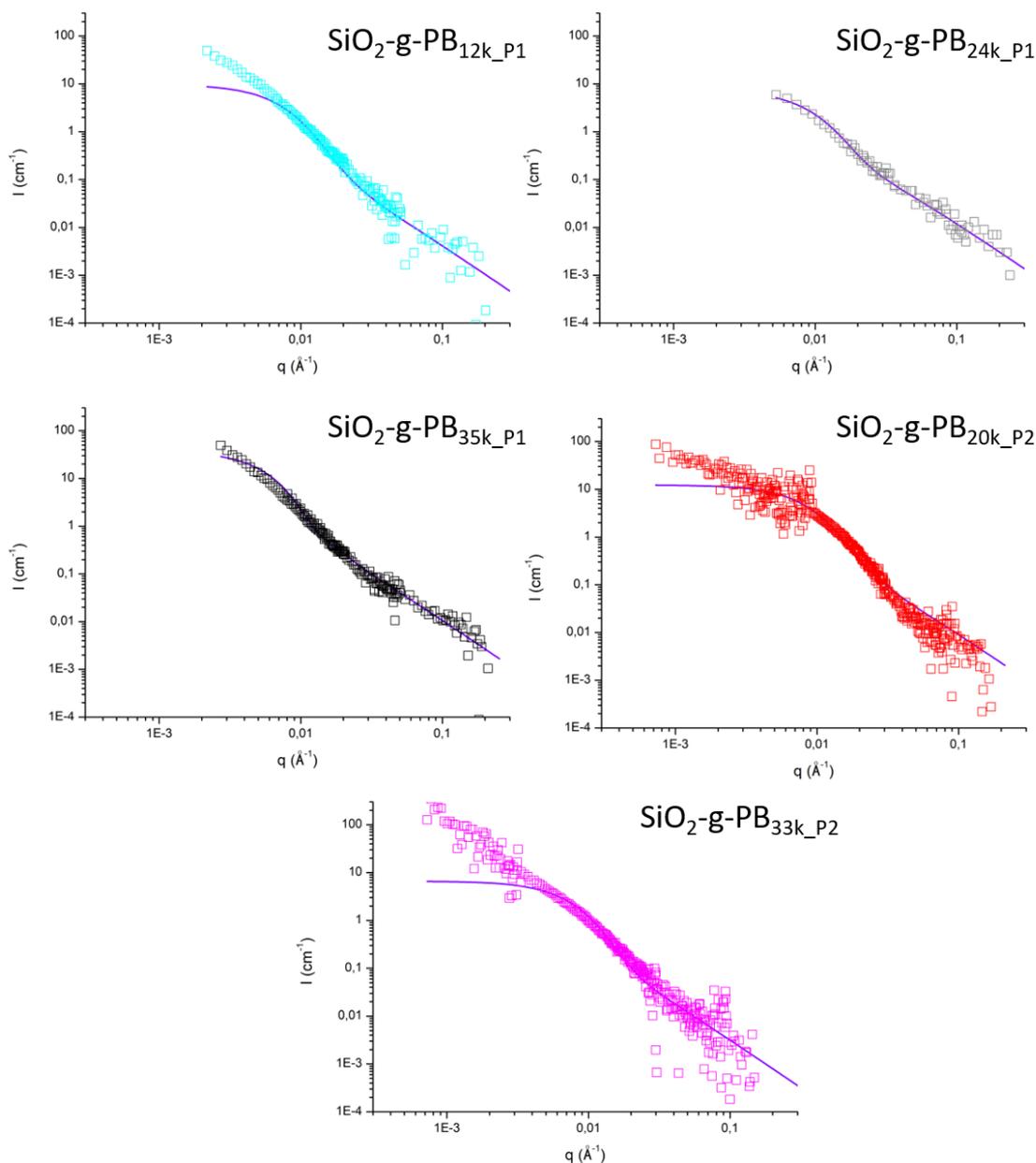


Figure III- 7 : Intensité diffusée par la couronne de PB en DNPA pour les synthèses  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{12\text{k\_P1}}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{24\text{k\_P1}}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{35\text{k\_P1}}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{20\text{k\_P2}}$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{33\text{k\_P2}}$  et leurs intensités théoriques obtenues par le modèle de Pedersen (trait plein).

Le calcul de l'intensité théorique diffusée permet de déterminer les paramètres  $D_g$  et  $R_g$ . Il est cependant important de rappeler que ceux-ci ne sont que des estimations du fait de l'erreur engendrée par la valeur du paramètre  $V_{\text{chaîne}}$ . L'ensemble des variables utilisées pour la modélisation sont rapportées dans le Tableau III- 8. Dans un premier temps nous pouvons observer que les valeurs de  $D_g$  sont similaires à celles calculées pour les synthèses  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$ , soit environ  $0,03 \text{ chaîne.nm}^{-2}$  et légèrement supérieures à celles déterminées par ATG. Ces résultats sont cohérents avec le fait que

le greffage de l'amorceur est réalisé dans les mêmes conditions pour ces synthèses et que l'étape de polymérisation ne semble pas influencer ce paramètre.

Nom	$\Phi_{\text{SiO}_2}^a$	$R_c$ (nm) <sup>a</sup>	$D_g$ (chaîne.nm <sup>-2</sup> ) <sup>b</sup>	$V_{\text{chaîne}}$ (nm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	$R_g$ (nm) <sup>b</sup>
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>12k</sub> _P1	0,040	11,0	0,032	19	6,0
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>24k</sub> _P1	0,015	8,9	0,024	39	4,4
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>35k</sub> _P1	0,023	10,7	0,027	58	8,0
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>20k</sub> _P2	0,016	10,5	0,034	33	4,8
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>33k</sub> _P2	0,006	10,1	0,025	54	7,0

Tableau III- 8 : Variables impactant l'intensité diffusée par la couronne de polybutadiène en DNPA selon le modèle de Perdersen <sup>a</sup>fixées et <sup>b</sup>déterminées par modélisation.

De plus, malgré le fait que le THF soit un solvant  $\Theta$  pour le polybutadiène, nous observons que le  $R_g$  n'augmente pas linéairement en fonction de la masse molaire des chaînes greffées (Figure III- 8). En effet celui-ci diminue lorsque la  $M_w$  augmente jusqu'à 24 000 g.mol<sup>-1</sup> puis augmente ensuite avec la  $M_w$ . Cette observation est en accord avec l'hypothèse, formulée dans le chapitre précédent, selon laquelle l'organisation spatiale des chaînes courtes serait influencée par la courbure de la surface (diminution du  $R_g$  déterminé), contrairement aux longues chaînes. Ces dernières auraient une organisation spatiale proche de celle observée pour des polymères non greffés et ceci expliquerait donc l'augmentation du  $R_g$  avec la  $M_w$  à partir d'une certaine masse molaire.

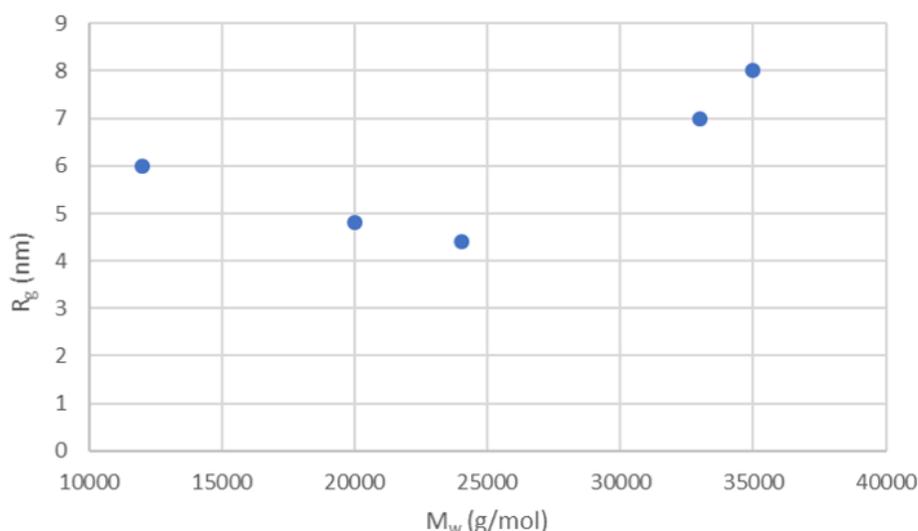


Figure III- 8 : Evolution du rayon de giration  $R_g$ , déterminé par modélisation des courbes de DNPA, en fonction de la  $M_w$  des chaînes greffées.

#### III-4. Synthèse de nanoparticules greffées de chaînes de polybutadiène deutéré

L'étude de la conformation des chaînes en solution est importante afin de caractériser précisément la couronne de polymère greffé après la synthèse. Cependant il apparaît intéressant de mener la même étude lorsque les particules greffées sont dispersées dans une matrice, notamment afin d'observer l'évolution du rayon de giration en fonction du rapport P/N.

Toutefois, comme cela a été décrit dans le premier chapitre, les analyses de DNPA ne sont possibles que s'il existe un contraste de diffusion suffisamment important entre l'élément à analyser et son environnement. Il en résulte donc que pour observer la conformation des chaînes greffées dans une matrice, les deux types de polymères doivent avoir des densités de longueurs de diffusion significativement différentes. Dans cet objectif, une des solutions couramment décrite dans la littérature est l'utilisation de polymères deutérés. Pour cela, nous réalisons donc une synthèse de SiO<sub>2</sub>-g-PB par le protocole P2 en utilisant du butadiène deutéré (B<sub>d</sub>).

Le protocole de synthèse est identique à celui utilisé pour la polymérisation du butadiène, à l'exception de la purification du monomère. En effet pour les synthèses précédentes, dans le cas du protocole P2, les monomères (butadiène et styrène) sont purifiés sur une colonne d'alumine. Le butadiène deutéré étant plus coûteux et disponible en quantité limitée, nous souhaitons éviter les étapes de manipulation durant lesquelles nous pourrions perdre une partie du monomère, il est donc utilisé directement, sans purification. La présence de molécules utilisées comme stabilisants pourrait engendrer des réactions de terminaison irréversible avec le radical amorceur ou le radical propageant. Cependant la NMP ne nécessite pas des conditions de puretés aussi strictes que la polymérisation anionique et devrait donc tout de même pouvoir être effectuée.

Dans cette partie, l'objectif n'est pas l'étude de la dispersion en fonction de la longueur des chaînes greffées, mais uniquement l'étude de la conformation des chaînes greffées dans une matrice. Aussi, nous ne réalisons qu'une seule synthèse de particules SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>d</sub>, qui seront par la suite dispersées dans deux matrices de masses molaires différentes. De même il n'apparaît pas non plus nécessaire de procéder au dégreffage des chaînes de polymère, la caractérisation des masses molaires est réalisée sur les chaînes libres récupérées après l'ultrafiltration. L'analyse SEC ainsi effectuée nous permet de déterminer une masse molaire M<sub>n</sub> de 17 400 g.mol<sup>-1</sup> et une dispersité Đ de 1,26 en équivalent PS (Figure III- 9). La dispersité des chaînes libres de PB<sub>d</sub> est similaire à celles mesurées pour les chaînes libres de PB dont la synthèse a été réalisée via le même protocole (P2). Dans le cas

de cette synthèse, le fait que le monomère ne soit pas purifié ne semble pas avoir entraîné un nombre trop important de terminaisons irréversibles. Cependant, nous ne pouvons pas le confirmer sans étude approfondie de la cinétique de la polymérisation et de la microstructure des chaînes.

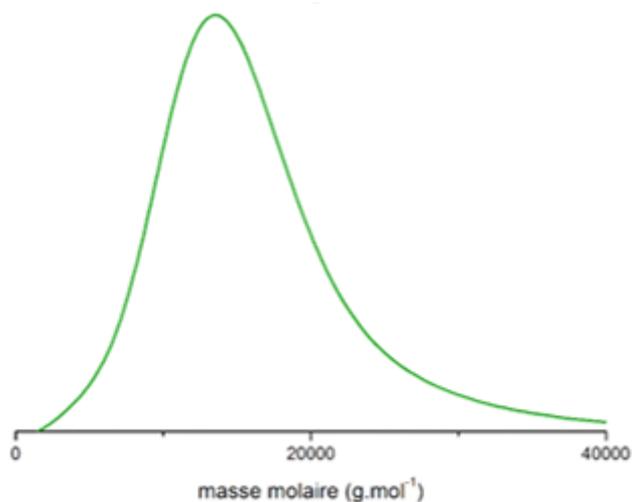


Figure III- 9 : Courbe de SEC obtenue pour la synthèse de SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>n</sub> d'après l'analyse des chaînes libres.

## Conclusion

Ce chapitre retrace l'ensemble des synthèses effectuées afin de réaliser des nanoparticules de silice greffées de chaînes de PB et SBR. Des essais préliminaires ont démontré la difficulté de greffer des chaînes de SBR, de masses molaires  $40\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , préalablement synthétisées. La méthode de greffage par « grafting from » est apparue plus efficace et a été, par conséquent, la méthode retenue pour notre étude.

Pour cela, le protocole mis en place et décrit dans le chapitre II pour la synthèse de  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  a dû être adapté à la manipulation du butadiène. Plusieurs résultats peuvent être extraits des deux types de synthèses utilisés pour le « grafting from » dans ce chapitre. En effet, le protocole P2, réalisé avec des monomères non dilués et purifiés, a permis de démontrer la possibilité de contrôler la polymérisation du butadiène par NMP, grâce à l'utilisation de l'alcoxyamine MAMA-NHS. Ce résultat est d'autant plus significatif que, malgré les nombreuses études réalisées sur la NMP des diènes rapportées dans la littérature, très peu d'entre elles sont consacrées à la polymérisation du butadiène. En outre, le protocole P2 a été utilisé pour synthétiser des nanoparticules de silice greffées de chaînes de polybutadiène deutéré qui permettront, dans le chapitre suivant, l'analyse de la conformation des chaînes greffées dans une matrice par DNPA.

Nous avons également noté que les polymères greffés obtenus par le protocole P1 ont des dispersités plus élevées que celles des polymères greffés obtenus par le protocole P2. En effet, des réactions de terminaisons irréversibles plus nombreuses, dans le cas du protocole P1, peuvent être induites par la présence d'oxygène et d'impuretés, les monomères n'étant pas purifiés. Cependant nous avons pu démontrer que ce phénomène n'avait pas d'influence sur l'état d'agrégation des particules en solution.

Enfin, l'analyse de DNPA réalisée sur l'ensemble des échantillons de  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  a été utilisée pour caractériser la couronne de polymère greffé. Ceci a permis, d'une part, de confirmer que la densité de greffage des chaînes ne dépend pas du monomère utilisé mais plus vraisemblablement de l'étape de greffage de l'amorceur. D'autre part, nous avons consolidé l'hypothèse selon laquelle l'organisation spatiale des chaînes greffées est influencée par la surface des particules lorsque les polymères ont des masses molaires faibles.

Ainsi, à partir de ces deux protocoles, différentes synthèses de SiO<sub>2</sub>-g-PB et SiO<sub>2</sub>-g-SBR ont été effectuées et seront utilisées dans le dernier chapitre pour l'étude de la dispersion dans une matrice SBR.



# Chapitre IV



## **Chapitre IV - Nanoparticules de silice greffées PB et SBR: dispersion dans une matrice SBR**

### **Introduction**

L'ensemble des synthèses de nanoparticules de silice greffées, réalisées et rapportées dans le chapitre III sont utilisées pour l'élaboration de nanocomposites. Ainsi, ce chapitre décrit l'étude de la dispersion des particules de silice greffées de chaînes de polybutadiène et SBR dans différentes matrices, à 5% massique.

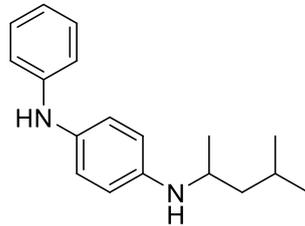
Les polymères greffés et ceux utilisés comme matrice ne sont pas synthétisés à partir d'une même technique de polymérisation. Ceci peut significativement impacter les proportions des différents isomères dans les chaînes de polymère dans le cas de polydiènes et par conséquent leur compatibilité. Une première partie du chapitre est donc consacrée à la caractérisation de la microstructure des polymères greffés et ceux utilisés comme matrice. Par la suite, dans chaque système étudié, les analyses de DSC des mélanges de polymères greffés et libres sont réalisées afin d'évaluer la miscibilité des polymères. Dans cette partie, une étude de la conformation des chaînes greffées de polybutadiène dans des matrices de même nature est également effectuée. Pour cela les composites sont analysés par DNPA après la création d'un contraste entre la matrice et les chaînes greffées grâce à l'utilisation de polymères deutérés.

La deuxième partie du chapitre décrit l'étude de la dispersion de particules de silice greffées de chaînes de polybutadiène dans des matrices SBR. Dans ce cas, la nature des chaînes greffées et des chaînes de la matrice est différente, et les deux types de polymères ne sont pas compatibles. Pour autant, il existe tout de même une miscibilité partielle entre eux, il s'agit donc d'une situation intermédiaire entre les deux cas étudiés dans le chapitre II ( $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  dans matrice PI et  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}$  dans matrice SBR). L'état de dispersion des particules est évalué en fonction de deux paramètres : le protocole de synthèse des particules greffées utilisé (protocoles 1 et 2 décrits dans le chapitre précédent) et le ratio P/N.

Enfin, la dernière partie du chapitre est consacrée à l'analyse de la dispersion de particules de silice greffées SBR dans des matrices SBR. Deux cas sont étudiés, avec pour l'un un taux de styrène significativement plus élevé dans les chaînes greffées que dans celles de la matrice, ce qui peut entraîner une faible compatibilité entre elles. Dans le deuxième cas la proportion d'unité styrène

dans le polymère greffé est proche de celle dans la matrice. Pour les deux systèmes, l'évaluation de la dispersion est effectuée en fonction du ratio P/N. L'étude de la dispersion des particules est également effectuée dans des systèmes plus complexes pour lesquels différents taux de plastifiants sont ajoutés aux matrices SBR.

*Remarque : Afin d'éviter l'oxydation et par conséquent la réticulation des matrices PB et SBR utilisées, tous les composites analysés dans ce chapitre sont formulés avec 2% massique d'un composé antioxydant et antiozonant (Schéma IV- 1), le N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-1,4-phenylènediamine (connu industriellement sous le nom de 6-PPD).*



*Schéma IV- 1 : Structure chimique du composé antioxydant et antiozonant 6-PPD utilisé dans les formulations de ce chapitre.*

#### IV-0. Caractérisation de la microstructure et température de transition vitreuse

Les microstructures des PB et SBR obtenus par NMP sont déterminées par RMN <sup>13</sup>C (cf. annexe), les températures de transition vitreuse des polymères sont également mesurées par DSC. Les  $T_g$  déterminées expérimentalement sont utilisées pour confirmer la microstructure par comparaison avec la  $T_g$  théorique calculée par l'équation de Fox<sup>169</sup> (Equation IV- 1). En effet celle-ci permet d'approximer la  $T_g$  d'un copolymère en fonction des fractions massiques et des  $T_g$  de chaque homopolymère correspondant. Nous pouvons donc prévoir la  $T_g$  des polybutadiènes en considérant celles de polybutadiènes constitués exclusivement d'isomères 1,2, 1,4-cis ou 1,4-trans ainsi que leurs fractions massiques respectives déterminées par RMN <sup>13</sup>C. Dans le cas du SBR, la contribution du styrène est également prise en compte.

Equation IV- 1

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \frac{\Phi_i}{T_{g_i}}$$

Avec  $\Phi_i$  la fraction massique de chaque forme isomérique dans le polymère (et du styrène dans le cas du SBR) et  $T_{g_i}$  leurs  $T_g$  respectives :  $T_{g_{1,2}}=269K$  ;  $T_{g_{cis}}=167K$  ;  $T_{g_{trans}}=171K$  et  $T_{g_{styrene}}=373K$

Pour les PB et SBR synthétisés par NMP et ceux utilisés comme matrice dans le reste de l'étude et obtenus par polymérisation anionique, le Tableau IV- 1 récapitule les microstructures déterminées, ainsi que les  $T_g$  calculées par l'équation de Fox et celles mesurées par DSC. Le polybutadiène obtenu par polymérisation anionique est noté  $PB_d$  car il correspond à la matrice deutérée utilisée pour l'analyse en DNPA. La détermination des microstructures et des  $T_g$  des polymères synthétisés par NMP est réalisée sur l'ensemble des échantillons, une moyenne est donnée dans le tableau avec des valeurs à  $\pm 1^\circ C$  pour la  $T_g$  et  $\pm 3\%$  pour la microstructure.

*Remarques :* La DSC des PB synthétisés par NMP est réalisée sur plusieurs échantillons entre 15 000 et 25 000  $g.mol^{-1}$ . La DSC des SBR synthétisés par NMP est réalisée sur plusieurs échantillons entre 20 000 et 32 000  $g.mol^{-1}$ . Une moyenne de ces  $T_g$  est donnée dans le Tableau IV- 1.

La DSC du  $PB_d$  est réalisée sur un échantillon de 35 000  $g.mol^{-1}$  et celle du  $SBR_{anionique}$  sur un échantillon de 80 000  $g.mol^{-1}$ .

La  $T_g$  du  $SBR_{NMP}$  est déterminée sur plusieurs échantillons synthétisés par le protocole 2.

Le  $PB_d$  obtenu par polymérisation anionique a été synthétisé par l'entreprise PSS.

Nous notons d'une part que les  $T_{g-FOX}$  calculées sont proches de celles mesurées par DSC, ceci nous permet de confirmer que les microstructures sont déterminées avec une bonne précision. D'autre part, ces dernières sont significativement impactées par le type de polymérisation. Concernant le SBR, le taux d'isomère 1,2 est inférieur dans le cas de la polymérisation par NMP, par conséquent la  $T_g$  est également plus faible. Dans le cas du PB, la polymérisation anionique est effectuée dans des conditions entraînant un très faible taux (voire l'absence totale) d'isomère 1,2. Le PB composé majoritairement de l'isomère 1,4-cis a une température de transition vitreuse très basse, inférieure à celle pouvant être mesurée par l'appareil de DSC ( $< -85^\circ\text{C}$ ).

Polymère	% styrène	% 1,2	% 1,4-trans	% 1,4-cis	$T_{g-FOX}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_g$ DSC ( $^\circ\text{C}$ )
PB <sub>NMP</sub>	0	25	50	25	-87	-82
PB <sub>d</sub>	0	0	56	44	-104	$< -85^\circ\text{C}$
SBR <sub>NMP</sub>	30	13	34	23	-59	-55
SBR <sub>anionique</sub>	26	31	23	20	-38	-38

Tableau IV- 1 : Microstructures des PB et SBR synthétisés par NMP et polymérisation anionique et leurs  $T_g$  calculées par l'Equation IV-1 et mesurées par DSC.

## IV-1. Dispersion des particules SiO<sub>2</sub>-g-PB dans une matrice PB

### IV-1.1. Miscibilité des polymères greffés (PB) et libres (PB)

La mesure des  $T_g$  par DSC pourrait être un moyen de vérifier la compatibilité entre le PB<sub>NMP</sub> et le PB<sub>d</sub> qui sont tous deux utilisés pour l'étude de la conformation des chaînes dans la partie suivante. Dans le cas présent, l'appareil de mesure utilisé ne permet pas d'atteindre des températures suffisamment basses pour vérifier qu'il n'y ait qu'une seule  $T_g$  et que les deux PB sont miscibles. Toutefois, pour un mélange à 50% massique de PB<sub>NMP</sub> et 50% de PB<sub>d</sub> nous n'observons plus la  $T_g$  du PB<sub>NMP</sub> aux environs de  $-82^\circ\text{C}$ . Cela nous permet de confirmer la présence d'interactions entre les deux polymères qui influent sur la température de transition vitreuse, et en déduire qu'ils ne sont donc pas totalement immiscibles.

#### IV-1.2. Etude de la conformation des chaînes greffées dans une matrice par DNPA

L'étude de la conformation des chaînes greffées dans une matrice est réalisée à partir de composites contenant des polymères greffés et une matrice qui sont tous deux synthétisés par NMP ou des chaînes greffées obtenues par NMP et une matrice polymérisée par voie anionique. Dans tous les cas, un des deux types de polymère (greffé ou libre) est deutéré, ceci permet de créer un contraste entre les chaînes greffées et les chaînes libres et par conséquent d'observer la conformation des chaînes greffées dans une matrice par analyse DNPA.

Ainsi, quatre nanocomposites, à 5% massique en SiO<sub>2</sub>, sont élaborés et leurs compositions sont données dans le Tableau IV- 2.

Nom	Particules greffées	Matrice
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>d_22k</sub> / PB <sub>7k</sub>	SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>d_22k</sub> (deutééré)	PB <sub>7k</sub> (hydrogéné)
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>d_22k</sub> / PB <sub>14k</sub>	SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>d_22k</sub> (deutééré)	PB <sub>14k</sub> (hydrogéné)
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>20k_P2</sub> / PB <sub>d_35k</sub>	SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>20k_P2</sub> (hydrogéné)	PB <sub>d_35k</sub> (deutééré)
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>33k_P2</sub> / PB <sub>d_35k</sub>	SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>33k_P2</sub> (hydrogéné)	PB <sub>d_35k</sub> (deutééré)

Tableau IV- 2 : Composition des quatre nanocomposites analysés en DNPA pour l'étude de la conformation des chaînes greffées.

Les matériaux sont analysés en DNPA et l'intensité diffusée est modélisée avec le modèle de Pedersen (Figure IV- 1), en utilisant les variables suivantes qui sont fixées par calcul (a), fixées d'après la caractérisation de la couronne de polymère greffé par DNPA en solution (b), ou modélisées (c) :

(a) les densités de longueur de diffusion des différents composants  $\rho_{\text{SiO}_2}=3,40.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\rho_{\text{PB-h}}=4,06.10^9 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\rho_{\text{PB-d}}=6,74.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , le rayon du cœur  $R_c$  et le volume des chaînes greffées  $V_{\text{chaîne}}$

(b) la polydispersité en taille ( $\sigma_{\log \text{ normal}}=0,3$ ) et la densité de greffage  $D_g$

(c) le rayon de giration des chaînes greffées  $R_g$  et la fraction volumique en particules  $\phi_{\text{SiO}_2}$

Ces variables sont rapportées dans Tableau IV- 3.

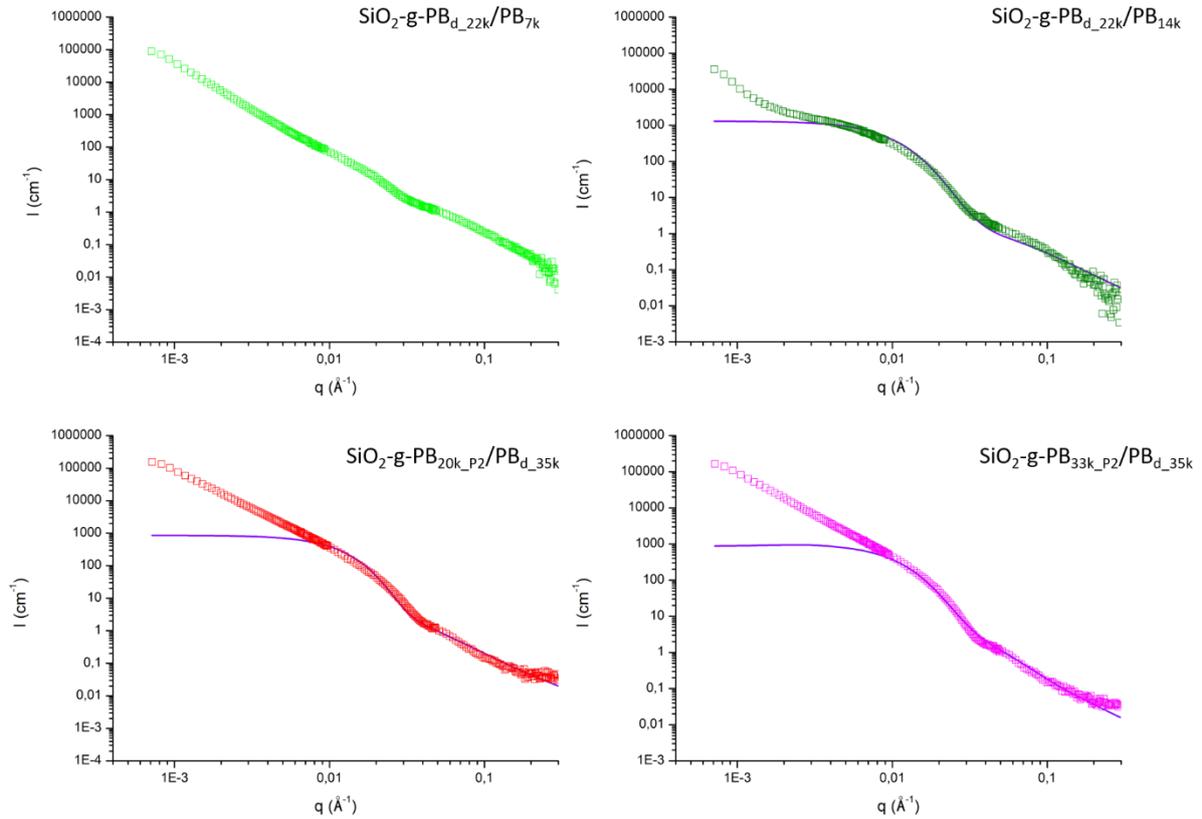


Figure IV- 1 : Intensité diffusée par la couronne de PB en DNPA pour les composites  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{d_{22k}}/\text{PB}_{7k}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{d_{22k}}/\text{PB}_{14k}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{20k\_P2}/\text{PB}_{d_{35k}}$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{33k\_P2}/\text{PB}_{d_{35k}}$  et leurs intensités théoriques obtenues par le modèle de Pedersen (trait plein).

Nom	P/N	$\Phi_{\text{SiO}_2^c}$	$R_c$ (nm) <sup>b</sup>	$D_g$ (chaîne.nm <sup>-2</sup> ) <sup>b</sup>	$V_{\text{chaîne}}$ (nm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	$R_g$ solution (nm) <sup>b</sup>	$R_g$ (nm) <sup>c</sup>	$R_g/R_g \text{ sol}$
$\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{d_{22k}}/\text{PB}_{7k}$	0,32	/	10,0	0,032	38	5,0	/	/
$\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{d_{22k}}/\text{PB}_{14k}$	0,63	0,032	10,0	0,032	38	5,0	3,0	0,6
$\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{20k\_P2}/\text{PB}_{d_{35k}}$	1,85	0,030	10,5	0,034	33	4,8	4,0	0,8
$\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{33k\_P2}/\text{PB}_{d_{35k}}$	1,12	0,030	10,1	0,025	54	7,0	5,5	0,8

Tableau IV- 3 : Variables impactant l'intensité diffusée par la couronne de polybutadiène greffé en DNPA selon le modèle de Pedersen <sup>a</sup>fixées par calcul, <sup>b</sup>fixées d'après l'analyse DNPA de la couronne de polymère greffé en solution et <sup>c</sup>déterminées par modélisation.

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure IV- 2, représentant les intensités de diffusion des composites en DXPA et les facteurs de structure inter-particule, les particules sont plus agrégées dans le cas du composite  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{d_{22k}}/\text{PB}_{7k}$  (ratio P/N=0,32). Dans cet échantillon, la masse molaire de la matrice, de  $7\,000\text{ g.mol}^{-1}$ , est déterminée par SEC avec une calibration PS. Comme rapporté dans le chapitre précédent, nous savons que cette calibration entraîne une surestimation de la  $M_n$ . Nous pouvons donc penser qu'elle est très faible, et proche de la masse critique d'enchevêtrement du polybutadiène (entre  $2\,000$  et  $4\,000\text{ g.mol}^{-1}$  en fonction de la microstructure). Une  $M_n$  inférieure à la masse critique d'enchevêtrement pourrait expliquer l'agrégation très importante des particules dans ce composite. La conséquence de cet état d'agrégation est qu'il est difficile de modéliser la courbe de diffusion en DNPA pour ce composite et que nous ne pouvons donc pas déterminer le  $R_g$  des chaînes greffées dans ce cas.

Le composite  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{d_{22k}}/\text{PB}_{14k}$  présente une meilleure dispersion des particules que les deux autres échantillons. Ceci peut être lié à son faible ratio P/N, mais également au fait que la matrice utilisée est synthétisée par NMP et a, par conséquent, la même microstructure que les chaînes greffées, donc une meilleure compatibilité que lorsque les microstructures sont différentes.

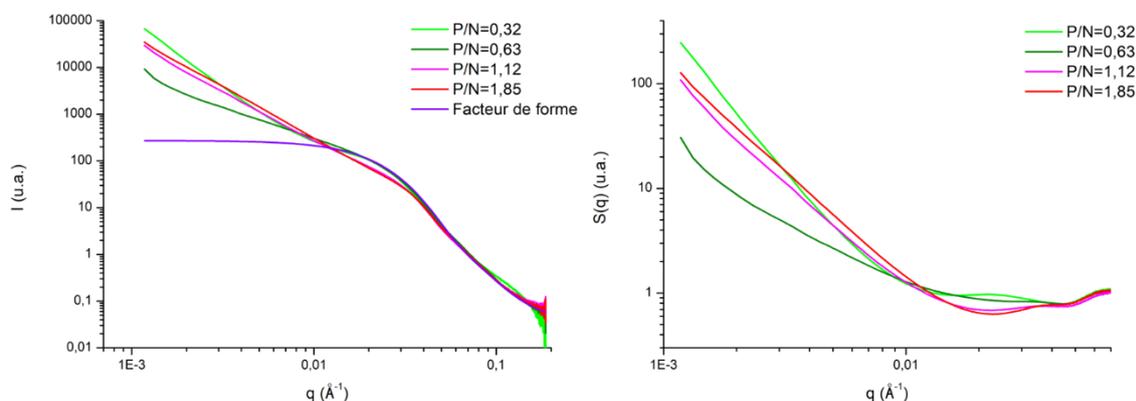


Figure IV- 2 : Intensité de diffusion mesurée en DXPA pour les  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  dispersées dans des matrices PB (à gauche) et facteur de structure inter-particule (à droite) en fonction du ratio P/N.

A partir des analyses DNPA sur les composites dont les P/N valent entre 0,63 et 1,85, nous pouvons noter que le rayon de giration des chaînes greffées dans la matrice est inférieur à celui mesuré en solution. Les chaînes greffées ont donc une conformation plus compacte dans les matrices qu'en solution, que leur masse molaire soit supérieure ou inférieure à celle de la matrice. Ce changement

d'organisation spatiale des chaînes greffées a déjà été rapporté dans la littérature par Chevigny et al.<sup>170</sup> ainsi que Robbes et al.<sup>171</sup>. Dans le premier cas les nanocomposites sont constitués de particules de silice greffées d'une couronne de PS<sub>D</sub> dans une matrice copolymère statistiques PS<sub>H</sub>-co-PS<sub>D</sub>. Dans le deuxième cas, les particules de silice sont greffées de PS<sub>H</sub> et dispersées dans une matrice PS<sub>D</sub>. Les deux études montrent des diminutions significatives des rayons de giration dans la matrice, les ratios  $R_g/R_{g\ sol}$  que nous observons pour les films SiO<sub>2</sub>-g-PB/PB (de 0,6 à 0,8) sont en accord avec ceux observés par Robbes et al., de l'ordre de 0,8. L'étude de Chevigny et al. montre une évolution significative du ratio  $R_g/R_{g\ sol}$  en fonction du ratio P/N, avec une compression des chaînes d'autant plus importante que le P/N augmente. Nous n'observons pas cette tendance dans notre cas, mais il est possible que la différence entre les états de dispersion des particules dans les trois composites ne soit pas suffisamment importante pour voir l'effet sur le ratio  $R_g/R_{g\ sol}$ .

## **IV-2. Dispersion des particules SiO<sub>2</sub>-g-PB dans une matrice SBR**

### **IV-2.1. Miscibilité des polymères greffés (PB) et libres (SBR)**

Dans le cas présent, les particules sont greffées de chaînes de polybutadiène et dispersées dans une matrice SBR. Il est donc impératif de vérifier la compatibilité de ces deux polymères avant de procéder à l'élaboration des nanocomposites et à l'étude de la dispersion des particules greffées. Comme précédemment, nous effectuons l'analyse DSC d'un mélange composé à 20% massique de PB obtenu par NMP et 80% massique de SBR utilisé comme matrice et obtenu par polymérisation anionique. La courbe de DSC et les valeurs de T<sub>g</sub> mesurées sont ensuite comparées à celles de chacun des polymères analysés séparément.

La première analyse DSC est réalisée à partir du même programme de température que celui utilisé précédemment, soit avec une rampe de 10°C/min. Nous n'observons qu'une T<sub>g</sub> pour le mélange (T<sub>g</sub>=-60°C), mais nous notons que la transition de phase se produit sur une gamme de températures relativement élevée contrairement à ce qui a été observé dans les autres cas. Nous en déduisons qu'il pourrait y avoir deux T<sub>g</sub> séparées pour le mélange mais que celles-ci sont proches et que nous ne pouvons pas les distinguer en DSC avec cette rampe de température. Nous décidons de réaliser l'analyse en utilisant une rampe de température plus faible (2°C/min). Cette nouvelle analyse nous permet de confirmer qu'il y a effectivement deux T<sub>g</sub>.

Précédemment nous avons observé le cas du mélange de  $PI_{NMP}$  et  $PI_{com}$  pour lequel une seule  $T_g$  était obtenue et le cas du mélange  $PI_{NMP}$  et  $SBR_{anionique}$  pour lequel les deux  $T_g$  de chaque polymère étaient relevées sans aucune variation due au mélange. Dans le cas présent (Figure IV-3), nous observons une situation intermédiaire, le mélange de polymère présente deux  $T_g$  (à  $-74^\circ C$  et  $-56^\circ C$ ), ce qui signifie que les polymères ne sont pas compatibles. Cependant les deux  $T_g$  observées pour le mélange ne correspondent pas exactement à celles des polymères seuls ( $T_{g,PB} = -79^\circ C$  et  $T_{g,SBR} = -39^\circ C$ ) et sont plus proches l'une de l'autre. Nous en déduisons que, contrairement au mélange  $PI_{NMP}$  et  $SBR_{anionique}$ , il y a bien des interactions entre le  $PB_{NMP}$  et le  $SBR_{anionique}$ , et qu'ils sont donc partiellement miscibles.

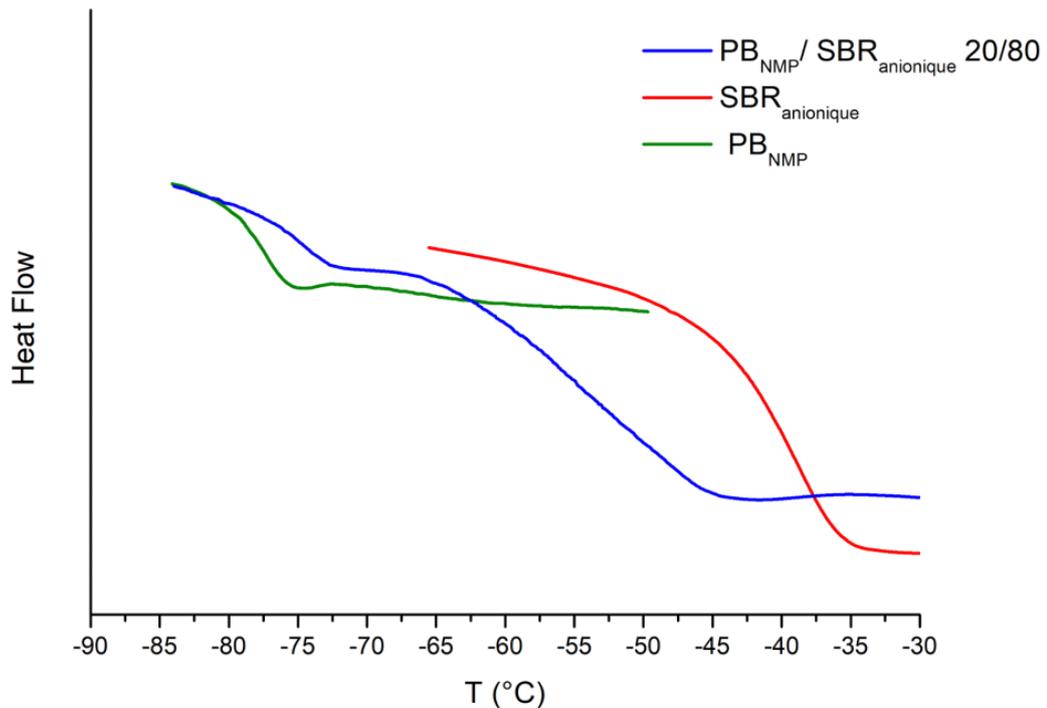


Figure IV-3 : Courbes de DSC montrant les  $T_g$  pour le  $PB_{NMP}$ , le  $SBR_{anionique}$  et un mélange  $PB_{NMP}/SBR_{anionique}$  (20/80).

#### IV-2.2. Effet du protocole de synthèse

Nous avons observé dans le chapitre précédent que l'utilisation du protocole P1 ou du protocole P2 pour la synthèse n'impactait pas la dispersion des particules en solution. Cependant, avant de comparer l'effet du rapport P/N, il est nécessaire de s'assurer qu'il n'y a pas d'influence de la méthode de synthèse utilisée sur la dispersion dans une matrice.

Pour cela nous réalisons des composites à trois ratios P/N différents ( $P/N \approx 1,7$ ,  $P/N \approx 3,2$  et  $P/N \approx 5,0$ ). Pour chacune des valeurs de P/N, deux composites sont élaborés et analysés par DXPA, l'un à partir de particules obtenues par le protocole P1 et l'autre à partir des particules obtenues par le protocole P2. Les courbes d'intensité diffusée sont représentées dans la Figure IV- 4.

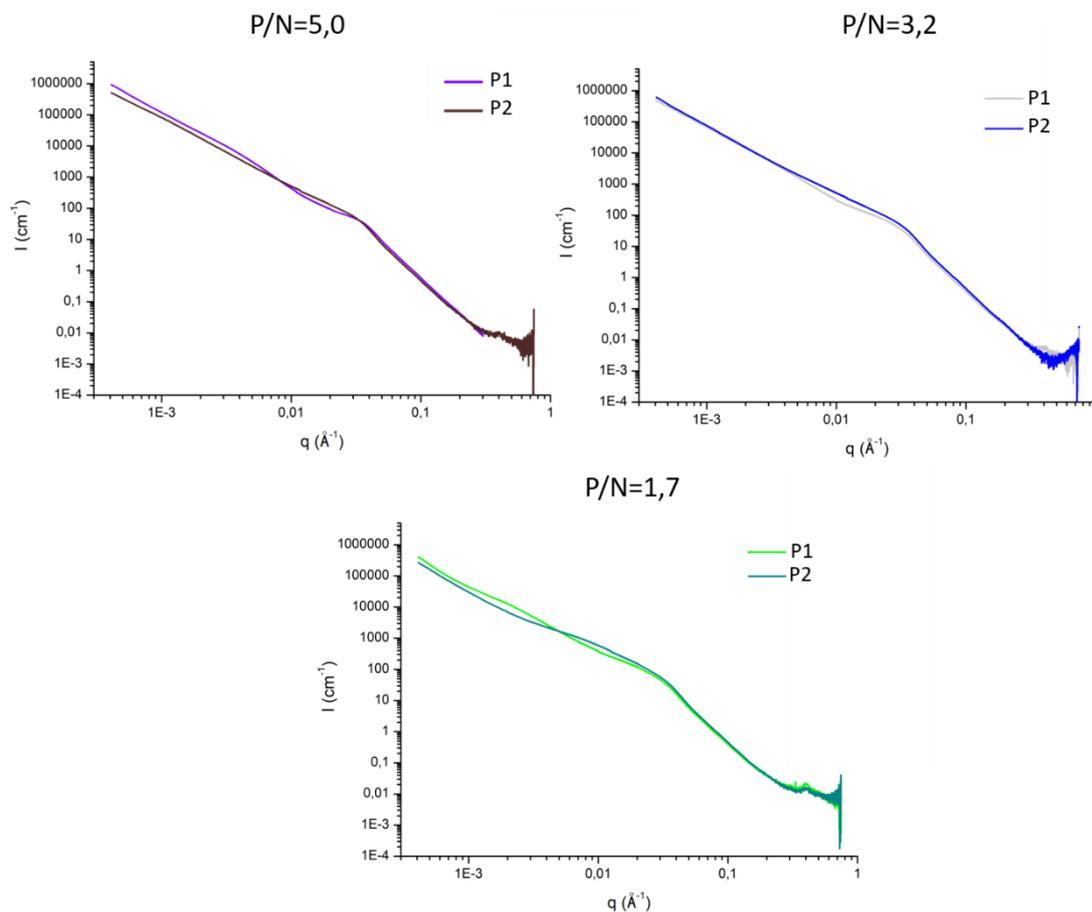


Figure IV- 4 : Intensité de diffusion mesurée en DXPA pour les  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  dispersées dans des matrices SBR pour différents ratios P/N en fonction du protocole utilisé pour la synthèse des particules greffées (P1 ou P2).

A des valeurs de  $q$  comprises entre  $1.10^{-3}$  et  $3.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , nous observons des effets similaires de l'utilisation du protocole 1 quelle que soit la valeur de P/N. La première différence est visible à environ  $1.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , toutes les courbes de DXPA des composites élaborés avec les  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{P1}$

présentent un « creux » par rapport à celles des composites élaborés avec les  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{\text{P}2}$ . Ce changement de pente est représentatif d'interactions attractives entre les particules dans le cas des  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{\text{P}1}$  alors que les interactions entre les particules  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{\text{P}2}$  sont plutôt répulsives. Le deuxième effet est observable à environ  $2.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  et en particulier pour le P/N de 1,7 (représentation du facteur de structure dans la Figure IV- 5). Nous remarquons un pic dans le cas des  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{\text{P}1}$  qui est représentatif d'un effet répulsif entre les agrégats et que l'on n'observe pas pour les  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{\text{P}2}$ .

La principale différence entre les particules greffées synthétisées par chaque protocole est la dispersité des polymères greffés, généralement plus élevée lorsqu'elles sont obtenues par le protocole P1. Cependant nous pouvons affirmer que l'effet attractif entre les particules  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{\text{P}1}$  ne provient pas de la dispersité des chaînes greffées car, dans le cas où le P/N vaut 5, les polymères greffés ont une dispersité d'environ 1,2 quel que soit le protocole de synthèse utilisé.

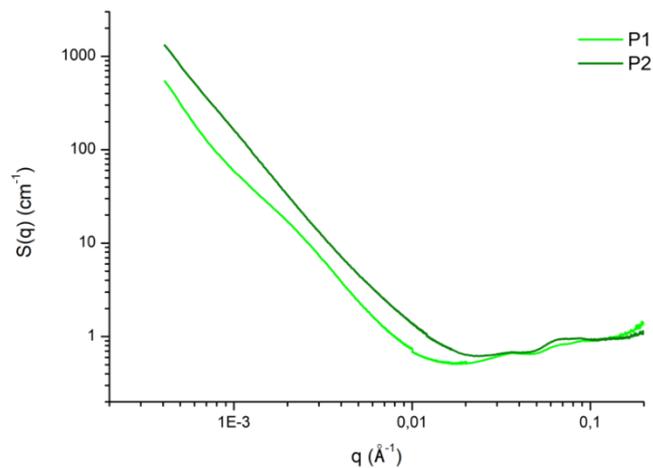


Figure IV- 5 : Facteur de structure inter-particule pour les  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  dispersées dans des matrices SBR (ratio P/N=1,7) en fonction du protocole utilisé pour la synthèse des particules greffées (P1 ou P2).

La seconde différence entre les deux séries de synthèses provient de l'utilisation d'un monomère butadiène purifié pour le protocole P2 alors qu'il ne l'est pas pour le P1. Il est possible qu'il y ait des impuretés mélangées au butadiène et que ces espèces soient polymérisées et donc présentes dans les chaînes de polymère. On peut par exemple retrouver de l'isobutylène dans certains lots de butadiène. Si les chaînes greffées contiennent des unités monomères différentes, cela pourrait augmenter l'incompatibilité avec la matrice. Ceci pourrait donc être responsable de l'effet attractif plus important observé entre les particules obtenues par le protocole P1. Même si l'impact du protocole sur l'état de dispersion dans la matrice est faible, nous décidons de ne pas comparer les

effets du ratio P/N pour tous les échantillons confondus et d'analyser les données pour chaque série séparément.

### IV-2.3. Effet du P/N

Les particules SiO<sub>2</sub>-g-PB sont dispersées dans trois matrices qui sont des SBR non-fonctionnels de 40 000, 80 000 et 180 000 g.mol<sup>-1</sup>. Tous les échantillons sont analysés par DXPA. Les courbes d'intensités diffusées obtenues sont modélisées par le facteur de forme de sphère d'une particule en fixant les paramètres suivants : R<sub>part</sub>= 6 nm ;  $\sigma_{\log \text{ normal}}=0,3$  ;  $\rho_{\text{SiO}_2}=1,89.10^{11} \text{ cm}^{-2}$  ;  $\rho_{\text{matrice}}=8,7.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Le facteur de structure en fonction de q est obtenu en divisant l'intensité totale par le facteur de forme (Figure IV- 6). Nous déterminons ainsi la pente d de la courbe entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-3</sup> Å<sup>-1</sup> reliée à la dimension fractale des agrégats et le N<sub>agg (apparent)</sub>, correspondant au nombre moyen apparent de particules en contact. Ces deux paramètres permettent de calculer un rayon d'agrégat R<sub>agg (apparent)</sub> d'après l'Equation II-7 (Tableau IV- 4). Nous avons démontré précédemment que le protocole de synthèse impactait la dispersion dans la matrice, nous comparons donc l'effet du ratio P/N séparément pour les deux séries d'échantillons.

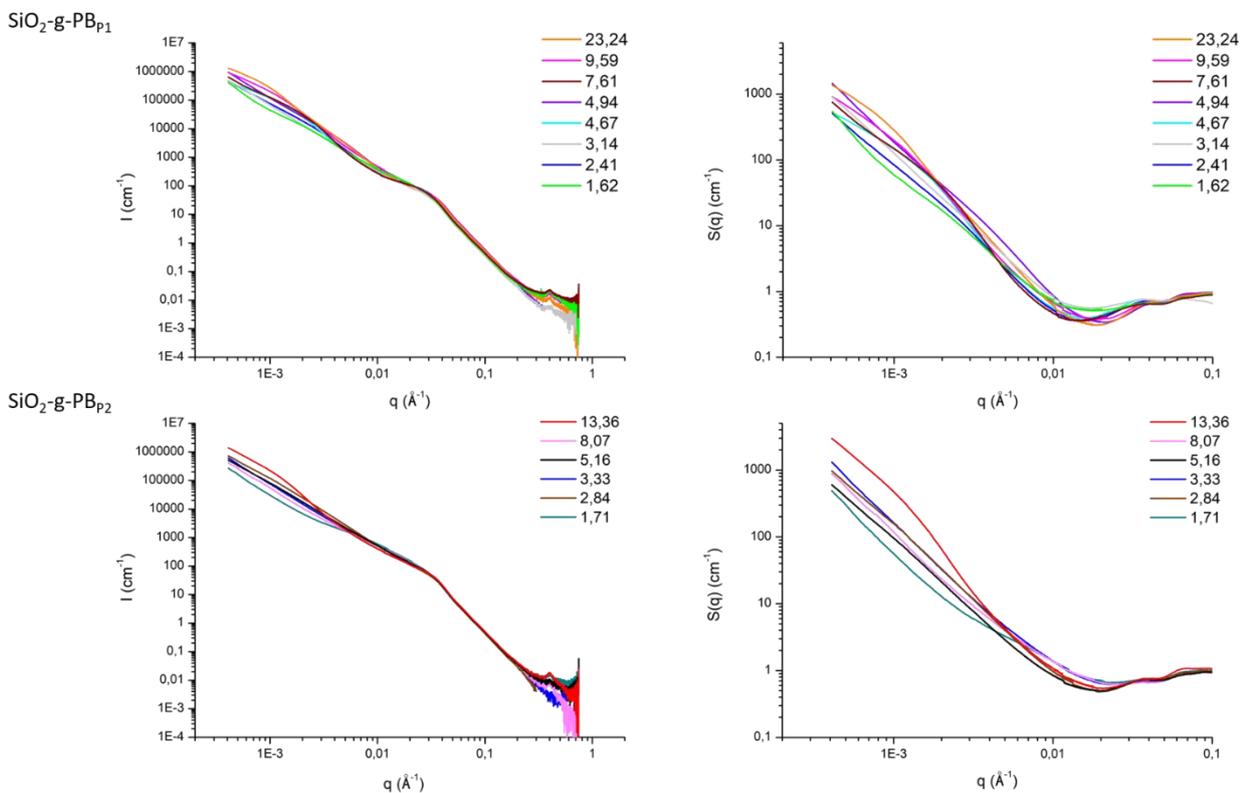


Figure IV- 6 : Intensité de diffusion mesurée en DXPA pour les SiO<sub>2</sub>-g-PB dispersées dans des matrices SBR (à gauche) et facteur de structure inter-particule (à droite) en fonction du ratio P/N pour les particules synthétisées par le protocole 1 (haut) et par le protocole 2 (bas).

Si l'on se rapporte au diagramme de phase représentant la morphologie des agrégats en fonction des valeurs de  $P$ ,  $N$  et  $D_g$ , les nanocomposites présentés dans cette partie se situent tous dans la zone des feuillets connectés (Figure IV- 7). Cependant les courbes de diffusion des composites dont les ratios  $P/N$  sont les plus élevés (23,24 et 9,59 pour P1 et 13,36 pour P2) sont représentatives d'échantillons qui se situent dans la zone de séparation de phase, avec, dans la gamme de  $q$  intermédiaires (entre  $3 \cdot 10^{-3}$  et  $3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ), la marque d'interactions attractives entre les particules et une courbe de  $Sq$  présentant une pente plus élevée qu'aux plus petites valeurs de  $q$  ( $< 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ).

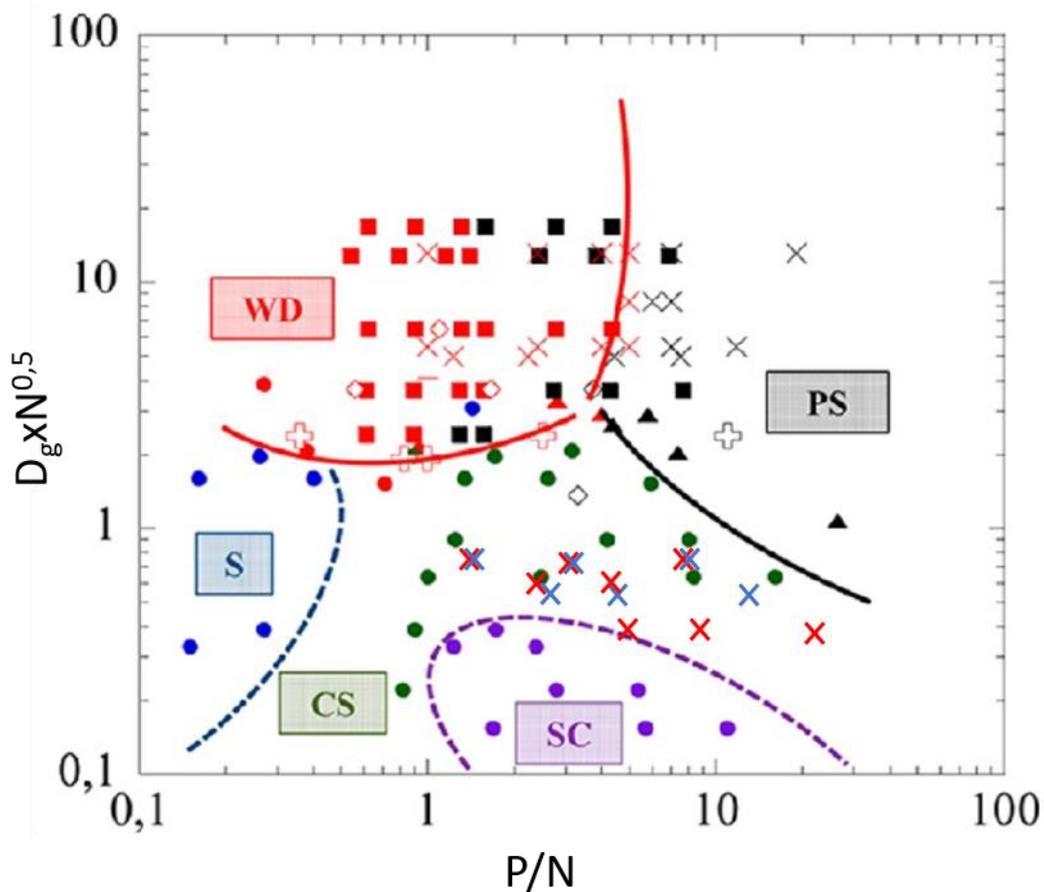


Figure IV- 7 : Diagramme de phase élaboré par Kumar et al.<sup>139</sup> pour prédire la morphologie des agrégats de particules en fonction de  $P$ ,  $N$  et  $D_g$ , avec  $\times$  les points correspondant aux composites réalisés avec les  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{P1}$  et  $\times$  les points correspondant aux composites réalisés avec les  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{P2}$ . (WD= Well Dispersed, PS= Phase Separated, S= Strings, CS= Connected sheets, SC= Small Clusters).

D'autre part, quel que soit le protocole de synthèse utilisé, nous observons que la pente  $d$  tend à diminuer avec le  $P/N$ , ce qui signifie que pour des ratios  $P/N$  élevés les agrégats ont une forme relativement sphérique (en considérant une sphère parfaite pour une dimension fractale de 3) et sont compacts alors que pour des  $P/N$  faibles, la dimension fractale aux alentours de 2 est représentative d'agrégats plus allongés.

Nous observons donc un impact du P/N sur la dimension fractale des agrégats mais il n'y a pas de tendance similaire sur le nombre d'agrégation ou sur le rayon des agrégats. En effet les agrégats formés à des ratios P/N faibles sont moins compacts et plus allongés mais leur taille reste comparable à celle des agrégats formés à des ratios P/N plus élevés (en moyenne des rayons d'agrégat de 100 à 200 nm). Ces observations sont confirmées par les images obtenues en MET (Figure IV- 8).

Protocole	P/N	$N_{agg}$ (apparent)	d	$R_{agg}$ (apparent) (nm)
Protocole P1	23,24	1350	2,30 (=D <sub>f</sub> )	138
	9,59	910	2,40 (=D <sub>f</sub> )	102
	7,61	760	3,05 (D <sub>s</sub> =1,05)	53
	4,94	1450	2,30 (=D <sub>f</sub> )	142
	4,67	500	2,35 (=D <sub>f</sub> )	85
	3,14	890	2,05 (=D <sub>f</sub> )	165
	2,41	500	2,15 (=D <sub>f</sub> )	108
	1,62	500	2,00 (=D <sub>f</sub> )	134
Protocole P2	13,36	3000	3,10 (D <sub>s</sub> =1,10)	80
	8,07	900	2,10 (=D <sub>f</sub> )	153
	5,16	600	2,10 (=D <sub>f</sub> )	126
	3,33	1300	2,07 (=D <sub>f</sub> )	191
	2,84	1000	2,05 (=D <sub>f</sub> )	174
	1,71	500	1,25 (=D <sub>f</sub> )	866

Tableau IV- 4 : Paramètres déterminés d'après le facteur de structure inter-particule des SiO<sub>2</sub>-g-PB obtenues par les protocoles P1 et P2 et dispersées dans des matrices SBR, en fonction du ratio P/N des nanocomposites.

L'augmentation de la longueur des chaînes greffées par rapport à celle de la matrice permet donc d'améliorer la dispersion en diminuant la compacité des agrégats c'est-à-dire que les particules s'éloignent les unes des autres dans les agrégats et ont tendance à former des objets plus ramifiés. Il apparait clairement que les échantillons ayant les ratios P/N les plus élevés ont des phases

constituées uniquement de particules et d'autres uniquement de matrice (séparation de phase). Les dimensions fractales diminuent pour les composites ayant des P/N plus faibles et on observe un effet attractif plus faible entre les particules.

De manière générale, les résultats des paramètres  $N_{agg}$  et  $d$  sont en accord avec ceux attendus dans cette zone du diagramme de phase (Figure IV- 7) et observés sur les images de MET. Nous pouvons tout de même noter que la frontière entre la zone de feuillets connectés (CS) et celle de la séparation de phase (PS) semble décalée par rapport à la prédiction du diagramme. En effet les résultats de l'analyse DXPA et de MET du composite dont le P/N vaut 7,61 montrent qu'il se trouve déjà dans la zone PS, contrairement aux prédictions.

De plus nous notons que la morphologie des agrégats du composite dont le P/N vaut 8,07 correspond à la zone CS, malgré le fait que ces deux points (P/N=7,61 et P/N=8,07) se superposent sur le diagramme. Contrairement au composite ayant un P/N de 7,61, celui-ci est constitué de particules synthétisées par le protocole P2. Cette observation nous permet d'émettre l'hypothèse que le décalage de la frontière est directement dépendant du terme enthalpique qui entre en jeu lorsque les chaînes greffées et libres sont de natures différentes.

Nous avons noté précédemment que les particules synthétisées par le protocole P1 et celles par le protocole P2 ne sont pas identiques et que cela pourrait potentiellement provenir d'une différence de nature chimique entre elles. Cela signifie que le terme d'enthalpie de mélange pour les composites  $SiO_2$ -g-PB<sub>P1</sub>/SBR et celui pour les composites  $SiO_2$ -g-PB<sub>P2</sub>/SBR serait différent. Par conséquent, si le décalage de la frontière entre les différentes zones du diagramme dépend du terme enthalpique, elle ne se situera pas exactement au même endroit dans les deux cas. Ceci expliquerait la différence entre les dimensions fractales pour les deux échantillons ( $D_f \approx 3$  pour P/N=7,61 et  $D_f \approx 2$  pour P/N=8,07), ainsi que le décalage entre les états de dispersion de certains des composites et la prédiction faite d'après le diagramme. En effet, les chaînes greffées PB et les chaînes libres SBR sont partiellement miscibles, il existe donc un terme d'enthalpie de mélange non nul tandis que le diagramme est établi selon des composites pour lesquels celui-ci est nul.

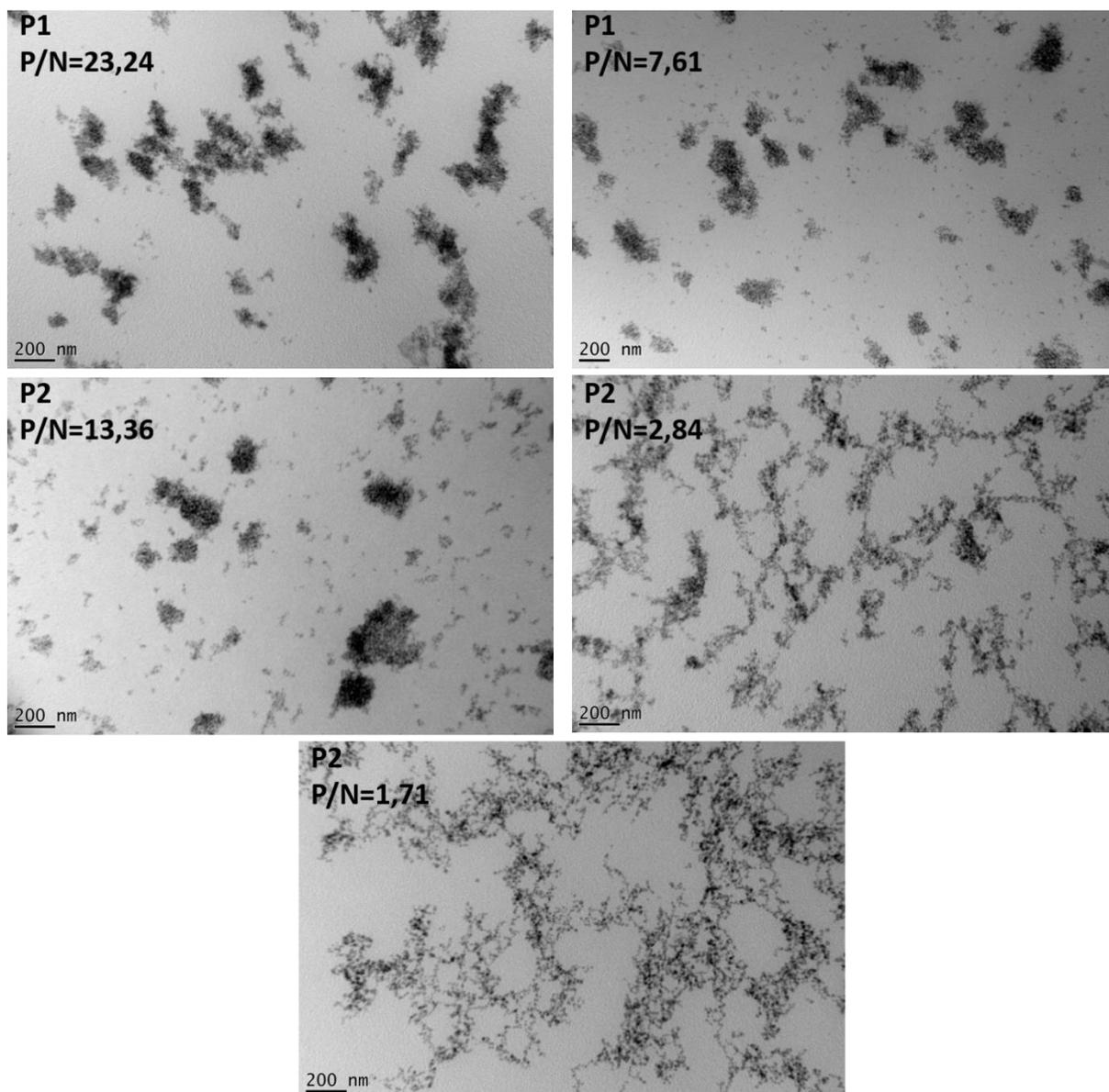


Figure IV- 8 : Images, obtenues par MET à une échelle de 200 nm, des SiO<sub>2</sub>-g-PB synthétisées par le protocole P1 ou le protocole P2 et dispersées dans des matrices SBR en fonction du ratio P/N.

### IV-3. Nanoparticules SiO<sub>2</sub>-g-SBR dans une matrice SBR

#### IV-3.1. Miscibilité des polymères greffés et libres

Des analyses DSC sont réalisées sur des mélanges de SBR synthétisés par NMP et les SBR obtenus par voie anionique qui sont utilisés comme matrice (contenant 26% massique de styrène). Le taux de styrène peut significativement influencer la compatibilité des SBR entre eux. Deux cas différents sont donc considérés, étant donné que tous les SBR greffés obtenus par le protocole P2 sont composés de 30% massique de styrène mais que celui obtenu par le protocole P1 en contient 45% massique (Figure IV- 9).

Le cas a) représente l'analyse DSC du SBR<sub>anionique</sub> ( $T_g = -39^\circ\text{C}$ ), du SBR<sub>NMP</sub> avec 30% massique de styrène ( $T_g = -52^\circ\text{C}$ ) et du mélange à 50% massique de chacun de ces polymères qui ne présente qu'une seule  $T_g$  à  $-47^\circ\text{C}$ . Nous en déduisons que ces deux SBR sont miscibles.

Le cas b) représente l'analyse DSC du SBR<sub>anionique</sub> ( $T_g = -39^\circ\text{C}$ ), du SBR<sub>NMP</sub> avec 45% massique de styrène ( $T_g = -43^\circ\text{C}$ ) et du mélange à 50% massique de chacun de ces polymères qui ne présente qu'une seule  $T_g$  à  $-40^\circ\text{C}$ . Cependant il est important de noter que dans ce cas les deux  $T_g$  des polymères sont très proches, il est donc possible de n'observer qu'une seule  $T_g$  durant l'analyse même si ces deux polymères ne sont pas miscibles. Nous ne pouvons pas donc conclure quant à la compatibilité de ces derniers et la dispersion des particules SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>33k\_P1</sub> sera évaluée indépendamment de celle des particules synthétisées par le protocole P2.

*Remarques : Toutes les analyses DSC ont été réalisées avec une rampe de température de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  afin d'avoir la meilleure résolution possible si le mélange de polymère présente deux  $T_g$ .*

*Le SBR<sub>anionique</sub> utilisé pour les analyses DSC correspond à la matrice de taille intermédiaire ( $80\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).*

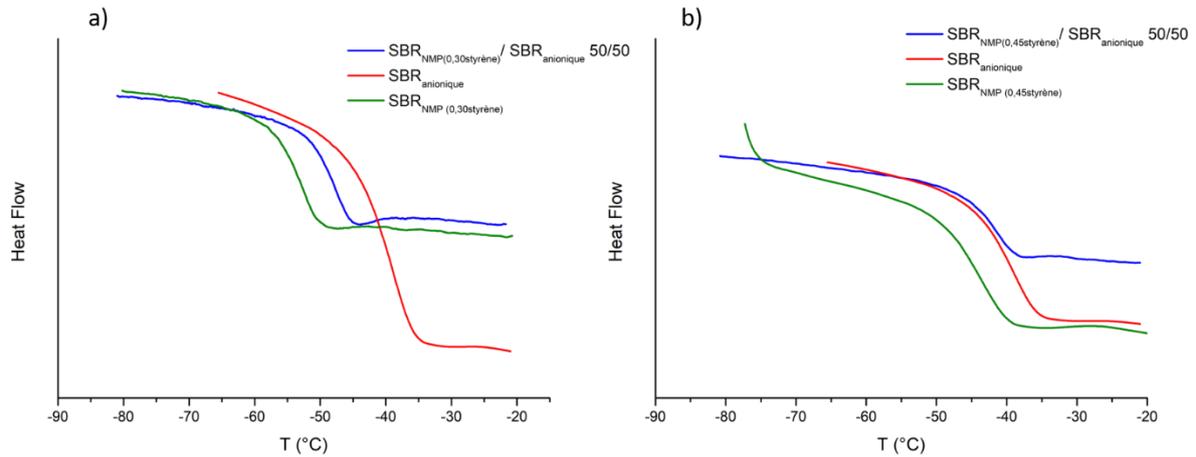


Figure IV-9 : Courbes de DSC montrant les  $T_g$  pour (a) le  $SBR_{anionique}$ , le  $SBR_{NMP}$  (30% styrène) et un mélange  $SBR_{anionique}/SBR_{NMP}$  (30% styrène) (50/50) et (b) le  $SBR_{anionique}$ , le  $SBR_{NMP}$  (45% styrène) et un mélange  $SBR_{anionique}/SBR_{NMP}$  (45% styrène) (50/50).

### IV-3.2. Dispersion des $SiO_2$ -g-SBR<sub>33k\_p1</sub> dans des matrices SBR

Les particules  $SiO_2$ -g-SBR<sub>33k\_p1</sub> sont dispersées dans des matrices SBR non-fonctionnelles de 40 000, 80 000 et 180 000  $g.mol^{-1}$ . L'état de dispersion des particules est évalué par DXPA et l'intensité totale diffusée est modélisée par le facteur de forme d'une particule. Les courbes d'intensité totale diffusée et du facteur de structure en fonction de  $q$  sont représentées dans la Figure IV- 10.

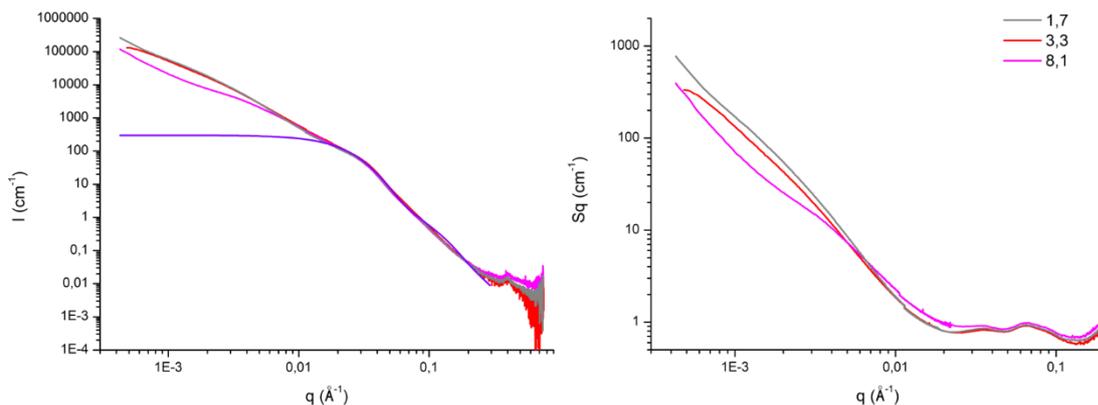


Figure IV- 10 : Intensité de diffusion mesurée en DXPA pour les  $SiO_2$ -g-SBR<sub>33k\_p1</sub> dispersées dans des matrices SBR (à gauche) et facteur de structure inter-particule (à droite) en fonction du ratio P/N.

Les valeurs de  $N_{agg}$  et de dimension fractale  $D_f$  sont déterminées grâce au facteur de structure des agrégats et rapportées dans le Tableau IV- 5. Comme nous l'avions déterminé dans le cas où les chaînes greffées et libres sont immiscibles, pour les particules  $SiO_2$ -g-PI dispersées dans une matrice SBR, nous observons une augmentation de la dimension fractale et du nombre d'agrégation lorsque le

ratio P/N diminue. Ceci signifie que l'état de dispersion des particules est meilleur lorsque la longueur des chaînes greffées diminue par rapport à celle de la matrice. Nous serions donc dans le cas où le polymère greffé est immiscible avec la matrice. L'effet d'incompatibilité observé entre le SBR greffé et le SBR de la matrice peut ne pas être uniquement la conséquence du taux de styrène mais également un effet du protocole de synthèse utilisé comme cela a été décrit précédemment (présence potentielle d'impuretés dans les chaînes greffées).

Contrairement à l'hypothèse formulée dans le chapitre II, dans ce cas, la diminution de la variation d'entropie  $\Delta S$  avec l'augmentation de la longueur des chaînes n'explique pas l'effet sur la dispersion des particules. En effet, la masse molaire des chaînes greffées reste la même et l'augmentation du P/N est liée à l'augmentation de la masse molaire des matrices. Si l'on se réfère à la thermodynamique des mélanges, nous devrions donc avoir une amélioration de la miscibilité des polymères pour des matrices ayant des masses molaires plus faibles, soit une amélioration de la dispersion pour un P/N qui diminue, ce qui n'est pas le cas pour ces composites.

<b>P/N</b>	<b>N<sub>agg</sub> (apparent)</b>	<b>D (=D<sub>f</sub>)</b>	<b>R<sub>agg</sub> (apparent) (nm)</b>
1,7	780	2,05	150
3,3	330	2,00	109
8,1	350	1,35	460

*Tableau IV- 5 : Paramètres déterminés d'après le facteur de structure inter-particules des SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>33k\_p1</sub> dispersées dans des matrices SBR en fonction du P/N des nanocomposites.*

Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que plusieurs phénomènes entrent en jeu simultanément et impactent l'organisation des particules dans la matrice lorsque les polymères greffés et libres sont immiscibles, c'est-à-dire lorsque le terme de variation d'enthalpie est très grand. En effet, plus les chaînes de la matrice sont longues, moins elles sont mobiles et les particules pourraient donc être « emprisonnées » dans le réseau formé par les chaînes de la matrice. Lorsque la matrice est composée de chaînes plus courtes et donc plus mobiles, la réorganisation des particules serait plus aisée, or les chaînes greffées ayant plus d'interactions entre elles qu'avec la matrice, elles auraient tendance à s'attirer et créer des agrégats.

Le Schéma IV- 2 est un récapitulatif des hypothèses formulées afin d'expliquer l'état d'agrégation des particules dans le cas où le polymère greffé est immiscible avec la matrice. Pour des polymères

greffés et libres immiscibles, nous aurions donc une meilleure dispersion des particules pour de courtes chaînes greffées dans une matrice de masse molaire élevée.

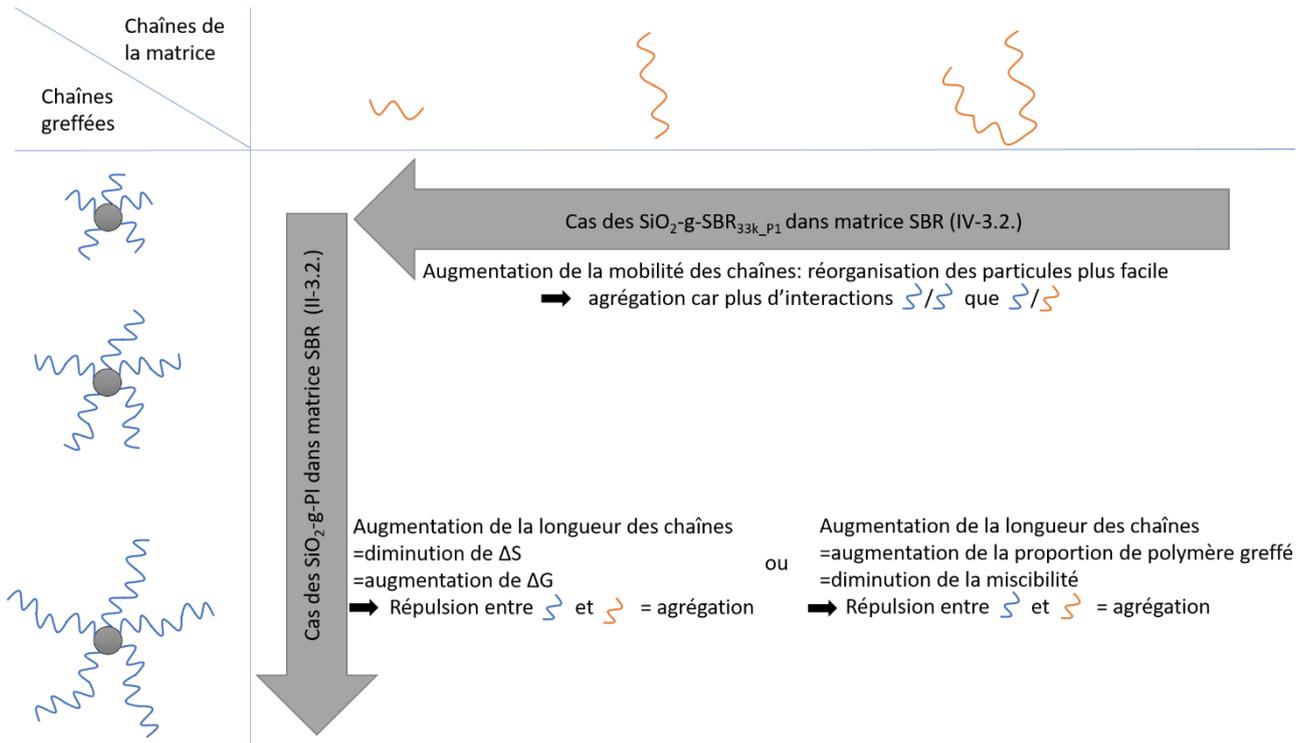


Schéma IV- 2 : Schéma récapitulatif des hypothèses formulées sur les effets de la longueur des chaînes greffées et celle des chaînes de la matrice sur l'agrégation des particules.

### IV-3.3. Dispersion des $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}_{P2}$ dans des matrices SBR

Les nanocomposites comparés dans cette partie sont élaborés à partir des particules greffées  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}_{29k\_P2}$  et  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}_{43k\_P2}$  et des matrices SBR non-fonctionnelles de 40 000, 80 000 et 180 000  $\text{g.mol}^{-1}$ . Les courbes d'intensité totale diffusée obtenues d'après les analyses de DXPA des composites avec différents P/N sont représentées dans la Figure IV- 11.

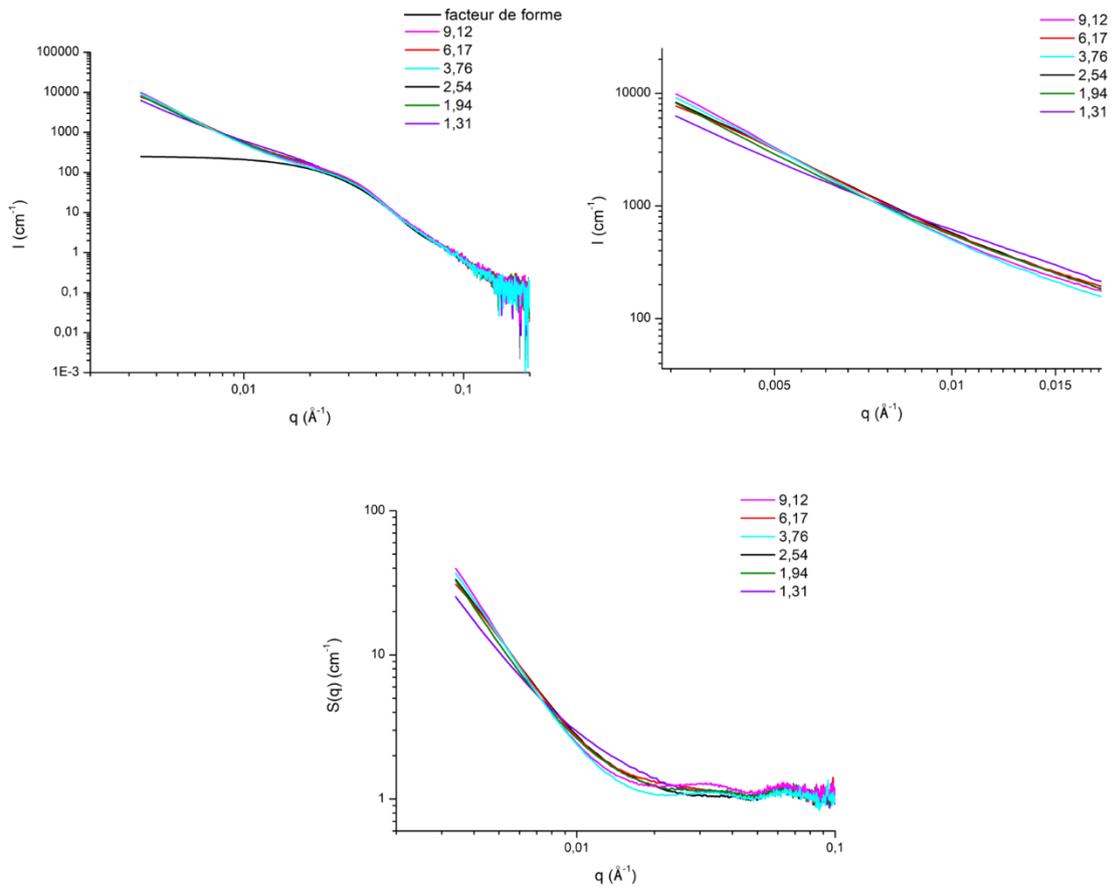


Figure IV- 11 : En haut, intensité de diffusion mesurée en DXPA pour les  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}$  dispersées dans des matrices SBR en fonction du ratio P/N (gauche) et zoom des courbes de diffusion sur les faibles valeurs de  $q$  (droite) et en bas, facteur de structure inter-particule en fonction du ratio P/N.

Excepté dans le cas du P/N le plus faible, nous n’observons que très peu de différence entre les courbes de diffusion de chaque composite comme le montre le zoom des courbes de diffusion sur les faibles valeurs de  $q$  dans la Figure IV- 11 (graphique en haut à droite). Comme précédemment nous déterminons le facteur de structure des agrégats pour chaque composite en divisant l’intensité diffusée par le facteur de forme d’une particule. Nous déterminons ainsi les valeurs de  $N_{\text{agg (apparent)}}$  et  $D_f$  qui permettent de calculer un  $R_{\text{agg (apparent)}}$  (Tableau IV- 6). Nous notons qu’à des valeurs de P/N entre 2 et 9, les  $R_{\text{agg (apparent)}}$  calculés sont comparables (environ 33 nm). Seul le composite ayant le P/N le plus faible (1,31) présente une dimension fractale bien plus faible ( $D_f=1,50$ ), caractéristique d’agrégats moins denses et plus ramifiés, d’où le calcul d’un  $R_{\text{agg (apparent)}}$  plus important. Si l’on se réfère à la partie précédente, cet échantillon correspond à un état d’agrégation comparable au composite constitué de  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  dans une matrice SBR avec un P/N de 1,71 (Figure IV- 12, dimensions fractales proches et pour une même valeur de  $q$ ,  $N_{\text{agg}} = 12$  pour  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  et  $N_{\text{agg}} = 25$  pour  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}$ ).

Tous les autres composites présentés dans cette partie correspondent à des états d'agrégation similaires aux composites constitués de SiO<sub>2</sub>-g-PB avec des P/N entre 2 et 8. Les différences significatives pour les N<sub>agg</sub> mesurées proviennent principalement de la valeur de q à laquelle ils sont déterminés et non de la qualité de la dispersion (valeurs de N<sub>agg</sub> déterminées plus élevées pour les SiO<sub>2</sub>-g-PB que pour les SiO<sub>2</sub>-g-SBR).

P/N	N <sub>agg</sub> (apparent)	D (=D <sub>f</sub> )	R <sub>agg</sub> (apparent) (nm)
1,31	25	1,50	51
1,94	33	2,05	33
2,54	33	2,00	34
3,76	37	2,10	33
6,17	31	2,05	32
9,12	40	2,15	33

Tableau IV- 6 : Paramètres déterminés d'après le facteur de structure inter-particules des SiO<sub>2</sub>-g-SBR dispersées dans des matrices SBR en fonction du P/N des nanocomposites.

Nous confirmons ainsi que lorsque les chaînes greffées et libres sont totalement miscibles et que le terme de variation d'enthalpie est très faible (uniquement dû à la différence de microstructure), les états de dispersions obtenus suivent les prédictions du diagramme de phase.

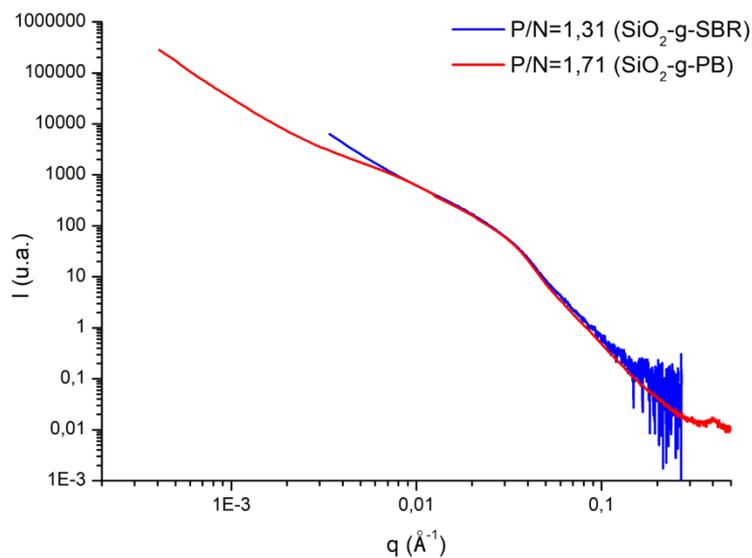


Figure IV- 12 : Intensité de diffusion mesurée en DXPA pour les SiO<sub>2</sub>-g-PB dans une matrice SBR (P/N=1,71) et les SiO<sub>2</sub>-g-SBR (P/N=1,31).

#### IV-3.4. Dispersion des SiO<sub>2</sub>-g-SBR dans des matrices SBR : formulation avec des plastifiants

Pour leurs applications dans les bandes de roulement des pneus, les composites ne sont pas uniquement constitués du mélange charge/élastomère, mais également d'autres composés, comme par exemple des plastifiants. Ces modifications de composition de la matrice peuvent impacter l'état de dispersion des particules. Afin de rendre compte au mieux des systèmes utilisés industriellement, nous décidons de réaliser des composites avec différents taux de plastifiants. Le facteur de dilution de l'élastomère SBR,  $\phi$ , est calculé avec l'Equation IV- 2.

Equation IV- 2

$$\phi = \left[ \frac{V(\text{plast-SBR}) - V_{\text{plast}}}{V(\text{plast-SBR})} \right]^{2,3}$$

Avec V le volume

La formulation est élaborée à partir d'un mélange de deux plastifiants, une résine haute T<sub>g</sub> et une huile basse T<sub>g</sub> dans des proportions telles que quel que soit le facteur de dilution, la T<sub>g</sub> de la matrice est identique à la T<sub>g</sub> du SBR seul, soit environ -38°C. Le Tableau IV- 7 récapitule les formulations utilisées dans cette partie en fonction de  $\phi$ .

$\phi$	masse SBR (g)	masse résine haute T <sub>g</sub> (g)	masse huile basse T <sub>g</sub> (g)
1	100	0,0	0,0
0,75	100	8,2	6,0
0,33	100	37,6	27,8

Tableau IV- 7 : Formulations des matrices composées d'élastomère SBR et de plastifiants avec différents taux de dilution.

Différents composites sont réalisés pour les trois valeurs de  $\phi$  et deux matrices SBR non-fonctionnelles de 40 000 et 80 000 g.mol<sup>-1</sup> (SBR 40k et SBR 80k), avec les particules SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>29k\_P2</sub> et SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>43k\_P2</sub>. Ces matériaux sont ensuite analysés par DXPA et les courbes de diffusion obtenues ainsi que les facteurs de structure qui en découlent sont représentés dans la Figure IV- 13. Les facteurs de structure nous permettent de déterminer les valeurs de N<sub>agg (apparent)</sub>, D<sub>f</sub> et R<sub>agg (apparent)</sub> qui sont rapportées dans le Tableau IV- 8.

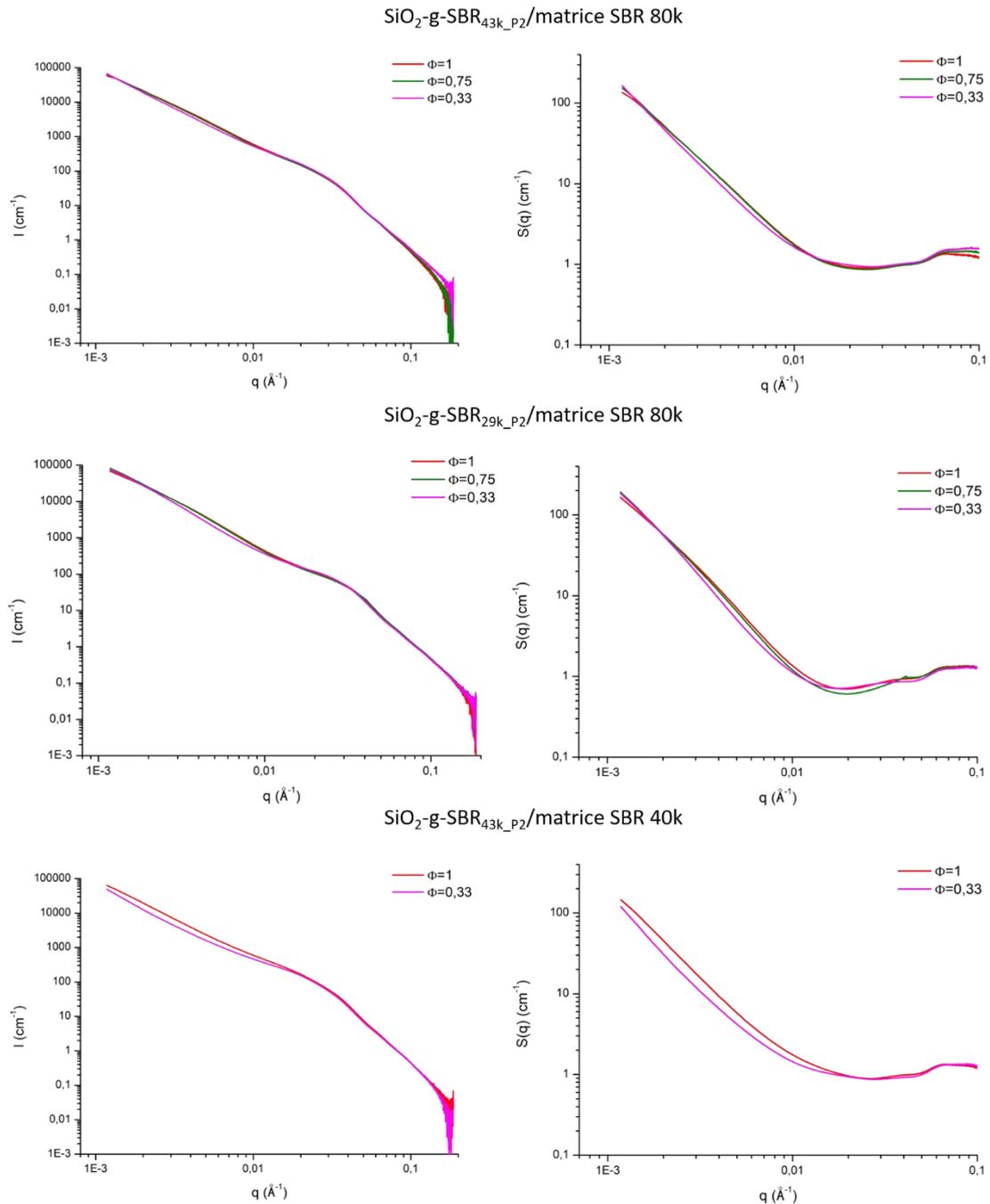


Figure IV- 13 : Intensité de diffusion mesurée en DXPA pour les  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}_{29\text{k}_P2}$  et les  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}_{43\text{k}_P2}$  dispersées dans des matrices SBR+plastifiants (à gauche) et facteur de structure inter-particule (à droite) en fonction du facteur de dilution.

L'impact du facteur de dilution est faible, cependant l'effet est identique pour tous les échantillons, avec une amélioration de la dispersion lorsque des plastifiants sont ajoutés. La dimension fractale des agrégats diminue, ceux-ci sont donc moins compacts et plus ramifiés (menant à des  $R_{\text{agg}}$  (apparent) plus élevés). Ce phénomène peut être dû au fait que les plastifiants s'insèrent entre les chaînes de polymère, créant plus de mobilité des chaînes. Comme expliqué dans la partie IV-3.2, cela pourrait permettre aux particules de se réorganiser plus facilement, mais en ayant cette fois des chaînes

greffées compatibles avec les chaînes libres, contrairement au cas exposé précédemment. La réorganisation plus aisée des particules au sein de la matrice entraînerait donc une dispersion légèrement améliorée.

L'effet de l'ajout des plastifiants à des taux très élevés ( $\phi=0,33$ ) sur la dispersion des particules est somme toute relativement faible. Or nous nous attendons à un impact significatif de ce taux de plastifiants sur les propriétés mécaniques des composites. Ce résultat permet donc principalement de conclure que l'impact de l'ajout de plastifiants sur les propriétés mécaniques sera indépendant de l'état de dispersion des particules dans la matrice.

Composite [P/N]	$\phi$	$N_{agg}$ (apparent)	D (=D <sub>f</sub> )	$R_{agg}$ (apparent) (nm)
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>43k_P2</sub> /matrice SBR 80k [2,54]	1	135	2,05	66
	0,75	153	2,05	70
	0,33	165	1,90	88
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>29k_P2</sub> /matrice SBR 80k [3,76]	1	165	2,15	64
	0,75	191	2,14	70
	0,33	185	2,07	75
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>43k_P2</sub> /matrice SBR 40k [1,31]	1	145	1,50	135
	0,33	120	1,40	146

Tableau IV- 8 : Paramètres déterminés d'après le facteur de structure inter-particules des SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>29k\_P2</sub> et les SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>43k\_P2</sub> dispersées dans des matrices SBR+plastifiants en fonction du facteur de dilution.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons, dans un premier temps, analysé la conformation des chaînes de PB greffées dans des matrices de même nature. Ceci nous a permis de confirmer que le rayon de giration des chaînes dans les composites est inférieur à celui mesuré en solution, comme cela avait été démontré dans la littérature.

Nous avons ensuite étudié l'état de dispersion de nanoparticules de silice greffées de chaînes de PB et de SBR dans différents systèmes, ce qui a mené à diverses observations :

-Dans le cas où les chaînes greffées et libres sont de nature différentes ( $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  dans matrice SBR) et partiellement miscibles, nous avons observé que l'état de dispersion suit le diagramme de phase établi par Kumar et al. pour des homopolymères de même nature et parfaitement miscibles. La dispersion des particules est améliorée lorsque le ratio P/N diminue mais les frontières entre les différentes zones du diagramme semblent impactées par la variation d'enthalpie de mélange.

-Dans le cas de copolymères, pour lesquels la nature des chaînes greffées diffère de celle de la matrice uniquement par les proportions des différentes unités monomériques, nous avons observé une incompatibilité des polymères greffés et libres. Nous avons ainsi pu émettre des hypothèses quant à l'effet de la masse molaire des chaînes de la matrice. Ainsi pour des polymères libres et greffés immiscibles, la meilleure dispersion des particules serait obtenue lorsque les chaînes greffées sont courtes et celles de la matrice longues.

-Dans le cas où les polymères greffés et libres sont de même nature et totalement miscibles, l'état de dispersion des particules évolue selon les prédictions du diagramme de phase de Kumar et al. avec la formation d'agrégats moins compacts et plus ramifiés lorsque le P/N diminue. Dans ce cas, il serait particulièrement intéressant de modifier la densité de greffage afin d'atteindre d'autres morphologies d'agrégats.

Pour finir nous avons élaboré des formulations plus proches de celles utilisées dans l'industrie avec l'introduction de différents taux de plastifiants. Nous avons ainsi pu observer que ces derniers n'avaient pas d'impact significatif sur la dispersion des particules, et ce même à des taux très élevés. Ainsi nous nous sommes assurés que si l'ajout de plastifiant a une influence importante sur les propriétés mécaniques des composites, ceci sera indépendant de l'état de dispersion des particules dans la matrice.

## **Conclusion et perspectives**



## Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de synthétiser des nanoparticules de silice greffées de chaînes de polyisoprène (PI), polybutadiène (PB) et polybutadiène-co-polystyrène (Styrene Butadiene Rubber (SBR)), puis d'évaluer les mécanismes de dispersion dans des matrices élastomères. Le but final était d'établir des relations entre l'état de dispersion et les paramètres de greffage (densité de greffage, longueur et nature des chaînes greffées) en fonction des caractéristiques de la matrice (longueur et nature des chaînes).

Pour cela nous avons mené une étude bibliographique afin d'élaborer notre stratégie de synthèse. Nous avons choisi d'effectuer le greffage à partir de la méthode de « grafting from » associée à une polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP). Cette technique permet de maîtriser la longueur et la densité de greffage des chaînes de polymère sur la surface. Dans le cadre de cette étude, en utilisant la NMP, nous nous sommes affranchis de certaines problématiques liées aux autres techniques de RDRP, telles que l'utilisation du cuivre susceptible de complexer avec les diènes pour l'ATRP. Par cette méthode, nous n'utilisons qu'une seule molécule, qui permet à la fois d'amorcer et de contrôler la polymérisation, limitant ainsi le risque d'agrégation des particules avec l'ajout de différents composés. En outre, cette technique est déjà rapportée dans la littérature pour la polymérisation de l'isoprène, notamment en utilisant l'alcoxyamine MAMA-NHS, et nous avons démontré dans ce travail que nous pouvions également contrôler la polymérisation du butadiène et la copolymérisation du butadiène et du styrène grâce à cette alcoxyamine.

Nous avons donc, dans un premier temps, mis en place un protocole de synthèse à partir des études de Chevigny et al.<sup>137</sup> et Robbes et al.<sup>136</sup>. Ce protocole consiste à greffer une alcoxyamine (MAMA-NHS), synthétisée à partir de l'alcoxyamine commerciale connue sous le nom de Blocbuilder®, sur les particules de silice dont la surface est préalablement greffée de fonctions amine. Pour cela, nous avons sélectionné un système particules/solvant (MEK-ST/THF), puis optimisé les paramètres de greffage et les conditions de réaction afin de conserver la stabilité colloïdale des particules durant la synthèse. L'amorceur ainsi greffé nous a permis de polymériser les monomères à partir de la surface des nanoparticules, tout en contrôlant la polymérisation afin de maîtriser la longueur des chaînes greffées. En s'assurant, par DXPA, de la stabilité colloïdale des particules en solution après la synthèse, nous avons pu écarter l'influence de l'agrégation initiale des particules sur l'état de dispersion dans les matrices.

Les caractérisations chimiques (RMN, SEC, DSC, ATG) nous ont permis de déterminer des paramètres pouvant impacter l'état de dispersion, tels que la longueur et la densité de greffage des chaînes de polymère ainsi que leurs microstructures.

Nous avons ensuite étudié l'état de dispersion des particules SiO<sub>2</sub>-g-PI dans une matrice PI et observé que la dispersion est améliorée lorsque le rapport entre la longueur des chaînes libres (P) et la longueur des chaînes greffées (N) diminue. Cependant dans le cadre de notre étude les chaînes de PI greffées possèdent une microstructure différente de celle des chaînes libres car elles résultent de deux techniques de polymérisation différentes. Ceci peut avoir une influence négative sur la dispersion, malgré la miscibilité totale des deux polymères. En effet, en collaboration avec une équipe de recherche de Columbia University, nous avons comparé des systèmes équivalents (SiO<sub>2</sub>-g-PI dans une matrice PI), pour lesquels les microstructures des chaînes de PI greffées et libres sont identiques, (contribution enthalpique ( $\Delta H$ ) nulle) à des systèmes pour lesquels les microstructures sont différentes (contribution enthalpique non nulle mais faible). La structure des agrégats a été évaluée et comparée aux prédictions faites d'après le diagramme de morphologie des agrégats établi par Kumar et al.<sup>139</sup> (Figure C&P- 1). Nous avons pu observer une influence de cette contribution, d'autant plus importante lorsque l'on se place dans la zone de dispersion en particules élémentaires (Well Dispersed). Dans le cas où ces particules sont dispersées dans une matrice SBR, c'est-à-dire pour un système où les chaînes libres et greffées sont totalement immiscibles ( $\Delta H$  élevé), nous avons noté que les mécanismes de dispersion diffèrent complètement de ceux prédits par le diagramme, avec l'obtention d'agrégats moins compacts lorsque le ratio P/N augmente.

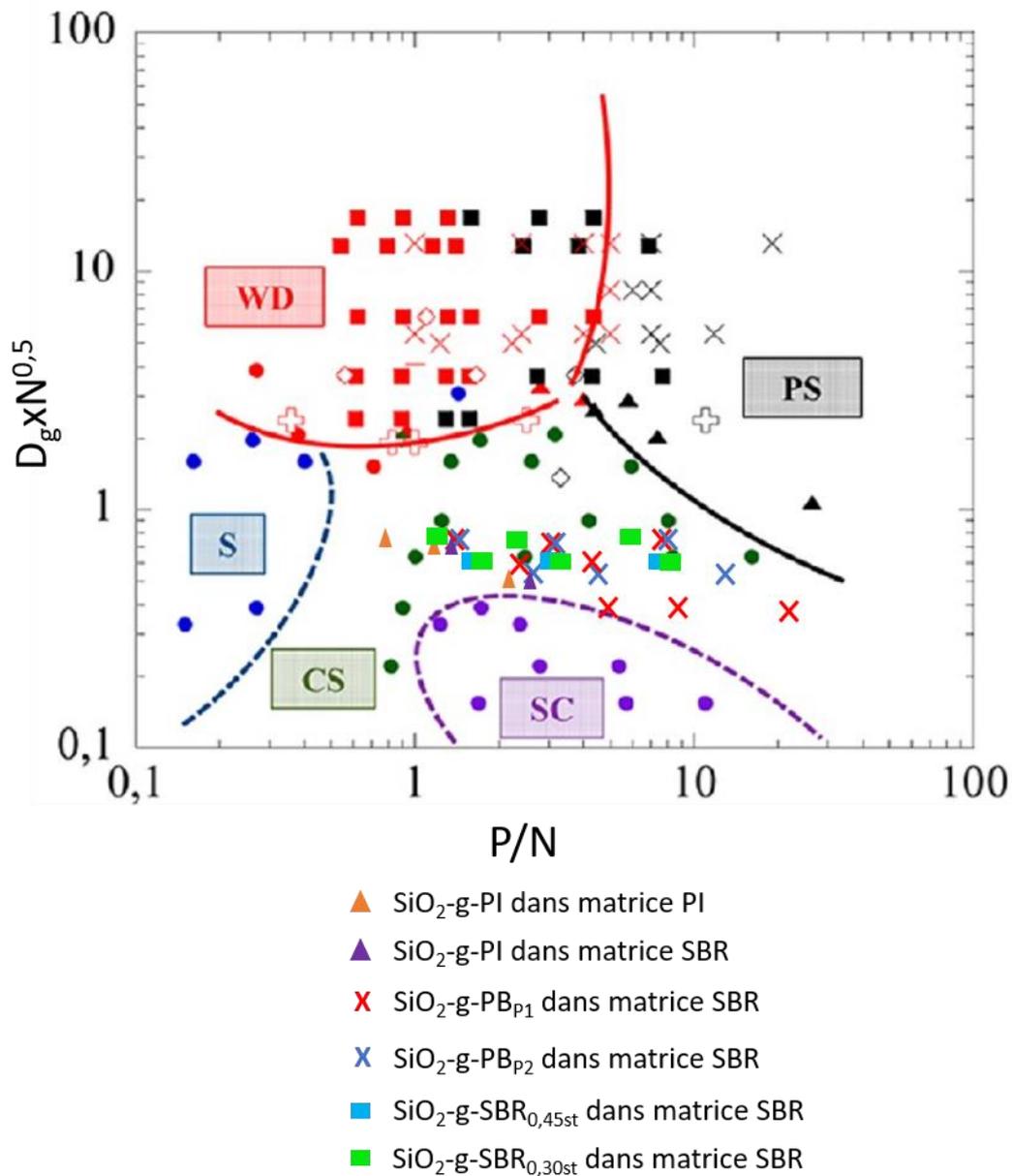


Figure C&P- 1: Diagramme de phase élaboré par Kumar et al.<sup>139</sup> pour prédire la morphologie des agrégats de particules en fonction de  $P$ ,  $N$  et  $D_g$ , avec les points représentatifs des composites élaborés dans ce travail de thèse.

Grâce à la synthèse de particules greffées de chaînes de polybutadiène deutéré, nous avons pu réaliser des composites dans des matrices polybutadiène en créant un contraste entre les chaînes libres et greffées. Ainsi nous avons pu étudier la conformation des chaînes greffées dans une matrice par DNPA et déterminer que leur rayon de giration est inférieur à celui des chaînes en solution ( $R_g/R_{g\text{ sol}} \approx 0,8$ ).

La dernière partie de ce travail de thèse a été consacrée à l'étude de l'état de dispersion des particules dans une matrice SBR, élastomère de fort intérêt pour la formulation des bandes de roulement des pneus. Nous avons tout d'abord évalué un système intermédiaire à ceux présentés

précédemment, avec des particules greffées PB. Les polymères PB et SBR sont incompatibles mais partiellement miscibles. Nous avons observé que l'état de dispersion des particules suit les prédictions données par le diagramme de phase. Cependant, l'ensemble des composites réalisés à partir de SiO<sub>2</sub>-g-PB dans une matrice SBR se trouve dans la zone de feuillets connectés (CS), dans laquelle nous avons observé que l'impact de la contribution enthalpique était amoindri. Nous ne pouvons donc pas conclure quant à son influence sur la dispersion lorsque l'on s'attend à une dispersion en particules élémentaires (WD).

Des particules greffées de chaînes de SBR ont été dispersées dans des matrices SBR. Lorsque les taux de styrène dans les chaînes greffées et libres est significativement différent (19% dans notre cas), les deux polymères sont à priori immiscibles. Nous avons ainsi pu confirmer que la structure des agrégats diverge totalement des prédictions du diagramme, avec une amélioration de la dispersion en augmentant le ratio P/N. Lorsque les deux types de SBR sont similaires en taux de styrène mais différents en microstructure des unités butadiène, ils sont miscibles. Dans ce cas, l'état de dispersion s'est avéré cohérent avec celui attendu et nous avons observé des agrégats de morphologies et de tailles comparables à celles obtenues pour les SiO<sub>2</sub>-g-PB dans une matrice SBR.

Enfin l'étude de l'état de dispersion des particules rapportée dans ce dernier chapitre nous permet de conclure que l'ajout de plastifiants n'impacte pas négativement les mécanismes de dispersion, et ce même à des taux très élevés.

L'ensemble des résultats présentés nous a permis de déterminer l'impact du ratio P/N dans différentes conditions de compatibilité entre les chaînes greffées et libres. Cependant cela confirme que la densité de greffage est également un paramètre jouant un rôle essentiel dans les mécanismes de dispersion. En effet nos observations sont restreintes à la région des feuillets connectés, qui a priori, est moins influencée que la région WD par la contribution enthalpique. Dans le cas où les polymères greffés et libres sont immiscibles ( $\Delta H$  élevé), des effets sont significatifs dans cette région, mais dans les cas où le terme  $\Delta H$  est non nul et reste faible, nous pourrions observer des effets plus marquants dans la région WD. Une des limites de notre étude est donc ce paramètre que nous ne sommes pas parvenus à augmenter sans perturber la stabilité colloïdale des particules durant la synthèse. Pour tenter de l'augmenter nous aurions pu envisager différentes solutions comme l'utilisation d'autres types d'aminosilane pour la fonctionnalisation de la surface des particules, d'autres amorceurs de NMP pour limiter l'encombrement stérique ou d'autres techniques de

polymérisation. L'équipe de Benicewicz<sup>148,172</sup> parvient par exemple à varier la densité de greffage de chaînes de PI à la surface des nanoparticules par « grafting from » en utilisant la RAFT.

Nous notons également que le protocole de synthèse que nous avons mis en place permet d'obtenir des particules greffées en conservant parfaitement leur stabilité colloïdale, et ce même pour un stockage de plusieurs mois. Cependant, malgré ce point fort, ceci implique de travailler à des concentrations très faibles de particules en solution (environ 2% massique) et donc d'utiliser une grande quantité de solvant. En outre, les recherches que nous avons menées sur les systèmes particules/solvants nous ont permis de ne trouver qu'un solvant répondant aux critères de stabilité colloïdale et de solubilisation des élastomères : le THF. Il est important de noter que son utilisation entraîne des risques quant à la formation de peroxydes et qu'il est susceptible de provoquer le cancer. En conséquence il faudrait adapter la stratégie de synthèse et avoir la possibilité de la réaliser à des concentrations en particules plus élevées et/ou dans un solvant moins toxique pour l'envisager à plus grande échelle.

D'autre part, ces particules sont ajoutées pour renforcer les matériaux. Une des perspectives de ces travaux est donc l'étude des propriétés mécaniques des composites en fonction de l'état de dispersion des charges. Enfin, l'étude que nous avons présentée est limitée aux mécanismes de dispersion pour de faibles fractions volumiques en charge (environ 0,02), or industriellement ces taux sont généralement beaucoup plus élevés. Par manque de temps, nous n'avons pas pu rapporter, dans ce manuscrit, des résultats expérimentaux pour des fractions volumiques plus élevées. Nous consacrons les derniers mois de ce travail de thèse à l'étude des états de dispersion ainsi qu'à l'analyse des propriétés mécaniques dynamiques de composites à hautes fractions volumiques en particules SiO<sub>2</sub>-g-SBR, dispersées dans des matrices SBR avec différents taux de plastifiants.



# Annexes



## Annexe A : Protocoles

### A-1. Synthèse de MAMA-NHS

**Dissoudre** 5.01 g (13.1 mmol) de MAMA-SG1 et 1.83 g (15.9 mmol) de *N*-hydroxysuccinimide (NHS) dans 20 mL de THF.

**Dégazer** par bullage d'azote pendant 15 minutes, à 0°C et sous agitation.

**Ajouter** une solution, dégazée pendant 15 minutes, de 3.12 g (15.1 mmol) de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) dans 10 mL de THF.

**Agiter** pendant 90 minutes, à 0 °C.

**Filtrer** le précipité de *N,N'*-dicyclohexylurée (DCU).

**Refroidir** le filtrat à -20 °C pendant 3 heures pour précipiter la DCU restante.

**Filtrer** la DCU.

**Refroidir** une deuxième fois le filtrat à -20 °C pendant 30 minutes pour précipiter la DCU restante.

**Filtrer** la DCU.

**Précipiter et filtrer** la MAMA-NHS dans du pentane à -20°C.

Répéter l'opération 3 fois sur le filtrat restant.

**Laver** le précipité dans de l'eau glacée jusqu'à élimination totale de toutes les impuretés (vérification par RMN).

**Sécher** sous vide.

Obtention d'une poudre blanche.

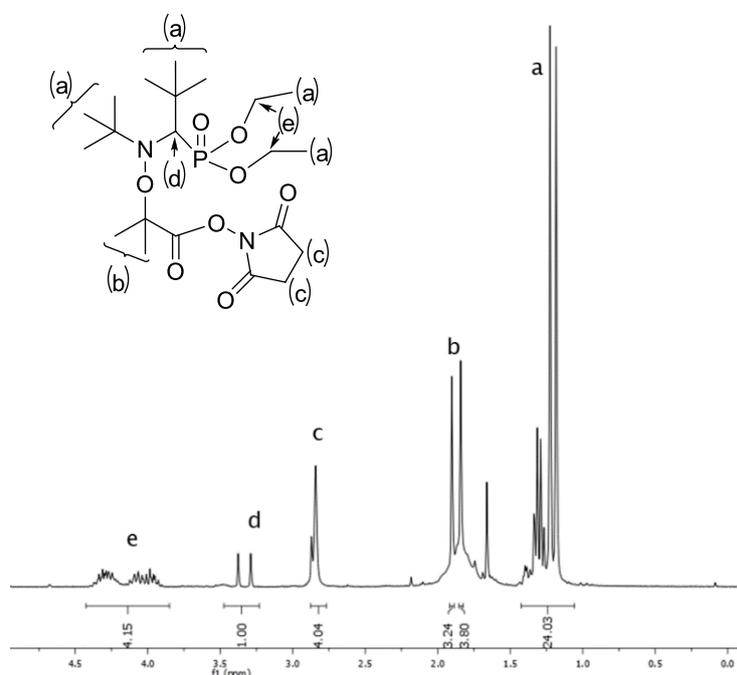


Figure A- 1 :  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of MAMA-NHS.

**A-2. Fonctionnalisation amine de la surface des MEK-ST dispersées dans du THF (SiO<sub>2</sub>-g-NH<sub>2</sub>)**

Dans un ballon de 50mL

**Ajouter** 23 g de solution de particules à 2% massique dans du THF.

**Dégazer** par bullage d'argon pendant 20 minutes, sous agitation.

Dans un tube à hémolyse

**Ajouter** 0.0389 g (0.176 mmol) d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

**Ajouter** 0.3 mL de méthanol anhydre.

**Ajouter** 1 mL de THF.

**Ajouter** la solution d'APTES goutte à goutte dans le ballon contenant la solution de silice.

**Agiter** fortement pendant 24 heures à température ambiante.

**A-3. Fonctionnalisation thiol de la surface des MEK-ST dispersées dans du THF (SiO<sub>2</sub>-g-SH)**

Dans un erlenmeyer de 125mL

**Ajouter** 13 g de solution de particules à 2% massique dans du THF.

**Dégazer** par bullage d'argon pendant 20 minutes, sous agitation.

Dans un tube à hémolyse

**Ajouter** 0.0227 g (0.095 mmol) de (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane (MPTES).

**Ajouter** 1 mL de THF.

**Ajouter** la solution de MPTES goutte à goutte dans l'erlenmeyer contenant la solution de silice.

**Agiter** fortement pendant 24 heures à température ambiante.

**A-4. Fonctionnalisation isocyanate de la surface des MEK-ST dispersées dans du THF (SiO<sub>2</sub>-g-NCO)**

Dans un ballon de 50mL

**Ajouter** 25 g de solution de particules à 2% massique dans du THF.

**Dégazer** par bullage d'argon pendant 20 minutes, sous agitation.

Dans un tube à hémolyse

**Ajouter** 0.0405 g (0.164 mmol) de (3-(Triéthoxysilyl)propyl isocyanate (TESPI).

**Ajouter** 1 mL de THF.

**Ajouter** la solution de TESPI goutte à goutte dans le ballon contenant la solution de silice.

**Agiter** fortement pendant 24 heures à température ambiante.

**A-5. Greffage de l'amorceur sur la surface des MEK-ST dispersées dans du THF (SiO<sub>2</sub>-g-SG1)**

Dans un ballon de 100mL

**Ajouter** 20.00g de la solution de particules SiO<sub>2</sub>-g-NH<sub>2</sub> à 2% massique dans du THF.

**Ajouter goutte à goutte** 0.085 g (0.178 mmol) de MAMA-NHS dans 10mL de THF.

**Dégazer** par bullage d'argon pendant 15 minutes, sous agitation, entre 7 et 10°C.

**Agiter** fortement pendant 90 min entre 7 et 10°C.

**A-6. Polymérisation de l'isoprène à la surface des particules de silice MEK-ST (SiO<sub>2</sub>-g-PI)**

Dans un ballon de 50 mL

**Ajouter** 10 mL (0.1 mol) d'isoprène.

**Ajouter** 10 mL de THF.

**Dégazer** par bullage d'azote pendant 30 minutes, dans un bain de glace arrosé d'acétone et avec un réfrigérant, sous agitation.

Dans un ballon de 50 mL

**Ajouter** 20 g de solution de SiO<sub>2</sub>-g-SG1 à 1.5% massique dans du THF, entre 7 et 10°C.

**Dégazer** par bullage d'azote pendant 15 minutes.

Après dégazage de l'isoprène, laisser la température de la solution remonter jusqu'au moins 7°C.

**Ajouter** goutte à goutte la solution d'isoprène dans la solution de silice.

**Transférer** par canule la solution dans le réacteur.

**Mettre** 3 bar de pression dans le réacteur.

**Chauffer** à 115°C pendant 24 heures.

**A-7. Polymérisation du butadiène à la surface des particules de silice MEK-ST (SiO<sub>2</sub>-g-PB)**

- **Protocole 1**

Dans un schlenk

**Ajouter** 40 g de solution de butadiène (0.1 mol) dans du THF à 13% m.

**Dégazer** par cycle de congélation/décongélation sous vide (3x).

**Transférer** par canule la solution dégazée dans une ampoule à brome.

Dans un bicol de 100 mL

**Ajouter** 30 g de solution de silice greffées amorceur à 1,5% massique dans du THF.

**Dégazer** par bullage d'azote pendant 15 minutes.

Ajouter goutte à goutte la solution de butadiène de l'ampoule à brome dans le bicol.

**Transférer** par canule la solution dans le réacteur.

**Mettre** 3 bar de pression dans le réacteur.

**Chauffer** à 115°C pendant 22 heures.

- **Protocole 2**

Les étapes de fonctionnalisation amine et de greffage de l'amorceur sont identiques mais sont effectuées dans des bouteilles Stenier (avec joints et capsule) avec des prélèvements sous pression en atmosphère inerte grâce à des seringues en verre équipées de robinets et d'aiguilles.

**Dégazer** le THF par bullage d'azote pendant 10 min dans une bouteille Stenier.

**Mettre** la bouteille de THF sous environ 2 bar de pression.

Dans une bouteille Stenier de 250 mL (inertée et munie d'un joint et d'une capsule)

**Prélever** 10 mL de THF avec une seringue en verre équipée d'un robinet et d'une aiguille

**Piquer** le THF dans la bouteille Stenier.

**Prélever** 13 mL (0.14 mol) de butadiène (10 min après la sortie du congélateur) avec une seringue en verre équipée d'un robinet et d'une aiguille.

**Piquer** le butadiène dans la bouteille Stenier.

**Mettre** la bouteille sous environ 1.5 bar de pression.

**Transférer** lentement par double aiguille avec un robinet la solution de butadiène dans la seconde bouteille Stenier contenant la solution de SiO<sub>2</sub>-g-SG1 (sous forte agitation).

**Mettre** la bouteille sous 2 bar de pression.

**Transférer** par double aiguille avec un robinet la solution dans le réacteur (préalablement inerté par flux d'argon pendant 1h).

**Mettre** le réacteur sous 6 bar de pression.

**Chauffer** à 115°C pendant 20 heures.

#### **A.8. : Copolymérisation du butadiène et du styrène à la surface des particules de silice MEK-ST (SiO<sub>2</sub>-g-SBR)**

- **Protocole 1**

Dans un schlenk

**Ajouter** 40 g de solution de butadiène (0.1 mol) dans du THF à 13%.

**Ajouter** 2.5 g (24 mmol) de styrène

**Dégazer** par cycle de congélation/décongélation sous vide (3x).

**Transférer** par canule la solution dégazée dans une ampoule à brome.

Dans un bicol de 100 mL

**Ajouter** 30 g de solution de silice greffées amorceur à 1,5% massique dans du THF.

**Dégazer** par bullage d'azote pendant 15 minutes.

**Ajouter** goutte à goutte la solution de butadiène et styrène de l'ampoule à brome dans le bicol.

**Transférer** par canule la solution dans le réacteur.

**Mettre** 3 bar de pression dans le réacteur.

**Chauffer** à 115°C pendant 22 heures.

- **Protocole 2**

Les étapes de fonctionnalisation amine et de greffage de l'amorceur sont identiques mais sont effectuées dans des bouteilles Stenier (avec joints et capsule) avec des prélèvements sous pression en atmosphère inerte grâce à des seringues en verre équipées de robinets et d'aiguilles.

**Dégazer** le THF par bullage d'azote pendant 10 min dans une bouteille Stenier.

**Mettre** la bouteille de THF sous environ 2 bar de pression.

Dans une bouteille Stenier de 250 mL (inertée et munie d'un joint et d'une capsule)

**Prélever** 10 mL de THF avec une seringue en verre équipée d'un robinet et d'une aiguille

**Piquer** le THF dans la bouteille Stenier.

**Prélever** 4 mL (34 mmol) de styrène avec une seringue en verre équipée d'un robinet et d'une aiguille

**Piquer** le styrène dans la bouteille Stenier.

**Prélever** 13 mL (0.14 mol) de butadiène (10 min après la sortie du congélateur) avec une seringue en verre équipée d'un robinet et d'une aiguille.

**Piquer** le butadiène dans la bouteille Stenier.

**Mettre** la bouteille sous environ 1.5 bar de pression.

**Transférer** lentement par double aiguille avec un robinet la solution de butadiène et styrène dans la bouteille Stenier contenant la solution de SiO<sub>2</sub>-g-SG1 (sous forte agitation).

**Mettre** la bouteille sous 2 bar de pression.

**Transférer** par double aiguille avec un robinet la solution dans le réacteur (préalablement inerté par flux d'argon pendant 1h).

**Mettre** le réacteur sous 6 bar de pression.

**Chauffer** à 115°C pendant 20 heures.

**A.9. : Greffage de SBR-Si(Me)<sub>2</sub>OH à la surface des nanoparticules par la méthode « grafting to »**

- **A partir des SiO<sub>2</sub> sans modification de surface**

Dans un tube à hémolyse

**Ajouter** 0.021 g (0.644 mmol) de méthanol.

**Ajouter** 1 mL de THF.

Dans un bicol de 100 mL

**Ajouter** 12.5 g de solution de particules à 2% massique dans du THF.

**Ajouter** lentement et sous forte agitation 2 g de SBR fonctionnalisé dilué dans 15 mL de THF.

**Dégazer** par bullage d'argon pendant 20 min.

**Ajouter** goutte à goutte la solution de méthanol.

**Chauffer** à reflux sous forte agitation pendant 19 heures.

- **A partir des SiO<sub>2</sub>-g-NCO**

Dans un bicol de 100 mL

**Ajouter** 25 g de solution de SiO<sub>2</sub>-g-NCO à 2% massique dans du THF.

**Ajouter** lentement et sous forte agitation 1 g de SBR fonctionnalisé dilué dans 20 mL de THF.

**Dégazer** par bullage d'argon pendant 20 min.

**Chauffer** à reflux sous forte agitation pendant 20 heures.

**A.10. : Greffage de SBR à la surface des nanoparticules fonctionnalisées SG1 par réaction radicalaire**

- **A partir de SiO<sub>2</sub>-g-SG1**

**Réaliser** la synthèse de SiO<sub>2</sub>-g-SG1 comme décrit en A.5.

Dans un flacon de 30mL

**Ajouter** 1 g de SBR.

**Ajouter** 23 mL de THF.

**Dégazer** par bullage d'argon pendant 20 minutes.

Dans un bicol de 100mL

**Ajouter** 18 g de solution dégazée de SiO<sub>2</sub>-g-SG1 à 1.5% massique dans du THF (<10°C).

**Ajouter** lentement et sous forte agitation la solution de SBR dans le THF.

**Transférer** par canule la solution dans le réacteur.

**Mettre** 3 bar de pression dans le réacteur.

**Chauffer** à 120°C pendant 24 heures.

- **A partir de SiO<sub>2</sub>-g-PI**

**Réaliser** la synthèse de SiO<sub>2</sub>-g-PI comme décrit en A.6.

Dans un flacon de 30mL

**Ajouter** 5 g de SBR.

**Ajouter** 30mL de THF.

**Dégazer** par bullage d'argon pendant 20 minutes.

Dans un bicol de 100mL

**Ajouter** 7 g de solution de SiO<sub>2</sub>-g-PI (après dégazage et élimination de l'isoprène restant) à 3% massique dans du THF.

**Ajouter** lentement et sous forte agitation la solution de SBR dans le THF.

**Transférer** par canule la solution dans le réacteur.

**Mettre** 3 bar de pression dans le réacteur.

**Chauffer** à 120°C pendant 24 heures.

**A.11. : Greffage de SBR à la surface des nanoparticules par réaction thiol-ène (photo-amorçage)**

Dans un flacon de 30mL

**Ajouter** 2.7 g de SBR.

**Ajouter** 25 mL de THF.

Dans un tube à hémolyse.

**Ajouter**  $6.10^{-3}$  mmol d'amorceur radicalaire (AIBN ou DMPA).

**Ajouter** 1 mL de THF.

Dans un erlenmeyer de 50 mL

**Ajouter** 15 g de la solution de SiO<sub>2</sub>-g-SH à 2% massique dans le THF.

**Ajouter** lentement et sous forte agitation la solution de SBR dans le THF.

**Ajouter** goutte à goutte la solution d'amorceur radicalaire.

**Dégazer** par bullage d'argon pendant 20 minutes sous agitation.

**Irradier** sous lampe UV sous agitation.

**Laisser** à température ambiante sous agitation pendant 4 jours.

**A.12. : Greffage de SBR à la surface des nanoparticules par réaction thiol-ène (amorçage thermique)**

Dans un flacon de 30mL

**Ajouter** 2.7 g de SBR.

**Ajouter** 25 mL de THF.

Dans un tube à hémolyse.

**Ajouter** 0.0035 g (0.02 mmol) d'AIBN.

**Ajouter** 1 mL de THF.

Dans un erlenmeyer de 50 mL

**Ajouter** 20 g de la solution de SiO<sub>2</sub>-g-SH à 2% massique dans le THF.

**Ajouter** lentement et sous forte agitation la solution de SBR dans le THF.

**Ajouter** goutte à goutte la solution d'amorceur radicalaire.

**Dégazer** par bullage d'argon pendant 20 minutes sous agitation.

**Chauffer** à reflux pendant 24 heures.

### A.13. : Purification par ultrafiltration

La purification par ultrafiltration a été réalisée avec les membranes d'ultrafiltration en cellulose régénérée Ultracel®. Une fois la membrane placée dans l'enceinte d'ultrafiltration, la filtration est effectuée sous 2.5 bar et sous agitation constante. Avant l'utilisation, la membrane est activée en la rinçant avec 30 mL de *N,N*-Diméthylacétamide puis rincée avec 30 mL de THF.

La solution est introduite et un volume V de solvant est ajouté. Le même volume V est filtré, de sorte que les particules soient toujours en solution à la concentration initiale dans l'enceinte. Plusieurs cycles de filtration sont effectués en fonction de la taille et de la concentration en molécules à éliminer (Tableau A- 1).

Rayon des particules	Masse molaire des molécules à éliminer (g.mol <sup>-1</sup> )	Diamètre de coupure des membranes	Quantité de molécules à éliminer	Quantité de solvant (cycles x volume par cycle)
6 nm	< 500	30 kDa	< 0.2 mmol	6 x 50 mL
6 nm	500<M<20 000	30 kDa	< 100 mmol	7 x 100 mL
6 nm	> 20 000	100 kDa	< 100 mmol	7 x 100 mL

Tableau A- 1 : Conditions utilisées pour l'ultrafiltration en fonction de la taille et de la quantité des molécules à éliminer.

### A-14. : Dégreffage à l'acide fluorhydrique

Dans un tube en propylène

**Ajouter** 0.4 g de SiO<sub>2</sub>-g-polymère.

**Ajouter** 10 mL de THF.

**Ajouter** 0.250 µL de solution d'acide fluorhydrique (HF) (40% massique dans l'eau).

**Agiter** pendant 2 jours.

**Ajouter** du CaCO<sub>3</sub> pour neutraliser l'excès de HF.

**Evaporer** le THF.

**Ajouter** 10mL d'une solution de NaOH (10% massique dans l'eau).

**Agiter** pendant 5 min.

**Récupérer et sécher** la phase organique.

**A.15. : Elaboration des nanocomposites**

Une solution du polymère de la matrice est préparée (5% massique dans du THF). La solution de polymère est ajoutée goutte à goutte à la solution de particules (environ 3% massique) sous agitation. La solution est agitée pendant 4 heures à température ambiante puis versée dans un moule en téflon. L'évaporation du solvant est effectuée pendant 5h à température ambiante puis une nuit à 50°C.

## Annexe B : Techniques de diffusion

### B-1. : Diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering : DLS)

La DLS est une technique de caractérisation qui permet de déterminer le rayon hydrodynamique des particules en solution. Elle repose sur le principe du mouvement Brownien, c'est-à-dire du mouvement désordonné et aléatoire des particules dû à l'agitation thermique et à leurs chocs continus avec les molécules du solvant.

Une source laser (à une longueur d'onde  $\lambda$ ) est envoyée sur l'échantillon et la lumière est diffusée par les nanoparticules en mouvement. On collecte ensuite la lumière diffusée à un angle connu, en fonction du temps. Ce signal est traité par une fonction d'autocorrélation (corrélation croisée du signal avec lui-même qui rend compte des similarités de signal d'intensité entre deux instants séparés d'un intervalle de temps  $\tau$ ) (Equation B- 1) :

*Equation B- 1*

$$G_2(\tau) = A + \beta \exp^{-2q^2 D \tau}$$

Avec  $\tau$  l'intervalle de temps, A et  $\beta$  deux constantes qui dépendent de de l'intensité du signal diffusé et du rapport signal sur bruit et q le vecteur d'onde de diffusion ( $q = \frac{4\pi n_{\text{solvant}}}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$ ) ( $n_{\text{solvant}}$  correspond à l'indice de réfraction du solvant).

L'utilisation d'un algorithme permet ensuite d'extraire le coefficient de diffusion  $D$ .

Celui-ci est relié au rayon hydrodynamique  $d_H$  des particules selon l'équation de Stokes-Einstein (Equation B- 2) :

*Equation B- 2*

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\mu D}$$

Avec k la constante de Boltzmann, T la température,  $\mu$  la viscosité du milieu.

Cette technique de caractérisation permet finalement d'obtenir la distribution en taille des nanoparticules. Dans les conditions dans lesquelles elle a été utilisée dans le cadre de cette étude (algorithme standardisé : Cumulants), il s'agit d'une méthode efficace pour évaluer l'état de dispersion des particules en solution lorsqu'elles sont monodisperses. Dès lors que les particules sont très agrégées, il est devenu difficile d'obtenir des résultats cohérents par cette technique.

**B-2. : DNPA**

Le neutron est à la fois une particule et une onde de longueur d'onde  $\lambda$  ( $\lambda = \frac{h}{mv}$  avec  $h=6.626.10^{-34}$  Js la constante de Planck,  $m=1.675.10^{-27}$  kg la masse du neutron et  $v$  sa vitesse).

Son énergie cinétique est (Equation B- 3) :

Equation B- 3

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{2m\lambda^2}$$

Les neutrons généralement utilisés en matière molle sont appelés neutrons froids et possèdent des longueurs d'onde entre 3 et 20 Å et des énergies de l'ordre du meV.

Lors de l'analyse de DNPA, un faisceau de neutrons monochromatique (de longueur d'onde  $\lambda$ ) est envoyé sur l'échantillon. On peut le considérer comme une onde plane dont la fonction de propagation s'écrit sous la forme suivante :

Equation B- 4

$$\psi = e^{-i(kz - 2\pi\nu t)}$$

Où  $\nu$  est la fréquence de l'onde.

Cette onde interagit ensuite avec l'échantillon et est diffusée dans toutes les directions. Cette onde est de même longueur d'onde  $\lambda$  que l'onde incidente (car on suppose que la diffusion est élastique). Sa fonction d'onde s'écrit alors :

Equation B- 5

$$\psi = -f(\vec{k}, \vec{k}') \frac{e^{-i(kz - 2\pi\nu t)}}{r}$$

Où  $-f(\vec{k}, \vec{k}')$  est l'amplitude de diffusion avec  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  respectivement les vecteurs d'onde incident et diffusé. Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est défini par l'Equation B- 6 (Figure B- 1) :

Equation B- 6

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$$

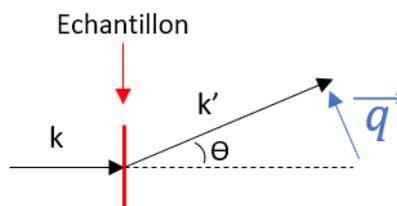


Figure B- 1 : Schéma représentant le vecteur de diffusion après l'interaction du faisceau incident de neutrons avec l'échantillon

L'échantillon reçoit un flux incident  $\phi(\lambda)$  de neutrons sur une surface  $S$ , située à une distance  $d$  (soit un angle solide  $\Delta\Omega=S/d^2$ ). Le nombre de neutrons diffusés  $I(q)$  est défini par :

Equation B- 7

$$I(q) = \phi(\lambda) \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega$$

Où  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  est la section efficace différentielle de diffusion, soit le nombre total de neutrons diffusés par seconde dans l'angle  $\Delta\Omega$ . La probabilité qu'un neutron soit diffusé est proportionnelle à la section de diffusion  $\sigma$  ( $\sigma = 4\pi b^2$ ) avec  $b$  la longueur de diffusion.

La probabilité de diffusion d'un diffuseur élémentaire (DE), comme une molécule est définie par :

Equation B- 8

$$\rho_n = \sum_{i=1}^n \frac{b_i dN a}{M}$$

Dans le cas d'objets centro-symétriques dans un solvant ou dans une matrice, on peut exprimer la diffusion cohérente selon :

Equation B- 9

$$I(q) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Phi \Delta\rho^2 P(q) S(q)$$

Avec  $\Phi$  la fraction volumique en objets diffusants,  $\Delta\rho^2$  le contraste entre l'objet diffusant et son environnement (la matrice ou le solvant),  $P(q)$  le facteur de forme de l'objet et  $S(q)$  le facteur de structure.

Le facteur de structure permet de prendre en compte les interactions entre les objets. Il permet donc de déterminer l'état d'agrégation des objets et la morphologie des agrégats.

En pratique, les mesures sont réalisées sur un spectromètre de diffusion aux petits angles dont une représentation schématique est proposée en Figure B- 2. Un faisceau de neutrons est collimaté et envoyé sur l'échantillon. Les neutrons sont diffusés dans toutes les directions et l'intensité diffusée

est mesurée par un détecteur en fonction de l'angle de diffusion  $\Theta$ . L'intensité diffusée que l'on obtient provient de la diffusion cohérente des objets. On obtiendra ainsi des informations sur la forme des objets (facteur de forme  $P(Q)$ ) et sur les interactions (facteur de structure  $S(Q)$ ).

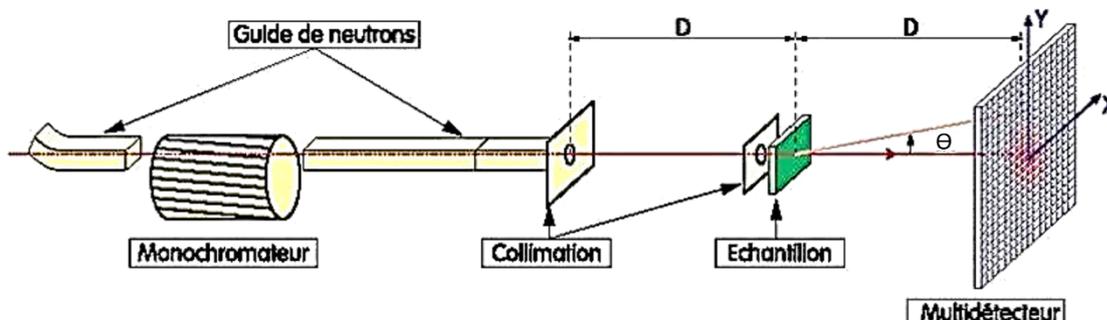


Figure B- 2 : Représentation schématique du principe d'un spectromètre de diffusion des neutrons aux petits angles<sup>173</sup>.

Le traitement des données peut se faire par modélisation mathématiques du signal obtenu. Par exemple dans le cadre de cette étude, afin de modéliser le facteur de forme d'une particule, on utilise le facteur de forme d'une sphère (Equation B- 10) :

Equation B- 10

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

Avec R le rayon de la sphère.

Il est nécessaire de prendre en compte la polydispersité en taille des particules. Pour cela, nous utilisons une distribution de taille en loi log-normale (Equation B- 11) :

Equation B- 11

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

Où  $R_0$  est le rayon moyen et  $\sigma$  la polydispersité.

L'expression du facteur de forme de particules sphériques en prenant en compte leur polydispersité en taille est donc (Equation B- 12) :

Equation B- 12

$$P(Q) = \int p(R, R_0, \sigma) P_{part}(Q, R) dR$$

### B-3. : Modèle de Pedersen

Le modèle de Pedersen, développé à l'origine dans le cas de micelles formées par des copolymères à blocs, permet dans le cas de notre étude de modéliser la couronne de polymère greffée par des chaînes gaussiennes sans interactions les unes avec les autres.

L'expression générale de ce modèle est la suivante :

Equation B- 13

$$\begin{aligned}
 P^2_{Pedersen}(Q, R_{SiO_2}) &= V^2_{part} \Delta\rho^2_{part} P_{part}(Q) \\
 &+ N \Delta\rho^2_{chaîne} V^2_{chaîne} P_{chaîne}(Q) \\
 &+ 2NV_{part} V_{chaîne} \Delta\rho_{part} \Delta\rho_{chaîne} S_{part-chaîne}(Q) \\
 &+ N(N-1) \Delta\rho^2_{chaîne} V^2_{chaîne} S_{chaîne-chaîne}(Q)
 \end{aligned}$$

Avec  $V_{part}$  et  $V_{chaîne}$  respectivement les volumes de la particule et de la chaîne,  $\Delta\rho^2_{part}$  et  $\Delta\rho^2_{chaîne}$  respectivement le contraste entre la particule et le solvant (ou la matrice) et le contraste entre la chaîne et le solvant (ou la matrice),  $P_{part}$  et  $P_{chaîne}$  respectivement les facteurs de forme de la particule et de la chaîne,  $S_{part-chaîne}$  et  $S_{chaîne-chaîne}$  le facteur de structure entre la particule et la chaîne et celui entre les chaînes et  $N$  le nombre de chaînes par particule.

Le facteur de forme d'une chaîne gaussienne s'écrit selon la fonction de Debye :

Equation B- 14

$$P(Q) = \frac{2}{(QRg)^4} (\exp(-(QRg)^2) - 1 + (QRg)^2)$$

Le facteur de structure entre la particule et la chaîne s'écrit selon l'expression :

Equation B- 15

$$S_{part-chaîne}(Q) = \frac{3}{Q^3} \left[ \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{R^3} \right] \times \frac{[1 - \exp(-Q^2 Rg^2)] \sin[Q(Rg + R)]}{Q^2 Rg^2 \times [Q(Rg + R)]}$$

Enfin le facteur de structure entre les chaînes est exprimé selon la relation :

Equation B- 16

$$S_{chaîne-chaîne}(Q) = \frac{[1 - \exp(-Q^2 Rg^2)]}{Q^2 Rg^2} \times \left( \frac{\sin[Q(Rg + R)]}{[Q(Rg + R)]} \right)^2$$

Pour la caractérisation de la couronne de polymère, nous avons utilisé la méthode de variation de contraste, ce qui nous a permis d'obtenir  $\Delta\rho^2_{part=0}$ , le modèle est donc simplifié (Equation B- 17) :

Equation B- 17

$$P^2_{Pedersen}(Q, R_{SiO_2}) = N\Delta\rho^2_{chaîne}V^2_{chaîne}P_{chaîne}(Q) \\ + N(N - 1)\Delta\rho^2_{chaîne}V^2_{chaîne}S_{chaîne-chaîne}(Q)$$

#### B-4. : DXPA

Le principe de la DXPA est très proche de celui de la DNPA. Cette technique permet d'obtenir des informations structurales sur les échantillons. Les photons envoyés possèdent une énergie très élevée, de l'ordre de plusieurs keV ( $10^6$  fois plus que les neutrons). Les temps d'acquisition sont donc plus faibles. Les rayons X interagissent avec les nuages électroniques et les densités de longueur de diffusion sont directement proportionnelles au numéro atomique Z de l'atome. La deutération n'a donc pas d'effet en DXPA contrairement aux analyses en DNPA.

Equation B- 18

$$b_{atome} = b_e \times Z$$

Avec  $b_e=2,82.10^{-10}$  cm la longueur de diffusion d'un électron

L'intensité diffusée s'écrit :

Equation B- 19

$$I(q) = \phi\Delta\rho^2V_{objet} \times P(q) \times S(q)$$

Avec  $\phi$  la fraction volumique de l'objet,  $\Delta\rho^2$  le contraste entre l'objet et le milieu (solvant ou matrice) et  $V_{objet}$  le volume de l'objet.

Le facteur de forme des particules est exprimé selon l'Equation B- 12 comme défini dans le cas de la DNPA.

## Annexe C : Informations complémentaires sur la caractérisation

### C-1. : Analyses de DSC

Les analyses de DSC sont réalisées sur deux appareils différents. L'ensemble des DSC effectuées sur des mélanges de polymère présentées dans les chapitres II et IV sont réalisées sur environ 15 mg de polymère sur un appareil de mesure DSC Q20, selon le programme (Pr1) suivant :

- 1: Equilibrate at 25.00 °C**
- 2: Ramp 10.00 °C/min to 50.00 °C**
- 3: Isothermal for 3.00 min**
- End of cycle 1**
- 4: Ramp 10.00 °C/min to -90.00 °C**
- 5: Isothermal for 3.00 min**
- Mark end of cycle 2**
- 6: Ramp 10.00 °C/min to 50.00 °C**
- 7: Isothermal for 3.00 min**
- Mark end of cycle 3**

Comme indiqué dans le chapitre IV, certaines des DSC ont été réalisées avec une rampe de température de 2°C/min pour le cycle 3 (commande 6 du programme).

Les  $T_g$  des polybutadiènes synthétisés par NMP sont à la limite des valeurs mesurables sur cet appareil. Ces polymères, ainsi que les SBR synthétisés par NMP, ont donc été analysés sur un second appareil de mesure (Mettler Toledo) avec le programme (Pr2) suivant :

- 1: Equilibrate at 25.00 °C**
- 2: Ramp 30.00 °C/min to 100.00 °C**
- 3: Isothermal for 1.00 min**
- End of cycle 1**
- 4: Ramp 20.00 °C/min to -150.00 °C**
- 5: Isothermal for 18.00 min**
- Mark end of cycle 2**
- 6: Ramp 20.00 °C/min to 100.00 °C**
- Mark end of cycle 3**

Les moyennes des  $T_g$  mesurées par les programmes Pr1 et Pr2 sont données dans le Tableau C- 1 :

Programme	$T_g$ PB	$T_g$ SBR
Pr1	-79°C	-52°C
Pr2	-82°C	-55°C

Tableau C- 1 : Mesures des températures de transition vitreuse selon les programmes d'analyses Pr1 et Pr2 pour les PB et SBR.

Les  $T_g$  des  $PB_{NMP}$  et  $PB_{SBR}$  données dans le tableau IV-1 ont été déterminées en utilisant le Pr2.

### C-2. : Détermination de la microstructure par RMN $^{13}C$

Les microstructures des PI, PB et SBR ont été déterminées par RMN  $^{13}C$  dans le  $CDCl_3$ .

Un exemple de l'attribution des déplacements chimiques pour la détermination de la microstructure du PB est donné dans la Figure C- 1.

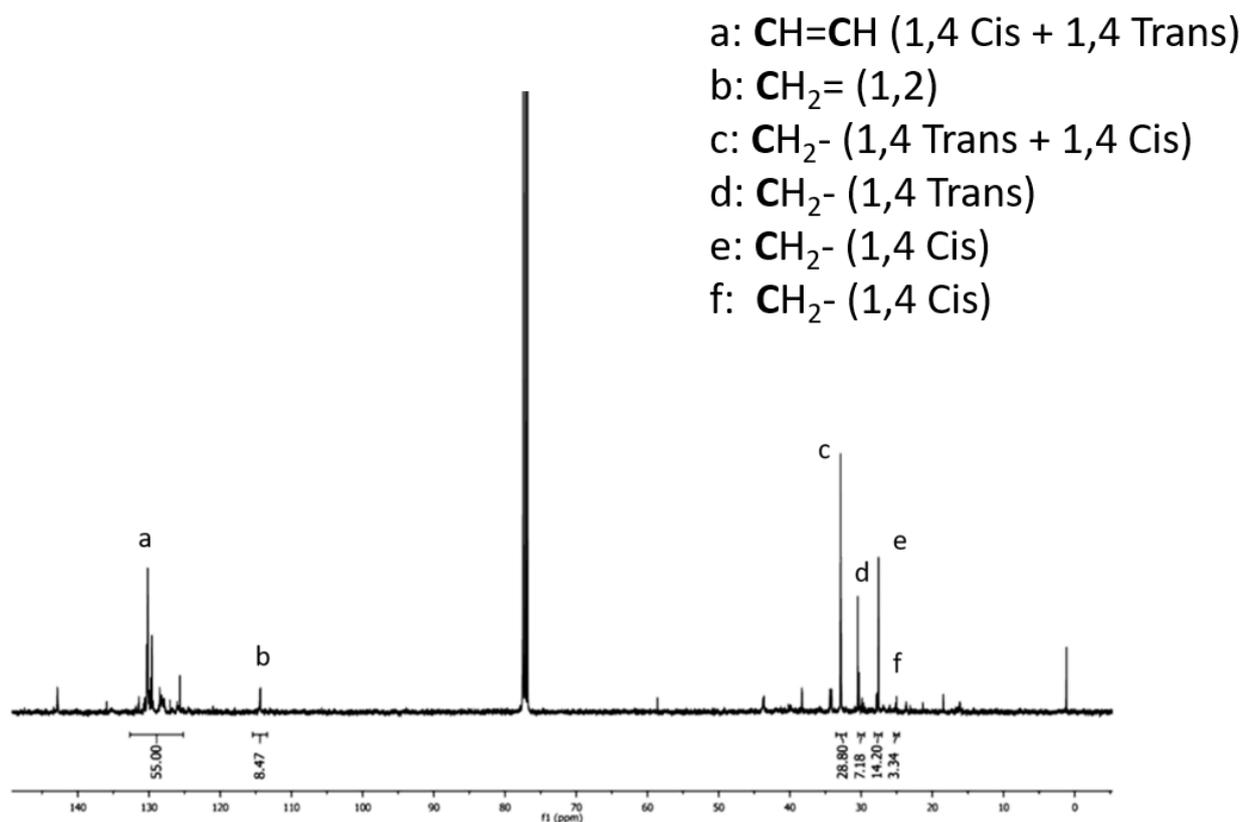


Figure C- 1 : RMN  $^{13}C$  du PB dans le  $CDCl_3$  et attribution des déplacements chimiques en fonction du type d'addition selon Clague et al.<sup>174</sup>

La microstructure du SBR est déterminée par RMN  $^{13}\text{C}$ . Les déplacements chimiques associés au PB sont identiques à ceux présentés dans la Figure C- 1, auxquels s'ajoutent les déplacements chimiques de l'unité styrénique et des carbones du butadiène directement liés à un carbone du styrène (Figure C- 2)

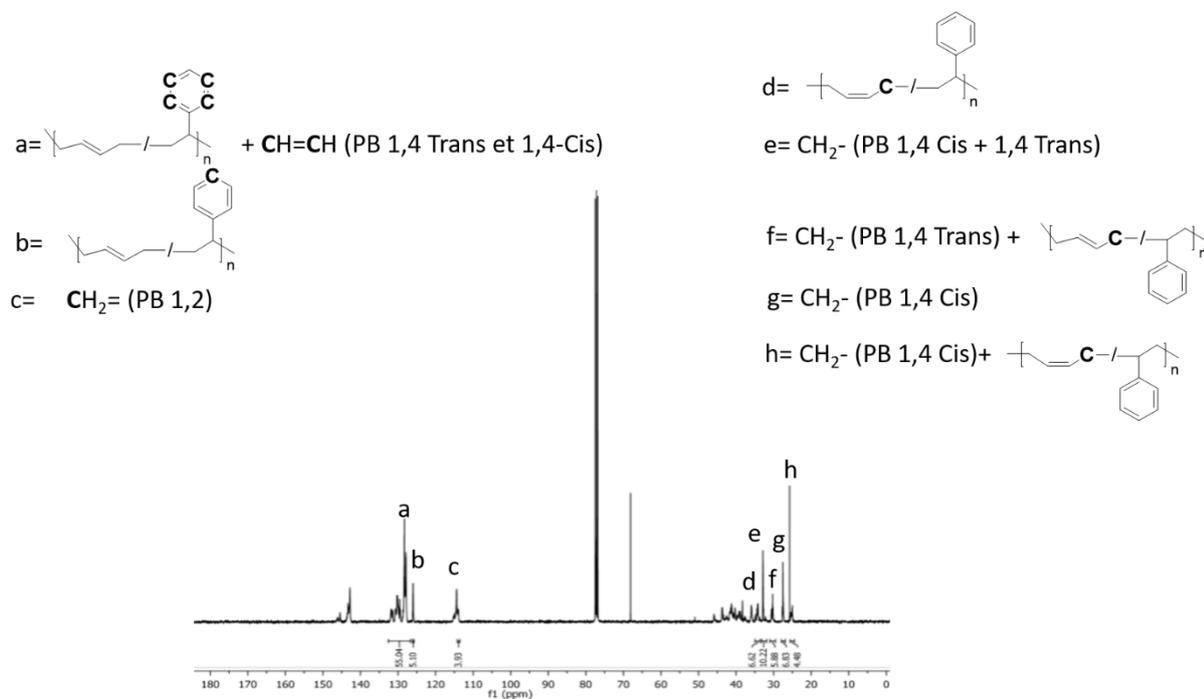


Figure C- 2 : RMN  $^{13}\text{C}$  du SBR dans le  $\text{CDCl}_3$  et attribution des déplacements chimiques.

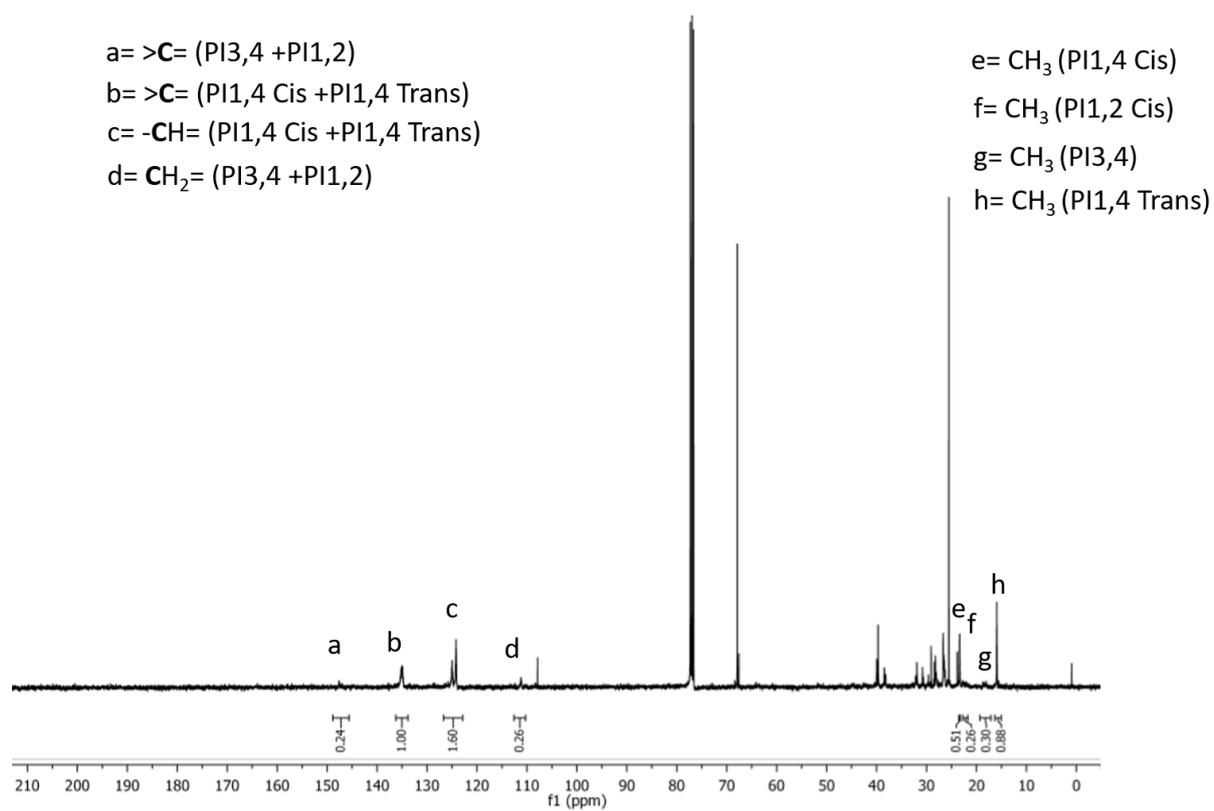


Figure C- 3 : RMN <sup>13</sup>C du PI dans le CDCl<sub>3</sub> et attribution des déplacements chimiques.

### C-3. : Mesures DXPA des MEK-ST et TOL-ST

Les analyses de DXPA ont été réalisées sur les particules MEK-ST diluées dans la méthyl éthyl cétone (MEK) (solvant identique au solvant d'origine) et dans le tétrahydrofurane (THF). Aucune agrégation n'est observée après la dilution dans le THF. Dans le cas des TOL-ST, lorsque les particules sont diluées dans le toluène (solvant identique au solvant d'origine), nous observons une agrégation des particules ( $N_{agg}=8$ ).

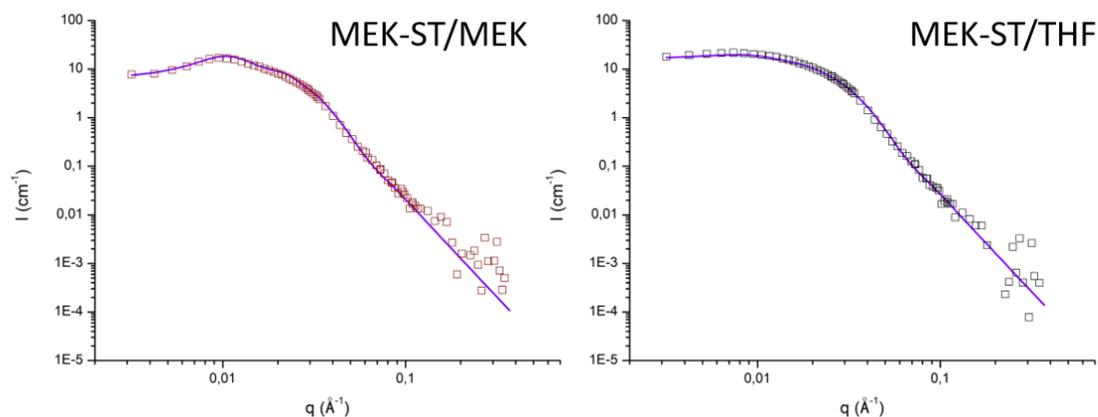


Figure C- 4 : Mesures DXPA des particules MEK-ST diluées à 2% massique dans la méthyl éthyl cétone (MEK) ou dans le tétrahydrofurane (THF) et modélisation du facteur de forme d'une particule (trait plein violet).

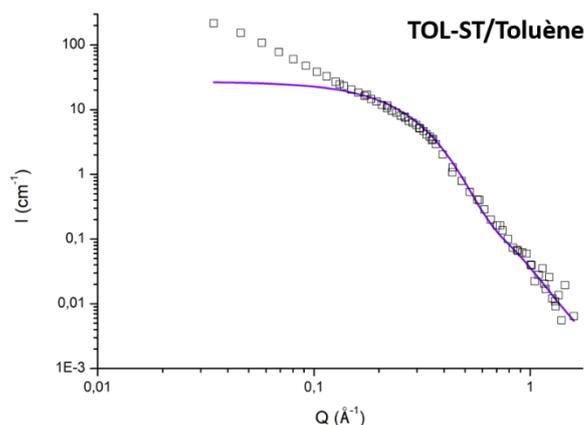


Figure C- 5 : Mesures DXPA des particules TOL-ST diluées à 2% massique dans le toluène et modélisation du facteur de forme d'une particule (trait plein violet).

#### C-4. : Modèles de renforcement hydrodynamique

Une partie du renforcement des matrices polymères par des charges est dû à un effet hydrodynamique qui provient de l'ajout de charges indéformables dans une phase déformable (le polymère). De nombreux modèles ont été proposés pour rendre compte de ce renforcement par des charges rigides et sphériques. Le premier modèle mis en place pour exprimer le facteur de renforcement  $G_R$  ( $G_R = \frac{G'_{composite}}{G'_{matrice}}$ ) est celui d'Einstein (Equation C- 1).

Equation C- 1

$$G_R = 1 + 2,5\Phi$$

Avec  $\Phi$  la fraction volumique en charge.

Ce modèle n'est applicable uniquement dans des conditions restreintes (charges sphériques et rigides et sans interactions, c'est-à-dire en faible concentration).

Afin de prendre en compte les interactions entre particules, Guth et Gold ont adapté le modèle précédent en ajoutant un terme en  $\Phi^2$  (Equation C- 2).

Equation C- 2

$$G_R = 1 + 2,5\Phi + 14,1\Phi^2$$

Il a été observé que ces deux modèles sous-estimaient les valeurs mesurées expérimentalement car ils ne prenaient pas en compte les changements de morphologie de la matrice dus à l'ajout des charges ou encore la notion de percolation. D'autres modèles ont donc été développés en introduisant la notion de fraction de compactage maximal  $\Phi_m$ , qui correspond à la quantité maximale de charges indéformables qui peuvent être ajoutées dans un volume V. Par exemple pour des particules sphériques organisées en réseau cubique  $\Phi_m=0,52$ , pour un arrangement aléatoire  $\Phi_m=0,62$ . On retrouve ainsi les modèles de Krieger-Dougherty (Equation C- 3), Mooney (Equation C- 4) ou encore Mills (Equation C- 5).

Equation C- 3

$$G_R = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-\Phi_m\eta}$$

Equation C- 4

$$G_R = \exp\left(\frac{\eta\Phi}{1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}}\right)$$

Equation C-5

$$G_R = (1 - \Phi) \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-2}$$

Avec  $\eta$  la viscosité intrinsèque de la particule sphérique.

Enfin dans le cas de charges non sphériques, il est possible d'adapter ces modèles en introduisant le facteur de forme  $p$  des charges pour définir une fraction volumique effective  $\Phi_{\text{eff}}$  ( $\Phi_{\text{eff}} = p\Phi$ ).

## Annexe D : articles soumis

### Synthesis of Polyisoprene, Polybutadiene and Styrene Butadiene Rubber grafted silica nanoparticles by Nitroxide-Mediated Polymerization

*Marine Bonnevide<sup>a,b,c</sup>, Trang N.T. Phan<sup>b</sup>, Nicolas Malicki<sup>c</sup>, Sanat K. Kumar<sup>d</sup>, Marc Couty<sup>c</sup>,*

*Didier Gigmes<sup>b</sup> and Jacques Jestin<sup>a,\*</sup>*

<sup>a</sup> Laboratoire Léon Brillouin, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette Cedex France

<sup>b</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, Institut de Chimie Radicalaire, avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France

<sup>c</sup> Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN, Site de Ladoux, 23 place des Carmes Déchaux, F-63 040 Clermont-Ferrand, Cedex 9, France

<sup>d</sup> Department of Chemical Engineering, Columbia University, New York, New York 10027, United States

#### ABSTRACT

We present a new application of nitroxide mediated polymerization (NMP) for grafting of various elastomers onto the surface of silica nanoparticles while keeping the colloidal stability and avoiding particles aggregation. We first showed the possibility to control butadiene polymerization by NMP with the *N*-hydroxysuccinimide activated ester of the commercial alkoxyamine MAMA-SG1. Then we synthesized silica nanoparticles grafted with elastomer chains (polyisoprene, polybutadiene and styrene butadiene rubber) using the “grafting from” method coupled with NMP. The efficiency of the proposed methodology was assessed by thorough characterization of molar mass, dispersity and microstructure of the grafted chains. We optimized the polymerization parameters such as the monomer conversion and the chain length while controlling the NPs spatial dispersion as demonstrated by Small Angle X-rays Scattering (SAXS). The grafted polyisoprene chain structure was characterized by Small Angle Neutron Scattering (SANS) using mixtures of protonated and deuterated solvents to contrast match the silica core and thus highlight the grafted corona scattering contribution to elucidate the grafted chain conformation.

## I Introduction

It is now well established that macroscopic properties of a polymer matrix, mechanical [1] or optical [2] can be widely improved by incorporation of inorganic nanoparticles. This improvement of the composite properties is related to the specific interactions between the fillers that can form a connected filler network [3] as well as to interactions between the particle and the polymer usually mediated by the so called “bound layer” [4]. For example, particle ordering or anisotropic fillers enable to reach the percolation threshold for a particle loading significantly lower than the corresponding isotropic threshold [5,6], i.e., that represents a real gain when designing lightweight materials.

However, these NPs tend to spontaneously aggregate, i.e., the dispersion gets progressively worse with decreasing NP size, resulting in a reduction of the specific contact area with the matrix [7] with deleterious effects on final properties [8]. Over the last few years, important efforts have been made to develop new strategies for controlling the NP dispersion, in particular by grafting the NP with the same polymer as the matrix; variations of the grafting densities and the ratio of the lengths of the grafted (N) and free (P) chains allows the accessibility to a range of NP dispersion states [9,10]. If such approach has been widely used for a wide range of polymers, one of the key open question is now to see whether we can translate the process to industrial systems [11].

In the case of elastomers, the addition of reinforcing fillers may allow their use in a wider field of applications [12,13]. Among the various elastomers, polyisoprene (PI) and its copolymers are of great interest and are used for medical applications [14,15], sporting goods [16] and in the automotive industry [17-20] due to their excellent break, wear and tear strengths. Polybutadiene (PB) and Styrene Butadiene Rubber (SBR), as regards to their ability to withstand repeated stresses, are very often dedicated to the manufacture of tires, drive belts or shoe soles.

Up to now, the strategies used to control the particle dispersion in elastomer systems have mainly used specific adsorbed additives [21,22] or functionalized matrix chains [23]. But the idea to use grafted elastomer nanoparticles have been only sparsely tested using “grafting to” methods [24,25].

Over the last two decades, another grafting method, “grafting from”, has found wide-spread use since it leads to higher grafting densities as compared to the “grafting to” method. This grafting strategy consist of growing the polymer chains from the surface using various reversible-deactivation radical polymerization (RDRP) techniques [26]. While each of these techniques can efficiently produce polymer-grafted silica NPs, Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) presents some practical advantages. Indeed, this technique requires only the use of an alkoxyamine playing the role of both initiator and controller [27]. Moreover, this polymerization method does not need any additives whereas Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) needs metal catalysts, which could disrupt the particle stability in solution and which have to be removed after the reaction [28]. There could also be competing chelation of the ATRP copper catalyst by the diene [29]. Although reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization has the advantage of having the largest range of polymerizable monomers, it is necessary to use both a polymerization initiator and a chain-transfer agent [30]. In the case of elastomers being grafted onto silica NPs, the solvent used does not cater for the stability of the silica nanoparticles. This implies that the addition of several products during the synthesis could disrupt particle stability. Finally, Harrisson et al. [31] demonstrated that NMP of isoprene was successful through the use of alkoxyamine. However, even if RDRP of butadiene was slightly described up to now, very few studies were reported on the NMP of butadiene. This is probably due to the necessity to work under pressure with this

monomer, especially to trigger its polymerization at high temperatures. The first examples of butadiene NMP were reported by Pradel et al. [32, 33] using a bicomponent system in which the controlled radical polymerization of butadiene was initiated either by AIBN or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of TEMPO as the counter-radical. Although the homopolymerization of butadiene was achieved at 130°C, only PBs with low molar masses were obtained.

To our knowledge the only example of surface polymerization of elastomers onto silica NPs using a RDRP technique was recently reported by Khani et al. [34]. They first synthesized chain-transfer agent functionalized silica NPs and then polymerized isoprene onto the surfaces using RAFT. They also studied the dispersion of PI-grafted SiO<sub>2</sub> NPs with a PI matrix using transmission electronic microscopy (TEM) and showed compatibility between the grafted NPs and the matrix. One critical point which has not been deeply studied up to now is to be able to combine the polymerization efficiency at the surface of the particle while keeping the colloidal stability during the different steps of the synthesis. We already previously optimized such conditions with silica and maghemite particles for the “grafting from” of styrene monomer using NMP [35-37].

In this current work, we begin to demonstrate the possibility to synthesize polybutadiene and Styrene Butadiene Rubber by NMP with a good control of the polymerization. Then, we present for the first time the “grafting from” polymerization of isoprene and butadiene and copolymerization of butadiene and styrene from silica NPs using the NMP technique. The combination of different techniques such as thermo-gravimetric analysis (TGA), Small Angle Neutron Scattering (SANS) with contrast variation and Size Exclusion Chromatography (SEC) disclosed a detailed characterization of these polymer-grafted NPs, namely the resulting grafting density and chain length. We also performed polymer degrafting to confirm that grafted and free chains exhibit similar molar mass. Finally, the use of Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) evidenced the preservation of the particle colloidal stability during the synthesis.

## II Material and methods

### 1 Material

Spherical SiO<sub>2</sub> nanoparticles (MEK-ST), with a diameter of 14±4 nm, were kindly provided by Nissan Chemical Company. Ultracel® membranes (30kDa, 100kDa, Merck Millipore), Tetrahydrofuran (THF) (Carlo Erba Reagents, 99.9%), Dichloromethane (Carlo Erba Reagents, 99.8%), pentane (VWR, 95%), Fluorhydric acid (Acros organic, 48-51% solution in water), MAMA-SG1 (Blocbuilder MA, Arkema), *N,N*-dimethylacetamide (Aldrich, 99.9%), *N*-hydroxysuccinimide (NHS) (Aldrich, 98%), *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (Aldrich, 99%), (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) (Aldrich, 99%), anhydrous methanol (Aldrich, 99.8%) and isoprene (Aldrich, 99%) were used as received. Butadiene and styrene were kindly provided by Michelin. Both were purified on alumina column.

### 2 Chemical characterization

#### 2.1 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

<sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy were performed in CDCl<sub>3</sub> respectively on a BRUKER Avance III nanobay spectrometer at 300 MHz and 400 MHz, respectively. The CDCl<sub>3</sub> shifts (δ=7.26 ppm for <sup>1</sup>H NMR and δ=77.36 ppm for <sup>13</sup>C NMR) were used to calibrate the chemical shift.

#### 2.2 Size Exclusion Chromatography (SEC)

THF-SEC experiments were performed on an EcoSEC apparatus from PSS, equipped with a dual flow cell refractive index detector. The THF flow rate was 0.3 mL.min<sup>-1</sup> for the sample pump and 0.15 mL.min<sup>-1</sup> for the reference pump. The stationary phase was a combination of one PL Resipore (50x4.6) mm guard column and two PL Resipore (250x4.6) mm columns thermostated at 40°C. Samples were prepared at a concentration of 0.25% wt. in THF containing 0.25% v/v of toluene, as a flowmarker. The injection volume was 20 µL. Polyisoprene equivalent number and weight-average molecular weights ( $M_n$  and  $M_w$  respectively) and the dispersity  $D$  were calculated using a PI calibration curve made with a polyisoprene 1-4 standards kit from PSS. Polybutadiene and SBR equivalent  $M_n$  and  $M_w$  and the dispersity  $D$  were calculated using a polystyrene (PS) calibration curve made with a PS standards kit from PSS.

### 2.3 Thermo-gravimetric Analysis (TGA).

TGA measurements were performed on a PerkinElmer 8000 instrument at a scan rate of 10°C.min<sup>-1</sup> from 30 to 800°C under nitrogen atmosphere. The polymer grafting densities ( $D_g$ ), that are expressed as the number of molecules per nm<sup>2</sup> and can be determined using Equation 1 [38], where  $W$  is the loss of weight determined by the method of tangents between 250°C and 600°C,  $W_{ref}$  corresponds to the reference loss of weight at the previous step (silica grafted alkoxyamine),  $M$  is the molar mass,  $N_a$  is the Avogadro number and  $S_{spe}$  is the specific surface of particles given by the manufacturer (227 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

$$D_g = \frac{N_a}{M \times S_{spe}} \times \left[ \frac{W}{100-W} - \frac{W_{ref}}{100-W_{ref}} \right] \quad \text{Equation (1)}$$

### 2.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC).

DSC analyses were performed on a Mettler Toledo instrument with the following program (heat-cool-heat cycle): heat from 25°C to 100°C at 30°C/min, cool to -150°C at 20°C/min and heat to 100°C at 20°C/min.

## 3 Scattering and microscopy characterization

### 3.1 Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)

SAXS experiments were carried out on a Xeuss 2.0 apparatus (Xenocs, France) at the Laboratory Léon Brillouin (LLB NIMBE CEA Saclay). The instrument uses a microfocused Cu kalpha source with a wavelength of 1.54 Å and a Pilatus3 detector (Dectris, Switzerland). The experiments were performed with a collimated beam size of 0.3 x 0.25 mm. The sample-to-detector distance was chosen to be 2540 mm to achieve a  $Q$  range of 0.004 to 0.2 Å<sup>-1</sup>. The sample solutions were contained in glass capillaries of 1.5 mm external diameter with a wall thickness of 0.01 mm. The scattering from solvent, empty capillary, empty beam and dark field were measured independently and subtracted using standard protocols. The data were normalized to absolute units. The modelling and fitting were performed with the SASFIT software.

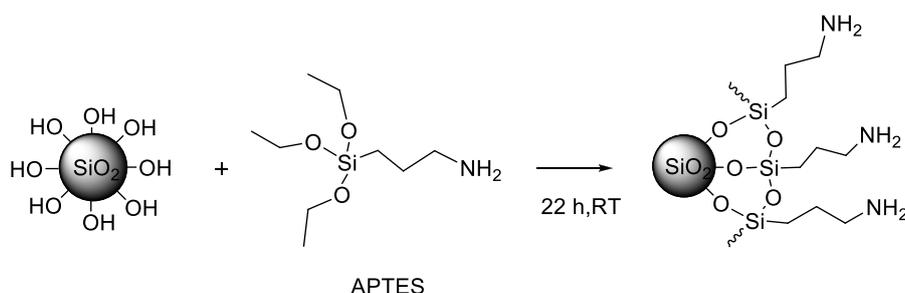
### 3.2 Small Angle Neutron Scattering (SANS)

SANS experiments were performed on the PA20 spectrometer of the Laboratory Léon Brillouin (LLB NIMBE CEA Saclay) to characterize the grafted chain corona. Three sample-to-detector distances of 1.5 m, 8 m and 18.5 m, respectively, with fixed wavelength of 6 Å were used to cover a total  $q$  range of 0.002 to 0.45 Å<sup>-1</sup>. Solutions were loaded into standard Hellma cells of 2 mm thickness and their scattering behavior measured. The scattering curves were normalized for the cell thickness, transmission, and normal water scattering to correct for detector heterogeneities. The empty cell and electronic background contributions were subtracted and absolute units were determined as function of the incident neutron beam intensity. Data reduction was done using the home-made PASINET software and modelling and fitting were performed with SASFIT. In this case,

the contrast-matching condition is used to match the SiO<sub>2</sub> NPs with the solvent so that we only observe the scattering contribution from the corona of grafted chains. In order to match the SiO<sub>2</sub> NPs contribution, the proportion of hydrogenated and deuterated solvents was changed until  $\rho_{\text{mixture}} = \rho_{\text{SiO}_2}$ . The scattering length densities values are:  $\rho_{\text{SiO}_2} = 3.40 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\rho_{\text{h-THF}} = 1.83 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  and  $\rho_{\text{d-THF}} = 6.35 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . The SiO<sub>2</sub> NPs scattering contribution is therefore matched with a 46.8:53.2 h-THF/d-THF mixture.

## 4 Synthesis and sample preparation

### 4.1 Grafting of amine moieties onto silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub>-g-NH<sub>2</sub>)

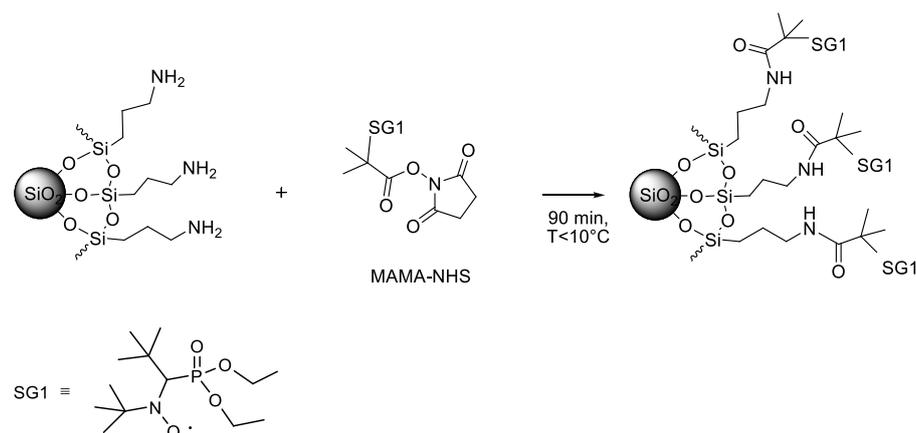


#### Scheme 1: Synthesis of SiO<sub>2</sub>-g-NH<sub>2</sub>

A 2% wt. MEK ST (Nissan silica NPs,  $14 \pm 4$  nm in diameter) solution in Tetrahydrofuran (THF) (23.0 g) was added to a round bottom flask and deoxygenated by bubbling with argon for 20 min under vigorous stirring. Anhydrous methanol (0.3 mL) was slowly added into the stirring solution. Then, a solution of (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) (0.0389 g, 0.176 mmol) in THF (1.0 mL) was added dropwise into the solution. The resulting solution was continuously stirred at room temperature for 22 h under argon.

### 4.2 MAMA-NHS grafting onto silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub>-g-SG1)

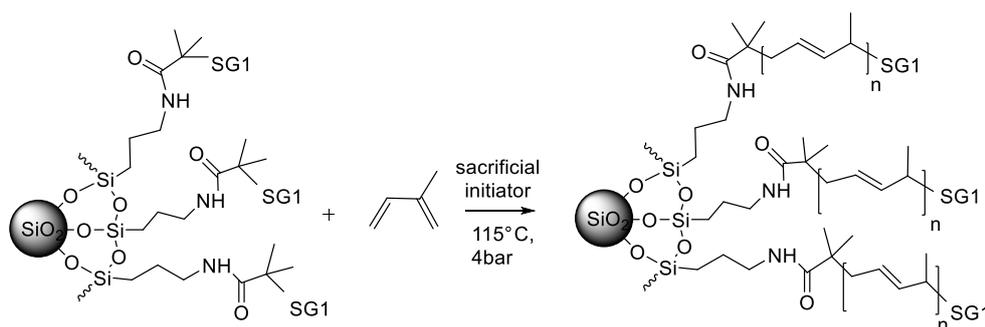
The SiO<sub>2</sub>-g-NH<sub>2</sub> solution (20 g) was added to a round-bottom flask. A solution of MAMA-NHS, synthesized as described in the literature [39] (0.085 g, 0.178 mmol), in THF (10.0 mL) was added dropwise into the round-bottom flask.



#### Scheme 2: Synthesis of SiO<sub>2</sub>-g-SG1

The solution was deoxygenated by bubbling with Ar for 15 min. The solution was kept between 7°C and 10°C and continuously stirred for 90 min under Ar.

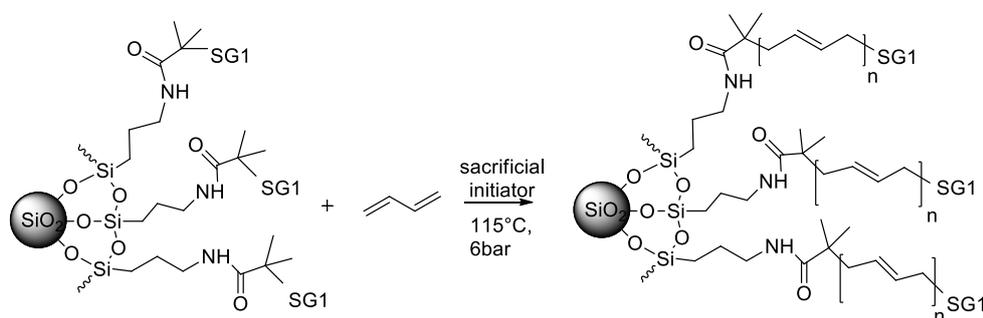
### 4.3 Nitroxide-mediated polymerization (NMP) of isoprene initiated from the NP surface (SiO<sub>2</sub>-g-PI)



**Scheme 3:** Polymerization of isoprene using SiO<sub>2</sub>-g-SG1 as NMP initiator

A solution of isoprene (6.81 g, 0.10 mol) in THF (10.0 mL) was added to a two necked round bottom flask, equipped with a condenser. The solution was deoxygenated by bubbling with Ar for 30 min at -10°C. The solution of SiO<sub>2</sub>-g-SG1 was also deoxygenated by bubbling Ar for 15 min at 0°C. After warming to room temperature, the solution of isoprene in THF was added dropwise to the deoxygenated SiO<sub>2</sub>-g-SG1 solution. The resulting solution was then transferred via a cannula to a Parr reactor and a pressure of 4 bars was applied.

### 4.4 Nitroxide-mediated polymerization (NMP) of butadiene initiated from the NP surface (SiO<sub>2</sub>-g-PB)

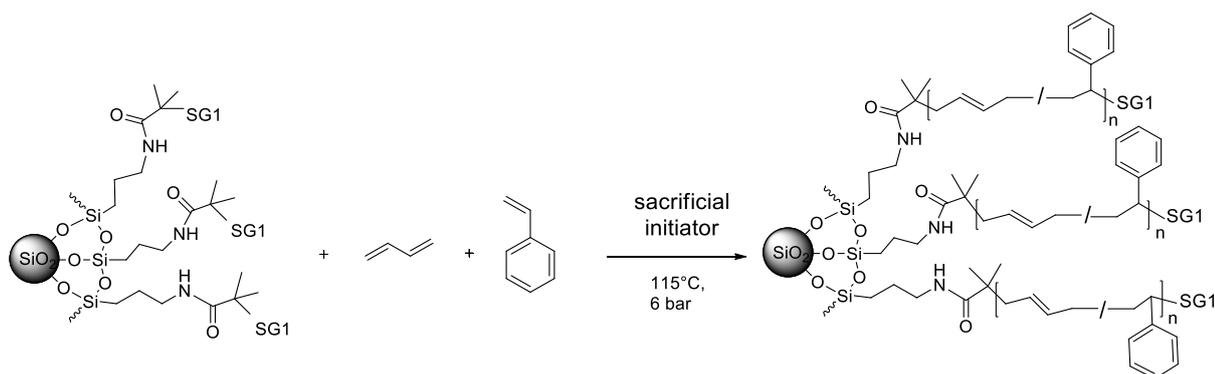


**Scheme 4:** Polymerization of butadiene using SiO<sub>2</sub>-g-SG1 as NMP initiator

For the syntheses of SiO<sub>2</sub>-g-PB and SiO<sub>2</sub>-g-SBR, all chemicals are first transferred in 250 mL Stenier bottles, deoxygenated by bubbling with Ar for 20 min and a pressure of 2 bars was then applied into the bottles. The transfers were done under inert atmosphere using glass syringe equipped with a tap and a needle.

THF (10 mL) and butadiene (13 mL) were added to a Stenie bottle. The monomer solution was then added to the Stenie bottle containing the SiO<sub>2</sub>-g-SG1 solution. A pressure of 2 bars was applied to the bottle and the solution was transferred to a 100 mL Parr reactor via a cannula equipped with a tap. A pressure of 6 bars was applied to the reactor.

#### 4.5 Nitroxide-mediated polymerization (NMP) of butadiene and styrene initiated from the NP surface (SiO<sub>2</sub>-g-SBR)



**Scheme 5:** Copolymerization of butadiene and styrene using SiO<sub>2</sub>-g-SG1 as NMP initiator

THF (15 mL), styrene (4.6 mL) and butadiene (13 mL) were added to a Stenie bottle. The monomer solution was then added to the Stenie bottle containing the SiO<sub>2</sub>-g-SG1 solution. A pressure of 2 bars was applied to the bottle and the solution was transferred to a 100mL Parr reactor via a cannula equipped with a tap. A pressure of 6 bars was applied to the reactor.

For all polymerization, the initiation was done by immersing the reactor into an oil bath at 115°C and the polymerization was stopped by quenching in ice water. The free chains were separated from the grafted ones by using ultrafiltration with Ultracel® membranes (the membrane cut-off was chosen depending on the theoretical size of the polymer chains). The membranes were first activated by adding 30 mL of *N,N*-Dimethylacetamide and then washed with 30 mL of THF prior to use.

#### 4.6 Degrafting of elastomers from silica NPs

0.4 g of grafted elastomer-SiO<sub>2</sub> was dissolved in 10 mL of THF in a propylene tube, and then 250 µL HF aqueous solution (40 %wt.) was added to the solution (Caution: HF is extremely corrosive). After stirring at room temperature for 2 days, the excess of HF was neutralized by CaCO<sub>3</sub>. After THF evaporation, 10 mL of NaOH aqueous solution (10 %wt.) and 10 mL of dichloromethane were added. The solution was vigorously stirred for 5 min and the organic phase containing the polymer was recovered and dried.

### III Results and discussion

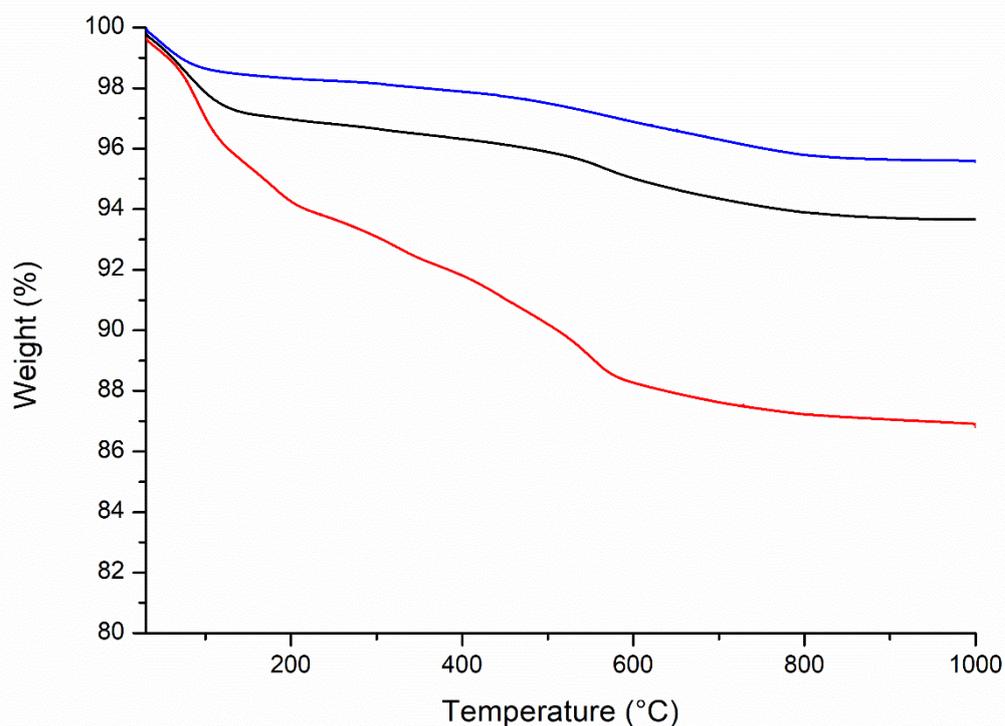
#### 1 Grafting of NMP initiator

The “grafting from” method coupled with the NMP technique has been successfully used by Chevigny et al. [35] to graft polystyrene onto the surface of silica NPs. The strategy consists in grafting the initiator onto the NP surface in two stages. The surface of the silica is first modified with an amine functionalization and then the

alkoxyamine is grafted onto the surface. The same strategy has been followed for this study and the protocol has been adapted to graft PI, PB and SBR chains onto the SiO<sub>2</sub> NP surface. We first choose a solvent which is both a good solvent for these elastomers and in which the particles are stable to avoid their aggregation in solution. The MEK-ST, which was initially dispersed in methyl ethyl ketone (MEK), is diluted with THF which is a good solvent for these polymers. The dispersion stability of NPs in THF was checked by SAXS of a solution at 1% vol. This analysis also allowed us to fit the bare particle form factor. To perform isoprene and butadiene polymerizations and butadiene and styrene copolymerization from the silica NP surfaces, an alkoxyamine which plays both the role of polymerization initiator and control agent is grafted onto the silica surface via reaction with the amine-functionalized silica particle (SiO<sub>2</sub>-g-NH<sub>2</sub>). Recently, Harrisson et al. [31] have shown that the *N*-hydroxysuccinimide (NHS) activated ester of MAMA-SG1 (MAMA-NHS) could be used to control the polymerization of isoprene. Furthermore, the high reactivity between amine and MAMA-NHS explains the choice of this alkoxyamine for our synthesis. Therefore, MAMA-NHS was synthesized, then reacted with SiO<sub>2</sub>-g-NH<sub>2</sub> to obtain the corresponding initiator-grafted silica (SiO<sub>2</sub>-g-SG1). A compromise was made in choosing the polymerization temperature because the particles are not stable and could aggregate in solution at low temperatures. However, it is necessary to work at moderate temperature to avoid any dissociation of alkoxyamine before polymerization. Thus, the solution was kept between 7°C and 10°C.

As the particles could quickly aggregate before the polymerization and as the purification is a long process, we do not purify the solution of the unreacted amines and MAMA-NHS. As a result, to avoid aggregation, we grafted MAMA-NHS and initiated the polymerization without doing ultrafiltration. This procedure also has an advantage because this implies the presence of free sacrificial initiator in solution that has been already proven to be useful to efficiently control the polymerization reaction. Free PI, PB and SBR chains (initiated by free MAMA-NHS) can then be removed by the ultrafiltration technique because grafted chains stabilize the particles.

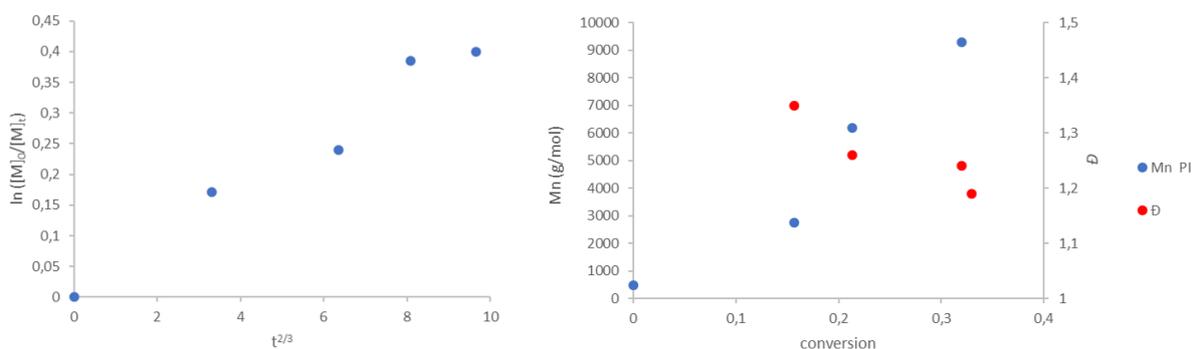
We first conducted specific experiments to evaluate the intermediate grafting densities ( $D_g$ ) of amine and MAMA-NHS.  $D_g$  values were measured by thermo-gravimetric analyses (TGA) after removing free molecules by ultrafiltration. The loss of weight  $W$  was measured (Figure 1) and used in Equation 1 to estimate  $D_g$ . We determined that for a target grafting density of 1 molecule.nm<sup>-2</sup>, we obtained 0.19 molecule.nm<sup>-2</sup> and 0.08 molecule.nm<sup>-2</sup> for amine and alkoxyamine respectively. These results confirmed the modification of the silica nanoparticle surface with an amine function and with MAMA-NHS. We explored several possibilities to increase the grafting density by varying different parameters such as the reaction time, the target grafting density or the amount of methanol for the amine functionalization. However, all of these experiments showed an aggregation of the nanoparticles. Indeed, the grafting of elastomers imposes the use of a solvent in which the particle colloidal stability is low. Consequently, the variation of other parameters which don't impact this stability is restricted.



**Figure 1:** Thermo-gravimetric analyses at every step: raw silica in blue, amine-grafted silica ( $\text{SiO}_2\text{-g-NH}_2$ ) in black and alkoxyamine-grafted silica ( $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$ ) in red.

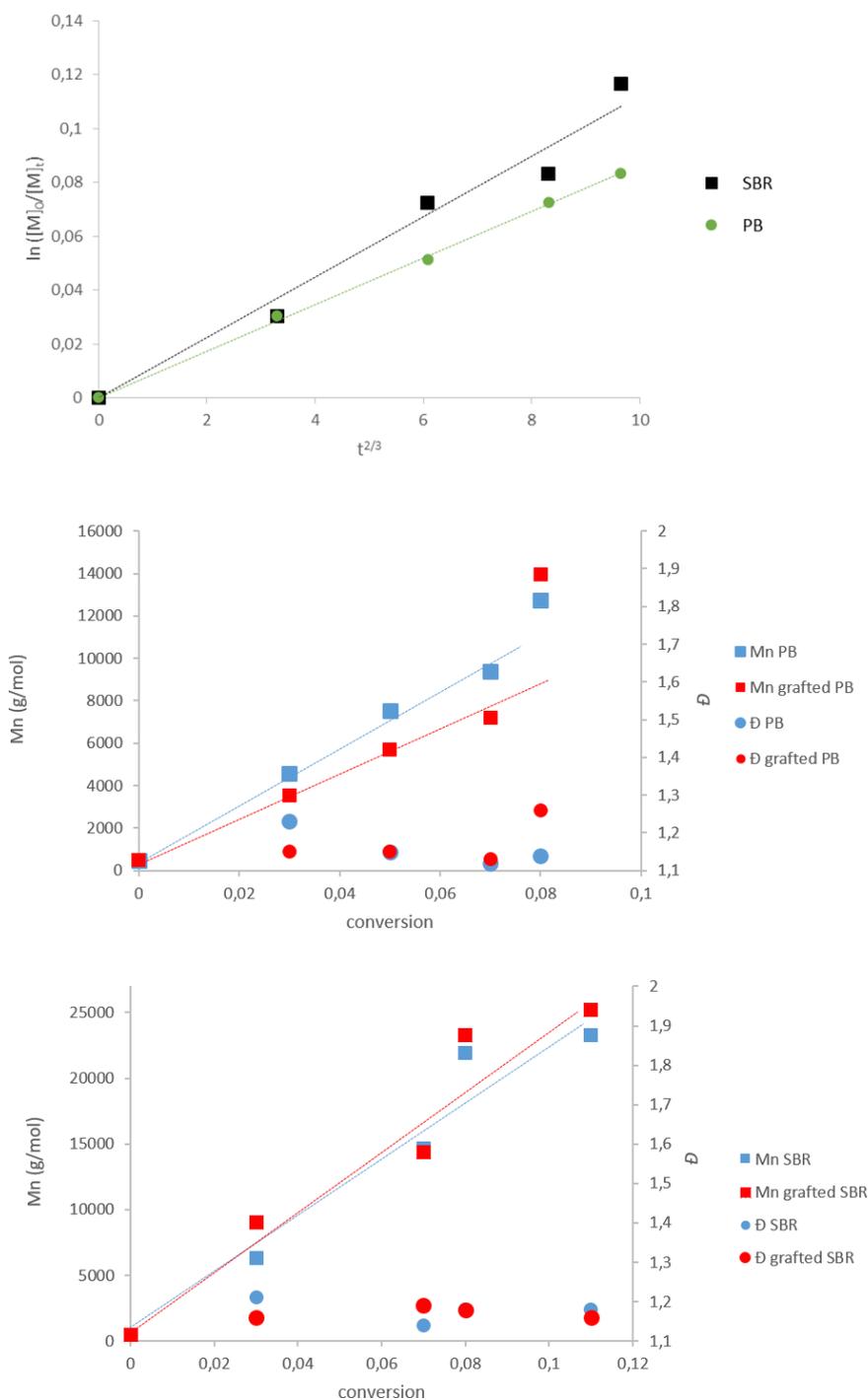
## 2 Kinetics

With our equipment, we could not study the kinetics during the reaction because of the high-pressure reactor used for the synthesis with THF as solvent. Instead, we made a kinetic analysis with 4 polymerizations (with identical proportions of solvent, monomer and initiator) in small (22mL) Parr reactors. In the case of isoprene (Figure 2), the kinetics was only studied with nanoparticles, the NMP of isoprene have already been reported by Harrison et al. [31]. The kinetics was done with a solution of 20%wt. monomer into a mixture of 2%wt.  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$  in THF and a ratio  $[I]:[MAMA\text{-NHS}] = 600:1$ .



**Figure 2:** Evolution of  $\ln([M]_0/[M]_t)$  as a function of time power to 2/3 (left) and evolution of  $M_n$  and  $\bar{D}$  determined by SEC with a PI standard calibration as a function of the conversion (right) for the polymerization of isoprene from  $\text{SiO}_2\text{-g-SG1}$  surface in THF.

In the case of butadiene (and butadiene and styrene) (Figure 3), the kinetics was studied with and without nanoparticle. The same concentration of monomer and initiator in THF were used for polymerization without particle or from SiO<sub>2</sub>-g-SG1 (for PB kinetics: 20%wt. butadiene, [B]:[MAMA-NHS]=890:1 and for SBR kinetics: 16%wt. butadiene, 8%wt. styrene and [B]:[S]:[MAMA-NHS]=1100:300:1). The conversion was determined by gravimetry for kinetics made without nanoparticles.  $M_n$ ,  $M_w$  and  $\bar{D}$  were determined by SEC (using free chains recovered after ultrafiltration for the kinetics made with nanoparticles).



**Figure 3:** Top: evolution of  $\ln([M]_0/[M]_t)$  as a function of time power to 2/3 for the polymerization of butadiene (green) and butadiene and styrene (black) initiated by MAMA-NHS. Evolution of  $M_n$  and  $\bar{D}$

determined by SEC with a PS standard calibration as a function of the conversion for the polymerization of butadiene (middle) and butadiene and styrene (bottom) without particles (blue) or from SiO<sub>2</sub>-g-SG1 surface (red) in THF.

For all the polymerizations (isoprene, butadiene), or copolymerizations (butadiene and styrene), with or without nanoparticles, we observed that the evolution of  $\ln([M]_0/[M]_t)$  depending on  $t^{2/3}$  is always linear, which is a typical observation in controlled radical polymerization when the nitroxide initial concentration is equal to zero. To further characterize the control of the chain growth polymerization, evolution of experimental  $M_n$  values was plotted (Figure 3). Here again, we obtained a linear evolution of  $M_n$  with monomer conversion and a narrow distribution of molar masses as attested by the low values of dispersities ( $D < 1.5$ ). These different criteria illustrate a good control of isoprene and butadiene NMP under these conditions. However, it can be noted that the kinetics is very slow, probably due to the low concentration of monomer. The conditions are optimized for the NMP of these monomers for the constraints induced by the presence of the particles. Indeed, the concentration of monomer is intentionally low because it allows to avoid a disruption of the nanoparticles stability. The kinetics of the butadiene polymerization is lower than the isoprene one, which could be due to the fact that the ratio  $[M]:[MAMA-NHS]$  was lower for the kinetics of isoprene or. In addition, the  $k_t/k_p$  ratio is higher for butadiene than for isoprene (Table 1).

Monomer	$k_p$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_t$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Styrene	176 <sup>(a)</sup>	3,6.10 <sup>7(a)</sup>
Isoprene	50 <sup>(a)</sup> (48.8 <sup>(b)</sup> )	14,5.10 <sup>7(b)</sup>
Butadiene	100 <sup>(a)</sup>	100.10 <sup>7(a)</sup>

**Table 1:** Kinetics constant of propagation and termination reactions for isoprene and butadiene at 60°C extract from <sup>(a)</sup>The Science and Technology of Rubber [40] and <sup>(b)</sup>Gobran et al. [41]

### 3 Polymerization from nanoparticles surface

PI, PB and SBR grafted silica with different grafted chain lengths have been synthesized. The established protocol allows the particles to remain relatively well-dispersed in solution during the polymer synthesis as well as after several months storage in the fridge. Both grafted and free chains were characterized by Size Exclusion Chromatography (SEC). The grafted chains on silica NPs were recovered by etching silica with hydrofluoric acid. We observed that  $M_n$  of grafted chains were similar to the  $M_n$  of free chains. However,  $M_w$  could be significantly different as generally the polymerization seems to be less controlled at the silica surface, particularly when the polymer chain length increased. This ill-control can be explained by the possible coupling of two macroradicals locating nearby at the NP surface and having long enough chain length. In consequence, the dispersity of grafted chains is slightly higher than the one of free chains (Table 2). For the determination of the grafting density ( $D_g$ ), it is of great importance to be the most precise as possible with the molar mass value, explaining why degrafting process was finally performed on all silica samples. Polymerization conditions,  $M_n$ ,  $M_w$  and  $D$  of free and grafted chains are reported in Table 2. SEC chromatograms of grafted and free chains of different PI, PB and SBR are presented in supporting information (Figure S1).

Name	[I]:[B]:[S]: [MAMA-NHS]	Time (h)	$M_{n,free}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{w,free}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$D_{free}$	$M_{n,grafted}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{w,grafted}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$D_{grafted}$
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>20k</sub>	590:0:0:1	24	16200	19700	1.21	16800	19600	1.17
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>38k</sub>	500:0:0:1	24	18600	30800	1.66	19500	38000	1.84
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>45k</sub>	530:0:0:1	26	25900	34400	1.33	25300	44600	1.76
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>20k</sub>	0:1000:0:1	19	15000	17300	1.15	16600	20000	1.21
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>33k</sub>	0:880:0:1	22	21500	25800	1.20	24700	33100	1.34
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>29k</sub>	0:1500:400:1	22	21500	26500	1.23	19000	29300	1.54
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>43k</sub>	0:1880:520:1	26	29200	40800	1.40	31700	43300	1.37

**Table 2:** Data for the polymerization of isoprene (I), butadiene (B) or the copolymerization of butadiene and styrene (S) initiated from silica nanoparticle surface in THF at 115°C.  $M_n$ ,  $M_w$  and  $D$  are determined by SEC with PI calibration for PI samples and PS calibration for PB and SBR samples.

#### 4. Microstructure

The microstructure of polydienes has a great important on the thermal properties of these polymer materials because their glass transition temperature ( $T_g$ ) is directly linked to the microstructure. It can be impacted by the polymerization techniques, the temperature and the solvent of polymerization, leading to different proportion of 1,2; 1,4-trans and 1,4-cis (and 3,4 for polyisoprene). Furthermore, it is of great interest to know precisely the microstructure of grafted chains because their microstructure could strongly influence the dispersion of NPs in an elastomer matrix because of compatibility issues. The microstructure of synthesized PI, PB and SBR was determined by using <sup>13</sup>C NMR, and their  $T_g$  were measured by DSC. The  $T_g$ -FOX [42] were calculated using equation 2 for the determined microstructure and compared with the  $T_g$  obtained by DSC.

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \frac{\Phi_i}{T_{gi}} \quad \text{Equation (2)}$$

With  $\Phi$  the weight fraction and for PI:  $T_{g_{3,4}}=280K$  ;  $T_{g_{1,2}}=312K$  ;  $T_{g_{cis}}=201K$  ;  $T_{g_{trans}}=203K$  ; for PB:  $T_{g_{1,2}}=269K$  ;  $T_{g_{cis}}=167K$  ;  $T_{g_{trans}}=171K$  and  $T_{g_{styrene}}=373K$

For each nature of polymers, microstructure and  $T_g$  determined for the different samples are approximately the same, an average of these results (+/-1°C for  $T_g$  and +/- 3% for microstructure) are presented on table 3. One can note that the  $T_g$ -FOX calculated with microstructure are close to the experimental ones obtained by DSC. This comparison allows to confirm the microstructure determined by <sup>13</sup>C NMR. An example of polybutadiene <sup>13</sup>C NMR spectra is given in supporting information (Figure S2).

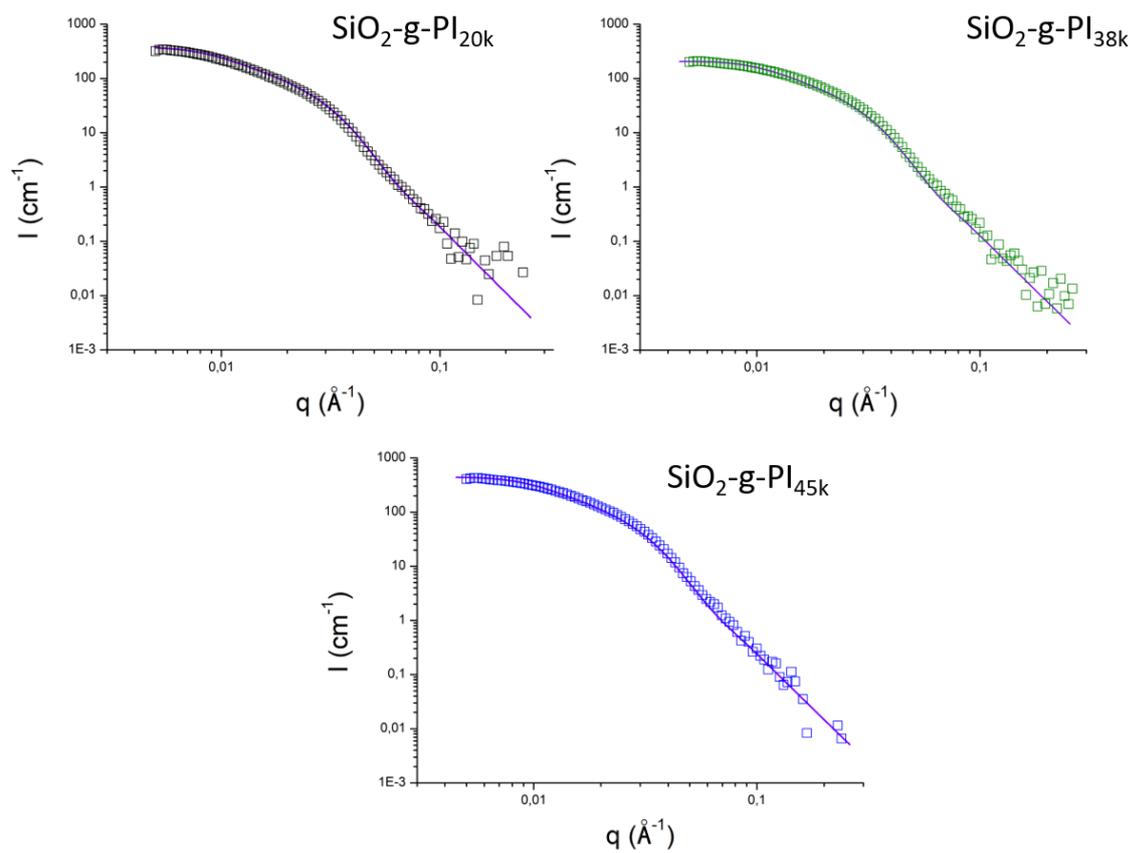
Polymer	% styrene <sup>a</sup>	% 3,4 <sup>a</sup>	% 1,2 <sup>a</sup>	% 1,4-trans <sup>a</sup>	% 1,4-cis <sup>a</sup>	$T_g$ -FOX (°C) <sup>b</sup>	$T_g$ DSC (°C) <sup>c</sup>
PI	0	18.6	13.2	43.7	24.6	-50.1	-53
PB	0	0	25	50	25	-86.7	-82
SBR	30	0	13	34	23	-58.9	-55

**Table 3:** Microstructure and glass transition temperature determined on free PI, PB and SBR chains.

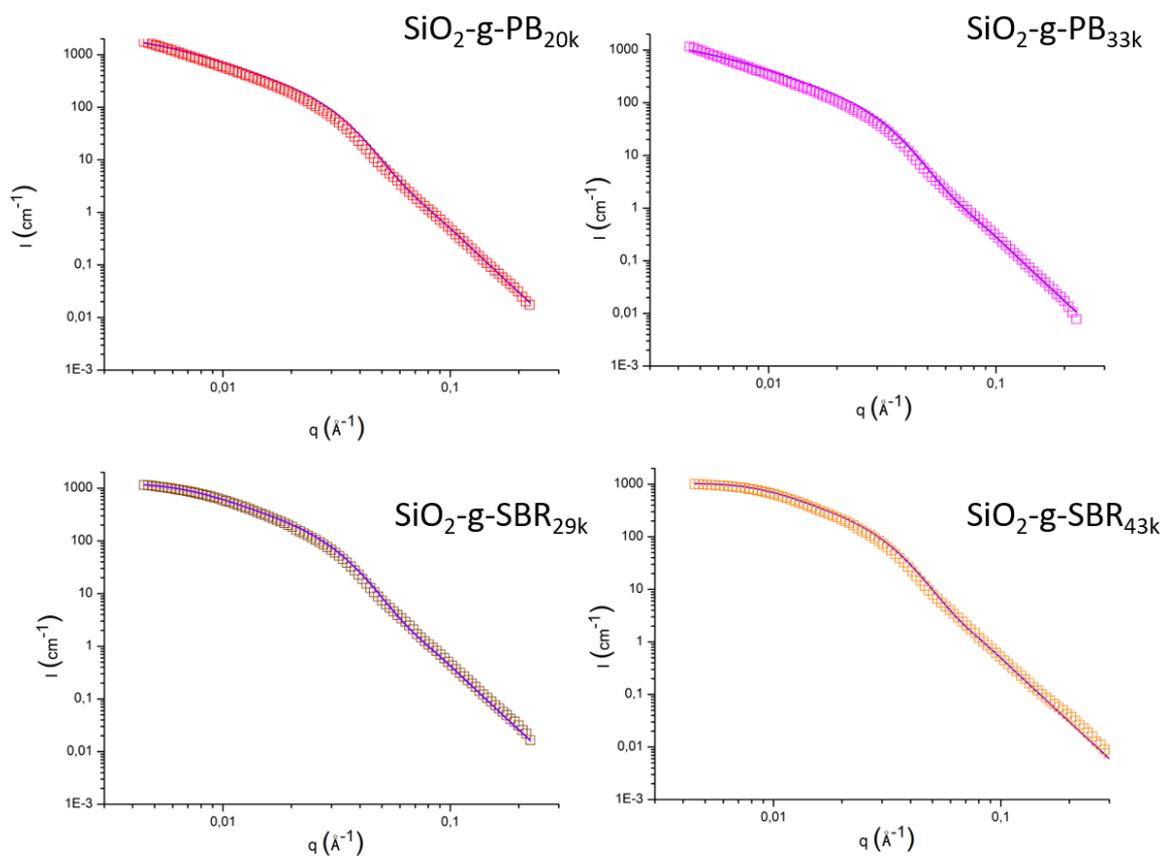
<sup>a</sup>determined by <sup>13</sup>C NMR, <sup>b</sup>calculated with equation 2, <sup>c</sup>determined by DSC.

## 5. Particle dispersion

We used SAXS to evaluate the dispersion of the SiO<sub>2</sub> NPs in solution after synthesis (Figure 4 for SiO<sub>2</sub>-g-PI and Figure 5 for SiO<sub>2</sub>-g-PB and SiO<sub>2</sub>-g-SBR). The  $q$ -dependent scattering intensity is fitted with a model of small linear aggregates made from the assembly of the primary silica beads according to  $I(q) \sim N_{agg} \cdot q^{-Df} \cdot P(q)$  that we have previously computed [21]. The form factor of the spherical beads has been determined from the initial diluted NP solution before polymerization (Figure S3) with the following inputs: the mean particle radius ( $R_{SiO_2} = 6$  nm), its log normal polydispersity ( $\sigma = 0.3$ ). The scattering intensity is normalized by knowing particle volume fraction (but slightly adjusted to improve the fit, see Table 4) and the scattering contrast  $\Delta\rho^2$  which is calculated from the SLD given in the materials and method part. The fractal dimension is fixed equal to 1 obviously for linear clusters and we added a small fixed contribution representing the interaction between the beads in close contact inside the cluster calculated with a Percus-Yevick function ( $d_0 = 2 \cdot R_{SiO_2}$  and an effective volume fraction of 0.02). At the final step, the only fitting parameter is the aggregation number  $N_{agg}$  representing the number of primary beads par cluster, see Table 4.



**Figure 4:** Particle scattering intensity obtained by SAXS for  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{20\text{k}}$  (black),  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{38\text{k}}$  (green), and  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{45\text{k}}$  (blue) and their respective theoretical scattering intensity for one particle (purple solid line).



**Figure 5:** Particle scattering intensity obtained by SAXS for SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>20k</sub> (red), SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>33k</sub> (pink), SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>29k</sub> (brown) and SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>43k</sub> (orange) and their respective theoretical scattering intensity for one particle (purple solid line).

Name	$\Phi_{\text{SiO}_2^a}$	$N_{\text{agg}}^b$
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>20k</sub>	0.0062	1.9
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>38k</sub>	0.0045	1.6
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>45k</sub>	0.0050	1.8
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>20k</sub>	0.0150	3.7
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>33k</sub>	0.0090	4.0
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>29k</sub>	0.0150	2.6
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>43k</sub>	0.0190	1.9

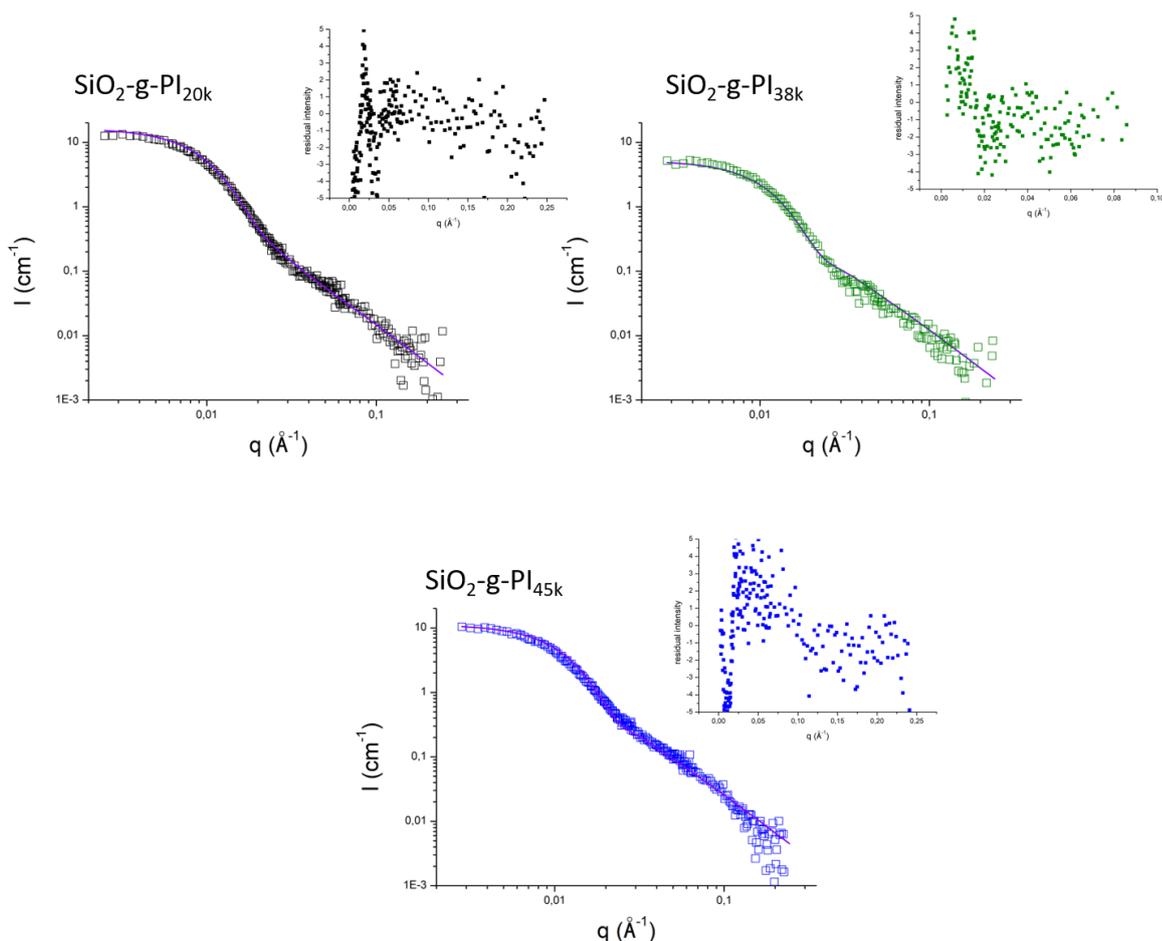
**Table 4:** Parameters impacting SiO<sub>2</sub> NPs scattering, <sup>a</sup> slightly adjusted to obtain the best fit of experimental data, <sup>b</sup> calculated from the model described in the text.

One can observe an average aggregation number around 2 for the NP following the syntheses of SiO<sub>2</sub>-g-PI and SiO<sub>2</sub>-g-SBR. These results let us conclude that the synthesis parameters such as the amount of initiator relative to monomer, the polymerization time or the conversion do not seem to have any significant impact on the final dispersion of particles. The slight increase of aggregation for the syntheses of SiO<sub>2</sub>-g-PB (around 4) could come from various phenomenon like the slow kinetics of polymerization in case of butadiene or the difference in the physico-chemical properties of this monomer compared with isoprene and styrene (such as the viscosity). It also could only be linked to an experimental reason due to the difficulty to slowly add butadiene into the solution of SiO<sub>2</sub>-g-SG1 as it is under pressure during its addition contrary to isoprene. However, these numbers remain very low meaning that the synthesis protocol does not cause any serious destabilization of the NPs despite of the different modifications of the surface of the particles.

## 6. Grafting density and chain conformation

We performed SANS on different solutions under conditions where the solvent is contrast matched to the silica core as described in the material and methods section. We fitted the experimental data with a form factor of a spherical core grafted with Gaussian polymer chains derived from a model initially computed by Pedersen [43]. A complete description of the model can be found in reference [37].

The different parameters of this model are the particle volume fraction ( $\Phi_{\text{part}}$ ), the core particle size log-normal polydispersity ( $\sigma$ ), the core radius ( $R_{\text{core}}$ ), the volume of the grafted chains ( $V_{\text{chain}}$ ), the grafting density ( $D_g$ ), the radius of gyration of the grafted chain ( $R_g$ ) and the scattering length densities of the core, of the grafted chains and of the solvent. The scattering length densities, given in the materials and methods section, are determined for the individual components knowing their chemical formula and density and kept fixed in these calculations. The core parameters are given by the SAXS curve fitting. As seen previously, due to a slight aggregation, the core presents an apparent volume larger than the single particle. We calculated the core volume following  $V_{\text{core}} = N_{\text{agg}} \cdot V_{\text{SiO}_2}$ . These numbers were very slightly adjusted around the calculated values during the fitting process. The polydispersity is also fixed to that of the single particle value. The  $V_{\text{chain}}$  parameter is calculated from  $V_{\text{chain}} = M_w / (d \cdot N_A)$ , where  $M_w$  is the molecular weight of the chain,  $d$  the density of the polymer and  $N_A$  the Avogadro number.  $V_{\text{chain}}$  is a fixed parameter, it is necessary to be precise on its calculation. As we determined  $M_w$  by SEC with a PI standard calibration curve in case of SiO<sub>2</sub>-g-PI, we decided to focus on these syntheses (the PS standard calibration to determine  $M_w$  of PB and SBR only allows to compare samples but not to obtain a real value of  $M_w$ ). The volume fraction of particles is an experimental parameter which is known and can vary as a function of the synthesis (the synthesis SiO<sub>2</sub>@PI<sub>20k</sub> has been re-concentrated for increasing the scattering intensity). As a result, we have only two real undefined fitting parameters which are the grafting density  $D_g$  and the radius of gyration  $R_g$  of the grafted chains, all the other parameters are fixed to the values described above for the calculation.



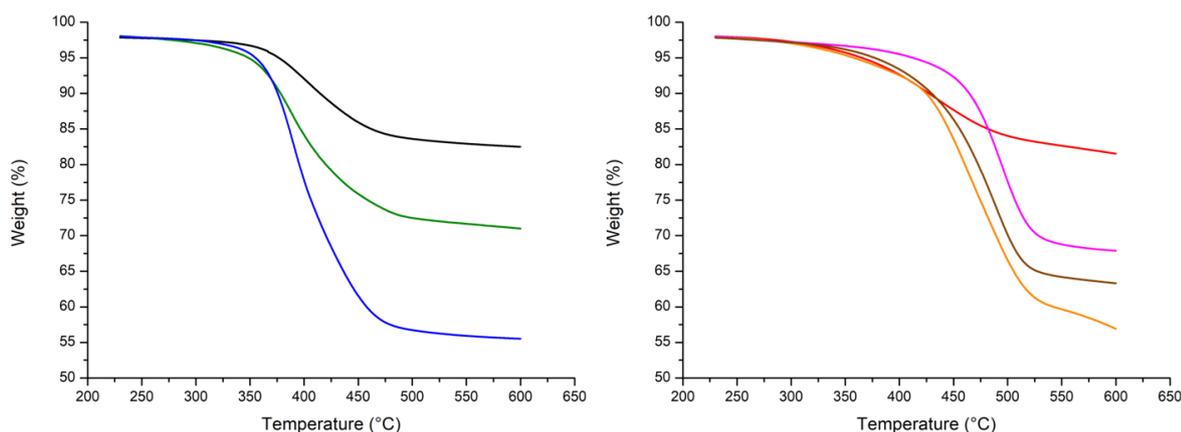
**Figure 6:** Grafted chain scattering intensity obtained by SANS for  $\text{SiO}_2\text{@PI}_{20\text{k}}$  (black),  $\text{SiO}_2\text{@PI}_{38\text{k}}$  (green) and  $\text{SiO}_2\text{@PI}_{45\text{k}}$  (blue) and theoretical scattering intensity for a spherical core grafted with Gaussian polymer chains (purple solid line). Insert: residuum calculation.

The resulting scattering of the  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{20\text{k}}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{38\text{k}}$  and  $\text{SiO}_2\text{-g-PI}_{45\text{k}}$  are presented in Figure 6. The fitting curves (full lines on Figure 6) are in very good agreement with the experimental ones. The parameters deduced from the fitting process are reported in Table 5. Various important observations can be drawn from these results. First, we can observe that the radius of gyration of the grafted chain is consistent with the radius of gyration of the chain in bulk considering THF is a theta solvent:  $R_g \sim aN^{1/2}$  where  $a$  is the monomer length - around  $0.2$  nm - gives respectively  $R_g \sim 3.4$ ,  $4.7$  and  $5.1$  nm for  $\text{PI}_{20\text{k}}$ ,  $\text{PI}_{38\text{k}}$  and  $\text{PI}_{45\text{k}}$ . Secondly, the grafting densities  $D_g$  determined by SANS is constant across the samples, as expected because this quantity does not depend on the chain length. We also noted that the modeling is strongly dependent on the initial particle dispersion. Indeed, it is more difficult to extract the grafting parameters using the Gaussian chain model for the syntheses of  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}$  and  $\text{SiO}_2\text{-g-SBR}$ . Above an aggregation number of 2, the assembly of several grafted particles create larger size fluctuations making an upturn in the scattering curve at low  $q$  that cannot be trapped by the model. Nevertheless, we applied the model to the synthesis  $\text{SiO}_2\text{-g-PB}_{33\text{k}}$  using the same fitting process than for the PI grafted samples (see Figure S4). The whole experimental curve cannot be fitted and we obtained a good agreement only up to a  $q$  value around  $5.1 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$ . Despite of this discrepancy, the obtained values of the fitting parameters (Table S1), namely the  $R_g$  of the grafted chain and the grafting density, seem to be in agreement - with a larger polydispersity - with the ones obtained for the PI grafted particles (Table 5) meaning that despite of the aggregation we can even reproduce the local structure of the grafted chain inside the clusters.

Name	$\Phi_{\text{SiO}_2}^a$	$\sigma^c$	$R_{\text{core}} \text{ (nm)}^c$	$D_g \text{ (chain.nm}^{-2}\text{)}^b$	$V_{\text{chain}} \text{ (nm}^3\text{)}^c$	$R_g \text{ (nm)}^b$
SiO <sub>2</sub> @PI <sub>20k</sub>	0.0240	0.30	11.1	0.03	36	5.2
SiO <sub>2</sub> @PI <sub>38k</sub>	0.0035	0.30	7.5	0.03	69	4.9
SiO <sub>2</sub> @PI <sub>45k</sub>	0.0045	0.30	8.0	0.03	81	4.5

**Table 5:** Parameters impacting grafted chain corona scattering in SANS <sup>a</sup> known and adjusted with the fit <sup>b</sup> determined by modeling experimental data and <sup>c</sup> determined from SAXS and SEC.

To complete the characterization, we determined the weight loss corresponding to the grafted PI using TGA between 250°C and 600°C. The weight loss is determined using the tangent method on curves presented in Figure 7. The grafting density is calculated with Equation 1, using  $M_n$  or  $M_w$  of the grafted chains and the results are reported in Table 6. We observe that the values strongly depend on the choice of molar mass. When  $M_n$  is used,  $D_g$  varies between 0.03 and 0.06 chain.nm<sup>-2</sup> which correspond to values between 11 and 27 chains.particle<sup>-1</sup> and when  $M_w$  is used,  $D_g$  varies between 0.02 and 0.04 chain.nm<sup>-2</sup>. As one of the variables in the Equation 1 is the loss of weight  $W$  and the polymer dispersity is high and very different from one sample to another, it seems to be more precise to use  $M_w$  to calculate  $D_g$ . We also noted that the best fitted value in SANS analysis is consistent with the values determined by TGA using  $M_w$  but not  $M_n$ . We conjecture that this result could be explained by the fact that the grafting densities are relatively low while the polymer dispersity is high. For the syntheses of SiO<sub>2</sub>-g-PB and SiO<sub>2</sub>-g-SBR we used TGA to confirm the polymer chain grafting and determine an order of magnitude for the grafting density, but as the  $M_w$  of these chains is determined with a PS standard calibration, the given values for  $D_g$  are still approximations (Table 7). However, one can note that  $D_g$  obtained for these syntheses are comparable to the ones obtained for SiO<sub>2</sub>-g-PI. As the initiator grafting conditions are the same for all syntheses, we expect to have similar grafting densities.



**Figure 7:** Thermo-gravimetric analyses. Left: for PI samples: SiO<sub>2</sub>-g-PI<sub>20k</sub> (black), SiO<sub>2</sub>-g-PI<sub>38k</sub> (green), and SiO<sub>2</sub>-g-PI<sub>45k</sub> (blue). Right: for PB and SBR samples: SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>20k</sub> (red), SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>33k</sub> (pink), SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>29k</sub> (brown) and SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>43k</sub> (orange)

Name	$M_{n,grafted}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$M_{w,grafted}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$D_g$ using $M_{n,grafted}$ (chain.nm <sup>-2</sup> ) <sup>b</sup> [chains/particle]	$D_g$ using $M_{w,grafted}$ (chain.nm <sup>-2</sup> ) <sup>c</sup> [chains/particle]	$D_g$ determined by SANS (chain.nm <sup>-2</sup> ) <sup>d</sup> [chains/particle]
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>20k</sub>	16800	19600	0.03 [11]	0.02 [9]	0.03 [13]
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>38k</sub>	19500	38000	0.04 [19]	0.02 [10]	0.03 [13]
SiO <sub>2</sub> -g-PI <sub>45k</sub>	25300	44600	0.06 [27]	0.04 [16]	0.03 [13]

**Table 6:** Grafting densities  $D_g$  of PI chains onto SiO<sub>2</sub> NPs calculated with  $M_n$  or  $M_w$ . <sup>a</sup> determined by SEC with PI calibration, <sup>b</sup> calculated with equation 1 using  $W$  determined by TGA and  $M_n$ , <sup>c</sup> calculated with equation 1 using  $W$  determined by TGA and  $M_w$ , <sup>d</sup> determined by fitting grafted chain scattering intensity obtained by SANS. The values in chains/particle are determined by multiplying with the surface of a particle (450 nm<sup>2</sup>) and given in square brackets.

Name	$M_{n,grafted}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$M_{w,grafted}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$D_g$ using $M_{n,grafted}$ (chain.nm <sup>-2</sup> ) <sup>b</sup> [chains/particle]	$D_g$ using $M_{w,grafted}$ (chain.nm <sup>-2</sup> ) <sup>c</sup> [chains/particle]
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>20k</sub>	16600	20000	0.03 [13]	0.03 [13]
SiO <sub>2</sub> -g-PB <sub>33k</sub>	24700	33100	0.04 [16]	0.03 [13]
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>29k</sub>	19000	29300	0.06 [27]	0.04 [16]
SiO <sub>2</sub> -g-SBR <sub>43k</sub>	31700	43300	0.06 [27]	0.04 [16]

**Table 7:** Grafting densities  $D_g$  of PB and SBR chains onto SiO<sub>2</sub> NPs calculated with  $M_n$  or  $M_w$ . <sup>a</sup> determined by SEC with PI calibration, <sup>b</sup> calculated with equation 1 using  $W$  determined by TGA and  $M_n$ , <sup>c</sup> calculated with equation 1 using  $W$  determined by TGA and  $M_w$ . The values in chains/particle are determined by multiplying with the surface of a particle (450 nm<sup>2</sup>).

#### IV CONCLUDING REMARKS

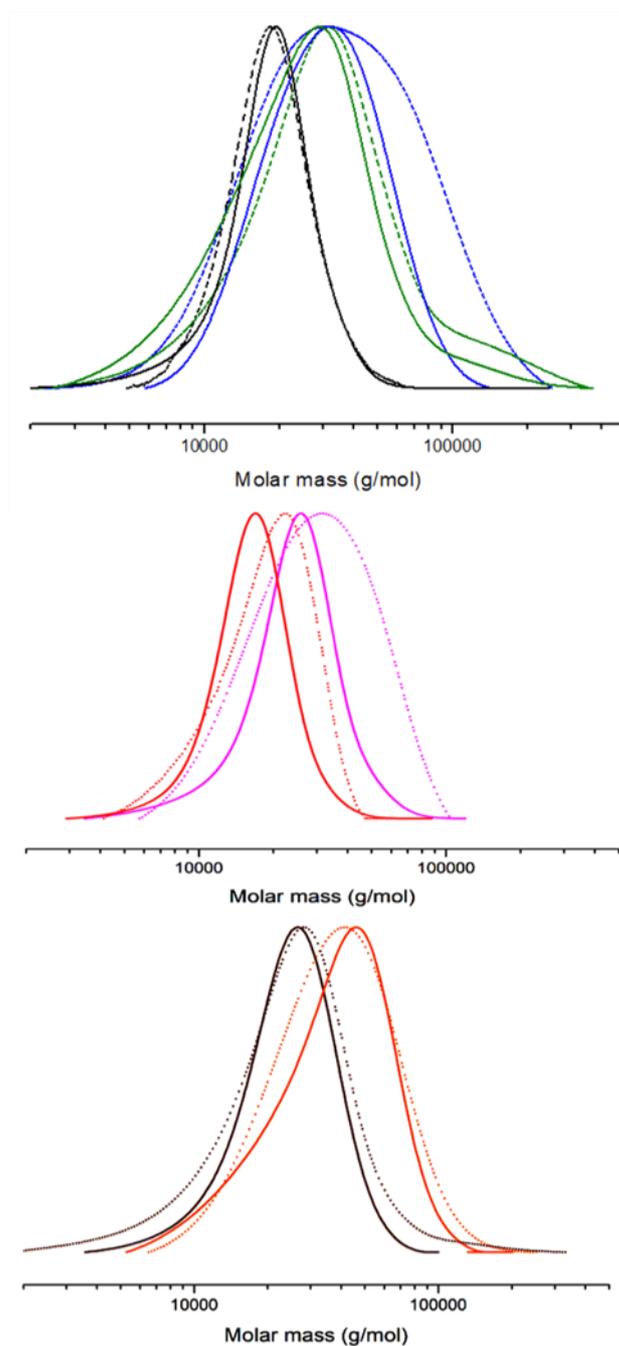
We demonstrated the possibility to adapt combined “grafting from” with NMP controlled polymerization to make silica particle grafted with unconventional elastomers PI, PB and SBR. The efficiency and the control if the different synthesis have been proven through a complete use of chemical characterization, namely, TGA, SEC and chain de-grafting analysis. We confirm a good agreement between the grafted and the free chains in term of molecular weight and poly-dispersity index. A specific attention was done to optimize the synthesis parameters for keeping colloidal stability the nanoparticles during the different steps and avoiding particles aggregation. We demonstrated with SAXS that when the aggregation number is equal to 2 particles per cluster, we can perfectly model for PI the grafted chain conformation using SANS and contrast variation. The parameters deduced from the fitting scale nicely with the chemical results. Controlling the particle dispersion strongly constrains reaching a wide range of grafting density (limited to 0.03 ch/nm<sup>2</sup>) and of molecular weight of the grafted chain and seem to be more difficult to control with PB and SBR. However such unique approach constitutes a fundamental starting point for the development of a new class of filled elastomers matrix with similar elastomers grafted particles for which the particle dispersion would be tuned by the grafted to free chain length ratio representing a new and simple way to adapt the mechanical properties as a function of the dedicated applications.

**References:**

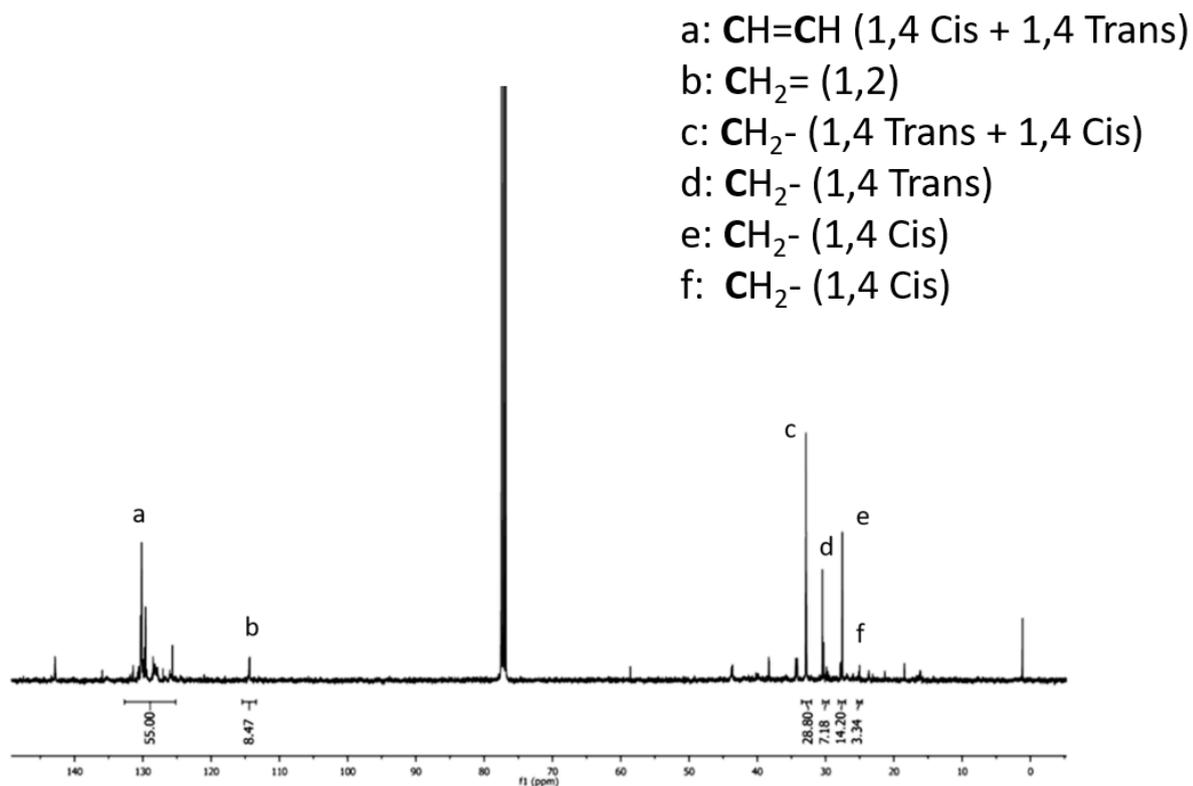
- [1] Jouault, N.; Vallat, P.; Dalmas, F.; Said, S.; Jestin, J.; Boué, F. Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer-silica nanocomposites: long-range effects in rheology. *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 2031–2040.
- [2] Althues, H.; Palkovits, R.; Rumpelcker, A.; Simon, P.; Sigle, W.; Bredol, M.; Kynast, U.; Kaskel, S. Synthesis and characterization of transparent luminescent ZnS: Mn/PMMA nanocomposites. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (4), 1068–1072.
- [3] Zhao, D.; Ge, S. F.; Senses, E.; Akcora, P.; Jestin, J.; Kumar, S. K. Role of filler shape and connectivity on the viscoelastic behavior in polymer nanocomposites. *Macromolecules* **2015**, *48* (15), 5433–5438.
- [4] Jimenez, A. M.; Zhao, D.; Misquitta, K.; Jestin, J.; Kumar, S. K.; Exchange Lifetimes of the Bound Polymer Layer on Silica Nanoparticles, *ACS Macro Letters* **2019**, *8*, 166–171.
- [5] Strawhecker, K. E.; Manias, E. Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> Montmorillonite Nanocomposites. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (10), 2943–2949.
- [6] Zhao, D.; Gimenez-Pinto, V.; Jimenez, A. M.; Zhao, L.; Jestin, J.; Kumar, S. K.; Kuei, B.; Gomez, E. D.; Shanker Prasad, A.; Schadler, L. S.; Khani, M. M.; Benicewicz, B. C. Tunable Multiscale Nanoparticle Ordering by Polymer Crystallization. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3* (7), 751–758.
- [7] Schaefer, D. W.; Justice, R. S. How Nano Are Nanocomposites? *Macromolecules* **2007**, *40* (24), 8501–8517.
- [8] Mishra, S.; Shimpi, N. G. Effect of the variation in the weight percentage of the loading and the reduction in the nanosizes of CaSO<sub>4</sub> on the mechanical and thermal properties of styrene–butadiene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104* (3), 2018–2026.
- [9] Chevigny, C.; Dalmas, F.; Di Cola, E.; Gigmes, D.; Bertin, D.; Boué, F.; Jestin, J. Polymer-Grafted-Nanoparticles Nanocomposites: Dispersion, Grafted Chain Conformation, and Rheological Behavior. *Macromolecules* **2011**, *44*, 122–133.
- [10] Robbes, A. S.; Cousin, F.; Meneau, F.; Dalmas, F.; Schweins, R.; Gigmes, D.; Jestin, J. Polymer-Grafted Magnetic Nanoparticles in Nanocomposites: Curvature Effects, Conformation of Grafted Chain, and Bimodal Nanotriggering of Filler Organization by Combination of Chain Grafting and Magnetic Field. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9220–9231.
- [11] Kumar, S. K.; Benicewicz, B. C.; Vaia, R. A.; Winey, K. I. 50th Anniversary Perspective: Are Polymer Nanocomposites Practical for Applications? *Macromolecules* **2017**, *50*, 3, 714–731.
- [12] Heinrich, G.; Klüppel, M.; Vilgis, T. A. Reinforcement of Elastomers. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 195–203.
- [13] Utara, S.; Jantachum, P.; Sukkaneewat, B. Effect of surface modification of silicon carbide nanoparticles on the properties of nanocomposites based on epoxidized natural rubber/natural rubber blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134.
- [14] Nazhat, S. N.; Parker, S.; Riggs, P. D.; Braden, M. Blends of Isoprene-styrene/methacrylate monomer mixtures as potential soft lining material. *Biomaterials* **2001**, *22* (15), 2087–2093.
- [15] Nazhat, S. N.; Parker, S.; Patel, M. P.; Braden, M. Isoprene-styrene copolymer elastomer and tetrahydrofurfuryl methacrylate mixtures for soft prosthetic applications. *Biomaterials* **2001**, *22* (17), 2411–2416.
- [16] Sandusky, D.; McInnis, E. Alloy blends of polyurethane and rubber. 20040186213, March **2004**.
- [17] Almeida, A. P. P.; Oliveira, A. P. L. R. de; Erbetta, C. D. C.; Sousa, R. G. de; Freitas, R. F. de S.; Silva, M. E. S. R. e. Rheological Study of Polymers Used as Viscosity Index Improvers for Automotive Lubricant Oils. *J. Mod. Phys.* **2014**, *05* (12), 1085–1093.
- [18] Dibbanti, M. K.; Mauri, M.; Mauri, L.; Medaglia, G.; Simonutti, R. Probing small network differences in sulfur-cured rubber compounds by combining nuclear magnetic resonance and swelling methods. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132 (43).
- [19] Mary, C.; Philippon, D.; Lafarge, L.; Laurent, D.; Rondelez, F.; Bair, S.; Vergne, P. New Insight into the Relationship Between Molecular Effects and the Rheological Behavior of Polymer-Thickened Lubricants Under High Pressure. *Tribol. Lett.* **2013**, *52* (3), 357–369.
- [20] Fröhlich, J.; Niedermeier, W.; Luginsland, H.-D. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2005**, *36*, 449–460.
- [21] Bouty, A.; Petitjean, L.; Degrandcourt, C.; Gummel, J.; Kwaśniewski, P.; Meneau, F.; Boué, F.; Couty, M.; Jestin, J. Nanofiller Structure and Reinforcement in Model Silica/Rubber Composites: A Quantitative Correlation Driven by Interfacial Agents. *Macromolecules* **2014**, *47* (15), 5365–5378.

- [22] Bouty, A.; Petitjean, L.; Chatard, J.; Matmour, R.; Degrandcourt, C.; Schweins, R.; Meneau, F.; Couty, M.; Jestin, J. Interplay between polymer chain conformation and nanoparticle assembly in model industrial silica/rubber nanocomposites. *Faraday Discuss.* **2016**, 186, 325–343.
- [23] Baeza, G. P.; Genix, A.-C.; Degrandcourt, C.; Petitjean, L.; Gummel, J.; Couty, M.; Oberdisse, J. Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM. *Macromolecules* **2013**, 46 (1), 317–329.
- [24] Hübner, E.; Allgaier, J.; Meyer, M.; Stellbrink, J.; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D. Synthesis of Polymer/Silica Hybrid Nanoparticles Using Anionic Polymerization Techniques. *Macromolecules* **2010**, 43 (2), 856–867.
- [25] Hosseini, S. M.; Torbati-Fard, N.; Kiyani, H.; Razzaghi-Kashani, M. Comparative role of Interface in reinforcing mechanisms of Nano silica modified by Silanes and liquid rubber in SBR composites. *J. Polym. Res.* **2016**, 23 (9).
- [26] Vana, P. *Controlled Radical Polymerization at and from solid surfaces*, Springer, **2016**.
- [27] Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Charleux, B. Nitroxide-Mediated Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38 (1), 63–235.
- [28] Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of radical polymerization*, Eds.; Wiley, **2002**.
- [29] Germack, D. S.; Wooley, K. L. Isoprene polymerization via reversible addition fragmentation chain transfer polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, 45 (17), 4100–4108.
- [30] Barner-Kowollik, C. *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, **2008**.
- [31] Harrisson, S.; Couvreur, P.; Nicolas, J. SG1 Nitroxide-Mediated Polymerization of Isoprene: Alkoxyamine Structure/Control Relationship and a,w-Chain-End Functionalization. *Macromolecules* **2011**, 44 (23), 9230–9238.
- [32] Pradel, J.-L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Use of controlled radical polymerization of butadiene with AIBN and TEMPO for the determination of the NMR characteristics of hydroxymethyl groups. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 2304–2308.
- [33] Pradel, J. L.; Boutevin, B.; Ameduri, B. J. Controlled radical polymerization of 1, 3-butadiene. II. Initiation by hydrogen peroxide and reversible termination by TEMPO *Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, 38, 3293–3302.
- [34] Khani, M. M.; Abbas, Z. M.; Benicewicz, B. C. Well-Defined Polyisoprene-Grafted Silica Nanoparticles via the RAFT Process. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2017**, 55 (9), 1493–1501.
- [35] Chevigny, C.; Gigmes, D.; Bertin, D.; Jestin, J.; Boué, F. Polystyrene grafting from silica nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization (NMP): synthesis and SANS analysis with the contrast variation method. *Soft Matter* **2009**, 5, 3741.
- [36] Chevigny, C.; Gigmes, D.; Bertin, D.; Schweins, R.; Jestin, J.; Boué, F. Controlled grafting of polystyrene on silica nanoparticles using NMP: a new route without free initiator to tune the grafted chain length, *Polymer Chemistry* **2011**, 2 (3), 567-571.
- [37] Robbes, A.-S.; Cousin, F.; Meneau, F.; Chevigny, C.; Gigmes, D.; Fresnais, J.; Schweins, R.; Jestin, J. Controlled grafted brushes of polystyrene on magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization. *Soft Matter* **2012**, 8, 3407.
- [38] Parvole, J.; Ahrens, L.; Blas, H.; Vinas, J.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Save, M.; Charleux, B. Grafting Polymer Chains Bearing an N-Succinimidyl Activated Ester End-Group onto Primary Amine-Coated Silica Particles and Application of a Simple, One-Step Approach via Nitroxide-Mediated Controlled/Living Free-Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, 48, 173–185.
- [39] Vinas, J.; Chagneux, N.; Gigmes, D.; Trimaille, T.; Favier, A.; Bertin, D. SG1-based alkoxyamine bearing a N-succinimidyl ester: A versatile tool for advanced polymer synthesis. *Polymer* **2008**, 49, 3639–3647.
- [40] Quirk, R. P.; Pickel, D. L. *The Science and Technology of Rubber*, Elsevier, **2013**.
- [41] Gobran, R. H.; Berenbaum, M. B.; Tobolsky, A. V. Bulk polymerization of isoprene: Kinetic constants from the dead-end theory. *J. Polym. Sci.* **1960**, 46, 431–440.
- [42] Fox, T. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bull Am Phys Soc.* **1956**, 1, 123.
- [43] Pedersen, J. S.; Gerstenberg, M. C. Scattering Form Factor of Block Copolymer Micelles. *Macromolecules* **1996**, 29, 1363–1365.

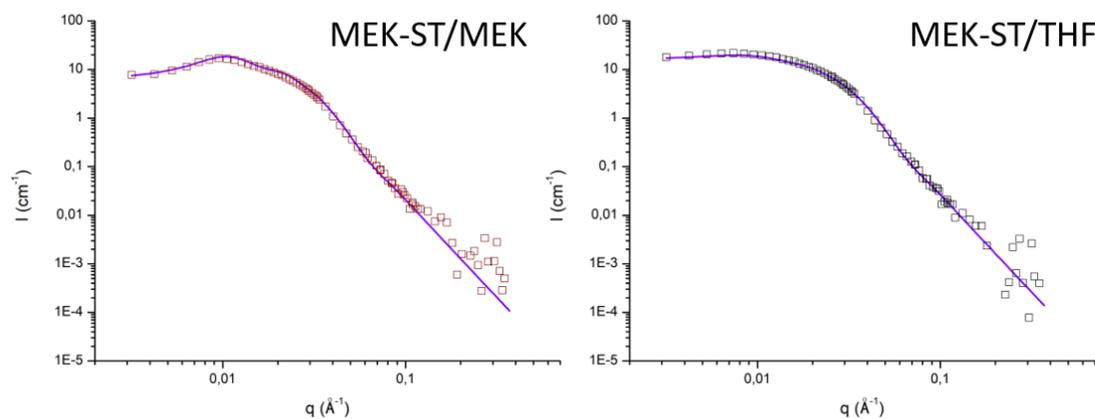
## Supporting information



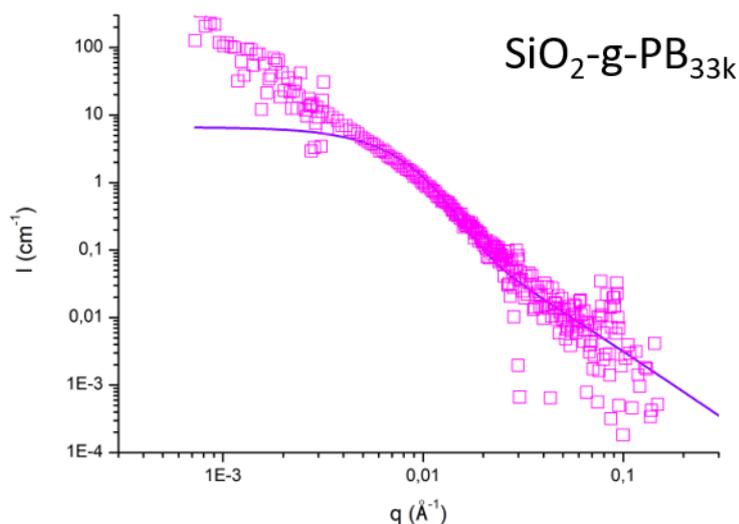
**Figure S1:** Molar masses of grafted chains (dot) and ungrafted chains (solid line) obtained by SEC. Top: with a PI standard calibration for PI samples: SiO<sub>2</sub>-g-PI<sub>20k</sub> (black), SiO<sub>2</sub>-g-PI<sub>38k</sub> (green), and SiO<sub>2</sub>-g-PI<sub>45k</sub> (blue). Middle: with a PS standard calibration for PB samples: SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>20k</sub> (red), SiO<sub>2</sub>-g-PB<sub>33k</sub> (pink). Bottom: with a PS standard calibration for SBR samples: SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>29k</sub> (brown) and SiO<sub>2</sub>-g-SBR<sub>43k</sub> (orange).



**Figure S2:** Polybutadiene <sup>13</sup>C NMR and assignments as given by Clague et al.[1].



**Figure S3:** Particle scattering intensity obtained by SAXS for MEK-ST dispersed in MEK (left), and MEK-ST diluted in THF (right) and their respective theoretical scattering intensity (purple solid line).



**Figure S4:** Grafted chain scattering intensity obtained by SANS for  $\text{SiO}_2@\text{PB}_{33\text{k}}$  and theoretical scattering intensity for a spherical core grafted with Gaussian polymer chains (purple solid line).

Name	$\Phi_{\text{SiO}_2}^{\text{a}}$	$\sigma^{\text{c}}$	$R_{\text{core}}^{\text{c}}$ (nm) <sup>c</sup>	$D_{\text{g}}$ (chain.nm <sup>-2</sup> ) <sup>b</sup>	$V_{\text{chain}}^{\text{c}}$ (nm <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	$R_{\text{g}}$ (nm) <sup>b</sup>
$\text{SiO}_2@\text{PB}_{33\text{k}}$	0.0060	0.40	11.0	0.025	54	6.0

**Table S1:** Parameters impacting grafted chain corona scattering in SANS <sup>a</sup> known and adjusted with the fit <sup>b</sup> determined by modeling experimental data and <sup>c</sup> determined from SAXS and SEC.

[1] Clague, A. D. H.; Van Broekhoven, J. A. M.; Blaauw, L. P. <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Polydienes, Microstructure of Polybutadiene. *Macromolecules*, **1974**, *7*, 348–354.

# Morphologies of Polyisoprene Grafted Silica Nanoparticles in Model Elastomers

*Marine Bonnevide,<sup>a,b,c</sup> Andrew M. Jimenez,<sup>d</sup> Deboleena Dhara,<sup>d</sup> Trang N.T. Phan,<sup>b</sup> Nicolas Malicki,<sup>c</sup> Zaid Alajeeli,<sup>e</sup> Brian Benicewicz,<sup>e</sup> Sanat K. Kumar,<sup>d</sup> Marc Couty,<sup>c</sup> Didier Gigmes,<sup>b</sup> and Jacques Jestin<sup>a,\*</sup>*

<sup>a</sup> Laboratoire Léon Brillouin, UMR 12, Université Paris-Saclay, IRAMIS/CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette Cedex France

<sup>b</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, Institut de Chimie Radicalaire, UMR 7273-Campus Scientifique St Jérôme, Service 542  
13397 Marseille Cedex 20, France Marseille, France

<sup>c</sup> Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN, Site de Ladoux, 23 place des Carmes Déchaux, F-63 040 Clermont-Ferrand, Cedex 9, France

<sup>d</sup> Department of Chemical Engineering, Columbia University, New York, New York 10027, United States

<sup>e</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, University of South Carolina, Columbia, South Carolina 29208, United States

## ABSTRACT

We control nanoparticle dispersion by leveraging the entropic and enthalpic effects associated with mixing silica nanoparticles (NPs) grafted with polyisoprene (PI) chains into matrices of varying degrees of chemical dissimilarity. Previous work in this area has primarily focused on entropic factors alone, and hence this work represents a significant advance over the current state-of-the-art. We show using a combination of transmission electron microscopy (TEM)/small angle x-ray scattering (SAXS) that mixing grafted particles with polyisoprene matrices of identical microstructure yields dispersion states as found in the literature for such entropic systems. However, replacing the PI matrix chains with dissimilar matrices leads to an introduction of enthalpic interactions that, in some cases, can drastically change the resulting morphology. In particular, while slightly different PI microstructures for the grafted and free chains only yield quantitative differences, using styrene-butadiene copolymers as a matrix leads to completely different behavior. In the last case, phase separation becomes more likely with increasing graft length, while the PI system (whose behavior is dominated by entropic factors) shows the opposite behavior. Tuning the relative importance of enthalpic vs. entropic factors is thus another tool in controlling the self-assembled structure of NPs, which give rise to enhanced macroscopic properties in the composite.

## I Introduction and Background

The addition of inorganic nanoparticles (NPs) to polymer matrices is a widely-used strategy to improve the electrical [1], optical [2], mechanical [3], flame retardancy [4] or gas barrier [5] properties. This improvement of properties is related to the specific contact area between fillers and matrix which increases as the particles size decreases (at fixed loading), so long as the particles maintain the same state of dispersion ([6]-[9]). Generally, adding ~5% wt. of 10 nm filler allows one to obtain the same mechanical property enhancement as with 30% wt. of micron-sized particles [10]. However, NPs tend to aggregate, i.e., the dispersion gets progressively worse with decreasing NP size, resulting in a reduction of the specific contact area with the matrix [11] with deleterious effects on final properties [12]. Over the last few years, significant efforts have been made to develop new strategies for controlling the NP dispersion, in particular by grafting the NP with polymer chains with the same chemistry as the matrix; variations of the grafting densities and the ratio of the lengths of the grafted (N) and free (P) chains allows one to access a range of NP dispersion states [13, 14]. Kumar et al. used a compilation of experiments and numerical simulations on conventional polymers (PS, PMMA, where the grafts continue to have the chemical structure as the matrix), to delineate regions in parameter space where individual NP dispersion, phase separation, small clusters and connected sheets form [15]. While these results are interesting, it is critical to examine if these findings have relevance to commercially relevant elastomeric systems, where the grafts and matrices may not always have the same chemical (micro)structure [16, 17]. Among the various elastomers, polyisoprene (PI) and its copolymers are of great interest and are used for medical applications [18, 19], sporting goods [20] and in the automotive industry [21-23] due to their excellent break, wear and tear strengths.

It is important to stress that NP agglomeration can be even more important in these practically important situations because of the very poor energetic interactions between typical NPs and elastomers [24]. Previously, several solutions have been proposed to improve the dispersion of NPs in elastomers. Bouty et al. [25, 26] studied the dispersion of silica NPs with an average radius of 8 nm in SBR (styrene-butadiene rubber) by modifying the surface with (i) a coupling agent (bis(triethoxysilyl)propyl tetrasulfide) which can covalently bond with the matrix chains via the sulfur bond, or (ii) a coating agent (octyltriethoxysilane) which is known to improve the enthalpic compatibility with the polymer. They demonstrated that the coupling agent leads to smaller aggregates as compared to the coating agent which yields larger and ramified objects, though neither approach allowed them to obtain individual NP dispersion. A similar approach was also investigated by Baeza et al. [27] using functionalized SBR chains, and *in situ* grafting the SBR chains to the NPs. Such approaches are strongly limited by the reaction of the chains to the NP surfaces. To circumvent this limitation, one can use controlled polymer grafting of the particle (as previously described for conventional polymers) before the NPs are dispersed in the matrix. Hosseini et al. [28] compared the effects of modifying precipitated amorphous silica (specific surface area of 180 m<sup>2</sup>/g) with a coupling agent or with hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) of 2800 g.mol<sup>-1</sup>. They showed that the dispersion of silica in a SBR matrix was more uniform and homogeneous when it was modified with HTPB but this grafting also led to a worsening of mechanical properties, presumably due to a disruption of the filler network and the lack of strong filler polymer bonding. These results however assert that it is necessary to optimize and control grafting parameters such as grafting density and chain length to obtain the optimal dispersion state for improved mechanical properties. To our knowledge, the only example of surface polymerization of isoprene on to silica NPs using a reversible-deactivation radical polymerization (RDRP) technique was recently reported by Khani et al. [29]. They first synthesized chain-transfer agent functionalized silica NPs and then polymerized isoprene onto the surfaces using reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT). They also studied the dispersion of PI-grafted SiO<sub>2</sub> NPs in a PI matrix using TEM and showed compatibility between the grafted NPs and the matrix. In the current work we present the compatibility of PI-grafted SiO<sub>2</sub> synthesized from both Surface Initiated (SI)-RAFT as well as nitroxide

mediated polymerization (NMP) in “grafting from” polymerizations of isoprene from silica NPs. The combination of different techniques such as thermogravimetric analysis (TGA), Small Angle Neutron Scattering (SANS) and Size Exclusion Chromatography (SEC) allows for a detailed characterization of these polymer-grafted NPs, namely the resulting grafting density and chain length [30]. Subsequently, we studied their dispersion in elastomeric matrices of different microstructures using SAXS and TEM showing an evolution of dispersion depending on the grafting density and the ratio of the matrix chain length and the grafted chain length.

## II Material and methods

### 1 Materials

Spherical SiO<sub>2</sub> nanoparticles (TOL-ST and MEK-ST), with a nominal diameter of 10-15 nm, were provided by Nissan Chemical Company. Ultracel® membranes (30kDa, 100kDa, Merck Millipore), 2-(((dodecylthio)carbonothioyl)thio)propanoic acid (DoPAT) (Strem Chemicals, 97%), Tetrahydrofuran (THF) (Carlo Erba Reagents, 99.9% ; Fisher, HPLC), pentane (VWR, 95%), *N,N*-dimethylacetamide (Aldrich, 99.9%), Dicumyl peroxide (Aldrich, 99%), Dimethylmethoxy-*n*-octylsilane (Gelest, 95%), 3-aminopropyldimethylethoxysilane (Gelest, 95%), anhydrous methanol (Aldrich, 99.8%), isoprene (Aldrich, 99%) and polyisoprene, *cis* (Aldrich,  $M_w=35000$ g/mol) were used as received.

### 2 Sample preparation

The grafted nanoparticles were synthesized using two techniques to produce PI grafted silica NPs: SI-RAFT [29] and NMP [30], designated PI-RAFT-SiO<sub>2</sub> and PI-NMP-SiO<sub>2</sub>, respectively. RAFT synthesis was also used to provide free PI chains of the same microstructure as the NP grafted chains, designated PI-RAFT. Additional free polymer chains purchased from Sigma were used as a matrix of dissimilar microstructure, designated PI-Sigma and Styrene-Butadiene-Rubber SBR provide by Michelin. The microstructures of each can be found in Table 1. The effects from mixing the various microstructures are described in the subsequent results.

**Table 1:** Polyisoprene Microstructure

	Mw (kDa)	Đ (Dispersity index)	% 1,4 trans	% 1,4 cis	% 1,2	% 3,4
PI-RAFT-SiO <sub>2</sub>	28-120	1.4-2.1	75	20	1.3	3.7
PI-NMP-SiO <sub>2</sub>	20-45		43.7	24.6	13.2	18.6
PI-RAFT	52	1.8	75	20	1.3	3.7
PI-Sigma	35	3.5-4	24.8	75.2	-	-
SBR	54					

Composite samples were solution cast by dissolving free matrix chains at 5 wt% in THF before adding PI grafted NPs at ~5 wt% NP core (SiO<sub>2</sub>) to the total mass. The resulting mixture was vigorously stirred/vortexed for 2-4 hours at room temperature, and then probe sonicated before allowing the THF to slowly evaporate off, under vacuum, again at room temperature.

### 3 Scattering and microscopy characterization

#### 3.1 Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) and USAXS

SAXS experiments were carried out on a Xeuss 2.0 apparatus (Xenocs, France) at the Laboratory Léon Brillouin (LLB NIMBE CEA Saclay). The instrument uses a microfocused Cu K<sub>α</sub> source with a wavelength of 1.54 Å and a Pilatus3 detector (Dectris, Switzerland). The experiments were performed with a collimated beam size of 0.3 x 0.25 mm. The sample-to-detector distance was chosen to be 2540 mm to achieve a Q range of 0.004 to 0.2 Å<sup>-1</sup>. Additional SAXS was performed on a Saxslab Ganesha instrument (Xenocs, France) at the Columbia Soft Matter Laboratory, with the same Cu K<sub>α</sub> source and effective Q range. The elastomer films were molded into an aluminum ring and sealed between two Kapton sheets. Scattering from empty beam, Kapton sheets and dark field were measured independently and subtracted using standard protocols. The data were normalized to absolute units. Modelling and fitting were performed with the SASFIT software. USAXS experiments were carried out on the beamline ID02 at ESRF (Grenoble), with a wavelength of 1 Å (E = 12.4 keV) and two sample-to-detector distances of 1 and 30 m, yielding a total Q range from 2×10<sup>-4</sup> to 5×10<sup>-1</sup> Å<sup>-1</sup>.

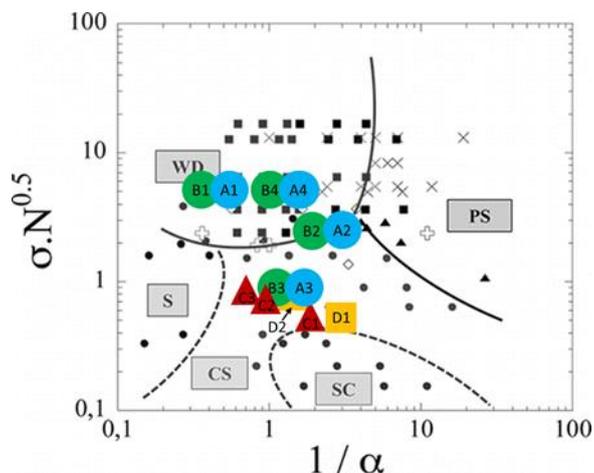
#### 3.2 Transmission Electronic Microscopy (TEM)

Samples were cut from the un-crosslinked melt using cryo-ultramicrotomy and imaged using cryo and room temperature TEM. Cryo-ultramicrotomy was performed on a Leica EM FCS microtome at -90 °C with cut speeds varying between 2-10 mm/s to obtain sections of thickness ~100 nm. The sections were collected on a Formvar coated copper grid and stored in liquid nitrogen prior to imaging on an FEI Talos 120C TEM at 120kV, equipped with a Gatan OneView camera.

#### 3.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC analyses were performed on a TA Instruments (DSC Q20) with the following program (heat-cool-heat cycle): heat from 25°C to 50°C at 10°C/min, cool to -80°C at 10°C/min and heat to 50°C at 10°C/min. Heat curves from the second heating are used here.

### III Results and discussion



**Figure 1:** Morphology diagram of polymer grafted nanoparticles in a polymer matrix, borrowed from Kumar et al. [15]. Samples in color represent the various systems studied in this work: (blue circle) PI-RAFT-SiO<sub>2</sub> in PI-RAFT matrix, (green circle) PI-RAFT-SiO<sub>2</sub> in PI-Sigma matrix, (red triangle) PI-NMP-SiO<sub>2</sub> in PI-Sigma matrix, and (yellow square) PI-NMP-SiO<sub>2</sub> in SBR matrix. Data on smaller green circles can be found in the SI. (WD = well dispersed, PS = phase separated, CS = [Connected] Sheets, SC = Small Clusters, S = Strings. Note:  $\alpha = N/P$ ).

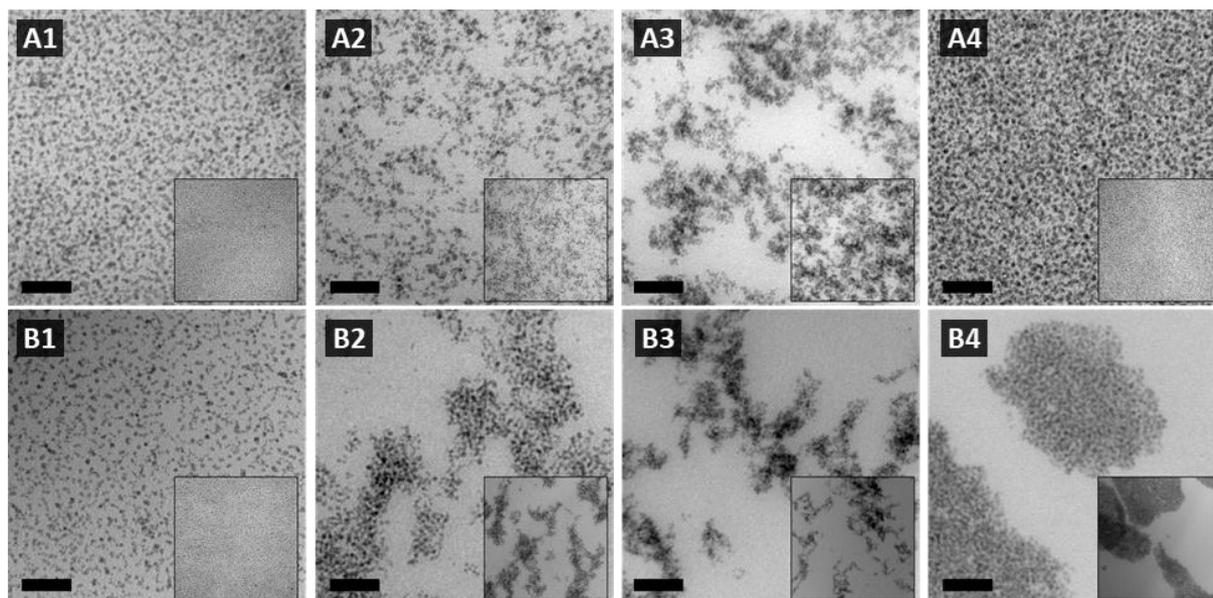
The morphology diagram shown in Figure 1 is a common reference point for helping to determine *a priori* what kind of NP dispersion one can expect for polymer grafted NPs in a polymer matrix ( $\sigma$  = graft density,  $\alpha = N/P$ , where  $N$  = degree of polymerization of the grafted chain and  $P$  = degree of polymerization of the matrix, see Table 2). This empirical plot is the compilation of data from a variety of polymeric systems, but is largely dominated by the athermal system of PS-g-silica in PS matrix, guided by the theoretical principles from Akcora et al. [31]. The present work attempts to test the validity of this model when enthalpic effects due to mismatched grafted and matrix polymers being used. Through the use of two separate grafted NPs and three polymer matrices, we produce four unique systems to study: (Case A) PI-RAFT-SiO<sub>2</sub> in PI-RAFT – the only system in which the grafted PI is identical in microstructure to that of the matrix and is therefore our athermal starting point, (Case B) PI-RAFT-SiO<sub>2</sub> in PI-Sigma – here the microstructure of the matrix is effectively flipped in the relative ratio of 1,4 cis and trans, (Case C) PI-NMP-SiO<sub>2</sub> in PI-Sigma – again the commercial cis PI is used as the matrix but now the grafted chain has a more diverse microstructure, and finally (Case D) PI-NMP-SiO<sub>2</sub> in SBR – this system further probes the enthalpic effect by mixing the grafted NPs with a drastically different chemically structured polymer matrix. As is done with many other systems, these are all plotted on the polymer nanocomposite morphology diagram, which uses only the entropic parameters of graft density of chains on the NP surface and the ratio of the degree of polymerization of the grafted and free chains. Figure 1 demonstrates that with all of these systems we can cover a wide range of the morphology diagram, stretching across more than an order of magnitude on each axis. From this, we could naively expect to find generally well-dispersed and connected sheet morphologies throughout the samples. What we see instead is actually largely dependent on microstructure at high  $\sigma N^{0.5}$ , but more consistent with the athermal predictions for low  $\sigma N^{0.5}$ .

**Table 2:** Polyisoprene Grafting Parameters

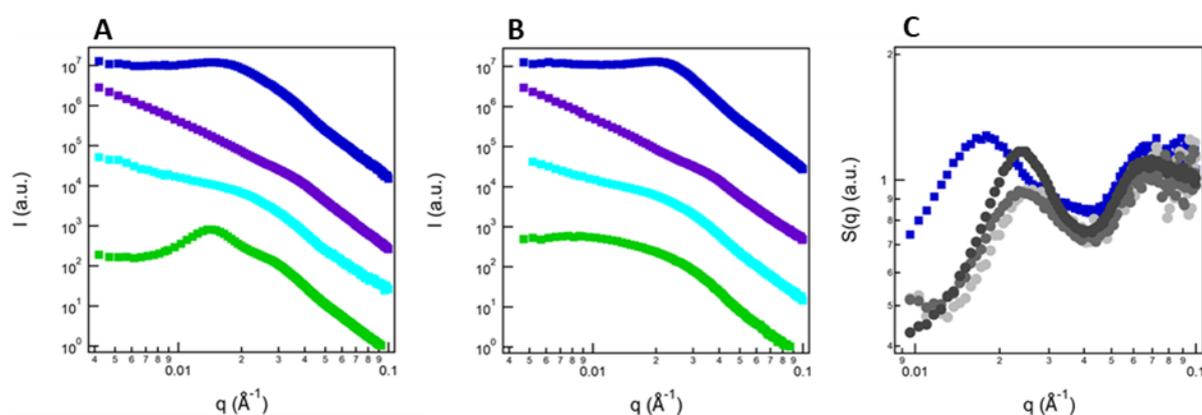
	$N$ (kDa)	$\sigma$ (chains/nm <sup>2</sup> )	$P/N$ ( $1/\alpha$ )
A1 , B1	104	0.15	0.50 , 0.34
A2 , B2	20	0.15	2.6 , 1.8
A3 , B3	32	0.035	1.5 , 1.1
A4 , B4	38	0.25	1.4 , 0.90
C1 , D1	20	0.03	1.75 , 2.88
C2 , D2	38	0.03	0.92 , 1.49
C3	45	0.03	0.78

### 1. Moving From Athermal to Mismatched Graft/Matrix Microstructures

As a control case, the PI-RAFT-SiO<sub>2</sub> NPs were first mixed with PI-RAFT free polymers of the same microstructure (75% 1,4 trans, samples A1-A4 in Table 2). We focus first on four “A” samples (Table 2), taking us from deep within the well dispersed region (moderately high graft density, long grafted chains, A1), out to the edge of the phase separated transition (high graft density, short grafted chains, A4), down slightly toward sheets (moderate graft density, short grafted chains, A2), and finally deep into the sheet forming region (low graft density, short grafted chains, A3). (Long and short chains are relative to the matrix molecular weights seen in Table 1). Upon TEM analysis, the NP structures appear to correspond very well with what the phase diagram predicts. The two systems sufficiently within the well-dispersed region appear as such (Figure 2 A1, A4), while the sample down in the sheet region shows high levels of agglomeration (Figure 2 A3). The sample on the edge of the boundary, though certainly agglomerating, appears to be somewhere in-between (Figure 2 A2). SAXS provides further support for these structural assignments. The well-dispersed systems exhibit structure peaks that can be fit with a Percus-Yevick structure factor. The  $q^*$  dependence of the peak on NP loading supports that this change in interparticle spacing is due to NPs that are largely individually dispersed throughout the matrix (Figure 3C). Following the qualitative trends from TEM, the SAXS also shows a relative level of agglomeration between the sheet forming samples. Deep in the sheet region, the SAXS for A3 shows a low  $q$  scattering dependence of  $I \sim q^{-2}$ , whereas the sample near the phase transition, A2, shows scattering with a scaling exponent of  $\sim 1.5$  (Figure 3A). This aligns well with the apparent difference in cluster density seen in TEM (Figure 2).



**Figure 2:** TEM images of PI-RAFT-SiO<sub>2</sub> in (A#) PI-RAFT [matched] matrix and in (B#) PI-Sigma [mismatched] matrix. Samples include (X1) 104kDa at 0.15 ch/nm<sup>2</sup>, (X2) 20kDa at 0.15 ch/nm<sup>2</sup>, (X3) 35kDa at 0.035 ch/nm<sup>2</sup>, and (X4) 38kDa at 0.25 ch/nm<sup>2</sup>. Scale bar is 200 nm for the large images and 1  $\mu$ m for the insets.



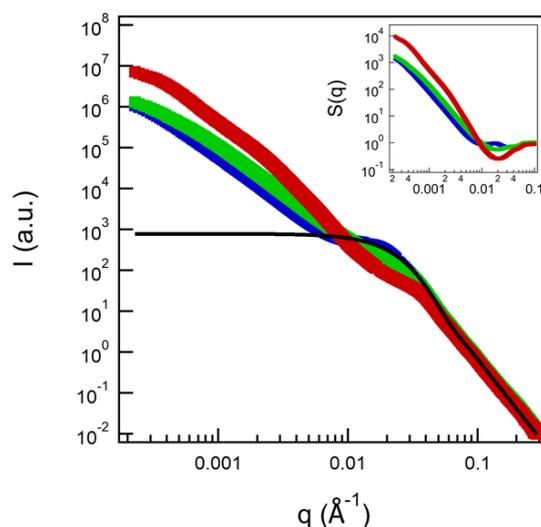
**Figure 3:** SAXS of PI-RAFT-SiO<sub>2</sub> in (A) PI-RAFT [matched] matrix and in (B) PI-Sigma [mismatched] matrix. Samples include (green) A1/B1, (cyan) A2/B2, (purple) A3/B3, and (blue) A4/B4 with properties noted in Table 2. (C) SAXS structure factors corresponding to the scattering for sample (blue squares) A4 and sample (grey) B4, with increasing NP loadings for darker grey shadings (1, 5, 15 wt%).

Building from the structural assignments of the athermal system, the same NPs were then mixed into an industrial PI matrix (75% 1,4 cis) purchased through Sigma, with a notably higher polydispersity index. Upon doing so there are immediately obvious changes in only one sample – B4, the one nearest the phase separated region. Unlike the well-dispersed NPs seen throughout the TEM section of the matched matrix sample, the PI-Sigma composite shows large, phase separated regions of NPs spanning 10s of micron (Figure B4). Changes in NP structure for the other composites is less obvious. Moving back to the left on the phase diagram, the NPs with long chains and high graft density still appear to be well dispersed (B1), though a small degree of NP stringing can be seen. As for the sheets, the relative density of agglomerates appears relatively similar for B3, but B2 may have slightly denser NP clusters than its A2 counterpart. Again, SAXS is used to further support these trends. Dividing the scattering intensity by the form factor of the NPs (measured in dilute solution) provides the structure factor,  $S(q) = I(q)/P(q)$  (Figure 3C). The composites with sheet-like aggregates (A2/B2

and A3/B3) show strong self-similarity in the NP structure formation, regardless of matrix (see Supplementary Information). This may be due to changes in the scattering only appearing at  $q$  values below the studied range for this system. Both well-dispersed samples appear to have lost some level of their dispersion, but to drastically different degrees. The “B” sample nearest the phase separated boundary, B4, displays a strong scattering peak around  $0.023 \text{ \AA}^{-1}$ . Using  $q = 2\pi/d$ , this corresponds to a center-to-center NP spacing of 27 nm, roughly the size of the NP plus grafted shell. This spacing does not change with NP loading, suggesting phase separation (Figure 3C). The sample further from the phase separated boundary (B1) loses the strong structure peak at the expected well-dispersed NP spacing, seen in the A1 counterpart, but maintains a well dispersed NP form factor. This suggests that the NPs are still largely dispersed, though to a less uniform degree, i.e. the distribution in interparticle spacing has increased (compare Figures 3A and 3B).

## 2. Moderately Mismatched Microstructure (with NMP Synthesis), Focusing on NP Structures in the Sheet Forming Regions

To further study the effect of mismatched microstructure on dispersion, samples synthesized with a different grafting chemistry were mixed again in the industrial PI matrix and studied by SAXS, specifically focusing on the lower region of the phase diagram. The PI polymerized by NMP has a different microstructure than of both the RAFT and the Sigma PI, as determined by  $^{13}\text{C}$  NMR (Table 1). These samples have a relatively constant graft density of  $0.03 \text{ chains/nm}^2$  but with grafted chain with slightly different molecular weight (and polydispersity, Table 2). In Figure 4 we show the variation in scattering intensity of the nanocomposites (the form factor of a primary particle are shown for comparison) when increasing the molecular weight of the grafted chain, keeping all other variables constant. In the high  $q$  region, all the curves more or less superimpose, implying that we are sensitive to the primary particle scattering in this  $q$  range. The behavior begins to diverge at low  $q$ , where intensity level reflects the formation of clusters comprised of primary particles. The morphology of such cluster depends directly on the number of primary particles, namely the apparent aggregation number ( $N_{\text{agg}}$ ) taken from the extrapolation of the scattered intensity plateau when  $q$  tends to zero, as well as the compactness of the clusters, associated with the slope of the power law decrease of the intensity versus  $q$  in the intermediate  $q$  range ( $D_f$ ).

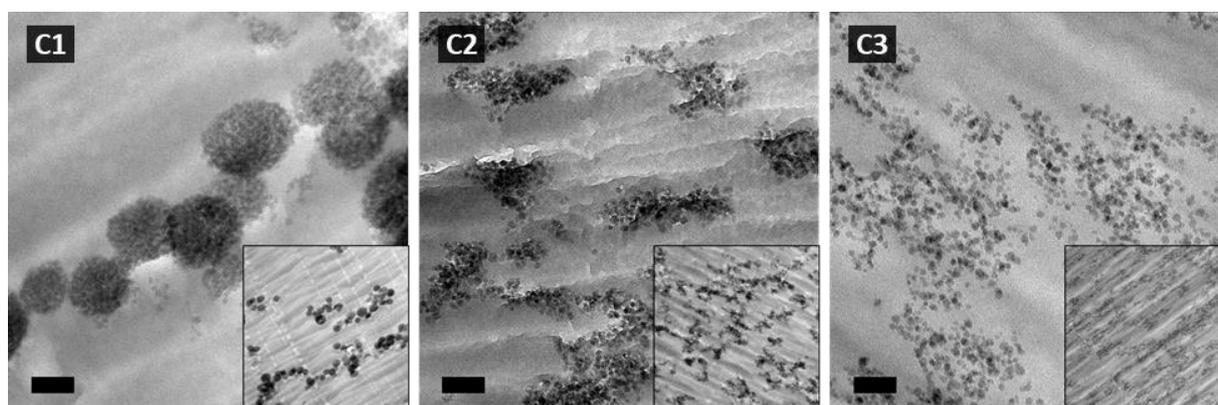


**Figure 4:** Total scattered intensity for PI-NMP-SiO<sub>2</sub> in PI-Sigma with increasing grafted molecular weights corresponding to Table 1: (red) C1, (green) C2, and (blue) C3. The black line is the calculated form factor for a primary NP of mean radius of 6.5 nm with a log-normal distribution of 0.3. (Inset: Corresponding structure factors calculated by dividing the total intensity by the primary NP form factor.)

We can determine an order of magnitude of the cluster size using the formula  $R_{agg}=R_{NP}\cdot N_{agg}^{1/D_f}$ , corresponding to a lower bound value of cluster size (i.e. the clusters must be at least this size). The apparent aggregation number and the fractal dimension of the clusters are determined graphically from the structure factors in Figure 4 from the extrapolated plateau at low  $q$  and from the slope in the intermediate  $q$  range and reported in Table 3.

**Table 3:** Structure Factor Parameters

Sample	$N_{agg}$	$D_f$	$R_{agg}$ (nm)	$P/N$
C1	8850	2.55	212	1.75
C2	1640	2.35	140	0.92
C3	1350	2.26	146	0.78

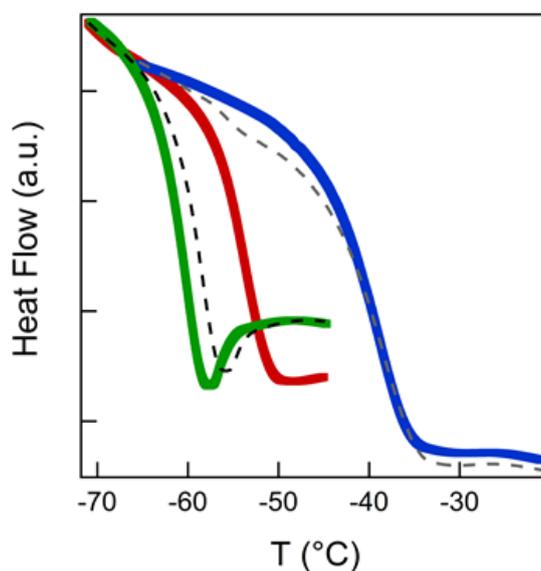


**Figure 5:** TEM images of PI-NMP-SiO<sub>2</sub> dispersed in the PI-Sigma matrix with  $P/N$  values (C1) 1.75, (C2) 0.92, and (C3) 0.78. Scale bar is 100 nm for the large images and 1  $\mu$ m for the insets.

Evidently, both the apparent aggregation number and the fractal dimension decrease when  $P/N$  decreases, meaning the average size of the clusters is decreasing. The compactness of the clusters is also decreasing, suggesting that they are more ramified. This is further supported with a shift of the particle-particle correlation peak on the structure factor (Figure 4). The peak is initially around  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ , corresponding to two particles in close contact inside the cluster ( $d \sim 15 \text{ nm}$ ), and moves to around  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d \sim 30 \text{ nm}$ ) for sample C3, suggesting the particles are moving away from each other with the ramification of the cluster structure. We again supplement this characterization of NP dispersion through the use of TEM images (Figure 5). Images are shown at two different magnifications to representatively portray the structures forming in system at different scales. The images confirm the formation of clusters of average sizes around 200-400 nm – consistent with the average values determined by SAXS. We can clearly see the decreasing of the compactness of the cluster when decreasing the  $P/N$  value which is also consistent with the SAXS analysis. It appears that we have an obvious transition of particle dispersion with the increasing grafted polymer length. The first two structures (C1, C2) appear to be fairly compact clusters, while C3 seems to have a more open structure with a fractal dimension close to 2. This system has provided us with detailed analysis of the transition from small clusters to sheets, right near the expected range in the morphology diagram. The moderated mismatch in polymer microstructure appears to have little effect on this expected transition range.

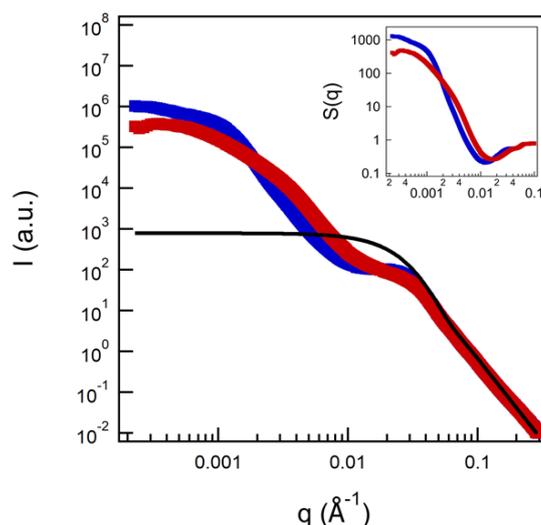
### 3. Mismatched Chemistry

Taking one last step in understanding the dispersion mechanisms, we now choose to mix the NMP PI grafted NPs into a Styrene-Butadiene-Rubber (SBR) matrix. In order to test the compatibility between the grafted chains and the matrix, relative to that of the PI systems, a DSC analysis was performed on mixtures (50 wt.%) of PI-NMP and PI-sigma as compared with that of mixtures of PI-NMP and SBR (Figure 6). The  $T_g$  of PI-sigma was  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , the  $T_g$  of PI-NMP was  $-53\text{ }^\circ\text{C}$ , and we observed only one  $T_g$  at  $-58\text{ }^\circ\text{C}$  for the mixture. This confirms for us that the two polymers are indeed miscible. We compare this to the same DSC miscibility test of PI-NMP and SBR. In this case the mixture is made with 80 wt.% SBR in order to be representative of the real proportions of the nanocomposites. The results show two separate  $T_g$  for the mixture, identical to those of the individual polymers ( $-53\text{ }^\circ\text{C}$  for PI-NMP and  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  for SBR), thus indicating the immiscibility between the two systems. This then becomes the first system in this study in which the grafted and free polymer chains are expected to have strong enough interactions to be enthalpically immiscible.



**Figure 6:** DSC on polymer systems with no NPs showing the glass transitions for (green) PI-Sigma, (red) PI-NMP, (blue) SBR, with the dashed lines corresponding to 50/50 wt.% mixtures of (black) PI-Sigma/PI-NMP and (grey) PI-NMP/SBR.

The resulting structure factors for the NP mixed composites are reported in Figure 7 for the two samples comprised of PI-NMP-SiO<sub>2</sub> in SBR with  $P/N$  ratios of 2.88 and 1.49, similar to that of the previous section. We observe that the PI-NMP-NP dispersion is significantly different in the SBR matrix than in the PI-Sigma matrix. The D1 sample presents a lower mean cluster size (100nm) than the corresponding C1 (200 nm) with a larger fractal dimension larger (around 2.7) suggesting that the dispersion corresponds there more closely to the small clusters phase. More surprisingly, we can see that when reducing the  $P/N$  value, the SBR system D2 behaves opposite to the PI counterpart (C2) - The scattering intensity goes up, meaning the mean aggregate size increases (150 nm), supplemented by the fractal dimension increase to 3, suggesting more compact aggregates.



**Figure 7:** SAXS on PI-NMP-SiO<sub>2</sub> in SBR with  $P/N$  values of (red, D1) 2.88 and (blue, D2) 1.49. (Inset: Corresponding structure factors.)

These are notably more compact even than the C1 counterpart which in fact lies closer to the small cluster region on the phase diagram. While the C2 moves as expected to the connected sheet phase, the intensity goes down and the fractal dimension decreases. Such scattering behavior observed for the D2 is characteristic of phase separation which results in large, compact clusters of particles as previously observed for phase separation [13]. This is a clear impact of the enthalpic contribution that seems to dominate the entropic one seen in the microstructure mismatch, even accounting for shifts in the minor shifts in the initial state (i.e. variation over the  $P/N$  ratio) compared to the athermal and the moderated mismatched systems. As a result, the dispersion does not follow the predicted structure given by the phase diagram, but rather calls for a shift in the region boundaries to account for the enthalpic contributions.

#### IV CONCLUDING REMARKS

To summarize, we dispersed the PI grafted particles in a PI matrix of constant molecular weight and showed that the dispersion follows the predicted morphology diagram of Kumar *et al.* [15] only in athermal conditions (i.e. the matrix and grafted polymer are identical in chemical structure) according to interactions only driven by mixing entropy. We have seen that for the matched microstructure (A), the final dispersion is in close agreement with the one given by the phase diagram. With a small change in the microstructure of the PI matrix (B, C) we observe that the entropic morphology diagram still works, except in regions near boundaries between different morphologies. This is particularly prominent with long grafted chains (B) at moderately high graft densities (the well dispersed region of the phase diagram), which seems to be more sensitive to the change in the matrix. Finally, when dispersing grafted PI particle in a SBR matrix (D), one can see that we lose even qualitative agreement with the expected morphologies presumably due to the dominant contribution of the enthalpic interactions. We believe these results bring new insights in the understanding of the dispersion mechanism in nanocomposites and provides a promising tool when designing controlled grafted elastomers in pursuit of specific desired macroscopic properties.

## REFERENCES

- [1] Jayanthi, S.; Arulsankar, A.; Sundaresan, B. NanoSrTiO<sub>3</sub>-filled PEO–P(VdF–HFP)–LiClO<sub>4</sub> electrolytes with improved electrical and thermal properties. *Appl. Phys. A* **2016**, *122* (2).
- [2] Althues, H.; Palkovits, R.; Rumpelcker, A.; Simon, P.; Sigle, W.; Bredol, M.; Kynast, U.; Kaskel, S. Synthesis and characterization of transparent luminescent ZnS: Mn/PMMA nanocomposites. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (4), 1068–1072.
- [3] Jouault, N.; Vallat, P.; Dalmas, F.; Said, S.; Jestin, J.; Boué, F. Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer-silica nanocomposites: long-range effects in rheology. *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 2031–2040.
- [4] Attia, N. F.; Hassan, M. A.; Nour, M. A.; Geckeler, K. E. Flame-retardant materials: synergistic effect of halloysite nanotubes on the flammability properties of acrylonitrile–butadiene–styrene composites. *Polym. Int.* **2014**, *63* (7), 1168–1173.
- [5] Liang, Y.; Cao, W.; Li, Z.; Wang, Y.; Wu, Y.; Zhang, L. Effect of octadecylamine modified graphene on thermal stability, mechanical properties and gas barrier properties of brominated butyl rubber. *Polym. Test.* **2008**, *27* (3), 270–276.
- [6] Zhao, D.; Gimenez-Pinto, V.; Jimenez, A. M.; Zhao, L.; Jestin, J.; Kumar, S. K.; Kuei, B.; Gomez, E. D.; Shanker Prasad, A.; Schadler, L. S.; Khani, M. M.; Benicewicz, B. C. Tunable Multiscale Nanoparticle Ordering by Polymer Crystallization. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3* (7), 751–758.
- [7] Zhao, D.; Ge, S. F.; Senses, E.; Akcora, P.; Jestin, J.; Kumar, S. K. Role of filler shape and connectivity on the viscoelastic behavior in polymer nanocomposites. *Macromolecules* **2015**, *48* (15), 5433–5438.
- [8] Jouault, N.; Dalmas, F.; Boué, F.; Jestin, J. Nanoparticles reorganizations in polymer nanocomposites under large deformation. *Polymer* **2014**, *55* (10), 2523–2534.
- [9] Robbes, A.-S.; Cousin, F.; Meneau, F.; Dalmas, F.; Boué, F.; Jestin, J. Nanocomposite Materials with Controlled Anisotropic Reinforcement Triggered by Magnetic Self-Assembly. *Macromolecules* **2011**, *44* (22), 8858–8865.
- [10] Strawhecker, K. E.; Manias, E. Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> Montmorillonite Nanocomposites. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (10), 2943–2949.
- [11] Schaefer, D. W.; Justice, R. S. How Nano Are Nanocomposites? *Macromolecules* **2007**, *40* (24), 8501–8517.
- [12] Mishra, S.; Shimpi, N. G. Effect of the variation in the weight percentage of the loading and the reduction in the nanosizes of CaSO<sub>4</sub> on the mechanical and thermal properties of styrene–butadiene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104* (3), 2018–2026.
- [13] Chevigny, C.; Dalmas, F.; Di Cola, E.; Gigmès, D.; Bertin, D.; Boué, F.; Jestin, J. Polymer-Grafted-Nanoparticles Nanocomposites: Dispersion, Grafted Chain Conformation, and Rheological Behavior. *Macromolecules* **2011**, *44*, 122–133.
- [14] Robbes, A. S.; Cousin, F.; Meneau, F.; Dalmas, F.; Schweins, R.; Gigmès, D.; Jestin, J. Polymer-Grafted Magnetic Nanoparticles in Nanocomposites: Curvature Effects, Conformation of Grafted Chain, and Bimodal Nanotriggering of Filler Organization by Combination of Chain Grafting and Magnetic Field. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9220–9231.
- [15] Kumar, S. K.; Jouault, N.; Benicewicz, B.; Neely, T. Nanocomposites with Polymer Grafted Nanoparticles. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3199–3214.
- [16] Heinrich, G.; Klüppel, M.; Vilgis, T. A. Reinforcement of Elastomers. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 195–203.
- [17] Utara, S.; Jantachum, P.; Sukkaneewat, B. Effect of surface modification of silicon carbide nanoparticles on the properties of nanocomposites based on epoxidized natural rubber/natural rubber blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*.
- [18] Nazhat, S. N.; Parker, S.; Riggs, P. D.; Braden, M. Blends of Isoprene-styrene/methacrylate monomer mixtures as potential soft lining material. *Biomaterials* **2001**, *22* (15), 2087–2093.
- [19] Nazhat, S. N.; Parker, S.; Patel, M. P.; Braden, M. Isoprene-styrene copolymer elastomer and tetrahydrofurfuryl methacrylate mixtures for soft prosthetic applications. *Biomaterials* **2001**, *22* (17), 2411–2416.
- [20] Sandusky, D.; McInnis, E. Alloy blends of polyurethane and rubber. 20040186213, March **2004**.
- [21] Almeida, A. P. P.; Oliveira, A. P. L. R. de; Erbetta, C. D. C.; Sousa, R. G. de; Freitas, R. F. de S.; Silva, M. E. S. R. e. Rheological Study of Polymers Used as Viscosity Index Improvers for Automotive Lubricant Oils. *J. Mod. Phys.* **2014**, *05* (12), 1085–1093.

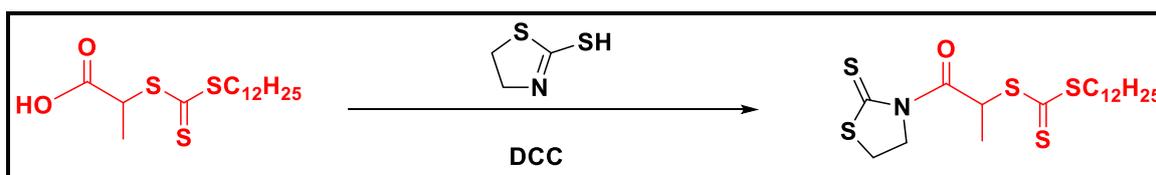
- [22] Dibbanti, M. K.; Mauri, M.; Mauri, L.; Medaglia, G.; Simonutti, R. Probing small network differences in sulfur-cured rubber compounds by combining nuclear magnetic resonance and swelling methods. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (43).
- [23] Mary, C.; Philippon, D.; Lafarge, L.; Laurent, D.; Rondelez, F.; Bair, S.; Vergne, P. New Insight into the Relationship Between Molecular Effects and the Rheological Behavior of Polymer-Thickened Lubricants Under High Pressure. *Tribol. Lett.* **2013**, *52* (3), 357–369.
- [24] Fröhlich, J.; Niedermeier, W.; Luginsland, H.-D. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2005**, *36*, 449–460.
- [25] Bouty, A.; Petitjean, L.; Degrandcourt, C.; Gummel, J.; Kwaśniewski, P.; Meneau, F.; Boué, F.; Couty, M.; Jestin, J. Nanofiller Structure and Reinforcement in Model Silica/Rubber Composites: A Quantitative Correlation Driven by Interfacial Agents. *Macromolecules* **2014**, *47* (15), 5365–5378.
- [26] Bouty, A.; Petitjean, L.; Chatard, J.; Matmour, R.; Degrandcourt, C.; Schweins, R.; Meneau, F.; Couty, M.; Jestin, J. Interplay between polymer chain conformation and nanoparticle assembly in model industrial silica/rubber nanocomposites. *Faraday Discuss.* **2016**, *186*, 805–825.
- [27] Baeza, G. P.; Genix, A.-C.; Degrandcourt, C.; Petitjean, L.; Gummel, J.; Couty, M.; Oberdisse, J. Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM. *Macromolecules* **2013**, *46* (1), 317–329.
- [28] Hosseini, S. M.; Torbati-Fard, N.; Kiyani, H.; Razzaghi-Kashani, M. Comparative role of Interface in reinforcing mechanisms of Nano silica modified by Silanes and liquid rubber in SBR composites. *J. Polym. Res.* **2016**, *23* (9).
- [29] Khani, M. M.; Abbas, Z. M.; Benicewicz, B. C. Well-Defined Polyisoprene-Grafted Silica Nanoparticles via the RAFT Process. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **2017**, *55* (9), 1493–1501.
- [30] Bonnevide, M.; Phan, T. N. T.; Malicki, N.; Kumar, S. K.; Couty, C.; Gimes, D.; Jestin, J.; Synthesis of Polyisoprene, Polybutadiene and Styrene Butadiene Rubber grafted silica nanoparticles by Nitroxide-Mediated Polymerization, to be submitted, **2019**.
- [31] Akcora, P.; Liu, H.; Kumar, S. K.; Moll, J.; Li, Y.; Benicewicz, B. C.; Schadler, L. S.; Acehan, D.; Panagiotopoulos, A. Z.; Pryamitsyn, V.; Ganesan, V.; Ilavsky, J.; Thiyagarajan, P.; Colby, R. H.; Douglas, J. F.; Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles, *Nature Materials*, **2009**, *8*, 354–359.

## Supporting Information

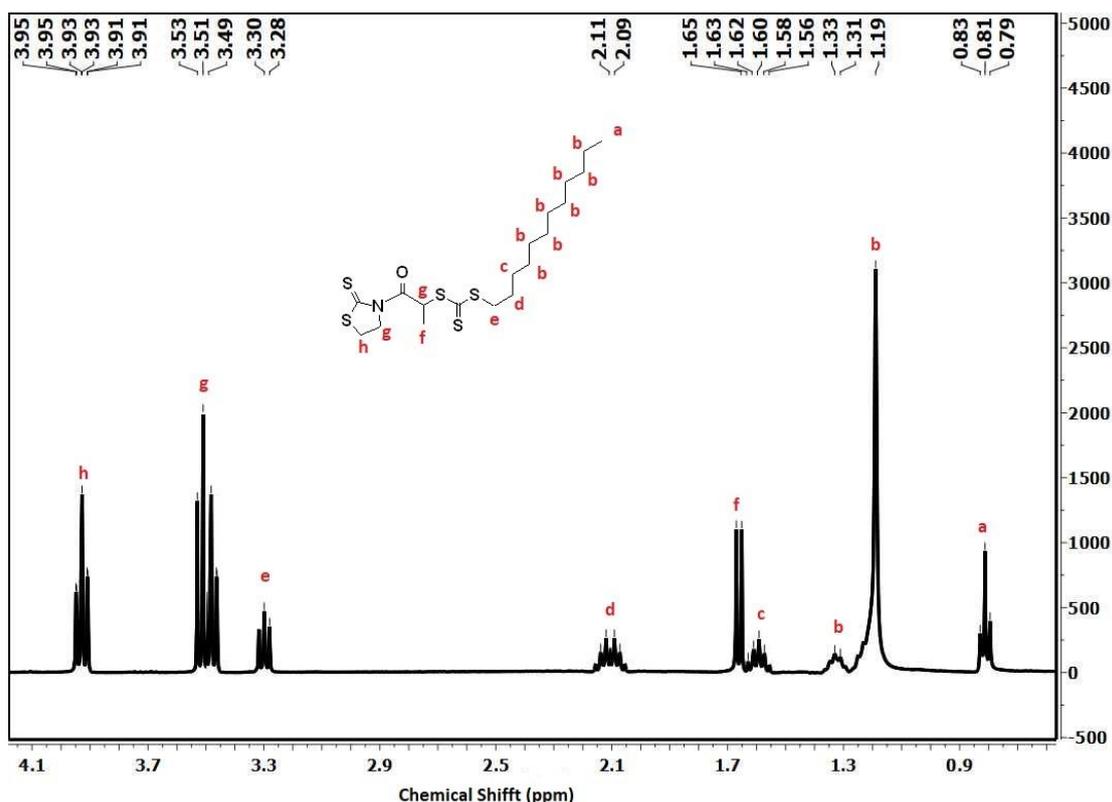
Details for the PI-RAFT synthesis are as follows.

**Characterization:**  $^1\text{H}$  NMR (Bruker Avance III-HD 400 MHz) were conducted using  $\text{CDCl}_3$  as a solvent. Molecular weights ( $M_n$ ) and dispersities ( $\mathcal{D}$ ) were determined using a Varian 290 LC gel permeation chromatography (GPC) with a 390 LC multidetector unit, and three Styragel columns. The columns consisted of HR1, HR3, and HR4 in the effective molecular weight ranges of 100-5000, 500-30000, and 5000-500000, respectively. THF was used as eluent at  $30^\circ\text{C}$ , and the flow rate was adjusted to 1.0 mL/min. Molecular weights were calibrated with poly(styrene) standards obtained from Polymer Laboratories. Dynamic Light Scattering (DLS) characterizations were conducted using Zetasizer Nano ZS90 from Malvern. Thermogravimetric analysis (TGA) measurements were carried out on a TA Q5000 thermogravimetric analyzer (TA Instruments). All the samples were preheated to  $100^\circ\text{C}$  and kept at this temperature for 10 min to remove residual solvents. After cooling to  $40^\circ\text{C}$ , the samples were heated to  $800^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in a nitrogen atmosphere.

**Activation of 2-(((dodecylthio)carbonothioyl)thio)propanoic Acid (DoPAT):** The procedure for the activation of DoPAT is given below. DoPAT (2 g, 5.72 mmol), N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (1.30 g, 6.30 mmol) and 2-mercaptothiazoline (0.751 g, 6.30 mmol) were dissolved in dichloromethane (40 mL) in a 100 mL round bottom flask under a nitrogen stream. After 10 min at r.t., a solution of 4-dimethylaminopyridine (0.0697 g, 0.572 mmol) dissolved in dichloromethane (2 mL) was added to the mixture, and the nitrogen flow was removed. After 5h at r.t., the mixture was filtered, and the solvent evaporated using a rotary evaporator. The product was purified by column purification using a silica column with 5:4 ethyl acetate:hexane. Yields were greater than 90%, m.p.  $52\text{-}54^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.28 (2H, t, S- $\text{CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ ) $_{10}$ - $\text{CH}_3$ ), 1.63 (3H, s, C-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 1.12-1.33 (16H, t, -( $\text{CH}_2$ ) $_8$ - $\text{CH}_3$ ), 1.58 (2H, m, - $\text{CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ ) $_8$ - $\text{CH}_3$ ), 2.09 (2H, m, - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ ) $_8$ - $\text{CH}_3$ ) 0.82 (3H, t, S $\text{CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ ) $_{10}$ - $\text{CH}_3$ ), 3.51 (3H, t, -S- $\text{CH}(\text{CH}_3)$ -CO-N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -S), 3.93 (2H, t, S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N), (Figure 2.3) (Scheme 2.3) GS-MS: 450.92, HRMS (EI) (m/z) calcd. for  $\text{C}_{44}\text{H}_{89}\text{S}_3$ : 451.1166; found: 451.1182.



**Scheme S1:** Activation of 2-(((dodecylthio)carbonothioyl)thio)propanoic acid (DoPAT)



**Figure S1:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spectrum of activated-DoPAT.

**Free Polymerization of Isoprene Via RAFT Polymerization by DoPAT:** Isoprene, free DoPAT, dicumyl peroxide (from 10 mM stock solution of DCP), and THF with a feeding polymerization ratio [monomer]:[CTA]:[initiator] were added to a Schlenk tube. The mixture was degassed by three freeze-pump-thaw cycles, filled with nitrogen, and then the Schlenk tube was placed in a  $115^\circ\text{C}$  oil bath (be sure to fill the only a fifth of the tube due to high pressure). The polymerization was stopped by quenching in ice water. Molecular weights were measured using gel permeation chromatography (GPC) in THF which was calibrated with polystyrene standards. A wide range of molecular weights can be polymerized by varying the polymerization feed ratio.

**Preparation of DoPAT-Functionalized Silica Nanoparticles:** A solution (20 mL) of colloidal silica particles (30 wt % in methyl isobutyl ketone) was added to a two-neck round bottom flask and diluted with 110 mL of THF. Dimethylmethoxy-n-octylsilane (0.16 mL) was added to improve dispersibility along with 3-aminopropyldimethylethoxysilane, and the mixture was refluxed for 5h under nitrogen protection. The reaction was cooled to room temperature and precipitated in a large amount of hexanes (300 mL). The particles were recovered by centrifugation and dispersed in THF using sonication, then precipitated in hexanes again. The amine-functionalized particles were dispersed in 40 mL of THF for further reaction. Then 2.5 g (5.5 mmol) of activated DoPAT was prepared similarly to a procedure described previously and added dropwise to a THF solution of the amine-functionalized silica nanoparticles (40 mL, 6 g) at room temperature. After complete addition, the solution was stirred overnight. The reaction mixture was precipitated into a large amount of methanol (400 mL). The particles were recovered by centrifugation at 3000 rpm for 5 min. The particles were redispersed in 30 mL THF and precipitated in methanol. This dissolution-precipitation procedure was repeated two more times until the supernatant layer after centrifugation was colorless. The yellow DoPAT-functionalized silica nanoparticles were dried at room temperature and analyzed using UV-Vis spectroscopy to determine the

chain density using a calibration curve constructed from standard solutions of free DoPAT. The RAFT agent density of the particles was calculated to be 100 mmol/g of grafted NPs. Different graft densities were achieved by adding different amounts of 3-aminopropyltrimethoxysilane in the first step as described previously.[1,2]

**Table S1:** Amount of APS added for the synthesis of RAFT grafted NPs

Graft density (ch/nm <sup>2</sup> )	Weight of NP solution (g)	Volume of APS (uL)	Weight of activated MDSS (mg)
0.022	20	60	122
0.035	20	90	184
0.15	20	150	307
0.25	20	250	511
0.35	20	400	818

**RAFT Polymerization of Isoprene from DoPAT- Functionalized Silica Nanoparticles:** In a typical polymerization, isoprene, DoPAT-g-silica NPs with predetermined surface density, THF, and dicumyl peroxide initiator with a feeding ratio between species of [monomer]: [CTA]:[initiator] (**Table 2**) were added to a Schlenk tube. The particles were dispersed into the solution via sonication for 1 min, and subsequently, the mixture was degassed by three freeze-pump-thaw cycles, filled with nitrogen, and the sealed Schlenk tube was placed in a 115° C oil bath for the desired time and temperature. The polymerization was stopped by quenching in ice water. NMR spectroscopy was used to determine the conversion of monomer comparing the monomer peak with the ones of internal standard (trioxane). The resultant polymer grafted particles were precipitated into a large amount of methanol and centrifuged at 8000 rpm for 5 min, and the particles were dispersed back into THF. A wide range of molecular weights can be polymerized by varying the polymerization feed ratio.[3–5]

**Table S2:** sample preparation of SI-RAFT polymerization of Polyisoprene

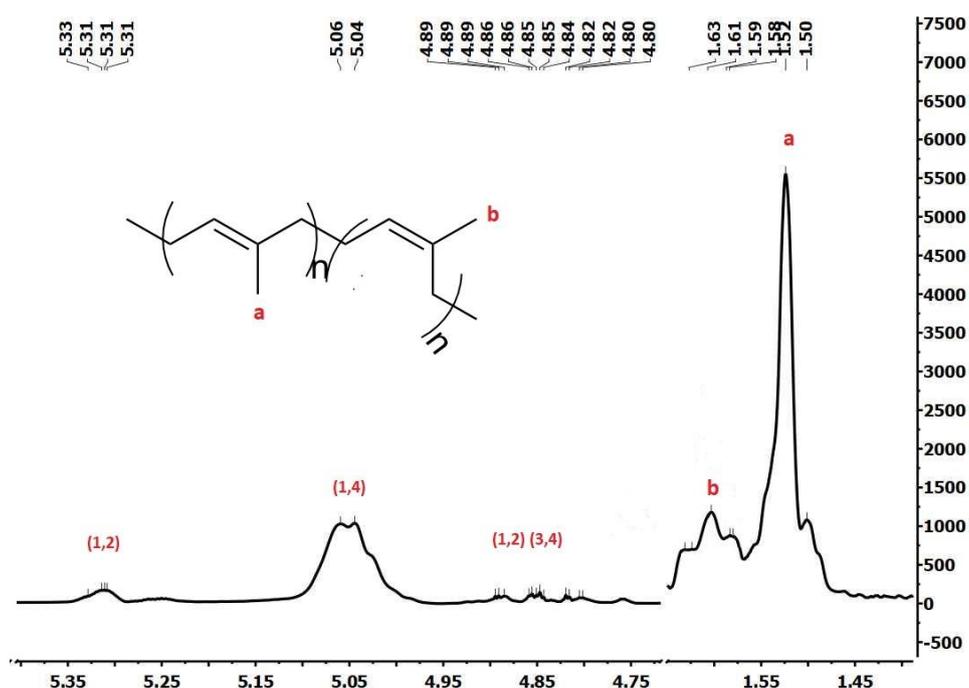
Sample	Mn	PDI	Graft density	Time (hr)	Feeding ratio
ZA2-67	88	1.8	0.022	40	[10000:1:0.15]
ZA2-60	28	1.6	0.022	24	[2000:1:0.1]
ZA2-68	104	1.9	0.15	40	[10000:1:0.15]
ZA2-61	34	1.4	0.15	24	[2000:1:0.1]
ZA2-64	38	1.7	0.25	28	[5000:1:0.15]
ZA2-171	110	1.8	0.15	48	[10000:1:0.15]
ZA2-91	120	2.1	0.022	48	[25000:1:0.15]
ZA2-88	19	1.5	0.15	20	[3000:1:0.1]
ZA2-66	55	1.4	0.35	30	[4000:1:0.15]
mmk2-140b	32	1.5	0.035	----	-----

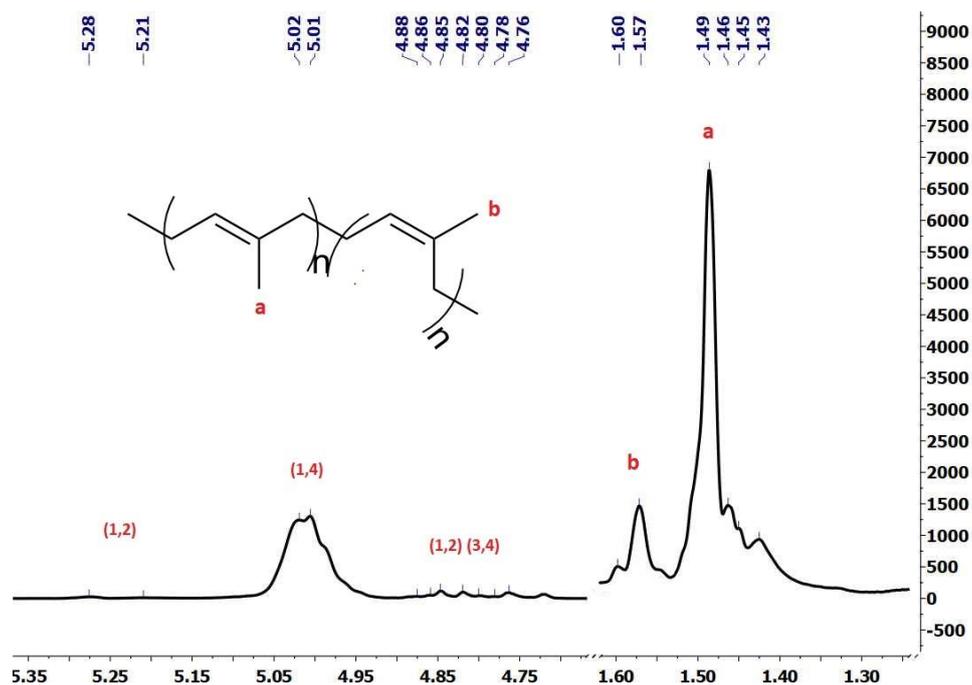
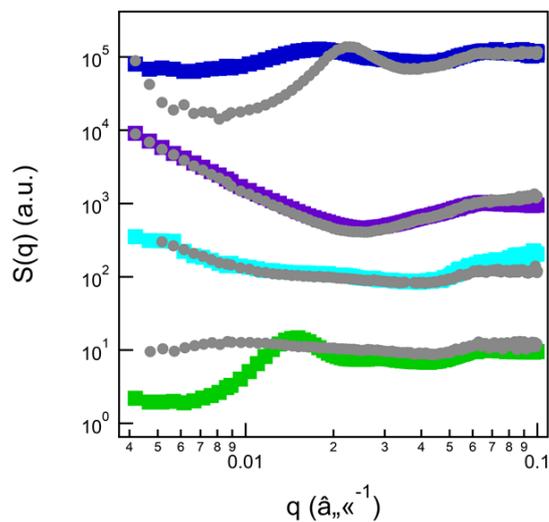
**General Procedure for Cleaving Grafted Polymer from Particles:** 20 mg of polydiene grafted silica nanoparticles were dissolved in 2 mL of THF. Aqueous HF (49%, 0.2 mL) was added, and the solution was allowed to stir at room temperature overnight. The solution was poured into a PTFE Petri dish and allowed to stand in a fume hood overnight to evaporate the volatiles. The recovered polymer was subsequently used for GPC analyses.

NMR characterization of PIP free and grafted on silica NPs was conducted using 400  $^1\text{H}$  NMR to study the configurational composition of the final polymer chain. The total content of 1,4 addition was around 95% between cis and trans and the remaining 5% was 1,2 and 3,4 addition.[6] To recognize the difference between the 1,4 cis and trans content the chemical shift of two methyl groups are not completely equivalent and the total percent of cis and trans are shown in Figure (ZZ and XX) and Table XX.[7] The chemical shift of methyl group of 1,4 cis PIP is 1.6 ppm, but it is 1.5 ppm for 1,4 trans PIP.

**Table S3:** Overall configurational composition of the PIP polymer via RAFT polymerization

Linkage	%
1,4 trans	75
1,4 cis	20
1,2	1.3
3,4	3.7



**Figure S4:** 400-MHz  $^1\text{H}$  NMR spectra of free PIP.**Figure S5:** 400-MHz  $^1\text{H}$  NMR spectra of grafted PIP.**Figure S6:** SAXS structure factors of PI-RAFT-SiO<sub>2</sub> corresponding to Figure 3 of the main text with PI-RAFT [matched] matrix (color) and PI-Sigma [mismatched] matrix (grey). Samples include A1/B1 (green), A2/B2 (cyan), A3/B3 (purple), and A4/B4 (blue) with properties noted in Table 2 of the main text.

## REFERENCES

- [1] M.M. Khani, Z.M. Abbas, B.C. Benicewicz, Well-defined polyisoprene-grafted silica nanoparticles via the RAFT process, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* (2017) 1–9. doi:10.1002/pola.28514.
- [2] Z.M. Abbas, M. Tawfilas, M.M. Khani, K. Golian, Z.M. Marsh, M. Jhalaria, R. Simonutti, M. Stefik, S.K. Kumar, B.C. Benicewicz, Reinforcement of polychloroprene by grafted silica nanoparticles, *Polymer (Guildf)*. 171 (2019) 96–105. doi:10.1016/j.polymer.2019.03.031.
- [3] S.K. Kumar, B.C. Benicewicz, R.A. Vaia, K.I. Winey, 50th Anniversary Perspective: Are Polymer Nanocomposites Practical for Applications?, *Macromolecules*. 50 (2017) 714–731. doi:10.1021/acs.macromol.6b02330.
- [4] N. Pullan, M. Liub, P.D. Topham, Reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization of 2-chloro-1,3-butadiene, *Polym. Chem.* 4 (2013) 2272–2277. doi:DOI: 10.1039/c3py21151g.
- [5] B. Benicewicz, L. Wang, M. Mohammadkhani, *Butadiene-Derived Polymers Grafted Nanoparticles and Their Methods Of Manufacture And Use*, 2016.
- [6] H. Sato, Y. Tanaka, <sup>1</sup>H-NMR study of polyisoprenes, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 17 (1979) 3551–3558. doi:10.1002/pol.1979.170171113.
- [7] H.Y. Chen, Determination of cis-1,4 and trans-1,4 Contents of Polyisoprenes by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, *Anal. Chem.* 34 (1962) 1793–1795. doi:10.1021/ac60193a038.

## Références

1. Jouault, N., Vallat, P., Dalmas, F., Said, S., Jestin, J. & Boué, F. Well-Dispersed Fractal Aggregates as Filler in Polymer–Silica Nanocomposites: Long-Range Effects in Rheology. *Macromolecules* **42**, 2031–2040 (2009).
2. Althues, H., Palkovits, R., Rumpelcker, A., Simon, P., Sigle, W., Bredol, M., Kynast, U. & Kaskel, S. Synthesis and Characterization of Transparent Luminescent ZnS:Mn/PMMA Nanocomposites. *Chem. Mater.* **18**, 1068–1072 (2006).
3. Jayanthi, S., Arulsankar, A. & Sundaresan, B. NanoSrTiO<sub>3</sub>-filled PEO–P(VdF-HFP)–LiClO<sub>4</sub> electrolytes with improved electrical and thermal properties. *Appl. Phys. A* **122**, (2016).
4. Bouty, A., Petitjean, L., Degrandcourt, C., Gummel, J., Kwaśniewski, P., Meneau, F., Boué, F., Couty, M. & Jestin, J. Nanofiller Structure and Reinforcement in Model Silica/Rubber Composites: A Quantitative Correlation Driven by Interfacial Agents. *Macromolecules* **47**, 5365–5378 (2014).
5. Bouty, A., Petitjean, L., Chatard, J., Matmour, R., Degrandcourt, C., Schweins, R., Meneau, F., Kwasniewski, P., Boué, F., Couty, M. & Jestin, J. Interplay between polymer chain conformation and nanoparticle assembly in model industrial silica/rubber nanocomposites. *Faraday Discuss.* **186**, 325–343 (2016).
6. Bourgeat-Lami, E., D’Agosto, F., Gignes, D., Goto, A., Jestin, J., Jo, H., Khabibullin, A., Lansalot, M., Mastan, E., Matyjaszewski, K., Perrier, S., phan, T. N. T., Rossner, C., Theato, P., Tsujii, Y., Vana, P., Zhao, Y. & Zhu, S. *Controlled Radical Polymerization at and from solid surfaces.* **270**, (Philipp Vana).
7. Karak, N. in *Nanomater. Polym. Nanocomposites* 1–45 (Elsevier, 2019).

8. Almeida, A. P. P., Oliveira, A. P. L. R. de, Erbetta, C. D. C., Sousa, R. G. de, Freitas, R. F. de S. & Silva, M. E. S. R. e. Rheological Study of Polymers Used as Viscosity Index Improvers for Automotive Lubricant Oils. *J. Mod. Phys.* **05**, 1085–1093 (2014).
9. Dibbanti, M. K., Mauri, M., Mauri, L., Medaglia, G. & Simonutti, R. Probing small network differences in sulfur-cured rubber compounds by combining nuclear magnetic resonance and swelling methods. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, (2015).
10. Mary, C., Philippon, D., Lafarge, L., Laurent, D., Rondelez, F., Bair, S. & Vergne, P. New Insight into the Relationship Between Molecular Effects and the Rheological Behavior of Polymer-Thickened Lubricants Under High Pressure. *Tribol. Lett.* **52**, 357–369 (2013).
11. Nazhat, S. N., Parker, S., Patel, M. P. & Braden, M. Isoprene–styrene copolymer elastomer and tetrahydrofurfuryl methacrylate mixtures for soft prosthetic applications. *Biomaterials* **22**, 2411–2416 (2001).
12. Nazhat, S. N., Parker, S., Riggs, P. D. & Braden, M. Blends of isoprene-styrene/methacrylate monomer systems as denture soft lining material. *Biomaterials* **22**, 2087–2093 (2001).
13. Sandusky, D. & McInnis, E. Alloy blends of polyurethane and rubber. (2005).
14. Szwarc, M. Living Polymers. *Nature* **178**, 1168–1169 (1956).
15. Garton, A., Chaplin, R. P. & Bywater, S. Anionic polymerization of isoprene in tetrahydrofuran. *Eur. Polym. J.* **12**, 697–700 (1976).
16. Bander mann, F. & Tappe, R. Anionic polymerization of isoprene with n-butyllithium in n-heptane in a continuous stirred tank reactor. *Angew. Makromol. Chem.* **135**, 183–191 (1985).
17. Pispas, S., Pitsikalis, M., Hadjichristidis, N., Dardani, P. & Morandi, F. Anionic polymerization of isoprene, butadiene and styrene with 3-dimethylaminopropyl lithium. *Polymer* **36**, 3005–3011 (1995).
18. Beckelmann, D. & Bander mann, F. Classification of polar additives with respect to their influence on the microstructure in anionic polymerization of isoprene with butyllithium by transition energy measurements. *J. Appl. Polym. Sci.* **73**, 1533–1547 (1999).

19. Kalninch, K. K. & Podolskii, A. F. Structure of Charge Transfer Reaction Complexes Formed in Anionic Polymerization of Isoprene. *J. Struct. Chem.* **44**, 546–558 (2003).
20. Quirk, R. P. & Pickel, D. L. in *Sci. Technol. Rubber* 27–113 (Elsevier, 2013).
21. Dolgoplosk, B. A., Belonovskaja, G. P., Boldyreva, I. I., Kropacheva, E. N., Nelson, K. V., Rosinoer, Ja. M. & Chernova, J. D. Investigation of the factors causing chain structure change in ionic diene polymerization. *J. Polym. Sci.* **53**, 209–216 (1961).
22. Marvel, C. S., Gilkey, R., Morgan, C. R., Noth, J. F., Rands, R. D. & Young, C. H. Cationic polymerization of butadiene and copolymerization of butadiene and styrene. *J. Polym. Sci.* **6**, 483–502 (1951).
23. Ouardad, S., Deffieux, A. & Peruch, F. Polyisoprene synthesized via cationic polymerization: State of the art. *Pure Appl. Chem.* **84**, 2065–2080 (2012).
24. Hasegawa, K., Asami, R. & Higashimura, T. Cationic Polymerization of Alkyl-1, 3-butadienes. *Macromolecules* **10**, 592–598 (1977).
25. Rozentsvet, V. A., Kozlov, V. G., Ziganshina, E. F. & Boreiko, N. P. Molecular Heterogeneity of Cationic Polyisoprene. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **14**, 631–640 (2009).
26. Kostjuk, S. V., Ouardad, S., Peruch, F., Deffieux, A., Absalon, C., Puskas, J. E. & Ganachaud, F. Carbocationic Polymerization of Isoprene Co-initiated by B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> : An Alternative Route toward Natural Rubber Polymer Analogues? *Macromolecules* **44**, 1372–1384 (2011).
27. Kostjuk, S. V. Recent progress in the Lewis acid co-initiated cationic polymerization of isobutylene and 1,3-dienes. *RSC Adv.* **5**, 13125–13144 (2015).
28. *Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry.* **204**, (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
29. Vitorino, M. J., Zinck, P. & Visseaux, M. Isoprene polymerization using a neodymium phenolate pre-catalyst combined to aluminum based co-catalysts. *Eur. Polym. J.* **48**, 1289–1294 (2012).

30. Niu, Q., Li, W., Liu, X., Wang, R. & He, A. Trans -1,4- stereospecific copolymerization of isoprene and butadiene catalyzed by  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  type Ziegler-Natta catalyst II. Copolymerization Kinetics and Mechanism. *Polymer* **143**, 173–183 (2018).
31. Liu, X., Li, W., Niu, Q., Wang, R. & He, A. Trans -1,4- stereospecific polymerization of isoprene with  $\text{MgCl}_2$  -supported Ziegler-Natta catalyst I. Initial polymerization kinetic and polymerization mechanism. *Polymer* **140**, 255–268 (2018).
32. Wang, F., Zhang, C., Hu, Y., Jia, X., Bai, C. & Zhang, X. Reversible coordinative chain transfer polymerization of isoprene and copolymerization with  $\epsilon$ -caprolactone by neodymium-based catalyst. *Polymer* **53**, 6027–6032 (2012).
33. Fischbach, A., Perdih, F., Sirsch, P., Scherer, W. & Anwender, R. Rare-Earth Ziegler–Natta Catalysts: Carboxylate–Alkyl Interchange. *Organometallics* **21**, 4569–4571 (2002).
34. Blackley, D. C. *Synthetic Rubbers: Their Chemistry and Technology*. (Springer Netherlands, 1983).
35. Verdurmen, E. M., Geurts, J. M. & German, A. L. Particle growth in butadiene emulsion polymerization, 3. Radical adsorption and desorption rate coefficients. *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 641–645 (1994).
36. Gobran, R. H., Berenbaum, M. B. & Tobolsky, A. V. Bulk polymerization of isoprene: Kinetic constants from the dead-end theory. *J. Polym. Sci.* **46**, 431–440 (1960).
37. Wootthikanokkhan, J., Peesan, M. & Phinyocheep, P. Atom transfer radical polymerizations of (meth) acrylic monomers and isoprene. *Eur. Polym. J.* **37**, 2063–2071 (2001).
38. Hua, J., Li, X., Li, Y.-S., Xu, L. & Li, Y.-X. Atom transfer radical polymerization of butadiene using  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{PPh}_3$  as the catalyst. *J. Appl. Polym. Sci.* **104**, 3517–3522 (2007).
39. Germack, D. S., Harrisson, S., Brown, G. O. & Wooley, K. L. Influence of the structure of nanoscopic building blocks on the assembly of micropatterned surfaces. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **44**, 5218–5228 (2006).

40. Skaff, H. & Emrick, T. Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization from Unprotected Cadmium Selenide Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5383–5386 (2004).
41. Lebreton, P., Ameduri, B., Boutevin, B. & Corpart, J.-M. Use of Original  $\omega$ -Perfluorinated Dithioesters for the Synthesis of Well-Controlled Polymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT). *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 522–537 (2002).
42. Jitchum, V. & Perrier, S. Living Radical Polymerization of Isoprene via the RAFT Process. *Macromolecules* **40**, 1408–1412 (2007).
43. Germack, D. S. & Wooley, K. L. Isoprene polymerization via reversible addition fragmentation chain transfer polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **45**, 4100–4108 (2007).
44. Bar-Nes, G., Hall, R., Sharma, V., Gaborieau, M., Lucas, D., Castignolles, P. & Gilbert, R. G. Controlled/living radical polymerization of isoprene and butadiene in emulsion. *Eur. Polym. J.* **45**, 3149–3163 (2009).
45. Wei, R., Luo, Y. & Li, Z. Synthesis of structured nanoparticles of styrene/butadiene block copolymers via RAFT seeded emulsion polymerization. *Polymer* **51**, 3879–3886 (2010).
46. Kaiser, A., Brandau, S., Klimpel, M. & Barner-Kowollik, C. Acrylonitrile-Butadiene Rubber (NBR) Prepared via Living/Controlled Radical Polymerization (RAFT). *Macromol. Rapid Commun.* **31**, 1616–1621 (2010).
47. Georges, M. K., Hamer, G. K. & Listigovers, N. A. Block Copolymer Synthesis by a Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization Process. *Macromolecules* **31**, 9087–9089 (1998).
48. Pradel, J.-L., Ameduri, B. & Boutevin, B. Use of controlled radical polymerization of butadiene with AIBN and TEMPO for the determination of the NMR characteristics of hydroxymethyl groups. *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 2304–2308 (1999).
49. Pradel, J. L., Boutevin, B. & Ameduri, B. Controlled radical polymerization of 1, 3-butadiene. II. Initiation by hydrogen peroxide and reversible termination by TEMPO. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **38**, 3293–3302 (2000).

50. Benoit, D., Harth, E., Fox, P., Waymouth, R. M. & Hawker, C. J. Accurate Structural Control and Block Formation in the Living Polymerization of 1,3-Dienes by Nitroxide-Mediated Procedures. *Macromolecules* **33**, 363–370 (2000).
51. Wegrzyn, J. K., Stephan, T., Lau, R. & Grubbs, R. B. Preparation of poly(ethylene oxide)-block-poly(isoprene) by nitroxide-mediated free radical polymerization from PEO macroinitiators. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **43**, 2977–2984 (2005).
52. Murthy, K. S., Ma, Q., Remsen, E. E., Kowalewski, T. & Wooley, K. L. Thermal shaping of shell-crosslinked (SCK) nanoparticles, facilitated by nanoconfinement of fluid-like cores. *J Mater Chem* **13**, 2785–2795 (2003).
53. Cheng, C., Qi, K., Khoshdel, E. & Wooley, K. L. Tandem Synthesis of Core–Shell Brush Copolymers and Their Transformation to Peripherally Cross-Linked and Hollowed Nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6808–6809 (2006).
54. Ajellal, N., Thomas, C. M. & Carpentier, J.-F. Controlled radical polymerization of conjugated 1,3-dienes with methyl 1,3-butadiene-1-phosphonate. *Polymer* **49**, 4344–4349 (2008).
55. Harrisson, S., Couvreur, P. & Nicolas, J. SG1 Nitroxide-Mediated Polymerization of Isoprene: Alkoxyamine Structure/Control Relationship and  $\alpha,\omega$ -Chain-End Functionalization. *Macromolecules* **44**, 9230–9238 (2011).
56. Harrisson, S., Couvreur, P. & Nicolas, J. Use of Solvent Effects to Improve Control Over Nitroxide-Mediated Polymerization of Isoprene. *Macromol. Rapid Commun.* **33**, 805–810 (2012).
57. Haghighat, H. R., Barikani, M. & Morshedjian, J. Nitroxide-mediated polymerization of 1,3-butadiene in the presence of diphenylamine with hydrogen peroxide as initiator. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **49**, 2560–2565 (2011).
58. Leblanc, J. L. Rubber-Filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Prog Polym Sci* **61** (2002).

59. Attia, N., Ahmed, H., Yehia, D., Hassan, M. & Zaddin, Y. Novel synthesis of nanoparticles-based back coating flame-retardant materials for historic textile fabrics conservation. *J. Ind. Text.* **46**, 1379–1392 (2017).
60. Liang, Y., Cao, W., Li, Z., Wang, Y., Wu, Y. & Zhang, L. A new strategy to improve the gas barrier property of isobutylene–isoprene rubber/clay nanocomposites. *Polym. Test.* **27**, 270–276 (2008).
61. Medalia, A. I. & Kraus, G. in *Sci. Technol. Rubber* 387–418 (Elsevier, 1994).
62. Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
63. Bomal, Y., Cochet, P., Dejean, B., Fourre, P. & Labarre, D. Une silice de nouvelle génération pour pneumatiques. *Actual. Chim.* 42–48 (1996).
64. Donnet, J.-B. & Custodero, E. in *Sci. Technol. Rubber* 383–416 (Elsevier, 2013).
65. *Rubber nanocomposites: preparation, properties, and applications.* (John Wiley & Sons, 2010).
66. *Dynamic deformation, damage and fracture in composite materials and structures.* (Woodhead Publishing, 2016).
67. Hooper, J. B. & Schweizer, K. S. Contact Aggregation, Bridging, and Steric Stabilization in Dense Polymer–Particle Mixtures. *Macromolecules* **38**, 8858–8869 (2005).
68. Liu, J., Gao, Y., Cao, D., Zhang, L. & Guo, Z. Nanoparticle Dispersion and Aggregation in Polymer Nanocomposites: Insights from Molecular Dynamics Simulation. *Langmuir* **27**, 7926–7933 (2011).
69. Mackay, M. E. General Strategies for Nanoparticle Dispersion. *Science* **311**, 1740–1743 (2006).
70. Luginsland, H.-D., Fröhlich, J. & Wehmeier, A. Influence of Different Silanes on the Reinforcement of Silica-Filled Rubber Compounds. *Rubber Chem. Technol.* **75**, 563–579 (2002).
71. Luginsland, H.-D., Fröhlich, J. & Wehmeier, A. Influence of Different Silanes on the Reinforcement of Silica-Filled Rubber Compounds. *Rubber Chem. Technol.* **75**, 563–579 (2002).

72. Scotti, R., D'Arienzo, M., Di Credico, B., Giannini, L. & Morazzoni, F. in *Hybrid Org.-Inorg. Interfaces* (eds. Delville, M.-H. & Taubert, A.) 151–198 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017).
73. Kasaliwal, G. R., Villmow, T., Pegel, S. & Pötschke, P. in *Polym. Nanotube Compos.* 92–132 (Elsevier, 2011).
74. Messori, M. in *Recent Adv. Elastomeric Nanocomposites* (eds. Mittal, V., Kim, J. K. & Pal, K.) **9**, 57–85 (Springer Berlin Heidelberg, 2011).
75. Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y. & Kumar, R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1232–1261 (2013).
76. Arun, M., Kantheti, S., Gaddam, R. R., Narayan, R. & Raju, K. V. S. N. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with 1,3,5-triazine based silane coupling agent and its cumulative effect on the properties of polyurethane composite coating. *J. Polym. Res.* **21**, (2014).
77. Dinari, M. & Haghghi, A. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticle by three dimensional silane coupling agent and preparation of polyamide/modified- TiO<sub>2</sub> nanocomposites for removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *Prog. Org. Coat.* **110**, 24–34 (2017).
78. Sipaut, C. S., Mansa, R. F., Padavettan, V., Rahman, I. Ab., Dayou, J. & Jafarzadeh, M. The Effect of Surface Modification of Silica Nanoparticles on the Morphological and Mechanical Properties of Bismaleimide/Diamine Matrices. *Adv. Polym. Technol.* **34**, (2015).
79. Yang, Y., Yu, W., Duan, H., Liu, Y., Wang, X. & Yang, J. Realization of reinforcing and toughening poly (phenylene sulfide) with rigid silica nanoparticles. *J. Polym. Res.* **23**, (2016).
80. Goerl, U., Hunsche, A., Mueller, A. & Koban, H. G. Investigations into the Silica/Silane Reaction System. *Rubber Chem. Technol.* **70**, 608–623 (1997).
81. Castellano, M., Conzatti, L., Costa, G., Falqui, L., Turturro, A., Valenti, B. & Negroni, F. Surface modification of silica: 1. Thermodynamic aspects and effect on elastomer reinforcement. *Polymer* **46**, 695–703 (2005).

82. Castellano, M., Conzatti, L., Turturro, A., Costa, G. & Busca, G. Influence of the Silane Modifiers on the Surface Thermodynamic Characteristics and Dispersion of the Silica into Elastomer Compounds. *J. Phys. Chem. B* **111**, 4495–4502 (2007).
83. Yan, H., Sun, K., Zhang, Y., Zhang, Y. & Fan, Y. Effects of silane coupling agents on the vulcanization characteristics of natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 1511–1518 (2004).
84. Klockmann, O., Albert, P., Hasse, A. & Korth, K. A new silane for future requirements - lower rolling resistance, lower VOCs. *Rubber World* (2006).
85. Laible, R. & Hamann, K. Formation of chemically bound polymer layers on oxide surfaces and their role in colloidal stability. *Adv. Colloid Interface Sci.* **13**, 65–99 (1980).
86. Achilleos, D. S. & Vamvakaki, M. End-Grafted Polymer Chains onto Inorganic Nano-Objects. *Materials* **3**, 1981–2026 (2010).
87. Luzinov, I. in *Nanofibers Nanotechnol. Text.* 448–469 (Elsevier, 2007).
88. Zdyrko, B. & Luzinov, I. Polymer Brushes by the “Grafting to” Method. *Macromol. Rapid Commun.* **32**, 859–869 (2011).
89. Salami-Kalajahi, M., Haddadi-Asl, V., Behboodi-Sadabad, F., Rahimi-Razin, S. & Roghani-Mamaqani, H. Properties of PMMA/Carbon nanotubes nanocomposites prepared by “grafting through” method. *Polym. Compos.* **33**, 215–224 (2012).
90. Henze, M., Mädge, D., Prucker, O. & Rühle, J. “Grafting Through”: Mechanistic Aspects of Radical Polymerization Reactions with Surface-Attached Monomers. *Macromolecules* **47**, 2929–2937 (2014).
91. Bialk, M., Prucker, O. & Rühle, J. Grafting of polymers to solid surfaces by using immobilized methacrylates. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **198–200**, 543–549 (2002).
92. Nicolas, J., Guillaneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gigmes, D. & Charleux, B. Nitroxide-mediated polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 63–235 (2013).

93. Hui, C. M., Pietrasik, J., Schmitt, M., Mahoney, C., Choi, J., Bockstaller, M. R. & Matyjaszewski, K. Surface-Initiated Polymerization as an Enabling Tool for Multifunctional (Nano-)Engineered Hybrid Materials. *Chem. Mater.* **26**, 745–762 (2014).
94. Sakellariou, G., Priftis, D. & Baskaran, D. Surface-initiated polymerization from carbon nanotubes: strategies and perspectives. *Chem Soc Rev* **42**, 677–704 (2013).
95. Advincula, R. C. Surface Initiated Polymerization from Nanoparticle Surfaces. *J. Dispers. Sci. Technol.* **24**, 343–361 (2003).
96. *Anionic polymerization: principles, practice, strength, consequences and applications.* (Springer, 2015).
97. Advincula, R. in *Surf.-Initiat. Polym. I* (ed. Jordan, R.) **197**, 107–136 (Springer-Verlag, 2006).
98. Prucker, O. & Rühle, J. Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators. *Macromolecules* **31**, 592–601 (1998).
99. Prucker, O. & Rühle, J. Mechanism of Radical Chain Polymerizations Initiated by Azo Compounds Covalently Bound to the Surface of Spherical Particles. *Macromolecules* **31**, 602–613 (1998).
100. Pribyl, J., Benicewicz, B., Bell, M., Wagener, K., Ning, X., Schadler, L., Jimenez, A. & Kumar, S. Polyethylene Grafted Silica Nanoparticles Prepared via Surface-Initiated ROMP. *ACS Macro Lett.* 228–232 (2019).
101. Oosterling, M. L. C. M., Sein, A. & Schouten, A. J. Anionic grafting of polystyrene and poly(styrene-block-isoprene) onto microparticulate silica and glass slides. *Polymer* **33**, 4394–4400 (1992).
102. Zhou, Q., Wang, S., Fan, X., Advincula, R. & Mays, J. Living Anionic Surface-Initiated Polymerization (LASIP) of a Polymer on Silica Nanoparticles. *Langmuir* **18**, 3324–3331 (2002).
103. Kim, C. J., Sondergeld, K., Mazurowski, M., Gallei, M., Rehahn, M., Spehr, T., Frielinghaus, H. & Stühn, B. Synthesis and characterization of polystyrene chains on the surface of silica

- nanoparticles: comparison of SANS, SAXS, and DLS results: Polystyrene chains on silica nanoparticle. *Colloid Polym. Sci.* **291**, 2087–2099 (2013).
104. El Harrak, A., Carrot, G., Oberdisse, J., Eychenne-Baron, C. & Boue, F. Surface–Atom Transfer Radical Polymerization from Silica Nanoparticles with Controlled Colloidal Stability. *Macromolecules* **37**, 6376–6384 (2004).
105. Carrot, G., Harrak, A. E., Oberdisse, J., Jestin, J. & Boue, F. Polymer grafting from 10-nm individual particles: proving control by neutron scattering. *Soft Matter* **2**, 1043 (2006).
106. Askar, S., Li, L. & Torkelson, J. M. Polystyrene-Grafted Silica Nanoparticles: Investigating the Molecular Weight Dependence of Glass Transition and Fragility Behavior. *Macromolecules* **50**, 1589–1598 (2017).
107. Ohno, K., Morinaga, T., Koh, K., Tsujii, Y. & Fukuda, T. Synthesis of Monodisperse Silica Particles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **38**, 2137–2142 (2005).
108. Huang, C., Tassone, T., Woodberry, K., Sunday, D. & Green, D. L. Impact of ATRP Initiator Spacer Length on Grafting Poly(methyl methacrylate) from Silica Nanoparticles. *Langmuir* **25**, 13351–13360 (2009).
109. Mora-Barrantes, I., Valentín, J. L., Rodríguez, A., Quijada-Garrido, I. & Paris, R. Poly(styrene)/silica hybrid nanoparticles prepared via ATRP as high-quality fillers in elastomeric composites. *J Mater Chem* **22**, 1403–1410 (2012).
110. Rotzoll, R. & Vana, P. Synthesis of poly(methyl acrylate) loops grafted onto silica nanoparticles via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **46**, 7656–7666 (2008).
111. Yang, Y., Yang, Z., Zhao, Q., Cheng, X., Tjong, S. C., Li, R. K. Y., Wang, X. & Xie, X. Immobilization of RAFT agents on silica nanoparticles utilizing an alternative functional group and subsequent surface-initiated RAFT polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **47**, 467–484 (2009).

112. Tsujii, Y., Ejaz, M., Sato, K., Goto, A. & Fukuda, T. Mechanism and Kinetics of RAFT-Mediated Graft Polymerization of Styrene on a Solid Surface. 1. Experimental Evidence of Surface Radical Migration. *Macromolecules* **34**, 8872–8878 (2001).
113. Li, C. & Benicewicz, B. C. Synthesis of Well-Defined Polymer Brushes Grafted onto Silica Nanoparticles via Surface Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Macromolecules* **38**, 5929–5936 (2005).
114. Natarajan, B., Neely, T., Rungta, A., Benicewicz, B. C. & Schadler, L. S. Thermomechanical Properties of Bimodal Brush Modified Nanoparticle Composites. *Macromolecules* **46**, 4909–4918 (2013).
115. Guo, Y., Liu, H., Tang, D., Li, C. & Zhao, Y. Facile synthesis of silica nanoparticles grafted with quaternized linear, comblike and toothbrushlike copolymers. *Polym. Chem.* **6**, 2647–2658 (2015).
116. Li, C., Han, J., Ryu, C. Y. & Benicewicz, B. C. A Versatile Method To Prepare RAFT Agent Anchored Substrates and the Preparation of PMMA Grafted Nanoparticles. *Macromolecules* **39**, 3175–3183 (2006).
117. Li, Y. & Benicewicz, B. C. Functionalization of Silica Nanoparticles via the Combination of Surface-Initiated RAFT Polymerization and Click Reactions. *Macromolecules* **41**, 7986–7992 (2008).
118. Zheng, Y., Abbas, Z. M., Sarkar, A., Marsh, Z., Stefik, M. & Benicewicz, B. C. Surface-initiated reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of chloroprene and mechanical properties of matrix-free polychloroprene nanocomposites. *Polymer* **135**, 193–199 (2018).
119. Panahian, P., Salami-Kalajahi, M. & Salami Hosseini, M. Synthesis of Dual Thermosensitive and pH-Sensitive Hollow Nanospheres Based on Poly(acrylic acid- *b* -2-hydroxyethyl methacrylate) via an Atom Transfer Reversible Addition–Fragmentation Radical Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 8079–8086 (2014).

120. Ghannam, L., Parvole, J., Laruelle, G., Francois, J. & Billon, L. Surface-initiated nitroxide-mediated polymerization: a tool for hybrid inorganic/organic nanocomposites 'in situ' synthesis. *Polym. Int.* **55**, 1199–1207 (2006).
121. Husseman, M., Malmström, E. E., McNamara, M., Mate, M., Mecerreyes, D., Benoit, D. G., Hedrick, J. L., Mansky, P., Huang, E., Russell, T. P. & Hawker, C. J. Controlled Synthesis of Polymer Brushes by "Living" Free Radical Polymerization Techniques. *Macromolecules* **32**, 1424–1431 (1999).
122. Husemann, M., Morrison, M., Benoit, D., Frommer, J., Mate, C. M., Hinsberg, W. D., Hedrick, J. L. & Hawker, C. J. Manipulation of Surface Properties by Patterning of Covalently Bound Polymer Brushes. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1844–1845 (2000).
123. Li, J., Chen, X. & Chang, Y.-C. Preparation of End-Grafted Polymer Brushes by Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization of Vaporized Vinyl Monomers. *Langmuir* **21**, 9562–9567 (2005).
124. Andruzzi, L., Senaratne, W., Hexemer, A., Sheets, E. D., Ilic, B., Kramer, E. J., Baird, B. & Ober, C. K. Oligo(ethylene glycol) Containing Polymer Brushes as Bioselective Surfaces. *Langmuir* **21**, 2495–2504 (2005).
125. Ostaci, R.-V., Celle, C., Seytre, G., Beyou, E., Chapel, J.-P. & Drockenmuller, E. Influence of nitroxide structure on polystyrene brushes "grafted-from" silicon wafers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **46**, 3367–3374 (2008).
126. Parvole, J., Laruelle, G., Guimon, C., Francois, J. & Billon, L. Initiator-Grafted Silica Particles for Controlled Free Radical Polymerization: Influence of the Initiator Structure on the Grafting Density. *Macromol. Rapid Commun.* **24**, 1074–1078 (2003).
127. Parvole, J., Laruelle, G., Khoukh, A. & Billon, L. Surface Initiated Polymerization of Poly(butyl acrylate) by Nitroxide Mediated Polymerization: First Comparative Polymerization of a Bimolecular and a Unimolecular Initiator-Grafted Silica Particles. *Macromol. Chem. Phys.* **206**, 372–382 (2005).

128. Laruelle, G., Parvole, J., Francois, J. & Billon, L. Block copolymer grafted-silica particles: a core/double shell hybrid inorganic/organic material. *Polymer* **45**, 5013–5020 (2004).
129. Inoubli, R., Dagréou, S., Delville, M.-H., Lapp, A., Peyrelasse, J. & Billon, L. In situ thermo-dependant trapping of carbon radicals: a versatile route to well-defined polymer-grafted silica nanoparticles. *Soft Matter* **3**, 1014–1024 (2007).
130. Bartholome, C., Beyou, E., Bourgeat-Lami, E., Chaumont, P. & Zydowicz, N. Nitroxide-Mediated Polymerizations from Silica Nanoparticle Surfaces: “Graft from” Polymerization of Styrene Using a Triethoxysilyl-Terminated Alkoxyamine Initiator. *Macromolecules* **36**, 7946–7952 (2003).
131. Blomberg, S., Ostberg, S., Harth, E., Bosman, A. W., Van Horn, B. & Hawker, C. J. Production of crosslinked, hollow nanoparticles by surface-initiated living free-radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **40**, 1309–1320 (2002).
132. Li, D., Sheng, X. & Zhao, B. Environmentally Responsive “Hairy” Nanoparticles: Mixed Homopolymer Brushes on Silica Nanoparticles Synthesized by Living Radical Polymerization Techniques. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6248–6256 (2005).
133. Jiang, X., Zhao, B., Zhong, G., Jin, N., Horton, J. M., Zhu, L., Hafner, R. S. & Lodge, T. P. Microphase Separation of High Grafting Density Asymmetric Mixed Homopolymer Brushes on Silica Particles. *Macromolecules* **43**, 8209–8217 (2010).
134. Jiang, X., Zhong, G., Horton, J. M., Jin, N., Zhu, L. & Zhao, B. Evolution of Phase Morphology of Mixed Poly(*tert*-butyl acrylate)/Polystyrene Brushes Grafted on Silica Particles with the Change of Chain Length Disparity. *Macromolecules* **43**, 5387–5395 (2010).
135. Horton, J. M., Tang, S., Bao, C., Tang, P., Qiu, F., Zhu, L. & Zhao, B. Truncated Wedge-Shaped Nanostructures Formed from Lateral Microphase Separation of Mixed Homopolymer Brushes Grafted on 67 nm Silica Nanoparticles: Evidence of the Effect of Substrate Curvature. *ACS Macro Lett.* **1**, 1061–1065 (2012).

136. Robbes, A.-S., Cousin, F., Meneau, F., Chevigny, C., Gignes, D., Fresnais, J., Schweins, R. & Jestin, J. Controlled grafted brushes of polystyrene on magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization. *Soft Matter* **8**, 3407 (2012).
137. Chevigny, C., Gignes, D., Bertin, D., Jestin, J. & Boué, F. Polystyrene grafting from silica nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization (NMP): synthesis and SANS analysis with the contrast variation method. *Soft Matter* **5**, 3741 (2009).
138. Chevigny, C., Gignes, D., Bertin, D., Schweins, R., Jestin, J. & Boué, F. Controlled grafting of polystyrene on silicananoparticles using NMP: a new route without free initiator to tune the grafted chain length. *Polym Chem* **2**, 567–571 (2011).
139. Kumar, S. K., Jouault, N., Benicewicz, B. & Neely, T. Nanocomposites with Polymer Grafted Nanoparticles. *Macromolecules* **46**, 3199–3214 (2013).
140. Le Bras, J. & Papirer, E. The filler–elastomer chemical link and the reinforcement of rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 525–531 (1978).
141. Xu, H., Li, B. & Wu, C. Polymer Grafting onto Carbon Black by Solid State Method. *Polym. J.* **38**, 807–813 (2006).
142. Xu, H., Han, J., Fang, L., Shen, F. & Wu, C. Effect of Grafted Carbon Black on Properties of Vulcanized Natural Rubber. *Polym. Bull.* **58**, 951–962 (2007).
143. Vidal, A., Papirer, E. & Donnet, J. B. Interactions between a telechelic polymer and a silica—I. *Eur. Polym. J.* **12**, 791–794 (1976).
144. Pourhossaini, M. R. & Razzaghi-Kashani, M. Grafting hydroxy-terminated polybutadiene onto nanosilica surface for styrene butadiene rubber compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* (2011).
145. Hosseini, S. M., Torbati-Fard, N., Kiyani, H. & Razzaghi-Kashani, M. Comparative role of Interface in reinforcing mechanisms of Nano silica modified by Silanes and liquid rubber in SBR composites. *J. Polym. Res.* **23**, 203 (2016).

146. Hübner, E., Allgaier, J., Meyer, M., Stellbrink, J., Pyckhout-Hintzen, W. & Richter, D. Synthesis of Polymer/Silica Hybrid Nanoparticles Using Anionic Polymerization Techniques. *Macromolecules* **43**, 856–867 (2010).
147. Liu, X., Zhao, S., Zhang, X., Li, X. & Bai, Y. Preparation, structure, and properties of solution-polymerized styrene-butadiene rubber with functionalized end-groups and its silica-filled composites. *Polymer* **55**, 1964–1976 (2014).
148. Khani, M. M., Abbas, Z. M. & Benicewicz, B. C. Well-defined polyisoprene-grafted silica nanoparticles via the RAFT process. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **55**, 1493–1501 (2017).
149. Quirk, R. P., Mathers, R. T., Cregger, T. & Foster, M. D. Anionic Synthesis of Block Copolymer Brushes Grafted from a 1,1-Diphenylethylene Monolayer. *Macromolecules* **35**, 9964–9974 (2002).
150. Advincula, R., Zhou, Q., Park, M., Wang, S., Mays, J., Sakellariou, G., Pispas, S. & Hadjichristidis, N. Polymer Brushes by Living Anionic Surface Initiated Polymerization on Flat Silicon (SiO<sub>x</sub>) and Gold Surfaces: Homopolymers and Block Copolymers. *Langmuir* **18**, 8672–8684 (2002).
151. Kir, O. & Binder, W. H. Living anionic surface initiated polymerization (LASIP) of isoprene from silica nano- and glass particles. *Eur. Polym. J.* **49**, 3078–3088 (2013).
152. Yatsuyanagi, F., Suzuki, N., Ito, M. & Kaidou, H. Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems. *Polymer* **42**, 9523–9529 (2001).
153. Yu, W., Wang, J. & You, W. Structure and linear viscoelasticity of polymer nanocomposites with agglomerated particles. *Polymer* **98**, 190–200 (2016).
154. Baeza, G. P., Genix, A.-C., Degrandcourt, C., Petitjean, L., Gummel, J., Couty, M. & Oberdisse, J. Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM. *Macromolecules* **46**, 317–329 (2013).
155. Feng, J., Weng, L.-T., Chan, C.-M., Xhie, J. & Li, L. Imaging of sub-surface nano particles by tapping-mode atomic force microscopy. *Polymer* **42**, 2259–2262 (2001).

156. Ogoshi, T., Fujiwara, T., Bertolucci, M., Galli, G., Chiellini, E., Chujo, Y. & Wynne, K. J. Tapping Mode AFM Evidence for an Amorphous Reticular Phase in a Condensation-Cured Hybrid Elastomer:  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypoly(dimethylsiloxane)/Poly(diethoxysiloxane)/Fumed Silica Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12284–12285 (2004).
157. Petrović, Z. S., Cho, Y. J., Javni, I., Magonov, S., Yerina, N., Schaefer, D. W., Ilavský, J. & Waddon, A. Effect of silica nanoparticles on morphology of segmented polyurethanes. *Polymer* **45**, 4285–4295 (2004).
158. Clement, F., Lapra, A., Bokobza, L., Monnerie, L. & Menez, P. Atomic force microscopy investigation of filled elastomers and comparison with transmission electron microscopy - application to silica-filled silicone elastomers. *Polymer* **42**, 6259–6270 (2001).
159. Manoharan, P., Anagha, M. G., Das, N. C. & Naskar, K. Influence of different specific surface area of highly dispersible silica and interfacial characteristics of green elastomer composites. *Rubber Chem. Technol.* **91**, 548–560 (2018).
160. Otegui, J., Miccio, L. A., Arbe, A., Schwartz, G. A., Meyer, M. & Westermann, S. Determination of filler structure in silica-filled SBR compounds by means of SAXS and AFM. *Rubber Chem. Technol.* **88**, 690–710 (2015).
161. Chevigny, C., Dalmas, F., Di Cola, E., Gigmes, D., Bertin, D., Boué, F. & Jestin, J. Polymer-Grafted-Nanoparticles Nanocomposites: Dispersion, Grafted Chain Conformation, and Rheological Behavior. *Macromolecules* **44**, 122–133 (2011).
162. Auvray, L. & Brûlet, A. Diffusion de neutrons aux petits angles appliquée aux études d'interfaces et de systèmes confinés. *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.* **12**, 179–205 (2007).
163. Dukes, D., Li, Y., Lewis, S., Benicewicz, B., Schadler, L. & Kumar, S. K. Conformational Transitions of Spherical Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, and Theory. *Macromolecules* **43**, 1564–1570 (2010).
164. Gores, F. & Kilz, P. Examining accuracy and precision in GPC/SEC. *The Column* **4**, 20–23 (2008).

165. Xavier, P., Rao, P. & Bose, S. Nanoparticle induced miscibility in LCST polymer blends: critically assessing the enthalpic and entropic effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 47–64 (2016).
166. Hermann, A., Mruk, R., Roskamp, R. F., Scherer, M., Ma, L. & Zentel, R. Poly(N-isopropylacrylamide)-Modified Styrene-Butadiene Rubber as Thermoresponsive Material. *Macromol. Chem. Phys.* **215**, 32–43 (2014).
167. Guan, Z., Combes, J. R., Menciloglu, Y. Z. & DeSimone, J. M. Homogeneous free radical polymerizations in supercritical carbon dioxide: 2. Thermal decomposition of 2,2'-azobis(isobutyronitrile). *Macromolecules* **26**, 2663–2669 (1993).
168. Haghghat, H. R., Barikani, M. & Morshedjan, J. Nitroxide-mediated polymerization of 1,3-butadiene in the presence of diphenylamine with hydrogen peroxide as initiator. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **49**, 2560–2565 (2011).
169. Fox, T. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bull Am Phys Soc* **1**, 123 (1956).
170. Chevigny, C., Jestin, J., Gignes, D., Schweins, R., Di-Cola, E., Dalmas, F., Bertin, D. & Boué, F. “Wet-to-Dry” Conformational Transition of Polymer Layers Grafted to Nanoparticles in Nanocomposite. *Macromolecules* **43**, 4833–4837 (2010).
171. Robbes, A.-S., Cousin, F., Meneau, F., Dalmas, F., Schweins, R., Gignes, D. & Jestin, J. Polymer-Grafted Magnetic Nanoparticles in Nanocomposites: Curvature Effects, Conformation of Grafted Chain, and Bimodal Nanotriggering of Filler Organization by Combination of Chain Grafting and Magnetic Field. *Macromolecules* **45**, 9220–9231 (2012).
172. Huang, Y., Zheng, Y., Sarkar, A., Xu, Y., Stefik, M. & Benicewicz, B. C. Matrix-Free Polymer Nanocomposite Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **50**, 4742–4753 (2017).
173. Chevigny, C. Nanocomposites polymères-particules greffées : de la synthèse en solution colloïdale à l'étude des propriétés macroscopiques. (2009).

174. Clague, A. D. H., van Broekhoven, J. A. M. & Blaauw, L. P. <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Polydienes, Microstructure of Polybutadiene. *Macromolecules* **7**, 348–354 (1974).





**Résumé :** L'ajout de charges nanométriques dans une matrice polymère permet d'améliorer les propriétés d'usage des matériaux telles que les propriétés mécaniques, électriques ou optiques. L'optimisation du renforcement des nanocomposites est directement liée à l'état de dispersion des charges dans la matrice ainsi qu'aux interactions charge/charge et charge/polymère. Dans l'industrie du pneu, et en particulier dans la formulation des bandes de roulement, ces deux paramètres ont fait l'objet de nombreuses recherches dans le but de comprendre et de maîtriser le renforcement de matrices élastomères telles que le Styrene Butadiene Rubber (SBR) par des particules de silice. Ainsi à l'échelle industrielle, on utilise aujourd'hui des agents de couplage, comme le bis(triéthoxysilyl)propyl tétrasulfide (TESPT) ou des polymères fonctionnels qui permettent d'améliorer la dispersion des particules de silice dans des élastomères et de renforcer la matrice. La mise en œuvre est faite par un mélange réactif à haute température sans solvant qui s'apparente à la méthode de « grafting to » dans le cas des polymères fonctionnels et de « grafting through » dans le cas des agents de couplage. Cependant il est difficile de contrôler la densité de greffage et de moduler certains paramètres susceptibles d'influencer l'état de dispersion et les interactions. Ces paramètres sont par exemple la nature et la longueur des chaînes de polymère attachées par des liaisons covalentes à la surface des particules. Afin de remédier à ces limites nous proposons, dans ce travail de thèse, de synthétiser des nanoparticules de silices greffées de chaînes de polyisoprène, polybutadiène et copolymère statistique poly(butadiène-co-styrène) par la méthode de « grafting from » associée à une polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP). Pour cela une alcoxyamine est greffée à la surface des nanoparticules en deux étapes en maintenant la stabilité colloïdale des particules. Après l'optimisation des conditions de greffage et la polymérisation des différents monomères à partir de l'alcoxyamine greffée, les nanoparticules greffées de chaînes d'élastomères ainsi obtenues sont caractérisées en termes de masse molaire, microstructure, densité de greffage et rayon de giration des chaînes greffées. Leur état de dispersion est étudié en solution ainsi que dans des matrices de masses molaires et de compositions différentes après l'élaboration de nanocomposites, par analyse de diffusion des rayons X aux petits angles.

**Mots-clés :** nanocomposites, élastomères, nanoparticules de silice, grafting from, polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP), diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles, dispersion.

**Abstract:** The addition of nanometric fillers into a polymer matrix significantly improves its use properties such as mechanical, electrical or optical properties. Optimization of nanocomposites reinforcement is directly related to the fillers dispersion state in the matrix as well as to the filler/filler and filler/matrix interactions. In the tire industry, and in particular for tire treads formulation, numerous studies have been devoted to these two parameters in order to understand and control the reinforcement of elastomeric matrices such as Styrene Butadiene Rubber (SBR) by silica nanoparticles. On an industrial scale, functional polymer or coupling agents such as bis(triethoxysilyl)propyl tetrasulfide (TESPT) are used to improve the dispersion of silica particles in elastomers and strengthen the matrix. A high temperature melt mixing process is generally employed that share similarities with the "grating to" method in the case of functional polymer or the "grafting through" method in the case of coupling agents. However, it is difficult to control the grafting density and to modulate some parameters that may influence the dispersion state and interactions e.g. the nature and molar mass of the polymer chains covalently attached to the surface. To address these limitations, in this project we propose to synthesize silica nanoparticles grafted with polyisoprene, polybutadiene and statistical poly(butadiene-co-styrene) chains using the "grafting from" method associated to nitroxide mediated polymerization (NMP). In this aim, an alkoxyamine is grafted onto the nanoparticle surface in two steps by keeping the colloidal stability of the particles. After optimizing grafting parameters and polymerize the different monomers, the obtained elastomer grafted nanoparticles are characterized in terms of molar mass, microstructure, grafting density and gyration radius of the grafted chains. Their dispersion state is evaluated in solution as well as in matrices of various molecular weight and composition after the elaboration of nanocomposites by Small Angle X-ray Scattering.

**Keywords:** nanocomposites, elastomers, silica nanoparticles, grafting from, nitroxide mediated polymerization (NMP), small angle neutron and X-ray scattering, dispersion.