

Juin 2005

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

UNIVERSITE PARIS SUD - ORSAY
U.F.R. Scientifique d'Orsay

THESE

présentée
pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR en SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI
Spécialité : Chimie et Physico-Chimie des matériaux

Présentée par

Abdeslam EL HARRAK

SUJET :

**Nanoparticules Hybrides Silice/Polymère :
Synthèses, Analyses DNPA.
Applications au Renforcement Mécanique des Polymères**

Mme. Christiane ALBA-SIMIONESCO

Examinatrice

M. François BOUÉ

Directeur de thèse

Mme. Elodie BOURGEAT-LAMI

Rapporteur

Mme. Géraldine CARROT

Co-encadrante de thèse

M. Mathias DESTARAC

Invité Industriel

Mme. Julia HIGGINS

Examinatrice

Mme. Françoise LAFUMA

Rapporteur

M. Julian OBERDISSE

Co-encadrant de thèse

Chapitre I. Aspects bibliographiques et théoriques	7
I.1. Fonctionnalisation de la surface, et Polymérisations Radicalaires Contrôlées	7
I.1.1. Chimie de surface de la silice	7
I.1.2. La stabilité des colloïdes	8
I.1.3. Fonctionnalisations de la surface	9
I.1.4. Polymérisations à partir des particules	10
I.1.5. Les systèmes de PRC	11
I.1.5.1. Polymérisation contrôlée par addition : fragmentation (RAFT)	12
I.1.5.2. Polymérisation contrôlée par voie Nitrovide (NMP)	13
I.1.5.3. Polymérisation par transfert d'atome (ATRP)	13
I.1.6. Polymérisations à partir de particules	15
I.1.6.1.1. Greffage des particules par NMP.	15
I.1.6.1.2. Greffage des particules par ATRP	16
I.2. Introduction aux composites	18
I.2.1. Les composites	18
I.2.1.1. La silice :	19
I.2.1.2. Les nanocomposites :	20
I.2.2. Introduction au renforcement et propriétés mécaniques des composites	21
I.2.2.1. Rhéologie et élasticité des polymères fondus.	21
I.2.2.1.1. Cas des polymères linéaires enchevêtrés.	21
I.2.2.1.2. Réseau affine et réseau « fantôme » : préfacteur (« front factor ») du module.	21
I.2.2.1.3. Ecart à la dépendance idéale en λ : approche phénoménologique, relation de Mooney-Rivlin.	22
I.2.2.2. Caoutchoucs renforcés. Variation du module avec λ .	23
I.2.2.3. Comportements des nanocomposites	23
I.2.2.3.1. Inclusion de charges dans une matrice polymère : études antécédantes	23
I.2.2.3.2. Destruction du réseau de charges. Modèle de Witten	26
I.2.2.3.3. Modèles numériques	26
I.3. Introduction à la diffusion des neutrons	27
I.3.1. Principe de la technique	28
I.3.2. Introduction au principe théorique	28

I.3.3. Le rayon de giration et le domaine de Guinier	30
I.3.4. Aire spécifique de l'interface et domaine de Porod	30
I.3.5. Modèles de diffusion du rayonnement : objets sans interactions.	31
I.3.6. Diffusion par des objets de géométrie simple.	32
I.3.6.1. Chaîne gaussienne :	32
I.3.6.2. Sphère homogène de rayon R	32
I.3.6.3. Couronne simple :	32
I.3.6.4. Effet du gonflement de la couronne par du solvant	33
I.3.6.5. Effet de la polydispersité :	34
I.3.7. Modèle de "Pedersen" à couronne de chaînes	34
I.3.8. Cas des chaînes étirées	36
I.3.8.1. Déformation d'une chaîne gaussienne	37
I.3.8.2. Déformation d'une chaîne Fantôme	37
I.3.8.3. Modèle de "Pedersen" avec des chaînes Fantômes.	39
I.3.9. Particules en interaction : Facteur de structure.	40

Chapitre II. Caractérisation de la silice et des étapes de greffage de l'amorceur	49
II.1. Objectifs	49
II.2. Les particules initiales	49
II.3. Les particules silanisées et surgreffées amorceur	53
II.3.1. Etape de fonctionnalisation des particules de silice.	54
II.3.1.1. Caractérisations par RMN du silicium	55
II.3.1.2. Analyse de la dispersion du sol	60
II.3.2. Etape de surgreffage de l'amorceur.	62
II.3.2.1. Caractérisation IR	66
II.3.2.2. Caractérisation de la dispersion de la silice après chaque étape	67
II.4. Conclusion	69

Chapitre III. Polymérisations du styrène	73
III.1. Introduction	73
III.2. Polymérisations en solution	74
III.2.1. Synthèse et caractérisation de l'amorceur	74
III.2.2. Etude cinétique de la polymérisation en solution du styrène	76
III.2.3. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles du PS en solution dans le DMAc : bon solvant ou solvant Θ .	82
III.3. Polymérisations du styrène sur les particules de silice.	83
III.3.1. Conditions opératoires	83
III.3.2. Cinétique chimique de la polymérisation du styrène sur les particules de silice.	84
III.3.2.1. Présentation des expériences effectuées	85
III.3.2.2. Influence du temps de polymérisation	89
III.3.2.3. Influence du rapport de cuivre (I)/amorceur	89
III.3.2.4. Influence de la quantité d'amorceurs libres	90
III.3.2.5. Effet de la fraction volumique de monomère	91
III.3.2.6. Phénomènes de gélification	93
III.3.3. Caractérisation de l'évolution des masses molaires du PS sur les particules de silice.	94
III.3.3.1. Comparaison chaînes libres et chaînes greffées	94
III.3.3.2. Suivi cinétique des masses molaires	95
III.4. Suivi cinétique de la polymérisation sur les particules (couplage résultats chimie et neutrons)	98
III.4.1. Suivi cinétique, étude exploratoire et DNPA	99
III.4.1.1. Suivi de la croissance de la couronne en "matching" partiel du cœur (SiP11)	100
III.4.1.2. Caractérisations de particules greffées bien définies (SiP13)	103
III.4.1.2.1. Mesures DNPA	104
III.4.1.2.2. Caractérisation par diffusion de la lumière de l'échantillon	107
III.4.1.2.3. Diffusion dynamique	107
III.4.1.2.4. Diffusion statique	109
III.4.1.3. Etude du greffage d'un échantillon deutérié (SiP36)	110

III.4.2. Suivi cinétique DNPA de la croissance de la couronne : cas idéal (SiP32)	112
III.4.2.1. Conditions opératoires :	112
III.4.2.2. Analyses thermogravimétriques :	113
III.4.2.3. Suivi cinétique par DNPA	115
III.4.2.3.1. Matching du polymère : étude de l'agrégation	115
III.4.2.3.2. Matching de la silice : étude de la croissance de la couronne	116
III.5. Forme et structure des particules greffées de PS en solution.	117
III.5.1. Purifications des particules greffées	117
III.5.2. Analyse quantitative des couronnes	118
III.5.3. Mesure de l'épaisseur de la couronne	122
III.6. Conclusion	124

CHAPITRE IV. Polymérisations du méthacrylate de n-butyle à partir de nanobilles de silice	129
IV.1. Introduction	129
IV.2. Polymérisations en solution	129
IV.2.1. Introduction	129
IV.2.2. Etude cinétique de la polymérisation du MABu en solution	129
IV.3. Polymérisations du MABu sur les particules de silice.	133
IV.3.1. Limites de la stabilité colloïdale	133
IV.3.2. Etude cinétique de la polymérisation du MABu à partir des billes de silice	136
IV.4. Suivi cinétique des polymérisations sur les particules (couplage résultats synthèse et DNPA)	137
IV.4.1. Suivi cinétique par DNPA : cas de particules agrégées	137
IV.4.2. Suivi cinétique, étude DNPA, cas de particules en agrégation faible ; mesure de la taille de la couronne	137
IV.4.2.1. Extinction du polymère : étude de l'influence de la polymérisation sur la dispersion colloïdale	138
IV.4.2.1.1. Etude quantitative de l'agrégation	139
IV.4.2.1.2. Particules de silice nues	140
IV.4.2.1.3. Facteur de structure : caractérisation des agrégats	141
IV.4.2.1.4. Modèle à deux tailles, mesure d'une solution de particules sphériques de distribution bimodale	144
IV.4.2.1.5. Modèle à deux tailles, ajustement d'un modèle de "Guinier" à deux populations	147
IV.4.2.2. Matching de la silice : étude de la croissance de la couronne au cours de la polymérisation	150
IV.4.2.2.1. Suivi cinétique de la croissance de la couronne : analyse qualitative	150
IV.4.2.3. Forme et structure des particules greffées de PMABu en solution	161
IV.4.2.3.1. Purifications des particules greffées	161
IV.4.2.3.2. Analyse quantitative des couronnes	162

IV.5. Modèles analytiques	166
IV.5.1. Couronnes	167
IV.5.1.1. Modèle de couronne simple	167
IV.5.1.2. Couronne avec profil de densité de longueur de diffusion en créneau, couronne gonflée	168
IV.5.1.3. Prise en compte de l'agrégation par un modèle de couronnes à deux rayons de cœur, cas de l'agrégation	171
IV.5.1.4. Ajustement d'une couronne à cœur polydisperse	171
IV.5.1.4.1. Ajustement des prélèvements non purifiés	172
IV.5.1.4.2. Ajustement des dispersions purifiées	174
IV.5.2. Modèle de "Pedersen" à couronne de chaînes	175
IV.6. Résumé et conclusion	177

Chapitre V. Films de polymères chargés de nanoparticules hybrides : structure, réponse de la structure à la déformation, propriétés mécaniques	185
V.1 Introduction	185
V.2 Films de particules greffées PS	185
V.2.2 Mesures DNPA sur les films isotropes	187
V.2.3 Ajustement de modèles théoriques : "Pedersen"	191
V.2.4 Réponse des films à un étirement	194
V.2.4.1 Elongations et mesures mécaniques	194
V.2.5 Etude structurale sous déformation : mesures DNPA sur des films étirés	197
V.2.5.1 Spectres de diffusion à deux dimensions	197
V.2.5.2 Signal de diffusion des films le long d'une direction	201
V.3 Etude des propriétés des films chargés de silice greffée PMABu	207
V.3.1 Caractérisation des particules en solution	207
V.3.2 Diffusion aux Petits Angles: dispersion et structure de la charge dans les films isotropes	208
V.3.3 Mesures mécaniques sur les films : contrainte et module de déformation	212
V.3.4 Etude structurale des films de PMABu étirés : DNPA Anisotrope	217
V.3.4.1 Cartes d'intensité de diffusion anisotrope. Formes observées : losanges, ellipses et papillons	217
V.3.4.2 Première interprétation géométrique des formes observées	219
V.3.4.3 Intensité le long d'une direction	220
V.4 Conclusions	226

Introduction

Introduction générale

L'engouement pour les matériaux composites dans des domaines aussi variés que l'électronique, la construction, le transport, l'agroalimentaire, la cosmétique ou la pharmacie, est justifié par l'innovation qu'ils apportent dans l'obtention de structures moins onéreuses, plus résistantes, plus légères, ou présentant une plus grande surface accessible. Un gain important peut être obtenu en réduisant de plus en plus la taille des objets et leur organisation spatiale jusqu'à l'échelle nanométrique : notre travail s'inscrit dans la mouvance générale des nano-objets, dont l'étude par les méthodes de diffraction neutronique est aussi une large thématique du Laboratoire Léon Brillouin. Tout particulièrement la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles est bien adaptée aux nanocomposites, grâce à ses possibilités de marquage par deutériation.

Ces possibilités de marquage sont bien adaptées à une classe importante de composites, celle qui implique les matériaux polymères, dont beaucoup contiennent des « charges », souvent minérales, les adaptant à des applications qui ne sauraient être réalisées avec le polymère seul. Par exemple, les élastomères de synthèse utilisés pour les bandes de roulement des pneumatiques doivent présenter une résistance suffisante à l'abrasion : le caoutchouc est souvent renforcé avec des agrégats de carbone ou de silice. Pour qu'une charge nanométrique puisse pleinement jouer son rôle, il faut tout d'abord la disperser finement au sein de la matrice polymère. Cette dispersion est favorisée par de fortes interactions charge/polymère, définies par les propriétés de surface des solides. D'une façon générale, la présence d'une surface solide va modifier le comportement des chaînes macromoléculaires dans son voisinage. Pour résoudre partiellement le problème de l'interface charge/polymère, on procède généralement à des modifications superficielles des charges. Dans notre cas, nous compatibiliserons les nanoparticules en greffant des chaînes polymères à leur surface.

Plus largement, le maintien d'une bonne dispersion de particules dans un liquide, c'est à dire l'obtention d'une stabilité colloïdale est une autre application pour les nanoparticules couronnées de chaînes de polymères. C'est par exemple le cas de certaines encres (l'encre de chine) ou des peintures (particules d'oxyde de titane servant de base pour les peintures blanches, ou des dispersions de pigments minéraux telles que l'ocre dans des huiles). La stabilité colloïdale peut être obtenue par différents moyens de protection : répulsion électrostatique, protection par des tensioactifs, des polymères physisorbés en bon solvant, ou par des polymères greffés. Ce dernier mode de protection présente l'avantage d'éviter les

phénomènes de pontage entre particules, en prévenant l'adsorption d'une même chaîne polymère sur plusieurs particules simultanément, comme cela peut se produire dans le cas des polymères absorbés.

Parmi les charges mécaniques dures, la silice est un des produits les plus attirants, en développement constant. Elle est disponible en grand tonnage sous des formes de plus en plus variées. Elle peut aussi constituer un modèle pour d'autres oxydes aux propriétés plus pointues (optiques, électroniques) tandis que sa faible agressivité chimique la rend utile tant en agroalimentaire qu'en cosmétique. Enfin, elle est aussi distribuée commercialement sous des formes encore plus complexe quant à la forme, la distribution en taille, l'état de surface, la qualité de la dispersion initiale, permettant un travail de recherche plus spécifique en fonction des propriétés attendues.

La problématique de synthèse associée au greffage, combinée à celle du renfort mécanique, en centrant la caractérisation sur la Diffusion de neutrons, nous ont amenés à développer une collaboration étroite entre chimistes et physicochimistes, voire physiciens, autour de l'outil de mesure LLB. C'est ce que nous souhaitons, tout autant qu'une motivation industrielle au développement de tels matériaux, ce que nous a permis une association avec la société Rhodia Silice.

Nous avons donc étudié la structure de nanoparticules de silice greffées de polymère, ainsi que les nanocomposites issus de l'introduction de ces particules dans une matrice de polymère.

Les particules chevelues que nous avons synthétisées ont nécessité la mise au point d'une chimie originale. Cette chimie fait appel à la polymérisation radicalaire contrôlée (Polymérisation Radicalaire Contrôlée par Transfert d'Atome), qui permet d'obtenir une croissance uniforme des chaînes à la surface des particules, en solvant organique. Ces dernières années de nombreux travaux ont été publiés sur la fabrication de nouveaux matériaux hybrides par polymérisation radicalaire contrôlée sur différents supports, mais peu d'entre eux s'intéressent au maintien de la stabilité colloïdale de particules sphériques parfaitement isotropes.

Après le Chapitre I sur les travaux antérieurs et les méthodes, le plan de ce manuscrit est rythmé par la progression de la réalisation du système, donc par les étapes de chimie, puis de physicochimie ; à chaque étape, la DNPA est présente. Notons que tout au long de ce travail, nous avons poursuivi un effort important de modélisation du signal neutron, afin de bien décrire la particule chevelue dans ces différents environnements.

Dans une première étape (Chapitre II), nous avons cherché à contrôler la densité de greffage des chaînes en maîtrisant les étapes de fonctionnalisation de la surface. Le greffage de l'amorceur a été effectué en deux étapes, afin de minimiser la gêne stérique qu'occasionnerait une molécule de taille (aire projetée) importante vis-à-vis des molécules à greffer sur les sites voisins. De plus, pour éviter de déstabiliser la suspension colloïdale, nos modes opératoires et surtout nos procédures de purification permettent de maintenir les particules en solution. Cette stabilité colloïdale du sol a été l'enjeu essentiel de ce travail, et la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) est particulièrement riche et précise pour l'étude de ces aspects.

Dans une deuxième étape (Chapitre III), la polymérisation du styrène à partir de la surface de la silice est abordée. Lors de cette étude, nous présenterons les conditions opératoires permettant de polymériser le styrène à partir de la silice. Puis sera mise au point toute la stratégie permettant de suivre la croissance de la couronne de polymère à la surface de la silice par DNPA, avec notamment la méthode des contrastes, qui permet d'observer soit l'état d'agrégation de la silice, soit la croissance de la couronne de polymère, dans des prélèvements bruts du milieu réactionnel.

Dans une troisième étape (Chapitre IV), les connaissances acquises sur la polymérisation du styrène seront transposées à un autre monomère : le méthacrylate de n-butyle. Ce monomère particulièrement intéressant, a été choisi initialement pour les propriétés physiques de son polymère ($T_g = 15^\circ\text{C}$), mais sa plus grande polarité a permis la synthèse de particules particulièrement bien dispersées, sur lesquelles une étude approfondie par diffusion des neutrons sera présentée.

Enfin, la dernière étape aboutit au polymère chargé (Chapitre V) : les nanoparticules hybrides ont été incorporées dans une matrice polymère, de même nature chimique que les chaînes greffées. Nous avons donc d'abord étudié par DNPA la dispersion de la silice dans des films isotropes obtenus par évaporation lente d'une solution de polymère et de nanoparticules hybrides. Puis nous avons observé l'effet d'une déformation mécanique sur ces nanocomposites, à deux niveaux d'organisation spatiale :

- la réponse de la couronne à la sollicitation uniaxiale, en utilisant une matrice deutériée, créant ainsi du contraste avec la couronne greffée (hydrogénée).
- le déplacement des charges et la réponse de l'organisation inter-particules (à fortes fractions volumiques de particules, et couronne non visible (matrice et couronne hydrogénées)).

En même temps, des mesures des propriétés mécaniques de ces films ont été réalisées sur un banc de traction, pour s'approcher de notre but : relier le renforcement de la matrice aux modifications apportées par les chaînes greffées à l'interface silice-matrice et à l'arrangement spatial des charges.

Chapitre 1

Chapitre I. Aspects bibliographiques et théoriques	7
I.1. Fonctionnalisation de la surface, et Polymérisations Radicalaires Contrôlées	7
I.1.1. Chimie de surface de la silice	7
I.1.2. La stabilité des colloïdes	8
I.1.3. Fonctionnalisations de la surface	9
I.1.4. Polymérisations à partir des particules	10
I.1.5. Les systèmes de PRC	11
I.1.5.1. Polymérisation contrôlée par addition : fragmentation (RAFT)	12
I.1.5.2. Polymérisation contrôlée par voie Nitroxide (NMP)	13
I.1.5.3. Polymérisation par transfert d'atome (ATRP)	13
I.1.6. Polymérisations à partir de particules	15
I.1.6.1.1. Greffage des particules par NMP.	15
I.1.6.1.2. Greffage des particules par ATRP	16
I.2. Introduction aux composites	18
I.2.1. Les composites	18
I.2.1.1. La silice :	19
I.2.1.2. Les nanocomposites :	20
I.2.2. Introduction au renforcement et propriétés mécaniques des composites	21
I.2.2.1. Rhéologie et élasticité des polymères fondus.	21
I.2.2.1.1. Cas des polymères linéaires enchevêtrés.	21
I.2.2.1.2. Réseau affine et réseau « fantôme » : préfacteur (« front factor ») du module.	21
I.2.2.1.3. Ecart à la dépendance idéale en λ : approche phénoménologique, relation de Mooney-Rivlin.	22
I.2.2.2. Caoutchoucs renforcés. Variation du module avec λ .	23
I.2.2.3. Comportements des nanocomposites	23
I.2.2.3.1. Inclusion de charges dans une matrice polymère : études antécédantes	23
I.2.2.3.2. Destruction du réseau de charges. Modèle de Witten	26
I.2.2.3.3. Modèles numériques	26
I.3. Introduction à la diffusion des neutrons	27
I.3.1. Principe de la technique	28
I.3.2. Introduction au principe théorique	28

I.3.3. Le rayon de giration et le domaine de Guinier	30
I.3.4. Aire spécifique de l'interface et domaine de Porod	30
I.3.5. Modèles de diffusion du rayonnement : objets sans interactions.	31
I.3.6. Diffusion par des objets de géométrie simple.	32
I.3.6.1. Chaîne gaussienne :	32
I.3.6.2. Sphère homogène de rayon R	32
I.3.6.3. Couronne simple :	32
I.3.6.4. Effet du gonflement de la couronne par du solvant	33
I.3.6.5. Effet de la polydispersité :	34
I.3.7. Modèle de "Pedersen" à couronne de chaînes	34
I.3.8. Cas des chaînes étirées	36
I.3.8.1. Déformation d'une chaîne gaussienne	37
I.3.8.2. Déformation d'une chaîne Fantôme	37
I.3.8.3. Modèle de "Pedersen" avec des chaînes Fantômes.	39
I.3.9. Particules en interaction : Facteur de structure.	40

Chapitre I. Aspects bibliographiques et théoriques

Introduction

Nous allons étudier la structure de nanoparticules de silice greffées de polymère, ainsi que les nanocomposites issus de l'introduction de ces particules dans une matrice de polymère. Aussi nous commencerons par décrire succinctement différents travaux publiés sur des systèmes proches de celui que nous avons choisi.

Ainsi nous commencerons par décrire différents aspects en chimie, conduisant à une meilleure compréhension de la technique de greffage, que nous avons choisie.

Puis, dans la suite de ce chapitre, nous aborderons quelques notions sur les composites, ainsi que les propriétés mécaniques de ces matériaux.

Pour finalement décrire certaines généralités, ainsi que les développements que nous avons effectués sur les modèles théoriques de diffusion des neutrons aux petits angles.

I.1. Fonctionnalisation de la surface, et Polymérisations Radicalaires Contrôlées

I.1.1. Chimie de surface de la silice

La chimie de surface de la silice est essentiellement constituée de silanols. La silice sous forme divisée ou plane présente en effet une grande réactivité avec une densité en sites SiOH variable [1], le plus souvent entre 3 et 5 par nm². Ces silanols seront sources d'interactions avec la matrice. Cependant ces interactions ne sont pas suffisamment fortes pour éviter une décohésion de la matrice et de la charge au cours de la déformation. D'où la nécessité d'effectuer une chimie de surface sur la silice via les silanols, générant des molécules pouvant interagir plus fortement avec la matrice à l'interface, c'est-à-dire compatibiliser la charge minérale avec le polymère.

De façon générale, selon le type d'interaction entre le polymère et la charge, on peut obtenir du polymère :

- Chimiquement lié, ou chimie-sorbé (liaisons covalentes) : le polymère n'est alors pas extractible par un bon solvant.
- Physi-sorbé (liaisons Hydrogènes, Van der Waals...) : bien que présentant des interactions importantes avec les charges, ce polymère reste solubilisable ou extractible.
- La combinaison des deux en fonction de la nature des constituants et des additifs engagés.

Nous avons choisi pour notre étude, de greffer le polymère de manière covalente à la surface des particules. Ainsi le lien entre la particule et le polymère est suffisamment fort pour résister à une désolidarisation de la couronne, que ce soit par des effets de solvatation, lors de la formation de films ou la déformation de ces derniers.

I.1.2. La stabilité des colloïdes

Le terme de suspension colloïdale désigne une suspension de particules solides suffisamment petites pour qu'elles soient affectées d'un mouvement brownien dû aux chocs avec les molécules du liquide suspendant. La tendance naturelle des suspensions colloïdales est l'agrégation, du fait de l'existence des interactions attractives de Van der Waals. La stabilité des colloïdes est effectuée soit par répulsion électrostatique, soit par répulsion stérique. En solution aqueuse, les dispersions stabilisées uniquement par des forces électrostatiques sont fragiles. L'augmentation de la force ionique du milieu, la diminution de sa constante diélectrique ou un changement de sa valeur de pH modifient la structure du nuage de contre ions et le rendent inefficace pour empêcher l'agrégation des particules.

La stabilité des colloïdes chargés fait l'objet de la théorie dite "DLVO" (du nom de ses pères Deryaguin, Landau, Vervey, Overbeek) établie en 1948. Le principal ingrédient de la théorie DLVO est le calcul du potentiel d'interaction entre deux sphères chargées, en présence d'un électrolyte [2]. C'est la compétition entre l'énergie électrostatique répulsive (répulsion Coulombienne entre charges identiques) et l'attraction de Van der Waals qui détermine la stabilité de la dispersion colloïdale.

Dans le cas de la silice, en solution aqueuse il est possible d'améliorer la stabilité colloïdale:

- Soit de manière électrostatique, en augmentant le pH de la solution, afin d'augmenter la quantité de charges répulsives présentes à la surface de la silice (par dissociation des silanols de surface), et/ou en déionisant la solution, afin de limiter l'effet d'écrantage des charges par des sels en solution.
- Soit de manière stérique, en ajoutant par exemple des tensio-actifs ou des polymères qui s'adsorbent à la surface et forment une couche protectrice.

Ces deux méthodes de lutte contre l'agrégation des particules de silice ne peuvent cependant pas être appliquées à notre système. En effet la silice colloïdale Nissan Chemical DMAc ST est une dispersion de silice nanométrique (≈ 10 nm de diamètre) en solvant organique polaire aprotique : le diméthylacétamide (DMAc). Dans ce type de solvant la notion de pH est difficile à transposer, et les bases minérales fortes (telles que la soude ou la potasse) y sont insolubles.

Nous souhaitons de plus conserver la surface de la silice propre de tout type de molécules, afin de pouvoir la fonctionnaliser par des réactions avec les silanols disponibles. Toute la difficulté et l'originalité de ce travail découlent de la chimie effectuée sur le sol de silice dont la stabilité a été maintenue à chaque étape de la synthèse. Pour cela, nous avons mis en place un protocole de détermination de la limite de stabilité colloïdale, décrit dans le chapitre IV, traitant de la polymérisation du MABu.

I.1.3. Fonctionnalisations de la surface

La modification des surfaces permet la création de fonctions chimiques qui seront utilisées comme sites actifs pour l'amorçage des réactions de polymérisations.

Deux stratégies de fonctionnalisation de la surface peuvent être utilisées pour générer des sites amorçants :

- La synthèse d'un silane fonctionnalisé amorceur, qui sera directement condensé à la surface des particules en une seule étape.
- Le greffage en deux étapes, avec la condensation d'un silane commercial, suivie du surgreffage d'une seconde molécule contenant la fonction amorçante.

C'est cette dernière voie que nous privilégierons dans notre travail, car la taille des molécules greffées est plus petite, ce qui permettra d'atteindre des densités de greffage plus importantes.

Ces réactions sont rendues possibles à la surface de la silice en raison de la présence de groupements silanols. Ces silanols sont particulièrement sensibles aux silanes. Trois types de silanes peuvent être utilisés : mono, di, trifonctionnels.

L'avantage des silanes monofonctionnels est qu'ils se greffent, après hydrolyse, sous forme de monocouche, et que s'ils se di-mèrisent en solution, ils sont perdus et ne contribuent plus au greffage sur le support. Mais leur réactivité est faible et ne permet pas d'obtenir des couches denses. Les silanes di et tri fonctionnels sont plus réactifs, mais par contre ils peuvent éventuellement se polycondenser en solution avant le greffage à la surface. Ce qui peut générer la formation de multicouches où l'accessibilité aux fonctions réactives devient plus limitée. Ce phénomène de polycondensation est considérablement réduit lorsque l'on travaille en milieu organique, car l'hydrolyse du silane en solution est considérablement réduite, car l'eau est essentiellement localisée à la surface de la silice.

La fonctionnalisation de particules de silice par des silanes a largement été étudiée et les travaux sur la compréhension des mécanismes de silanisation (tels que l'autocatalyse du greffage par des aminosilanes), ainsi que les techniques de caractérisation quantitatives (RMN du silicium) ou plus qualitatives (IRTF) ont été regroupés dans un article de review de Van Der Voort [3]. Plus récemment, des travaux sur la fonctionnalisation de particules en solvant organique [4] (particules identiques à celles utilisées pour notre étude) a permis d'étudier la silanisation en milieu organique. La stabilité colloïdale des particules en fonction de la longueur des chaînes alkyles greffées a été étudiée, ainsi que les propriétés rhéologiques des suspensions, vérifiant ainsi le comportement viscoélastique du milieu.

I.1.4. Polymérisations à partir des particules

Nous avons choisi de modifier l'interface polymère-charge par le greffage de polymère. Ce polymère sera de même nature que celui utilisé comme matrice dans le composite.

Deux méthodes de greffage sont envisageables :

- la méthode dite « grafting onto », qui consiste à greffer par création d'une liaison chimique ou physique, une macromolécule fonctionnelle sur un support. Cette méthode offre la possibilité d'envisager une grande diversité de combinaisons chimiques entre la nature du polymère et du lien chimique avec le support. Cette méthode utilisée aussi bien pour le greffage de particules colloïdales que pour les supports plan, présente quelques inconvénients. En effet, bien que la caractérisation préalable du polymère (M_n , I_p) permet d'établir des relations avec les propriétés du film, la diffusion des espèces constitue la limite majeure de cette méthode. Cette limite est d'autant plus marquée que la longueur des chaînes est importante, car le volume occupé par les premières chaînes greffées gêne l'accès aux sites réactifs vacants. Ce qui ne permet pas d'atteindre des densités de greffage très importantes.
- la méthode du « grafting from » [5-9], qui consiste à greffer cette fois le polymère sur le support quel qu'il soit, par croissance des chaînes à partir de la surface (additions successives de monomères à partir d'un site amorçant). Le greffage est donc obtenu en deux étapes distinctes : tout d'abord l'immobilisation de l'amorceur sur le support, puis la croissance des chaînes par polymérisation in-situ des monomères.

Nous avons opté pour la méthode du « grafting from », sur les particules nanométriques de silice, car nous souhaitons préserver la stabilité des particules de silice, qui peut être perturbée par

déplétion au contact d'une concentration critique de polymère. D'autre part, un travail original de Polymérisation Radicalaire Contrôlée sur des particules nanométriques ($\approx 10\text{nm}$ de diamètre) pouvait être effectué, avec la possibilité de contrôler en plus de la densité de greffage, la longueur des chaînes et la nature du monomère polymérisable.

I.1.5. Les systèmes de PRC

Les polymérisations permettant de réaliser des polymérisations par l'intermédiaire de centres actifs stables ont été déterminées par Szwarc et al en 1956 [10]. Cet auteur a appelé de telles polymérisations des "polymérisations vivantes". Il en a donné plus tard cette définition : « une polymérisation est dite vivante lorsque les macromolécules formées gardent spontanément leur capacité de croissance si une nouvelle quantité de monomère est ajoutée au système ». Les conditions d'obtention d'une polymérisation vivante sont des conditions limites : aucune réaction de transfert ou de terminaison définitive ne doit intervenir.

Dans le cas des polymérisations radicalaires contrôlées, on préfère employer le terme de réaction "contrôlée", plutôt que "vivante". Une polymérisation est dite contrôlée lorsque le polymère obtenu possède une masse molaire proche de celle définie à l'avance, et donne une distribution des masses molaires étroite (proche de la distribution de poisson). Pour cela, trois conditions sont à remplir [11,12] :

- ✓ La vitesse d'amorçage doit être élevée devant celle de la propagation
- ✓ La vitesse d'échange entre espèces de différentes réactivités doit être rapide au regard de la vitesse de propagation
- ✓ Les réactions de transfert et de terminaisons irréversibles doivent être réduites au maximum

Le suivi cinétique de la réaction permet de vérifier le caractère contrôlé de la réaction.

Ainsi, une polymérisation dite contrôlée doit satisfaire un certain nombre de critères :

- ✓ La linéarité de la courbe $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps (ce critère rend compte d'une concentration constante en centres actifs au cours de la propagation)
- ✓ Une bonne corrélation entre les masses molaires moyennes en nombres, expérimentales et théoriques (calculées à partir du degré de polymérisation (DP) théorique)
- ✓ Un indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$) faible
- ✓ Un critère supplémentaire serait l'aptitude d'un premier polymère à être utilisé efficacement comme macroamorceur pour la copolymérisation d'un second monomère

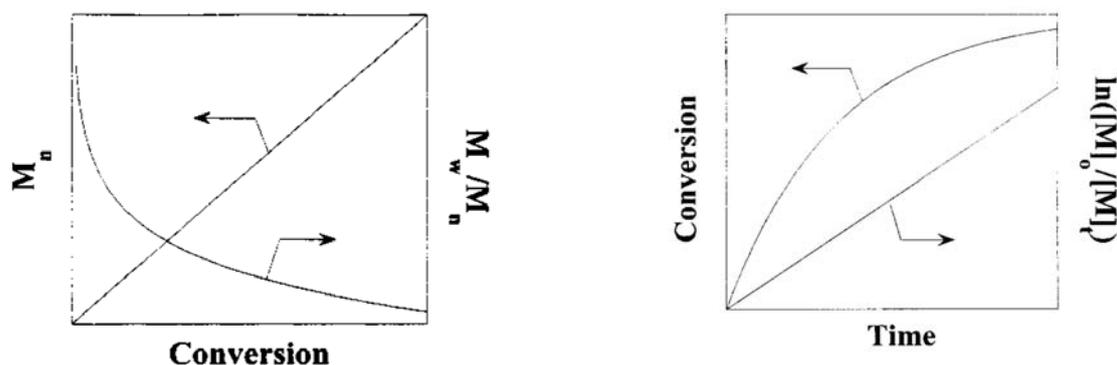


Figure I-1 : Courbes de suivi cinétique de polymérisation A) : M_n et $I_p (=M_w/M_n)$ en fonction de la conversion ; B) conversion et $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps (extrait de [11]).

Dans la Figure I-1, Matyjaszewski [11] décrit le comportement général des courbes de suivi cinétique. Différentes méthodes de polymérisations radicalaires contrôlées ont été développées. Ces méthodes suscitent un intérêt croissant du fait des applications qu'elles offrent : synthèse de polymères fonctionnels et de copolymères à architecture contrôlée. Nous allons présenter les grandes généralités de chacune, en bulk ou en solution, avant d'aborder les différents travaux effectués sur les polymérisations à partir de supports.

I.1.5.1. Polymérisation contrôlée par addition : fragmentation (RAFT)

Ce procédé s'appuie sur le principe de transfert de chaîne dégénérative. Ce principe a été transposé à la polymérisation radicalaire par le groupe Rizzardo [13,14]. Nous ne détaillerons pas le principe de cette technique, mais il est largement décrit dans le livre édité récemment par Matyjaszewski [12]. Cependant, brièvement, ce type de polymérisation se déroule toujours en présence d'amorceurs radicalaires, générateurs de radicaux primaires, qui amorcent la polymérisation, par addition d'un monomère. Ces oligoradicaux réagissent alors avec l'agent RAFT (Schéma I-4 ci-dessous) afin de créer le premier radical intermédiaire. Un équilibre est alors mis en jeu entre chaînes propageantes et un second radical intermédiaire.

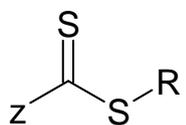


Schéma I-1: Structure générale d'un agent de transfert RAFT

D'une manière plus générale, l'agent de transfert (Schéma I-1) utilisé peut être un dithioester, un trithiocarbonate, un dithiocarbamate, un phosphoryl-(thiophosphoryl)dithioformate ou bien encore un dithiocarbonate. Ces derniers mieux connus sous le nom de xanthates sont utilisés par Rhodia [15,16] dans le procédé connu sous le nom de procédé MADIX (MACromolecular Design via Interchange Xanthate)

I.1.5.2. Polymérisation contrôlée par voie Nitroxyde (NMP)

Les nitroxydes sont des espèces radicalaires stables utilisées comme inhibiteurs de radicaux carbonés en polymérisation radicalaire conventionnelle pour donner des alcoxyamines stables. Ces alcoxyamines sont thermiquement labiles, ce qui leur permet de générer une espèce radicalaire stable, pour la croissance du polymère.

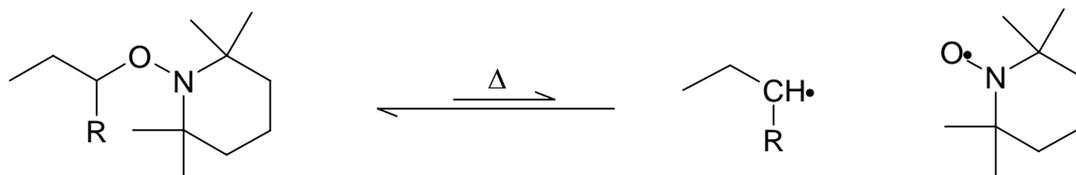


Figure I-2: Exemple de labilité thermique d'une alcoxyamine

L'ensemble des résultats décrits dans la littérature montre que les radicaux nitroxydes usuels tels que le 2,2,6,6-tetraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) [17] sont très efficaces pour la polymérisation contrôlée de monomères stabilisés comme le styrène et ses dérivés. Par la suite, le DEPN (mieux connu sous le nom de SG1 [18] commercialisé par la société ATOFINA), a montré une capacité à contrôler la polymérisation non seulement du styrène, mais également de certains acryliques [18]. D'autres dérivés ont été développés plus récemment [19], permettant de polymériser un grand nombre de monomères.

I.1.5.3. Polymérisation par transfert d'atome (ATRP)

La voie de polymérisation radicalaire contrôlée que nous utilisons dans le cadre de cette étude, est la Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (ATRP en anglais). Cette technique mise au point par Matyjaszewski [20], est basée sur un transfert réversible d'un halogène entre un complexe organométallique et le radical en croissance (Schéma I-2).

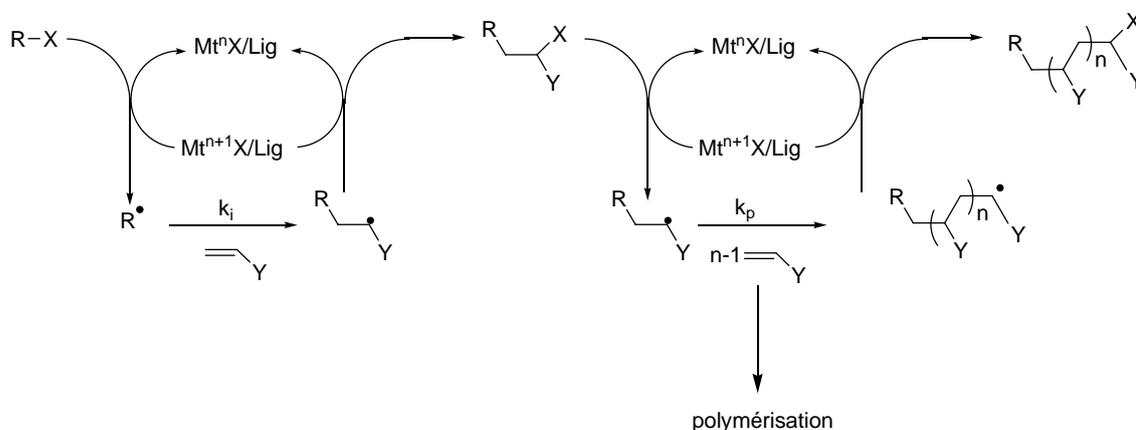


Schéma I-2 : Principe de la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes.

Le complexe métallique (Mt^nX) capte l'atome d'halogène de l'halogénure d'alkyle ($R-X$) pour former le radical R^\bullet (espèce active) et l'espèce oxydée $Mt^{n+1}X_2$. Dans l'étape suivante, R^\bullet réagit avec le monomère M et forme l'espèce active radicalaire RM^\bullet . La réaction entre RM^\bullet et $Mt^{n+1}X_2$ crée l'espèce dormante RMX et régénère le composé métallique sous sa forme réduite. Celui-ci peut de nouveau réagir avec RX et promouvoir un nouveau cycle redox.

Le contrôle de la polymérisation est obtenu par le piégeage réversible des espèces radicalaires en croissance, sous forme dite dormante, ce qui permet de préserver les centres actifs de désactivations intempestives, tels que les réactions de terminaison. La réussite de cette technique réside dans l'association optimisée du complexe métallique et du ligand en présence de l'amorceur adéquat. De nombreuses équipes se sont intéressées et ont contribué à la mise au point de nouveaux systèmes à base de différents métaux de transition. Un article de review de Kamigaito et al [21] reprend les travaux effectués sur de nombreux métaux de transition tel que le cuivre, le ruthénium, le nickel, le palladium, le fer, le rhodium ou le rhénium. L'auteur décrit également de nombreuses molécules amorçantes pour les acryliques, méthacryliques, les vinyliques... Il retrace les architectures qui peuvent être synthétisées, ainsi que les polymérisations sur supports.

Il est à noter que de nombreuses nouvelles molécules de ligands ont été développées, afin d'améliorer le contrôle de la polymérisation, et notamment pouvoir réduire les températures de polymérisation en raison des risques de polymérisations thermiques de certains monomères.

Polymérisation thermique :

Le styrène présente l'inconvénient de générer de l'amorçage thermique qui vient perturber le caractère vivant de la polymérisation. Pour le styrène en masse, la littérature décrit des vitesses de polymérisation par auto-amorçage de 1.98×10^{-6} mole/litre.sec à 60°C [22]. Le mécanisme proposé pour cet amorçage est présenté dans le schéma suivant. Il implique la formation d'un dimère du styrène par réaction de Diels-Alders, puis le transfert d'un atome d'hydrogène de ce dernier sur une molécule de styrène.

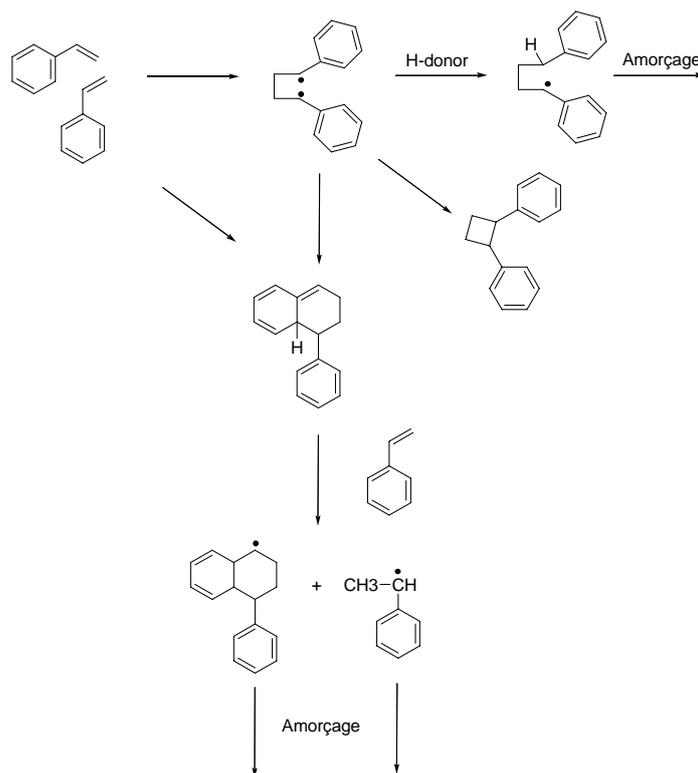


Schéma I-3 : Voies d'amorçage thermique du styrène.

I.1.6. Polymérisations à partir de particules

Ces dernières années, une bibliographie en quantité toujours croissante est consacrée au greffage de supports plan [23] ou de particules nanométriques par des polymères. Les travaux effectués en "grafting onto" [24-26] ne seront pas abordés ici, par contre nous reprendrons les travaux effectués en "grafting from". Nous décrivons essentiellement les travaux effectués sur des particules, aussi bien par voie NMP, que par ATRP, en nous focalisant particulièrement sur cette dernière. Nous décrivons les différents supports utilisés pour ces polymérisations, puis nous nous recentrons sur le cas particulier de la silice en distinguant les articles traitant des particules nanométriques de ceux couvrant des tailles plus importantes.

I.1.6.1.1. Greffage des particules par NMP.

La croissance de polymères à la surface des particules a tout d'abord été effectuée à partir du greffage d'initiateurs de radicaux tels que l'AIBN [7,8] ou des molécules générant des radicaux par réaction redox avec du cérium [6]. Cependant cette méthode de synthèse ne permet pas d'avoir une croissance homogène des chaînes, avec un contrôle de la polymérisation. C'est ainsi que l'utilisation de dérivés nitroxyles pour le contrôle des réactions a vu le jour [27]. Ce procédé de synthèse a permis le greffage de polystyrène et de copolymère dibloc polystyrène -

polyacrylate de n-butyle, mais présente l'inconvénient de générer à la fois des chaînes à la surface du substrat et des chaînes en solution. C'est pourquoi certains auteurs ont préféré effectuer la synthèse d'une alkoxyamine silylées [28], qui servira à la fonctionnalisation des particules de silice [29]. Ainsi, le radical est généré uniquement en surface. Cependant, il a été montré que pour un bon contrôle de la polymérisation du styrène il a été nécessaire de rajouter un dérivé alkoxyamine en solution [29]. Ces travaux ont été effectués sur de la silice fumée, dont la structure du support est un agrégat de particules nanométriques. Ils parviennent à greffer jusqu'à 110 chaînes par particule, ce qui représente environ 40% d'efficacité d'amorçage des amorces greffés. L'inhibition des chaînes en croissance est expliquée par Kasseh [27] et Bartholomé [29] par la recombinaison des radicaux de la couronne avec les radicaux libres, après un amorçage quantitatif.

D'autres synthèses ont été effectuées par NMP sur des supports différents tels que les oxydes magnétiques [30] ou les wafers de silicium [31-33].

I.1.6.1.2. Greffage des particules par ATRP

L'utilisation de l'ATRP pour la croissance des polymères à partir des surfaces [34-36] est largement répandue, et s'est développée ces dernières années pour la fabrication de particules hybrides, à cœur minéral et couronne polymère [37-41]. Par ailleurs, Jayachandran et al [42] se sont intéressés à la polymérisation du N,N-diméthylacrylamide sur un latex de polystyrène, de même Stoeber et al [43] décrivent des polymérisations à partir de particules de polymère en solution. Il est impossible de donner une description exhaustive de tous les travaux effectués par ATRP sur les différents supports de polymérisation, cependant nous allons donner quelques éléments des résultats les plus pertinents pour les systèmes les plus proches du nôtre, c'est-à-dire le greffage de nanoparticules de silice, non agrégées, en solvant organique. Seules trois publications sont réellement proches de ces conditions, à savoir les travaux de Matyjaszewski et al [40], Von Wern et Patten [37], ainsi que Fukuda et al [44].

Les travaux récents de Fukuda et al, portent sur des particules très monodisperses, mais de taille beaucoup plus importante (100 à 1500 nm) que celles utilisées dans notre étude. L'auteur greffe en une étape un amorceur silylé trifonctionnel, synthétisé avec un espaceur de 6 carbones. A partir de cet amorceur (environ 2 amorces par nm² pour des particules de 130 nm de diamètre), il polymérise du MMA en présence du complexe cuivre I/dNbipy. Le contrôle de la polymérisation est obtenu par l'addition d'amorces sacrificiels en solution, et les particules sont toujours maintenues en solution afin d'éviter toute agrégation. Les polymérisations sont

conduites sur 20 heures, et conduisent à 80% de rendement. Le suivi du contrôle de la polymérisation est effectué par analyse chromatographique des chaînes générées en solutions issues de l'amorceur sacrificiel et par dégreffage des chaînes au cours de la polymérisation. Les chaînes greffées et libres donnent des masses molaires très voisines les unes des autres et suivent les M_n théoriques. Par contre l'indice de polymolécularité des chaînes greffées est important en début de polymérisation mais décroît au cours de la synthèse pour être de l'ordre de 1.2. Par contre la courbe de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps n'est pas linéaire, elle présente une concavité vers le haut. L'analyse de la quantité de chaînes greffées à la surface de la silice reste constante au cours du temps, mais de l'ordre de 30% (0.7 chaînes/nm²) des amorceurs greffés (2 amorceurs/nm²). Les mesures de rayons hydrodynamiques et de microscopie AFM et MET sont effectuées pour caractériser les particules hybrides.

Les travaux de Pyun et al, publiés en 2003, décrivent le greffage de nanoparticules de silice de diamètre 20 nm avec de l'acrylate de butyle, du styrène et du MMA par ATRP. Les particules utilisées sont produites par Nissan Chemical et présentées sous forme de dispersion stable dans la méthyl-isobutyle cétone. L'amorceur de polymérisation (Le 2-bromoisobutyrate de 1-chlorodiméthylsilane) est greffé en une étape par l'intermédiaire d'un chlorosilane monofonctionnel. Après réaction de ce silane (reflux pendant 24H), les auteurs font réagir ensuite la HMDZ (hexamethyldisilazane) pour saturer la surface des particules, avant de précipiter le colloïde dans un mélange eau-méthanol. Puis suite à un cycles de dispersion dans le THF puis précipitation dans l'hexane, les particules sont séchées sous vide. Cette poudre est ensuite dispersée dans le monomère pur, auquel est ajouté le complexe de cuivre I et de cuivre II avec la dNbipy, puis polymérisé en plongeant le ballon dans le bain thermostaté. Différents prélèvements sont effectués au cours de la polymérisation permettant de suivre l'évolution du $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps, afin de vérifier le caractère contrôlé de la polymérisation. Les auteurs ont également greffé des copolymères diblocs polystyrène-b-polyacrylate de butyle, polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate de butyle et polyacrylate de butyle-b-polyméthacrylate de méthyle. Ils observent un bon contrôle des masses avec des indices de polymolécularité raisonnables. Les temps de polymérisations sont généralement de plus de 20 heures, avec 16% de rendement au maximum. Les masses des chaînes greffées sont comprises entre 10 000 g/mol et 30 000 g/mol, avec des I_p de l'ordre de 1.3.

Quelques clichés de microscopie des particules hybrides présentent des particules bien dispersées, mais plus grosses. L'étape de séchage sous vide peut en effet générer une agrégation irréversible de la silice.

Von Wern et Patten rapportent que le greffage de polystyrène à partir de particules de silice préparées par la technique "Stöeber", de 300 nm et 75 nm de diamètre (Patten & al) en 2001. Les auteurs décrivent le greffage de deux types d'amorceurs d'ATRP en une étape, par l'intermédiaire d'un amorceur silanisé, suivi de la polymérisation du styrène et du MMA dans le para-xylène. Le complexe Cu(I)/dNbiPy est utilisé comme contrôleur de la réaction. Les auteurs décrivent le suivi cinétique de leur système en présence et en l'absence d'amorceur libre. Ils constatent que la silice de diamètre 300nm impose la présence d'amorceur libre pour un bon contrôle de la polymérisation. Pour les particules de 75nm de diamètre, les amorceurs greffés seuls suffisent à obtenir un bon contrôle de la polymérisation. On relève également dans cet article que les densités de greffage obtenues pour l'amorceur sont très élevées, (2 à 3 Br par nm² pour les particules de 75nm de diamètre et 4 à 5 Br/nm² pour les particules de 300nm). Les taux de greffage sont donc plus faibles pour les particules plus petites. Cela suggère que l'obtention de nano-billes de silice de diamètre 10 nm avec une densité de greffage en amorceur supérieur à 1Br/nm² sera plus difficile.

I.2. Introduction aux composites

Les nanocomposites appartiennent à un vaste groupe de matériaux pour lequel il est intéressant de comprendre la relation entre la topologie des charges, la nature des liens polymère/charge et les propriétés macroscopiques qui en résultent.

Le renforcement des polymères par des particules minérales a fait l'objet de nombreuses études afin de dégager les rôles respectifs joués par les charges, le polymère et éventuellement les agents de couplage introduits dans le mélange afin d'accroître la compatibilité entre constituants [45].

Dans cette première partie, nous introduirons une étude brève de l'état de l'art dans le domaine des composites en nous focalisant sur le renforcement mécanique, avec également quelques rappels sur l'élasticité caoutchoutique.

I.2.1. Les composites

Ces dernières années, les matériaux composites (polymère/nanoparticules) ont été particulièrement étudiés en raison de la possibilité de combiner les propriétés de chacun des constituants, voire générer des propriétés hybrides issues du mélange de ceux-ci.

I.2.1.1. La silice :

Plusieurs silices sont disponibles sur le marché, on les distingue principalement par leur voie de synthèse : la silice précipitée et la silice fumée. Cette dernière présente une agrégation forte et une dimension fractale importante. La silice précipitée est issue de la précipitation d'une solution de silicate de sodium par addition d'une solution acide, le plus souvent de l'acide sulfurique. On obtient ainsi des agrégats de silice hydratée amorphe de quelques dizaines de nanomètres. Les agrégats sont eux-mêmes, constitués de particules élémentaires sphériques de quelques nanomètres. L'industrie du caoutchouc, et plus particulièrement du pneu, est une grande consommatrice de cette silice, qu'elle utilise comme charge renforçante. L'amélioration des propriétés mécaniques est conditionnée par la qualité de dispersion de la charge, sachant que des agglomérats de silice mal dispersés joueront le rôle de défauts dont l'effet sera sensible surtout aux grandes déformations.

La silice peut se présenter sous différentes formes et structures, dont il est bon de définir les termes :

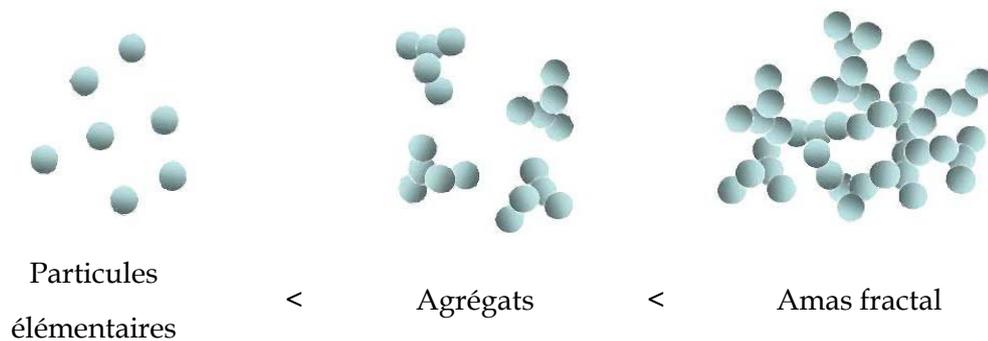


Schéma I-4 : Structure et dénomination de la silice

Cela nous amène également à introduire la notion d'objet fractal, qui peut représenter certains types d'agrégats de silice, en opposition à des objets « homogènes » quelle que soit l'échelle d'analyse. Ces objets sont autosimilaires par dilatation de l'échelle d'observation, si bien que leur masse M obéit à une loi de puissance de la taille R de l'objet :

$$M \propto R^D, \text{ où } D \text{ dénote la dimension fractale.} \quad (1.1)$$

De nombreux travaux ont été consacrés à la caractérisation de systèmes fractals ; les techniques de diffusion, en parallèle avec d'autres méthodes telles que la microscopie électronique où les méthodes d'adsorption de molécules, permettent de mesurer cette dimension fractale.

L'étude de la structure de la charge dans les matériaux hybrides peut être effectuée par les techniques de diffusion, comme l'ont fait Beaucage et al [46] sur des films de PDMS-Silice. Au

laboratoire, nous avons la possibilité de caractériser nos échantillons par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA), technique que nous expliciterons dans la suite de ce chapitre.

Ces agrégats peuvent être issus de différents processus physiques, et les simulations numériques ont joué un grand rôle dans la compréhension de la structure des agrégats. Deux catégories de modèles sont décrits dans la littérature :

Dans le premier, l'agrégation est limitée par la diffusion, c'est le cas par exemple dans le modèle de Witten et Sander [47] qui considère que des particules indépendantes vont diffuser vers un cluster immobile sur lequel elles viennent se fixer irréversiblement. Witten obtient des agrégats dont l'aspect est illustré Figure I-3.



Figure I-3 : Amas fractal obtenu par DLA (diffusion limited aggregation) calculé par Witten et Sander [47]

Dans le second type de modèles, d'autres phénomènes physiques peuvent intervenir, comme les interactions répulsives d'origine électrostatique [48].

I.2.1.2. Les nanocomposites :

Les nanocomposites peuvent être élaborés par plusieurs méthodes. Elles diffèrent par la technique d'introduction de chacune des deux phases. Il est possible d'obtenir des nanocomposites par :

- Mélange physique : la phase organique est introduite sous forme de polymère et les renforts sont des particules nanométriques [49-52].
- Voie sol-gel : les phases organiques et inorganiques sont mélangées sous forme de monomère polymérisable. La synthèse des deux phases se fait alors simultanément.
- Voies hybrides : L'une ou l'autre des phases est préformée, comme par exemple le mélange de monomères avec des particules suivi de polymérisation [53].

Il est ainsi possible de moduler les propriétés et la structure de la silice en fonction des voies de synthèse. Que ce soit en solution ou sous forme de films, ces matériaux présentent des propriétés mécaniques, électriques, optiques ou thermiques originales [54]. Toutes ces améliorations macroscopiques sont directement liées à l'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées favorisant les interactions entre le polymère et les particules et améliorant l'état de dispersion.

L'utilisation de particules microniques comme agent de renfort conduit à des matériaux qui diffusent la lumière, ce qui les rend opaques. L'utilisation de nanoparticules combinée à une bonne adhésion interfaciale [45] entre la charge et le polymère améliore les propriétés finales du matériau que ce soit sous la forme de films épais, de dépôt ou de membrane.

I.2.2. Introduction au renforcement et propriétés mécaniques des composites

I.2.2.1. Rhéologie et élasticité des polymères fondus.

I.2.2.1.1. Cas des polymères linéaires enchevêtrés.

En annexe I, nous présentons le formalisme permettant de relier la contrainte appliquée à l'échantillon en fonction de la déformation, dans le cas d'un comportement caoutchoutique.

Dans le cas des polymères linéaires qui nous intéressent plus particulièrement, le comportement caoutchoutique attribué au réseau d'enchevêtrements, ne peut être considéré comme un réseau physique parfait que lorsque la masse moléculaire du polymère est plus de dix fois supérieure à la masse critique d'enchevêtrement. Dans ces conditions, on peut négliger les extrémités des chaînes ("chaînes pendantes"). Il est alors possible de relier le module d'élasticité à la masse moléculaire M_e du segment entre deux nœuds (enchevêtrements) successifs du réseau, en utilisant la relation suivante :

$$G = \frac{RT\rho}{M_e} \quad (1.2)$$

I.2.2.1.2. Réseau affine et réseau « fantôme » : préfacteur (« front factor ») du module.

L'hypothèse de Kuhn du déplacement affine des jonctions peut être améliorée, en particulier parce que les jonctions sont évidemment soumises à l'agitation thermique au sein de l'élastomère. Dès les années 1940, James et Guth (1943) [55] ont évalué cette fluctuation. Ceci revient à

diminuer la déformation effective de la chaîne, et donc le module. Par la suite de nombreux modèles ont décliné le caractère "non idéal" du caoutchouc à travers diverses expressions de ce "facteur de front" tel que $E = \Phi E_i$, où E est le module réel et E_i est le module "idéal".

Ce paramètre Φ , dans un grand nombre de cas devient un paramètre ajustable, que l'on ajuste empiriquement en fonction de la « structure » du réseau.

I.2.2.1.3. Ecart à la dépendance idéale en λ : approche phénoménologique, relation de Mooney-Rivlin.

En pratique également, la loi de variation de la contrainte σ avec λ , n'est pas vérifiée.

$$\sigma = \frac{\nu k T}{l_0 \cdot s_0} \left[\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right] = G \cdot \left[\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right] \quad (1.3)$$

Lorsque l'on observe la quantité $\sigma / (\lambda^2 - 1/\lambda)$, qui devrait être constante, on trouve qu'elle décroît quand λ croît. Ce comportement a lui aussi produit de nombreuses tentatives d'explication. L'une d'elle, due à Mooney [56] puis à Rivlin [57] est restée utilisée car, bien que fautive, elle a menée à une représentation assez utile en pratique.

Dans le cas d'une traction unidirectionnelle, à volume constant, selon l'axe z , $\sigma_x = \sigma_y = 0$ et $\lambda_x = \lambda_y = (\lambda_z)^{-1/2}$. L'expression de la contrainte se réduit donc à :

$$\sigma = \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \cdot \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \right), \quad (1.4)$$

On voit que la constante $2C_1$ dérive de la théorie simplifiée de l'élasticité caoutchoutique, tandis que la constante $2C_2$ exprime l'écart à l'idéalité.

En traçant la contrainte réduite : $\sigma^* = \sigma / \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$ (équivalent au module du caoutchouc) en fonction de $1/\lambda$, on devrait obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine est $2C_1$, et la pente $2C_2$. Rivling (en 1948) ayant généralisé les résultats de Mooney, les constantes C_1 et C_2 ont été appelées constantes de Mooney-Rivlin. La « théorie » de Mooney et Rivlin est considérée maintenant comme fautive. La représentation est cependant souvent satisfaisante pour l'ajustement des données, si bien que les paramètres $2C_2$, ou C_2/C_1 ont été étudiés par de nombreux auteurs, afin d'interpréter le caractère non affine de la déformation.

Des théories plus réalistes et authentiquement moléculaires ont donné une explication plus satisfaisante de ces effets, en particulier celle de Ball et al. [58] qui les attribue aux enchevêtrements glissants. Notons que des simulations d'Oberdisse, Marucci et al. [[59]] aboutissent également à des résultats numériques très voisins de ceux de Ball.

I.2.2.2. Caoutchoucs renforcés. Variation du module avec λ .

Pour les caoutchoucs renforcés, il semblait naturel d'exprimer le module suivant la formule ci-dessus. En pratique on observe également des écarts à cette expression. D'une part, des mesures oscillatoires montrent une diminution du module lorsqu'on augmente progressivement l'amplitude des oscillations (effet Payne [60]). D'autre part certains auteurs ont depuis longtemps utilisé la représentation de Mooney Rivlin ($\sigma=f(\lambda^2-1/\lambda)$) pour ce type de mesures, pour lesquelles ils observent une diminution de la contrainte lorsque λ croit, décroissance souvent très forte. Cette décroissance est souvent suivie par une remontée très forte (à forte déformation) également, lorsqu'il n'y a pas rupture. De telles observations ont été faites sur des matériaux renforcés par des charges non nanométriques, ou fortement agrégées. Des mesures récentes de notre groupe sur des nanocomposites obtenus à partir de suspensions aqueuses de nanosilices et de latex, filmifiées par évaporation de l'eau, montrent des effets analogues.

Plutôt que la représentation de Mooney Rivlin, nous avons choisi de tracer plus simplement la contrainte mesurée pour l'échantillon renforcé divisée par celle mesurée pour la matrice non renforcée. On obtient ainsi un taux de renforcement apparent en fonction de l'élongation.

Cette méthode a un double avantage : si la matrice est proche d'un caoutchouc idéal, elle revient à diviser la contrainte par $\lambda^2 - 1/\lambda$, donc à vérifier que la loi correspondante est toujours valable pour les caoutchoucs renforcés. Si le comportement de la matrice dévie de la proportionnalité, elle corrige de cette dépendance. Cette correction n'est pas entièrement empirique : en effet la loi la plus simple pour le renforcement est l'analogie de celle d'Einstein [61] pour la viscosité. En calculant uniquement l'aspect hydrodynamique de l'influence des charges sphériques on arrive à :

$$G = G_0 (1 + 2.5 \Phi + B. \Phi^2 + \dots) \quad (1.5)$$

Le coefficient 2.5 étant le même que dans la loi d'Einstein pour les charges sphériques ; pour le terme B, la valeur de 14.2 a été calculée par Batchelor [62] pour des charges sphériques, à λ faible.

I.2.2.3. Comportements des nanocomposites

I.2.2.3.1. Inclusion de charges dans une matrice polymère : études antécédantes

Des études antécédantes sur des nanocomposites à base de latex et de silice [63,49,64,65,51,66,52,67] ont montré que l'on peut contrôler la structure et la morphologie de la charge par variation des paramètres des solutions à partir desquelles les films sont obtenus par évaporation. Par exemple, il a été montré que la compétition entre la solidification du film et

l'agrégation des nanoparticules de silice détermine la taille des agrégats (Thèse Rharbi Y. [68]). Notamment, l'influence du pH sur la structure des agrégats et du réseau de charge formés par la silice a été mise en évidence par Diffusion des Neutrons aux Petits Angles [51]. Ainsi, à pH basique, une dispersion homogène de la silice est obtenue. Les changements des propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique sont liés à ces variations de structures à l'échelle locale. On observe un renforcement considérable pour les faibles déformations, alors que pour les grandes déformations on se rapproche des propriétés des nanolatex purs [65]. Dans ces travaux, un lien est donné entre fort taux de renforcement et grands agrégats, sachant que les agrégats sont formés à partir de nanoparticules bien dispersées. On peut comparer ces travaux à ceux de Colombini [69], qui étudie l'inclusion de différentes proportions de latex dur dans un latex mou. Il note une influence de taille des particules dures, avec une amélioration des propriétés lorsqu'elles sont plus petites.

Lorsque les charges sont dispersées sous la forme d'amas plus ou moins ramifiés la variation de la contrainte en fonction de λ est très différente. En particulier lorsque les interactions entre amas deviennent très importantes, ce qui est particulièrement le cas au voisinage de la concentration C^* de recouvrement entre amas.

Nous donnons Figure I-4 le taux de renforcement apparent, tel que défini ci-dessus, pour un matériau nanocomposite de nanosilices dispersées au sein de billes de latex.

On observe sur la Figure I-4 (A) que le taux de renforcement est faible pour les films provenant de mélange silice/latex (avant évaporation de l'eau et filmification à pH basique), et important pour un pH acide. Or les mesures DNPA (Figure I-4, (B)) pour ces amas de nanoparticules révèlent des dispersions quasi-monoparticulaires dans les films « basiques », et à des amas grands (jusqu'à 100 particules) pour les films « acides ».

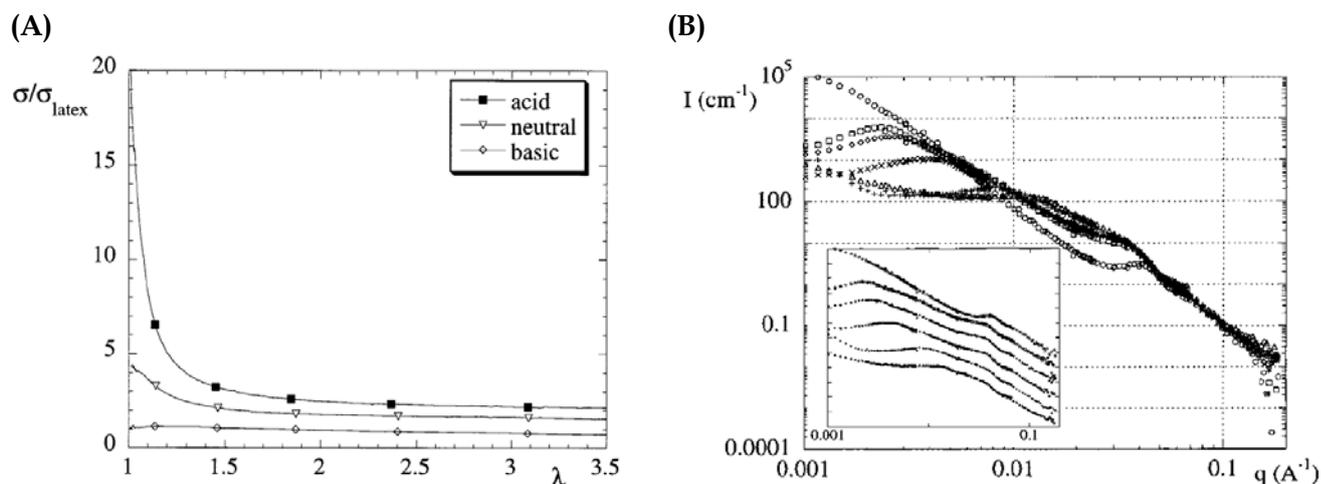


Figure I-4 : Films de latex chargés de silice (B30) (A) Contrainte réduite en fonction de la déformation, pour différents pH, à $\Phi_{\text{silice}}=5\%$, et (B) Mesure de la structure par DNPA, pour différents pH (3 (○), 5.1(□), 6 (◇), 7 (×), 8 (+), 9.1 (Δ)), à $\Phi_{\text{silice}}=5\%$, (dans l'insert, ce sont les mêmes spectres dont les intensités sont multipliées par 10)

Ces observations, qui relient précisément module et dispersion de la charge, sont en accord avec les observations qualitatives sur les charges présentant une « structure » de type grands amas de très petites particules élémentaires, en particulier dans le domaine des noirs de carbone [70].

Les aspects particuliers de la forme et l'arrangement de tels amas ont mené depuis longtemps à des explications sur l'évolution du module. A faible déformation le module est très élevé car la force est essentiellement liée à la déformation des amas et du réseau d'amas, qui sont beaucoup plus rigides que la matrice. Mais cette structure ne se déforme pas de façon affine avec l'élongation comme peut le faire une matrice caoutchoutique, au fur et à mesure qu'elle se modifie. Dans la mesure où l'on observe très souvent une diminution rapide du module avec la déformation, il a été proposé que le « réseau de charge » soit détruit par la déformation, ce modèle est discuté dans la suite de ce chapitre.

Ces observations, qui relient précisément module et dispersion de la charge, sont en accord avec les observations qualitatives sur les charges présentant une "structure" de type grands amas de très petites particules élémentaires, en particulier dans le domaine des noirs de carbone. Il paraît d'ailleurs difficile de parler des nanocomposites sans parler des noirs de carbone. De nombreux auteurs [71,72,63,64,52,69] ont tenté de relier la structure de la charge aux propriétés des matériaux, ce qui est bien résumé dans une revue de 1979 publiée par Boonstra [70]. La structure des agrégats de noir de carbone est essentiellement étudiée par diffusion des rayons X, avec notamment les travaux récents de Ehrburger-Dolle et al [73], qui ont effectué des mesures de RX

aux très petits angles, et qui ont montrés la formation de "papillons" dans les images de diffusion anisotropes des films étirés.

Tout récemment une étude comparative entre la silice et le noir de carbone, sur les propriétés mécaniques des matériaux, et la dynamique des chaînes au voisinage de la charge (par RMN) a été effectuée dans un caoutchouc type Styrène-Butadiène (SBR) [74].

Une revue récente [54] sur les nanocomposites couvre beaucoup de systèmes expérimentaux très différents, et décrit les changements de propriétés résultant de l'incorporation de charges telles que des nanotubes et des fibres, ou encore des inclusions de polymères et des nanosphères.

Marceau [67] a montré que pour des particules de silice de diamètre moyen 18nm, un réseau percolant de charges se formait pour des fractions volumiques supérieures à 6%v de silice. L'inclusion de charges de silice réticulées à la matrice [49,75,53,66], ou plus classiquement des caoutchoucs chargés de noir de carbone [71] mène aux mêmes conclusions. Ce comportement est généralement attribué à un effet de percolation des charges.

I.2.2.3.2. Destruction du réseau de charges. Modèle de Witten

Le modèle de Witten [76] propose le scénario suivant : au départ les amas sont de type fractal, et de grandes dimensions. La contrainte correspondant à leur déformation est importante, et surtout varie avec une puissance très grande de λ (par exemple 9). Ceci mène à la rupture de ces amas, en amas plus petits toujours de type fractal. La contrainte augmente avec λ , ce qui mène à de nouvelles ruptures, et ainsi de suite. On obtient ainsi une décroissance progressive du module. Puis un deuxième processus prend le relais du premier : il s'agit maintenant d'une réinterpénétration progressive des amas selon la direction perpendiculaire (qui est « rétrécie » par l'élongation). Cette réinterpénétration produit des sortes de bandes perpendiculaires à l'étirement, qui à leur tour résistent à la déformation et produisent une nouvelle augmentation du module. Ce rhéodurcissement est parfois observé (et mis en relief, en particulier, par la représentation de Mooney-Rivlin qui sera décrit dans la suite de ce chapitre), du moins lorsqu'il n'y a pas rupture de l'échantillon.

I.2.2.3.3. Modèles numériques

Par ailleurs, différents modèles ont été développés pour tenter de décrire, voir prédire le comportement viscoélastique des composites.

Pour les composites dits isotropes, renforcés par des particules micrométriques, les comportements mécaniques aux faibles déformations sont prédits à partir de méthodes variationnelles ou auto-cohérentes (Eshelby [77]), mais pour de faibles taux de charges, généralement inférieurs au seuil d'agrégation.

Pour des taux de charge supérieurs, un modèle « micromécanique » (Albérola [78]) permet de prendre en compte l'accroissement des effets de renforcement induits par la formation d'agrégats.

Une amélioration de ce modèle a été apportée par Heinrich et al [79,80], qui sépare les contributions respectives de l'agrégation des charges et du développement d'un réseau percolant sur les propriétés élastiques.

D'autres modèles décrivent l'évolution du module de Young (aux faibles déformations) en fonction du type de particules (inclusion avec des coquilles dures ou molles) [81]

Par ailleurs, il a été montré qu'une couche de polymère "modifié" pouvait se développer à proximité des particules, de structure et propriétés différentes du reste de polymère [75].

Dans notre cas, cette couche de polymère de structures différente est favorisée par la présence de polymère greffé.

L'objectif de nos travaux sera de donner une réponse qualitative du comportement de la charge (nanoparticules hybrides) sous sollicitation uniaxiale. Des modèles comportementaux seront discutés en fonction de la réponse de la structure de la silice, avant et après déformation. Dans une approche plus quantitative, nous discuterons du taux de renforcement apparent en fonction de la fraction volumique de silice.

I.3. Introduction à la diffusion des neutrons

Les techniques de diffusion du rayonnement (lumière, rayons x, neutrons) sont des outils puissants pour la caractérisation de solutions colloïdales, de composites ou de la matière molle en général [82].

Nous avons essentiellement travaillé avec la diffusion des neutrons aux petits angles, technique permettant de déterminer la forme et l'organisation de particules dispersées dans un milieu homogène, en prenant avantage des possibilités de marquage par le deutérium.

Ici la description des neutrons, de leurs propriétés et leur usage sera limitée à l'expression générale de l'intensité, puis à la description des formules analytiques permettant de décrire des formes géométriques simples, et enfin et surtout à des modèles théoriques plus élaborés, qui permettront de décrire plus fidèlement les spectres de diffusion des objets synthétisés. La notion de contraste sera également abordée.

I.3.1. Principe de la technique

L'expérience consiste à envoyer un faisceau de neutrons préalablement collimaté, et de longueur d'onde donnée sur l'échantillon à étudier. On mesure alors sur un détecteur plan la variation d'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion. Ce vecteur de diffusion est relié à l'angle de diffusion (θ) et à la longueur d'onde λ par :

$$q = (4\pi / \lambda) \sin(\theta), \text{ avec } 2\theta \text{ l'angle de diffusion} \quad (1.6)$$

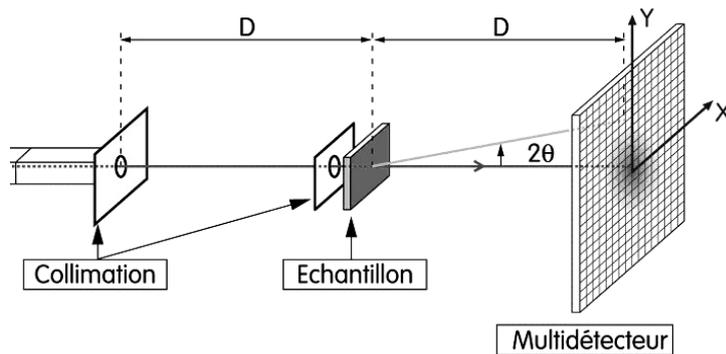


Schéma I-5 : schématisation d'une expérience de DNPA, avec un détecteur à deux dimensions

Ce paramètre q permet de regrouper sur une même courbe d'intensité diffusée $I(q)$, les données acquises avec différentes valeurs de θ ou de λ .

Dimensionnellement, q est homogène à l'inverse d'une longueur. C'est à cette longueur à laquelle il est fait référence lorsque l'on parle d'échelle d'observation.

Le choix de la technique et des paramètres de réglage du spectromètre doit se faire selon deux critères :

- le domaine de valeurs du vecteur de diffusion q doit être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances mesurées :

$$q = \frac{2\pi}{D}, \quad (1.7)$$

avec une fenêtre neutron pouvant couvrir $5 \cdot 10^{-3}$ à 0.7 \AA^{-1} , voir atteindre $8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ pour certains appareils.

- l'intensité diffusée ne doit pas être négligeable, c'est-à-dire que le contraste de la particule dans son milieu doit être suffisant.

I.3.2. Introduction au principe théorique

Lors d'une expérience de diffusion de rayonnement, l'échantillon étudié est placé sur le trajet d'une onde plane, monochromatique de longueur d'onde λ .

Lorsque cette onde interagit avec un atome de l'échantillon, elle est diffusée dans toutes les directions. L'onde diffusée est sphérique. On supposera une diffusion élastique, c'est à dire que les ondes incidentes et diffusées ont la même longueur d'onde. La probabilité qu'une particule soit diffusée est proportionnelle à l'aire σ d'une surface caractéristique de l'interaction entre l'atome et le rayonnement considéré. Cette aire est la section efficace totale de diffusion : $\sigma = 4\pi \cdot b_{coh}^2$, avec b_{coh} la longueur de diffusion cohérente d'un atome isolé.

Les ondes diffusées par plusieurs atomes interfèrent. Le résultat de ces interférences dépend des différences de phase des ondes diffusées. La section efficace différentielle de diffusion (cohérente), par unité de volume V , à l'angle solide $d\Omega$ est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{V} \left| \int_V (\rho(\vec{r}) - \rho_s) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot d^3\vec{r} \right| \quad (1.8)$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité de longueur de diffusion de la molécule au point \vec{r} , et ρ_s la densité de longueur de diffusion moyenne du solvant. Ces grandeurs sont déterminées à partir des longueurs de diffusions cohérentes (b_{coh}) des atomes constituant les molécules (toute la théorie de la diffusion ne sera pas développée ici, mais il est possible de se documenter dans l'ouvrage de T. Zemb et P. Lindner [83]).

Le principe de traitement des données brut est brièvement rappelé en annexe II, et est largement abordé dans le livre édité par J.P. Cotton [84], mais nous rappelons que pour remonter au signal de diffusion de l'échantillon, nous avons traité le signal de manière classique, en commençant par soustraire les contributions parasites de la cellule vide quand on travaille avec des solutions. Auparavant, il faut normaliser les spectres mesurés par leur épaisseur, et leur transmission.

Dans le cas général de particules dispersées dans un milieu homogène, cette intensité diffusée contient des informations sur la forme (facteur de forme : $P(q)$) et si possible l'organisation de ces particules (facteur de structure : $S(q)$), ce qui s'écrit pour des objets à symétrie sphérique, identiques : pour n particules colloïdales de volume v :

$$I(q) = \frac{n}{V} \cdot v^2 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \cdot S(q), \quad (1.9)$$

avec $(\Delta\rho) = \rho_1 - \rho_2$ la différence de longueur de diffusion entre le solvant et la particule ; $(\Delta\rho)$ est appelé contraste.

I.3.3. Le rayon de giration et le domaine de Guinier

En milieu suffisamment dilué, le facteur de structure est égal à 1, et l'intensité est proportionnelle au facteur de forme des objets qui contient l'information concernant les corrélations entre les positions des diffuseurs élémentaires d'un même objet dominant la diffusion du système.

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle e^{iq \cdot r_{ij}} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (1.10)$$

Le facteur de forme dépend donc du type d'objet. Cependant, aux très petits angles $q \rightarrow 0$, un développement général de l'équation de diffusion générale est toujours valable :

$$P_{\text{Guinier}}(q) \approx e^{-q^2 R_g^2 / 3}, \quad \text{pour } qR_g \ll 1 \quad (1.11)$$

Cette limite aux très petits angles s'appelle limite de Guinier [85], et elle est très utilisée pour déterminer des tailles caractéristiques d'objets isolés, d'autant plus que cette expression est indépendante de la forme de l'objet. Notons qu'elle sert aussi en l'absence d'unités absolues pour I , ce qui est souvent le cas en diffusion de rayons X. Pour des objets homogènes, la limite de l'intensité à $q=0$ vaut :

$$I(q) = \Phi \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot v_0 \quad (1.12)$$

Où Φ dénote la fraction volumique des objets. La limite à q tendant vers zéro, $I_{(q \rightarrow 0)}$ est donc proportionnelle au volume v_0 des objets (ou à la concentration en utilisant la concentration massique à la place de Φ).

Il est plus commode d'exprimer le rayon de giration en fonction des distances au centre de gravité, pris pour origine :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N r_i^2 = \langle r_i^2 \rangle \quad (1.13)$$

Cette formule peut être reliée au rayon d'une sphère (pleine) de rayon R (cas souvent rencontré dans notre étude) par :

$$R_g^2 = 3/5 R^2 \quad (1.14)$$

I.3.4. Aire spécifique de l'interface et domaine de Porod

Certains objets sont caractérisés par l'interface entre deux milieux homogènes de densité de longueur de diffusion différente. C'est le cas d'objets denses, homogènes et de grande taille par rapport à l'échelle d'observation. On s'intéresse au domaine des valeurs de q s suffisamment grandes, où l'on observera des distances x petites. A ces échelles, on peut montrer que la dépendance du signal est en $1/q^4$ (si interface abrupte entre les deux milieux : particule et

matrice par exemple). La section efficace par unité de volume est alors donnée par la loi de Porod [86] :

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{2\pi}{q^4} \Delta\rho^2 S_V, \quad (1.15)$$

où S_V , est l'aire spécifique (ou aire par unité de volume) des interfaces entre les deux milieux.

On peut avoir ainsi des informations sur la nature de la surface ou bien son rayon de courbure.

Dans le cas d'une sphère dure par exemple, on a :

$$S_V = \frac{4\pi R^2 \cdot n}{V} \quad (1.16)$$

avec $4\pi R^2$ l'aire d'une particule, V le volume d'échantillon contenant n particules.

Dans ce cas, la taille de l'objet diffuseur peut être reliée à la période des oscillations qui apparaissent bien mieux en représentation de Porod c'est-à-dire $q^4 I(q) = f(q)$ (le facteur multiplicatif q^4 compense la décroissance du signal).

Nous utiliserons fréquemment, par la suite les représentations de "Porod" et de "Guinier", qui font apparaître avec un traitement de signal simple, certaines dimensions caractéristiques des colloïdes.

1.3.5. Modèles de diffusion du rayonnement : objets sans interactions.

L'interprétation des courbes de diffusion peut se faire par comparaison, sur tout le domaine angulaire de q , de la courbe de diffusion mesurée avec une courbe de diffusion simulée pour le modèle choisi. Cette approche, demande une détermination du contraste et un modèle chimique et géométrique de l'arrangement et de la forme des objets élémentaires.

Nous nous focalisons ci-dessous sur le facteur de forme : tous les modèles sont développés dans le cadre d'objets sans interactions, valables pour la diffusion des échantillons dilués ou de charges écrantées.

Le facteur de forme $P(q)$ défini par la relation (1.10) prendra une forme différente suivant le type de particules. La forme mathématique de cette fonction en sera relativement simple pour quelques géométries : sphères, couronnes, bâtons, ellipsoïdes, chaîne "Gaussienne"...

Dans les parties qui suivent, nous allons tout d'abord détailler les fonctions qui seront utilisées pour le dépouillement primaire de nos données, puis nous décrirons quelques modèles plus élaborés (Modèle de "Pedersen") permettant de décrire plus précisément le signal de diffusion des particules hybrides que nous avons synthétisées.

I.3.6. Diffusion par des objets de géométrie simple.

I.3.6.1. Chaîne gaussienne :

Une chaîne gaussienne (ou idéale) correspond à la trace laissée par une marche aléatoire pour laquelle le déplacement carré moyen $\langle r^2 \rangle$ est proportionnel au nombre N de pas de longueur a : $\langle r^2 \rangle = N \cdot a^2$. Pour une telle chaîne, la distance entre les extrémités est nulle en moyenne, mais elle obéit à une loi de distribution gaussienne :

$$p(r) = \left(2\pi/3\langle r^2 \rangle\right)^{-3/2} \cdot e^{-\frac{3}{2}\frac{r^2}{\langle r^2 \rangle}} \quad (1.17)$$

dans l'équation (1.10) du facteur de forme, la moyenne doit être réalisée sur cette distribution des distances r_{ij} :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \left(\int e^{iq \cdot r_{ij}} p(r_{ij}) d^3 r_{ij} \right) \quad (1.18)$$

Cette double somme a été calculée par Debye, ce qui a conduit à :

$$P(q) = \frac{2(e^{-X} - 1 + X)}{X^2}, \text{ avec } X = q^2 R_g^2 = q^2 \frac{Na^2}{6} \quad (1.19)$$

Dans le domaine intermédiaire, la fonction de Debye varie comme q^{-2} , ce qui explique la représentation souvent choisie : $q^2 I(q) = f(q)$ (représentation de Kratky). Celle-ci donne un plateau aux valeurs moyennes de q .

Cette fonction sera utilisée dans les modèles de "Pedersen", aussi bien pour les objets isotropes, que pour les couronnes déformées.

I.3.6.2. Sphère homogène de rayon R

Le facteur de forme d'une sphère [85] de rayon R s'écrit :

$$P_{\text{sphère}}(q) = \frac{9}{q^6} \times \left[\frac{\sin(qR) - q(R) \cos(qR)}{R^3} \right]^2 \quad (1.20)$$

I.3.6.3. Couronne simple :

Le facteur de forme d'une couronne peut être calculé à partir de la soustraction du facteur de forme d'une petite sphère à celui d'une sphère de taille plus importante. L'expression du facteur de forme $P(q)$ s'écrit alors :

$$P(q) = \frac{9}{q^6} \times \left[\frac{\sin(qR_e) - qR_e \cos(qR_e) - \sin(qR_i) + qR_i \cos(qR_i)}{R_e^3 - R_i^3} \right]^2 \quad (1.21)$$

avec, q le vecteur de diffusion, R_e le rayon extérieur de la couronne, et R_i le rayon intérieur de celle-ci. Il est possible de simplifier l'expression en exprimant le rayon extérieur de la couronne en fonction de son épaisseur et du rayon intérieur :

$$R_e = R_i + e \quad (1.22)$$

L'expression du facteur de forme de la couronne s'écrit alors :

$$P(q) = \frac{9}{q^6} \times \left[\frac{\sin(q(R_i + e)) - q(R_i + e) \cos(q(R_i + e)) - \sin(qR_i) + qR_i \cos(qR_i)}{(R_i + e)^3 - R_i^3} \right]^2 \quad (1.23)$$

Ces différentes expressions simples du facteur de forme sont à la base de la majorité des modèles utilisés pour l'ajustement des données dans cette thèse.

I.3.6.4. Effet du gonflement de la couronne par du solvant

Dans le cadre de l'étude des particules greffées de polymère, nous avons été amené à étudier l'effet du gonflement de la couronne par une quantité de solvant, sur la structure du signal de diffusion.

On pose x la fraction volumique de solvant dans la couronne, qui s'exprime en fonction de la variation de volume de la couronne due au gonflement :

$$(1 - x) = \frac{v_{\text{couronne sec}}}{v_{\text{couronne gonflée}}} = \frac{\frac{4}{3} \pi [R_i + e]^3 - R_i^3}{\frac{4}{3} \pi [R_i + e']^3 - R_i^3} = \frac{[R_i + e]^3 - R_i^3}{[R_i + e']^3 - R_i^3} \quad (1.24)$$

où $v_{\text{couronne sec}}$ est le volume de la couronne non gonflée et $v_{\text{couronne gonflée}}$, le volume de la couronne gonflée et e' l'épaisseur recalculée de la couronne gonflée.

On peut exprimer e' en fonction des paramètres de la couronne et du taux de solvant dans celle-ci :

$$e' = \sqrt[3]{\frac{[R_i + e]^3 - R_i^3 x}{(1 - x)}} - R_i \quad (1.25)$$

Ainsi l'expression de la fonction de diffusion d'une couronne gonflée de solvant en profil créneau s'écrit :

$$I(q) = \frac{N}{V} \cdot \Delta\rho^2 \cdot v^2 \cdot (1 - x)^2 \cdot P(q)_{\text{couronne}}^{\text{gonflée}}, \text{ avec} \quad (1.26)$$

$$P(q)_{\text{couronne}}^{\text{gonflée}} = \frac{9}{q^6} \times \left[\frac{\sin(q(\Gamma)) - q(\Gamma) \cos(q(\Gamma)) - \sin(qR_i) + qR_i \cos(qR_i)}{(\Gamma)^3 - R_i^3} \right]^2 \quad (1.27)$$

avec le rayon extérieur de la couronne gonflée : $\Gamma = \sqrt[3]{\frac{[R_i + e]^3 - R_i^3 x}{(1-x)}}$ (1.28)

I.3.6.5. Effet de la polydispersité :

La plupart des systèmes chimiques ne conduisent pas à des objets de taille et de forme parfaitement égales. Il est possible de tenir compte de la distribution en taille de ces derniers, en introduisant une fonction de distribution que l'on notera $p(R, R_0, \sigma)$, donnant la proportion d'espèce de rayon R , dans une distribution de maximum R_0 et un écart type σ .

L'expression générale du signal de diffusion pour un objet de facteur de forme $P(q,R)$, avec R pouvant être le rayon un rayon de sphère ou un rayon interne de couronne, s'écrit :

$$I(q) = \frac{N}{V} \cdot \Delta\rho^2 \cdot \int_0^\infty P(q, R) \cdot v(R)^2 \cdot p(R, R_0, \sigma) \cdot dR \quad (1.29)$$

La fonction de distribution utilisée pour tous nos systèmes est une distribution log-normale, donnée par :

$$p(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot R \cdot \sigma} \times \exp\left(-\frac{\ln\left[\frac{R}{R_0}\right]^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.30)$$

Dans tous les cas d'ajustement d'une couronne, nous avons choisi d'utiliser la fonction de distribution pour le rayon du cœur, en supposant l'épaisseur de la couronne parfaitement bien définie.

Tous ces modèles sont des modèles d'objets "pleins", avec une interface objet-solvant parfaitement bien définie, par une variation brutale de la densité de longueur de diffusion, à une certaine distance du centre de l'objet. Or les particules synthétisées ont une interface polymère-solvant douce, de type « chevelue », ce qui nous a conduit à étudier d'autres types de modèles, tenant compte de cette interface polymère.

I.3.7. **Modèle de "Pedersen" à couronne de chaînes**

Les différentes versions des modèles de "Pedersen" permettent d'ajuster à la fois le facteur de forme de l'objet aux petits vecteurs de diffusion, ainsi que la diffusion due à la structure locale de la chaîne à plus grands q s. Ils ont été calculés pour des structures micellaires de copolymères diblocs A-B [87], constituées d'un cœur et d'une couronne. Le cœur contient les blocs A hydrophobes (ou solvant-phobe), qui ne sont donc pas ou peu solvatés et forment un objet dense

de polymère A. Ce cœur peut avoir la forme d'une sphère, d'une ellipse, ou d'un cylindre. La couronne est faite des blocs B, solvatés, qui diffusent localement comme des chaînes gonflées par un solvant. Ces chaînes peuvent avoir une conformation gaussienne ou à volume exclu. Pour parfaire les ajustements de ces modèles, il est possible de choisir des profils de densité de longueur de diffusion très variés.

Dans le cas particulier que nous allons utiliser pour décrire les courbes expérimentales, nous avons choisi d'ajuster le signal du facteur de forme des particules hybrides avec un modèle imposant comme cœur une sphère polydisperse, greffée de chaînes "Gaussiennes", avec un profil radial de densité de longueur de diffusion en créneau non gonflé (épaisseur égale à $2xRg$ des chaînes en solvant Θ , ou en fondu puisque la valeur est la même).

L'expression générale du facteur de forme $F_{hybride}$ s'écrit :

$$F_{hybride}(q) = v_{cœur}^2 \cdot (\Delta\rho_{cœur})^2 \cdot F_{cœur}(q) + N \cdot (\Delta\rho_{chaîne})^2 \cdot v_{chaîne}^2 \cdot F_{chaîne}(q) + 2 \cdot N \cdot v_{cœur} \cdot v_{chaîne} \cdot (\Delta\rho_{cœur}) \cdot (\Delta\rho_{chaîne}) \cdot S_{cœur-chaîne}(q) + N(N-1) \cdot (\Delta\rho_{chaîne})^2 \cdot v_{chaîne}^2 \cdot S_{chaîne-chaîne}(q) \quad (1.31)$$

avec $v_{cœur}$ le volume du cœur, $v_{chaîne}$ le volume d'une chaîne, $F_{cœur}(q)$ le facteur de forme du cœur, $\Delta\rho_{cœur}$ le contraste entre le cœur et le solvant, $\Delta\rho_{chaîne}$ le contraste entre les chaînes et le solvant, N le nombre de brins de polymère par particule, et $F_{chaîne}$ le facteur de forme des chaînes. $S_{cœur-chaîne}$ et $S_{chaîne-chaîne}$, représentent respectivement l'expression des termes croisés cœur-chaînes et les interactions chaînes-chaînes.

Le facteur de forme du cœur $F_{cœur}(q) = P_{cœur}(q)$ s'écrit comme pour un cœur homogène sphérique donné par l'équation (1.20).

Les chaînes décrivant la couronne ont été choisie comme gaussiennes, avec l'expression de Debye déjà présentée dans l'équation (1.19).

Dans le cas de chaînes Gaussiennes et un cœur sphérique, on peut écrire le terme croisé $S_{cœur-chaîne}(q)$ comme suit :

$$S_{cœur-chaîne}(q) = \frac{3}{q^3} \cdot \left[\frac{\sin(qR) - q(R)\cos(q(R))}{R^3} \right] \cdot \left[\frac{1 - \exp(-q^2 Rg^2)}{(q^2 Rg^2)} \right] \cdot \frac{\sin[q(Rg + R)]}{[q(Rg + R)]} \quad (1.32)$$

avec Rg de rayon de giration des chaînes greffées et R le rayon du cœur.

On voit que l'équation est constituée de trois termes : les deux premiers correspondent à l'amplitude du signal du cœur et des chaînes, alors que le dernier est l'expression de la couronne.

Le terme d'interaction des chaînes $S_{\text{chain-chain}}(q)$ s'écrit :

$$S_{\text{chaîne-chaîne}}(q) = \frac{[1 - \exp(-q^2 R g^2)]^2}{(q^2 R g^2)^2} \cdot \left(\frac{\sin[q(Rg + R)]}{[q(Rg + R)]} \right)^2 \quad (1.33)$$

Dans cette formule, on a deux termes : le premier correspond au carré de l'amplitude des chaînes, alors que le second décrit encore la couronne.

On relie le signal de diffusion expérimentale $I_{\text{exp}}(q)$ en unité absolue, à l'expression analytique $F_{\text{hybride}}(q)$ par :

$$I_{\text{exp}}(q) = \frac{n}{V} \cdot F_{\text{hybride}}(q) \quad (1.34)$$

où n/V représente le nombre d'objets par unité de volume.

Si l'on éteint la contribution du cœur, alors l'expression de F_{hybride} se simplifie et on peut écrire :

$$F_{\text{couronne}}(q) = N \cdot (\Delta\rho_{\text{chaîne}})^2 \cdot v_{\text{chaîne}}^2 \cdot F_{\text{chaîne}}(q) + N(N-1) \cdot (\Delta\rho_{\text{chaîne}})^2 \cdot v_{\text{chaîne}}^2 \cdot S_{\text{chaîne-chaîne}}(q) \quad (1.35)$$

Ce modèle a été écrit sous le logiciel MatLab, et les ajustements effectués par régression non linéaire.

Tout comme pour les couronnes, nous avons choisi d'introduire une fonction de distribution du rayon du cœur, afin de tenir compte de la polydispersité des silices utilisées pour la synthèse. L'expression (1.29) s'écrit à alors :

$$I_{\text{exp}}(q) = \frac{n}{V} \cdot \int_0^{\infty} F_{\text{hybride}}(q, R) \cdot p(R, R_0, \sigma) \cdot dR \quad (1.36)$$

Il est important de noter que l'expression (35) ne fait pas apparaître le calcul du volume du cœur de la particule, mais ce volume doit tenir compte de la distribution du rayon du cœur. La loi de distribution est la même que celle présentée dans l'équation (1.30).

I.3.8. Cas des chaînes étirées

Nous avons choisi de modéliser les chaînes greffées à la surface, lors de la déformation de celle-ci. Cette déformation peut être obtenue soit par gonflement de la couronne par du solvant, soit lors de la déformation de la couronne lorsque les nanoparticules hybrides sont incorporées dans une matrice polymère, et que les échantillons ainsi obtenus subissent une déformation uniaxiale.

Dans le premier cas, la déformation est isotrope, alors que dans le second cas, la déformation est anisotrope. L'orientation de l'anisotropie est celle de la déformation. La forme globale de la

couronne devient elliptique ; on a un étirement des chaînes dans le sens parallèle à la déformation, et une compression des chaînes dans le sens perpendiculaire à la déformation. Cette anisotropie est visible notamment sur le rayon de giration des chaînes.

I.3.8.1. Déformation d'une chaîne gaussienne

Dans le cas simple de la déformation d'une chaîne gaussienne, on peut définir un nouveau rayon de giration $Rg_{\text{déformé}}$ tenant compte de la déformation de la chaîne.

Dans le cas du gonflement isotrope des chaînes, on peut considérer que les chaînes ne perdent pas leur caractère gaussien, seul leur rayon de giration augmente, d'un facteur "d", que l'on appellera taux de gonflement des chaînes. Il suffira alors de remplacer le rayon de giration Rg dans les équations : (1.19), (1.32) et (1.33), par $(Rg \times d)$. Ainsi on change la taille de la couronne sans en changer la masse.

Si maintenant on considère des chaînes déformées dans un fondu de polymère linéaire (par un test mécanique d'élongation par exemple), il est possible de définir un rayon de giration en fonction du rayon de giration initial des chaînes Rg_{iso} , de la direction de diffusion du signal (thèse de A. Ramzi [88]), et de l'élongation macroscopique λ imposée à l'échantillon. On pose ψ l'angle entre le vecteur de diffusion et le sens d'étirement du film. Et on définit $Rg_{\text{déformé}}$ le rayon de giration de la chaîne après déformation selon l'angle de regroupement ψ .

On peut ainsi écrire :

$$Rg_{\text{déformé}}^2 = \left[\frac{(\lambda^2 \cdot \cos^2 \psi + (1/\lambda) \cdot \sin^2 \psi + 1)}{2} \right] \cdot Rg_{\text{iso}}^2 \quad (1.37)$$

Cette formule du rayon de giration d'une chaîne déformée affinement à toutes les échelles peut être injectée dans le modèle de "Pedersen" décrit précédemment. Nous considérons dans ce cas que le cœur de silice est sphérique et bien défini. La couronne de polymère greffée est homogène, et elle seule subit la déformation.

I.3.8.2. Déformation d'une chaîne Fantôme

Le modèle de la chaîne fantôme, est bien connu pour les réseaux caoutchoutiques, et peut être adapté aux fondus de polymère non réticulés mais enchevêtrés. Nous avons choisi de l'appliquer aux chaînes de polymère greffées à la surface d'une particule.

Dans le cas de particules greffées en solution, les chaînes n'appartiennent certainement pas à un réseau chimique ou physique ; elles sont déformées soit par gonflement avec du solvant, soit par effet stérique du greffage dense à la surface des particules.

Par contre, lorsque les particules hybrides sont incorporées dans une matrice polymère, que l'on déforme uniaxialement, il est plus naturel de considérer que les chaînes greffées appartiennent à un réseau physique, et que celui-ci est déformé plus ou moins affinement.

Le modèle fantôme se décline sous plusieurs variantes développées initialement par des mécaniciens pour les réseaux [James Guth [55], puis Flory [89,90]] , puis adaptées à la théorie de la diffusion par des auteurs comme Ullmann [91], ou Warner et Edwards [5]. Tous ces modèles ont largement été décrits dans les thèses de Jacques Bastide [92], et plus récemment dans la thèse de Aïssa Ramzi [88].

Nous avons choisi d'utiliser le cas particulier d'"un chemin" fixé à un réseau fantôme. Ce modèle a déjà été introduit au paragraphe I.2.2.1.2, dans les modèles mécanistiques.

Ce chemin est une succession de sous-chaînes gaussiennes entre deux jonctions successives du réseau. Deux approximations sont faites : les sous-chaînes sont toutes identiques et la chaîne commence et s'arrête sur une jonction (en d'autres termes, on néglige les extrémités pendantes).

On déforme alors le réseau qui soutient le chemin.

La déformation affine des jonctions correspond au **modèle classique du réseau fantôme** décrit par James et Guth []. Dans ce modèle, les positions *moyennes* des jonctions sont déplacées de manière affine, mais les jonctions peuvent fluctuer autour d'une position moyenne. Ces fluctuations étant indépendantes de la déformation, leur contribution au vecteur bout à bout l'est également. L'affinité de la déformation est donc ainsi partiellement perdue à l'échelle de la sous-chaîne.

Le modèle du "réseau affin" de Kuhn considère qu'il n'y a pas de fluctuation des points de jonction. Cette simplification permet de considérer que les jonctions sont déplacées affinement, mais entre deux jonctions, la chaîne reste gaussienne aux échelles plus petites que la taille du réseau.

C'est précisément pour ce modèle que Warner et Edwards ont calculé le facteur de forme d'un chemin fixé à un réseau fantôme, dont les jonctions sont déformées affinement.

La fonction de corrélation intra-chaîne de ce modèle s'écrit :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle e^{iq \cdot r_{ij}} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \exp \left\{ -\frac{q^2 a^2}{6} \left[\alpha^2 |i-j| + p(1-\alpha^2) \cdot \left(1 - e^{-\frac{|i-j|}{p}} \right) \right] \right\} \quad (1.38)$$

- p étant le nombre d'unités statistiques entre deux points de jonctions
- $\alpha^2 = \lambda^2 \cos^2 \psi + \frac{1}{\lambda} \sin^2 \psi$, où λ est le taux de déformation affine des positions moyennes du réseau et ψ l'angle entre le vecteur de diffusion et la direction d'étirement.
- N définit le nombre d'unités i ou j , ce qui correspond dans notre cas au degré de polymérisation des chaînes.

Les paramètres du modèle fantôme sont p et λ . Le premier terme de l'exponentielle correspond à la chaîne affinement déformée, alors que le second rend compte de la perte d'affinité.

Deux de ces limites peuvent être discutées :

- Si $|i-j| \ll p$, donc si deux monomères appartiennent à la même sous-chaîne, alors $e^{-\frac{|i-j|}{p}} \approx 1 - \frac{|i-j|}{p}$, et $P(q) \approx \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j e^{-\frac{|i-j|}{6} q^2 a^2}$ ce qui correspond bien à une chaîne gaussienne,
- Par contre si $|i-j| \gg p$, donc si deux monomères sont suffisamment éloignés l'un de l'autre, alors cette fois $1 - e^{-\frac{|i-j|}{p}} \approx 1$ et $P(q) \approx \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j e^{-\frac{|i-j|}{6} q^2 a^2}$; ce qui signifie que la chaîne est déformée de manière affine du taux α .

La fonction $P(q)$ peut être transformée en simple somme comme donnée par l'équation suivante :

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \left\{ N + 2 \sum_k^{N-1} (N-k) \exp \left\{ -\frac{q^2 a^2}{6} \left[\alpha^2 k + p(1-\alpha^2) \cdot \left(1 - e^{-\frac{k}{p}} \right) \right] \right\} \right\} \quad (1.39)$$

Avec $|i-j|=k$

I.3.8.3. Modèle de "Pedersen" avec des chaînes Fantômes.

Sur la base du formalisme des modèles de "Pedersen", nous avons choisi d'introduire le comportement des chaînes fantômes lors d'une déformation de couronne de polymères.

Pour cela, la formule (38) a été utilisée dans le modèle de Pedersen, à la place de la fonction de Debye, décrivant le facteur de forme des chaînes F_{chain} .

Nous avons également remplacé l'amplitude des chaînes gaussiennes par celle des chaînes fantômes dans les expressions du terme croisé cœur-chaînes ($S_{\text{cœur-chain}}$) et du terme d'interaction inter-chaînes ($S_{\text{chain-chain}}$).

L'amplitude de ces chaînes s'écrit :

$$P(q) = \frac{1}{N-1} \sum_i^{N-1} \exp \left\{ -\frac{q^2 a^2}{6} \left[\alpha^2 |i| + p(1-\alpha^2) \cdot \left(1 - e^{-\frac{|i|}{p}} \right) \right] \right\} \quad (1.40)$$

Dans les expressions du modèle de "Pedersen", il est également nécessaire de définir le rayon de giration des chaînes fantômes.

Le calcul du rayon de giration après déformation (Rg) se fait à partir du rayon de giration isotrope (Rg_{iso}) et de l'élongation uniaxial effective de la chaîne.

$$Rg_{\text{déformé}}^2 = \left[\frac{(\lambda_{\text{eff} //}^2 \cdot \cos^2 \psi + \lambda_{\text{eff} \perp}^2 \cdot \sin^2 \psi + 1)}{2} \right] \cdot Rg_{iso}^2 \quad (1.41)$$

Les élongations effectives dans le sens parallèle $\lambda_{\text{eff} //}$ et perpendiculaire $\lambda_{\text{eff} \perp}$ pour ce modèle sont données par les équations suivantes :

$$\lambda_{\text{eff} //} = \lambda^2(1-A) + A \text{ et } \lambda_{\text{eff} \perp} = \frac{1}{\lambda}(1-A) + A, \quad (1.42)$$

$$\text{avec } A = \frac{6}{c^2} \left(\frac{1}{c} - 1 - \frac{e^{-c}}{c} \right) + \frac{3}{c}, \quad (1.43)$$

et c désigne le nombre de points de fixation du chemin au réseau.

c peut aussi s'écrire en fonction du degré de polymérisation N et le nombre d'unités statistiques

entre deux points de jonctions p : $c = \frac{N}{p} + 1$.

Ainsi à l'aide de ces expressions, nous tenterons de décrire le signal de diffusion de différentes nanoparticules dans le milieu de synthèse (gonflement par un solvant), et surtout lorsqu'elles sont incorporées dans des films déformés uniaxialement, avec un contraste entre chaînes greffées et matrice.

I.3.9. Particules en interaction : Facteur de structure.

Dans les suspensions colloïdales, les particules sont soumises à différents types de forces dont la résultante correspond à une attraction ou une répulsion de ces dernières. On distingue en particulier :

- Répulsions de type « cœur dur » à très courte distance ;
- Forces élastiques à moyennes distances ;
- Répulsion électrostatique à grandes distances ;
- Attraction de Van der Waals.

Ces forces jouent un rôle très important dans la stabilité des solutions ; si les particules sont soumises à des forces attractives elles s'agrégeront en grappes et mèneront à des dispersions coagulées ou floculées. Au contraire si les forces répulsives sont prépondérantes la suspension sera stabilisée, chacune des particules restant éloignée de ses plus proches voisines.

Le signal de diffusion de particules en interactions est donné par l'équation suivante :

$$I(q) = \phi \times v \times \Delta\rho^2 \times S(q) \times P(q) \quad (1.44)$$

Où $S(q)$ est le facteur de structure du gaz de particules en interaction. Dans le cas de particules sphériques en interaction, toutes identiques, $S(q)$ peut s'écrire :

$$S(q) = \left(1 - \frac{1}{v_1} \int_{v'} (1 - P(r)) \exp(-iqr) dv' \right), \quad (1.45)$$

où v_1 représente le volume offert à une particule, r la distance entre deux particules, et $(1 - P(r))$ est la fonction de corrélation de paires ; elle ne considère que des distances entre paires de particules. Il est possible de déterminer ce facteur de structure expérimentalement, en divisant le signal de diffusion expérimentale, par le facteur de forme de l'entité élémentaire constituant la solution. Ce dernier peut être obtenu expérimentalement, soit par dilution du système, soit par écrantage des interactions (par ajout de sel par exemple). Si pour des raisons de stabilité ou de rapport signal sur bruit trop faible, il n'est pas possible d'utiliser l'une ou l'autre de ces méthodes, le facteur de forme théorique peut être calculé à partir des données expérimentales.

A vecteur de diffusion nul, le facteur de structure peut présenter deux comportements :

- S'il est inférieur à l'unité, les interactions sont répulsives ; le système sera stable. La limite à vecteur nul, renseigne sur la pression osmotique du système.
- S'il est supérieur à l'unité, on est en présence d'interactions attractives. On observe un plateau à $(q \rightarrow 0)$ dont l'intensité donne le nombre d'agrégation. L'ajustement d'une courbe de Guinier donne le rayon de giration moyen (\overline{Rg}) de ces agrégats.

Références :

- (1) Shin, K.; Zheng, X.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Zaitsev, V.; Schwarz, S. A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4993.
- (2) Israëlashvili, J. N. *Intermolecular and surfaces forces*, 2nd éd ed.; Academic Press Limited: London, 1992.
- (3) Van Der Voort, P.; Vansant, E. F. *J. Liq. Chrom & Rel. Technol.* **1996**, *19*, 2723.
- (4) Poncet-Legrand, C.; Bordes, B.; Lafuma, F. *Colloid Polymer Science* **2001**, *279*, 114.
- (5) Warner, M.; Edwards, S. F. *Journal of Physics A* **1978**, *11*, 1649.
- (6) Tsubokawa, N.; Maruyama, K.; Sone, Y.; Shimomura, M. *Polymer Journal* **1989**, *21*, 475.
- (7) Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 592.
- (8) Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 603.
- (9) Yoshinaga, K.; Shimada, J.; Nishida, J.; Komatsu, M. *Colloid and Interface Science* **1999**, *214*, 180.
- (10) Swarc, M. *Nature* **1956**, *176*, 1168.
- (11) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- (12) Matyjaszewski, K., Ed. *Advances in Controlled/Living Radical Polymerisation*, ACS ed.: Washington, 2003; Vol. 854.
- (13) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. G.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- (14) Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Huang, S. H. In *WO patent*; 98/01478, 1998.
- (15) Corpart, P.; Charmot, D.; Zard, S.; Franck, X.; Bouhadir, G. In *WO Patent*; 99/35177, 1999.
- (16) Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S.; Biadatti, T.; Bouhadir, G. *Macromolecular Symposia* **2000**, *150*, 23.
- (17) Georges, M. K.; Veregin, P. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. P. **1993**, *26*, 2987.
- (18) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. In *Controlled Radical Polymerization*, ACS Symposium Series ed.; Matyjaszewski, K., Ed., 1998; Vol. 685, p 225.
- (19) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *Journal of American Chemical Society* **1999**, *121*, 3904.
- (20) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Journal of American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614.
- (21) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chemical Review* **2001**, *101*, 3689.
- (22) Odian, G. *Principles of polymerization*, Polytechnica ed.; John Wiley & Sons: Paris, 1994.
- (23) Huang, X.; Wirth, M. *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, 4577.
- (24) Mansky, P.; Liu, Y.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. *Science* **1997**, *275*, 1458.

- (25) Luzinov, I.; Julthongpiput, D.; Maltz, H.; Pionteck, J.; Tsukruk, V. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1043.
- (26) Penn, L. S.; Hunter, T. F.; Lee, Y.; Quirk, R. P. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1105.
- (27) Kasseh, A.; Ait-Kadi, A.; Riedl, B.; Pierson, J. F. *Polymer* **2003**, *44*, 1367.
- (28) Beyou, E.; Humbert, J.; Chaumont, P. *e-Polymers* **2003**, 020.
- (29) Bartholome, C.; Beyou, E.; Bourgeat-Lami, E.; Chaumont, P.; Zydowicz, N. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7946.
- (30) Matsuno, R.; Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Chem. Mater* **2003**, *15*, 3.
- (31) Husseman, M.; Mamstrom, E.; McNamara, M.; Mate, M.; Mecerreyes, D.; Benoit, D.; Hedrick, J.; Mansky, P.; Huang, E.; Russell, T.; Hawker, C. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424.
- (32) Devaux, C.; Chapel, J. P.; Beyou, E.; Chaumont, P. *Eur. Phys. J. E* **2002**, *7*, 345.
- (33) Zhao, B.; Haasch, R. T.; MacLaren, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, ASAP.
- (34) Zhao, B.; Brittain, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3557.
- (35) Shah, R. R.; Merreceyes, D.; Husemann, M.; Rees, I. A., N.; Hawker, C.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 597.
- (36) Kong, X.; Kawai, T.; Abe, J.; Iyoda, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1837.
- (37) Von Werne, T.; Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7497.
- (38) Hohno, K.; Koh, K. M.; Tsujii, Y.; Fukada, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8989.
- (39) Kickelbick, G.; Holzinger, D.; Brick, C.; Trimmel, G.; Moons, E. *Chem. Mater* **2002**, *14*, 4382.
- (40) Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Patterson, G. D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5094.
- (41) Chen, X. Y.; Armes, S. P.; Greaves, S. J.; Watts, J. F. *Langmuir* **2004**, *20*, 587.
- (42) Jayachandran, K. N.; Takacs-Cox, A.; Brooks, D. E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4247.
- (43) Zheng, G.; Stöver, H. D. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6828.
- (44) Ohno, K.; Morinaga, T.; Koh, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2137.
- (45) Edwards, D. C. *Journal of Material Science* **1990**, *25*, 4175.
- (46) Beaucage, G.; Ulibarri, T. A.; Black, E. P.; Schaefer, D. W. In *American Chemical Society*; Mark, J. E.; Lee, C. Y. C.; Bianconi, P. A., Eds., 1996; pp 97.
- (47) Witten, T. A.; Sander, L. M. *Physical Review Letters* **1981**, *47*, 1400.
- (48) Oberdisse, J.; Rharbi, Y.; Boué, F. *Computational and Theoretical Polymr Science* **2000**, *10*, 207.
- (49) Berriot, J.; Lequeux, F.; Montes, H.; Pernot, H. *Polymer* **2002**, *43*, 6131.
- (50) Mélé, P.; Marceau, S.; Brown, D.; Puydt, Y. d.; Albérola, N. D. *Polymer* **2002**, *43*, 5577.
- (51) Oberdisse, J.; Demé, B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4397.

- (52) Botti, A.; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D.; Urban, V.; Straube, E.; Kohlbrecher, J. *Polymer* **2003**, *44*, 7505.
- (53) Bokobza, L.; Garnaud, G.; Mark, J. *Chemical Mater* **2002**, *14*, 162.
- (54) Schmidt, G.; Malwitz, M. *Current opinien in Colloid and Interface Science* **2003**, *8*, 103.
- (55) James, H. M.; Guth, E. *The Journal of Chemical Physics* **1943**, *11*, 455.
- (56) Mooney, M. *Journal of Chemical Physics* **1940**, *11*, 582.
- (57) Rivlin, R. S. *Large elastic deformations of isotropic materials*: London, 1948; Vol. A241.
- (58) Ball, R. C.; Doi, M.; Edwards, S. F.; Warner, M. *Polymer* **1981**, *22*, 1010.
- (59) Oberdisse, J.; Ianniruberto, G.; Greco, F.; Marrucci, G. *Europhysics Letters* **2002**, *58*, 530.
- (60) Payne, A. R. In *Reinforcement of elastomers*, New York ed.; Kaus, G., Ed.; John Wiley & Sons, 1965.
- (61) Einstein, A. *Analytical Physics* **1906**, *19*, 271.
- (62) Batchelor, G. K. *Journal of Fluid Mechanic* **1977**, *83*, 97.
- (63) Botti, A.; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D.; Straube, E.; Urban, V.; Kohlbrecher, J. *Physica B* **2000**, 276-278, 371.
- (64) Botti, A.; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D.; Straube, E. *Physica A* **2002**, *304*, 230.
- (65) Oberdisse, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9441.
- (66) Berriot, J.; Montes, H.; Martin, F.; Mauger, M.; Pyckhout-Hintzen, W.; Meier, G.; Frielinghaus, H. *Polymer* **2003**, *44*, 4909.
- (67) Marceau, S.: Université de Savoie, 2003.
- (68) Rharbi, Y. In *Paris XI*; Université Paris Sud: Orsay, 1995.
- (69) Colombini, D.; Hassander, H.; Karlsson, O. J.; Maurer, F. H. J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6865.
- (70) Boonstra, B. B. *Polymer* **1979**, *20*, 691.
- (71) Kraus, G. *journal of applied Polymer Science* **1984**, *39*, 75.
- (72) Westermann, S.; Kreitschmann, M.; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D.; Straube, E.; Farago, B.; Goerigk, G. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5793.
- (73) Ehrburger-Dolle, F.; Hindermann-Bischoff, M.; Livet, F.; Bley, F.; Rochas, C.; Geissler, E. *Langmuir* **2001**, *17*, 329.
- (74) Luo, H.; Klüppel, M.; Schneider, H. *Macromolecules* **2004**.
- (75) Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F.; Long, D.; Sotta, P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9756.
- (76) Witten, T. A. *Journal de Physique II* **1993**, *3*, 367.
- (77) Eshelby, J. D., Ed. *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems*; Proc. Roy.Soc.: London, 1957; Vol. A241.

- (78) Albérola, N. D.; Bas, C.; Mélé, P. *Comptes Rendus de Mecanique* **1994**, 319, 1129.
- (79) Heinrich, G.; Villgis, T. A. *Macromolecules* **1993**, 26, 1109.
- (80) Heinrich, G.; Klüppel, M.; Vilgis, T. A. *Current opinien in Solid State & Material Science* **2002**, 6, 195.
- (81) Huber, G.; Vilgis, T. A. *Macromolecules* **2002**, 35, 9204.
- (82) Espinat, D., Ed. *Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux*, Technip ed.; Revue de l'Institut Français du Pétrole: Paris 15e, 1990; Vol. 45,46.
- (83) Lindner, P. In *Neutrons, X-ray and Light Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*; Lindner, P.; Zemb, T., Eds.: North Holland, 2002; Vol. Chapt. 2, p 23.
- (84) Coton, J. P.; Nallet, F. *Diffusion des Neutrons Aux Petits Angles*; Journal de Physique IV, 1999; Vol. 9.
- (85) Nallet, F.; Journal de Physique IV, 1999; Vol. 9, pp Pr1.
- (86) Auvray, L.; Auroy, P.; Zemb, T., Ed.; Elsevier Science Publishers, 1991.
- (87) Pedersen, J. S.; Hamley, I. W.; Ryu, C. Y.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2000**, 33, 542.
- (88) Ramzi, A. In *Paris VI*; Université Pierre et Marie Curie Paris VI: Paris, 1994.
- (89) Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 108.
- (90) Flory, P. J. In *Proc. Roy. Soc.:* London, 1976; Vol. 351.
- (91) Ullman, R. *Macromolecules* **1982**, 15, 1395.
- (92) Bastide, J.; Univ. Louis Pasteur: Strasbourg, 1984.

Chapitre 2

Chapitre II. Caractérisation de la silice et des étapes de greffage de l'amorceur	49
II.1. Objectifs	49
II.2. Les particules initiales	49
II.3. Les particules silanisées et surgreffées amorceur	53
II.3.1. Etape de fonctionnalisation des particules de silice.	54
II.3.1.1. Caractérisations par RMN du silicium	55
II.3.1.2. Analyse de la dispersion du sol	60
II.3.2. Etape de surgreffage de l'amorceur.	62
II.3.2.1. Caractérisation IR	66
II.3.2.2. Caractérisation de la dispersion de la silice après chaque étape	67
II.4. Conclusion	69

Chapitre II. Caractérisation de la silice et des étapes de greffage de l'amorceur

II.1. Objectifs

Ce travail s'inscrit dans le contexte général de la synthèse de particules greffées de polymères. L'originalité de ce travail réside dans le maintien des particules à l'état dispersé, tout en contrôlant la densité et la longueur des chaînes greffées. Les premières étapes de fonctionnalisation et de greffage de l'amorceur seront décrites dans ce chapitre. La stratégie générale de la fonctionnalisation et du surgreffage de l'amorceur à partir des particules, est illustrée dans le schéma ci-dessous.

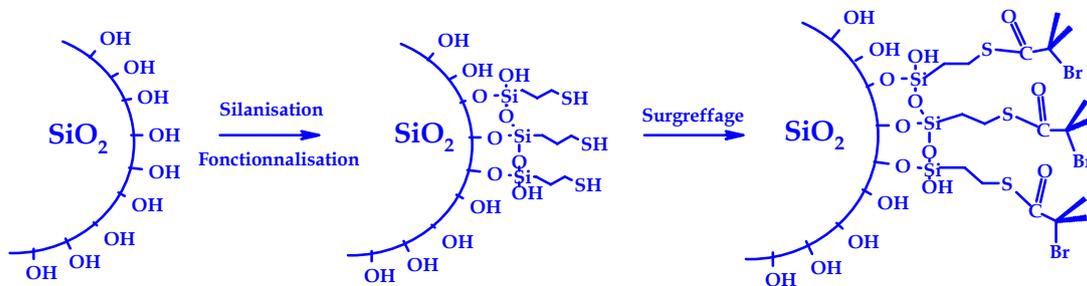


Schéma II-1 : Représentation schématique des étapes de greffage et de surgreffage.

Dans un premier temps nous chercherons à caractériser avec précision les nanoparticules de silice. Puis, nous décrirons la synthèse et les résultats de caractérisation de la silice aux différentes étapes de greffage de l'amorceur : la fonctionnalisation et le surgreffage. Enfin, nous montrerons les résultats obtenus lors de la caractérisation de la dispersion de la silice par Diffusion des Neutrons aux Petits Angles au cours de ces différentes étapes.

II.2. Les particules initiales

Les particules de silice sont des *particules Nissan Chemical*, suspension stable dans le diméthylacétamide (DMAc). Le fournisseur les décrit comme étant des particules de diamètre 10 à 20 nm, sans traitement de surface.

Dans un premier temps, nous avons vérifié si le sol de silice était bien dépourvu de tout stabilisant, tel que des tensioactifs ou tout autre agent. Pour cela, les particules ont été séchées à température ambiante, par évaporation lente du solvant, puis sous vide primaire. Puis, les éléments carbone, hydrogène, azote et soufre, ont été dosés par analyses

élémentaires au centre d'analyses élémentaires du CNRS de Vernaison, afin de vérifier l'absence de molécules organiques.

Tableau II-1 : Analyse élémentaire sur les particules de silice natives

	C	H	N	S	Si
%des éléments dans SiO₂ nue	1.96%	0.91%	0.60%	0%	47.65%
Nombres d'atomes par nm²	6.41	60	1.42	0	//
Nombre d'atomes dans le DMAc	4	9	1	0	//
Nombre de molécules de solvation/nm²	1.6 de DMAc	1.6 de DMAc et 23 de H ₂ O	1.4 de DMAc	0	//

On constate (Tableau II-1) la présence de carbone, d'hydrogène et d'azote, provenant du DMAc piégé lors du séchage de la silice. Dans la suite de ce chapitre, nous verrons que la surface spécifique de la silice est environ de 190m²/g de silice (calculée par rapport à la taille déterminée par diffusion des neutrons aux petits angles). En effet, en rapportant ces pourcentages d'espèces à un nombre d'atomes par unité de surface, on constate que les quantités de carbone et d'azote sont proportionnelles à celles présentes dans une molécule de DMAc, molécule très peu volatile et difficile à éliminer de la surface polaire de la silice. Le nombre de molécules de solvation par nm² ainsi calculé est de 1,5 molécules, ce qui ne remet pas en cause la pureté du sol.

D'après la quantité d'hydrogène, et après soustraction des hydrogènes provenant du DMAc, il est également possible d'évaluer la présence d'environ 0.135%_w d'eau d'hydratation, (soit 0.403 mmol), ce qui correspond à près de 23 molécules d'eau par nm². Il est décrit dans la littérature [1] que la silice de précipitation présente généralement, jusqu'à cinq silanols par nm². Si on fait cette hypothèse, on peut évaluer être en présence d'environ cinq couches d'hydratation.

Comme nous le verrons par la suite cette eau jouera un rôle important lors de l'étape de silanisation.

Dans un second temps, nous avons caractérisé la forme et la structure de cette silice par DNPA.

Pour cela, nous nous sommes placés à deux fractions volumiques de silice différentes : 1%_v et 0.25%_v. Dans le premier cas, nous avons un signal intense présentant un pic de structure à

0.0009 cm^{-1} dû aux interactions électrostatiques entre particules. Pour une fraction volumique de $0.25\%_v$, les interactions entre particules sont plus faibles, par contre on perd en intensité diffusée donc en statistique. Comme déjà décrit au chapitre I.3.5, la loi de diffusion pour des objets de symétrie sphérique en solution est décrit par l'équation suivante :

$$I = \phi \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot v \cdot P(q) \cdot S(q), \quad (0.1)$$

où $P(q)$ est le facteur de forme de l'objet, $S(q)$ le facteur de structure, v le volume diffusant de l'objet, ϕ la fraction volumique de silice et $(\Delta\rho)$ le contraste entre la silice et le solvant.

Si les particules en solution sont suffisamment distantes les unes des autres, donc sans interaction, on peut mesurer le facteur de forme de celles-ci, à un pré facteur près.

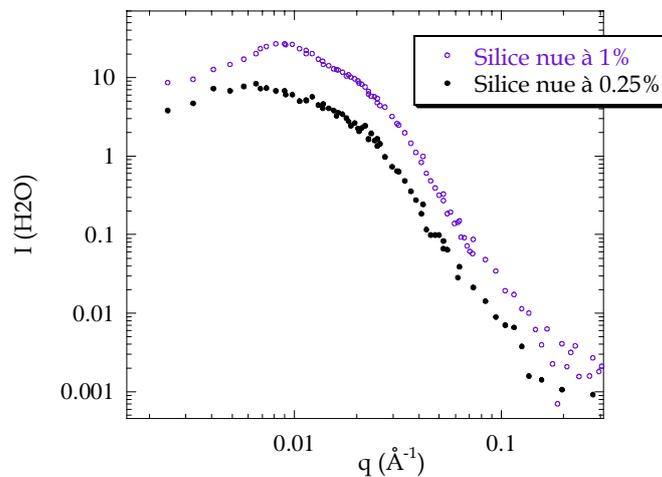


Figure II-1 : Caractérisation de la silice nue, dilution, et déplacement du pic d'interaction (Silice 1^{er} lot)

La Figure II-1 obtenue pour des particules de silice à deux fractions volumiques de silice ($1\%_v$ et $0.25\%_v$). On constate que le spectre de diffusion (Figure II-1) ne présente aucune oscillation du facteur de forme, normalement attendue pour des particules présentant une distribution en taille étroite. On en déduit donc que les particules sont polydisperses et on cherchera à évaluer cette polydispersité. Toutefois, on observe une décroissance en q^{-4} dans le domaine de "Porod", caractéristique de l'interface sphère dure-solvant.

Le signal aux petits vecteurs de diffusion tend vers un plateau pour la silice à $0.25\%_v$, caractérisant des objets de taille finie, et l'intensité à vecteur nul permet de remonter au volume moyen des particules. L'ajustement d'une loi de "Guinier", donne un rayon de giration de 120 \AA , ce qui permet d'avoir une idée de la taille des objets sans tenir compte de la polydispersité. On peut aussi signaler la présence d'un pic d'interaction qui peut aussi induire une erreur sur cette mesure.

Nous avons vu au chapitre I.3.6.5 que l'on peut tenir compte de cette polydispersité dans le facteur de forme et ainsi ajuster une courbe théorique permettant de remonter au rayon maximum de la distribution, ainsi qu'à la largeur de distribution (Figure II-2).

Pour caractériser ces particules, nous utilisons une distribution de log-normale de Wesslau [2]. Nous avons travaillé sur deux lots de particules issus de productions différentes (différent batch), que nous avons caractérisés séparément. Pour s'affranchir des pré-facteurs (voir équation (0.1)), nous représentons l'intensité normalisée par la fraction volumique de silice et le contraste entre celle-ci et le solvant ($I/\phi, \Delta\rho^2$) en fonction du vecteur de diffusion q . Ainsi l'intensité diffusée à angle nul renseigne sur le volume moyen des objets.

Les spectres obtenus et leurs ajustements sont présentés sur la Figure II-2. L'ajustement des spectres, par un modèle de sphères polydisperses de distribution log-normale, nous a permis d'estimer le rayon et la polydispersité des particules de silice pour chaque lot.

- ◆ Pour le lot de particules n°1, on obtient un rayon $R_0 = 47 \text{ \AA}$ avec un écart type $\sigma = 0,36$.
- ◆ Pour le lot de particules n°2, on obtient un rayon $R_0 = 51,5 \text{ \AA}$ avec un écart type $\sigma = 0,313$.

Il est à noter que les tailles des particules obtenues dans les deux cas, sont très proche, mais nous distinguerons tout de même dans la suite de ce travail les échantillons issus de l'un ou l'autre des lots de silice.

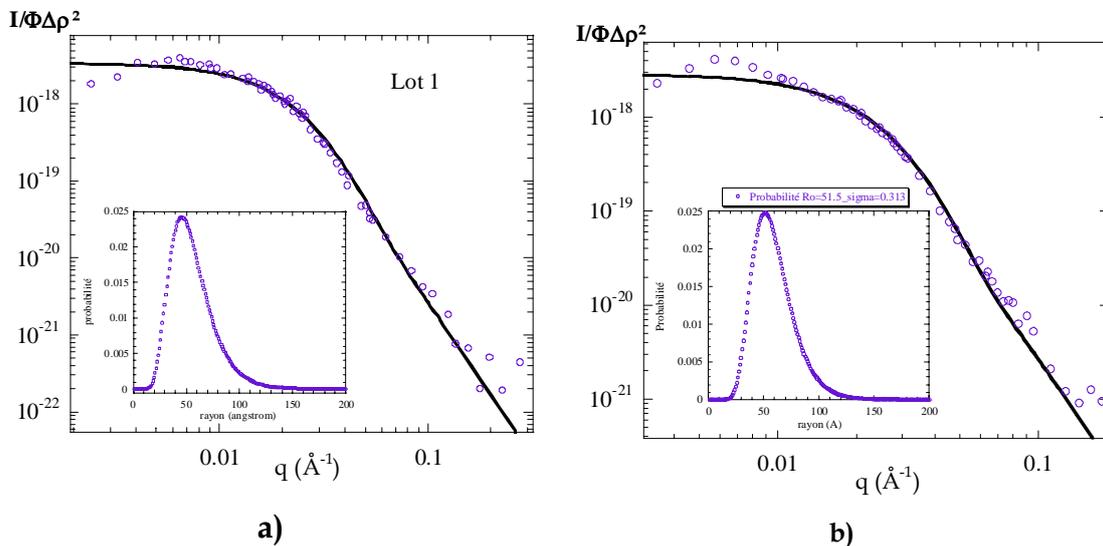


Figure II-2 : Taille et polydispersité des particules de silice nues pour le lot 1 (a) et lot 2 (b)

Lorsqu'on regarde de plus près le signal obtenu pour les échantillons à 0,25%_v, on constate qu'il persiste un petit pic d'interaction, mais il est difficile de descendre à des fractions volumiques plus faibles, car le signal mesuré perd énormément de statistique, en particulier aux petits angles, et pour obtenir des spectres de statistique satisfaisante les temps de comptage sont trop longs.

La position du pic d'interaction est calculable en prenant un nombre d'agrégation moyen de 2 particules. Ainsi on obtient un pic d'interaction à $q=0.00633 \text{ \AA}^{-1}$ (pour le 1^{er} batch) et un pic d'interaction à $q=0.00629 \text{ \AA}^{-1}$ (pour le 2^{ème} batch). Ce qui confirme que les particules sont bien dispersées.

II.3. Les particules silanisées et surgreffées amorceur

Au cours des étapes de fonctionnalisation et de surgreffage, nous nous sommes heurtés à différentes difficultés, notamment liées à la conservation de la stabilité colloïdale. En effet, pour conserver des particules de silice de structure bien définie, il est nécessaire d'adapter le protocole de synthèse. Fonctionnaliser les particules est une étape a priori facile qui a déjà été décrite à travers de nombreux travaux et bien caractérisée [1]. Cependant, si on ajoute aux caractérisations chimiques (analyses élémentaires, spectroscopie RMN et infra-rouge) une étude plus fine de l'état de dispersion des particules, il est nécessaire de revoir le protocole de synthèse. Lors de l'étape de silanisation, nous nous attacherons donc d'une part à bien caractériser la couche de silane greffée et à vérifier que la stabilité du sol n'est pas altérée. Lors de la seconde étape nous décrirons le surgreffage de la fonction amorçante, et les difficultés rencontrées, que ce soit pour le maintien de la stabilité du sol, ou pour l'optimisation des rendements de réaction, donc la densité de greffage de l'amorceur.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les particules de silice présentent à leur surface des fonctions silanols, qui peuvent être le siège de réactions chimiques. Il est possible d'utiliser différents réactifs pour fonctionnaliser la surface de la silice, les plus courants étant les silanes.

Si on fait l'hypothèse qu'il y a cinq fonctions silanols par nm^2 , cela correspond donc à autant de sites potentiels à la réaction d'un silane ou d'une autre molécule. Cependant, en raison de la gêne stérique occasionnée par les premières molécules greffées, la saturation de la surface, c'est-à-dire la densité de greffage maximum, peut être obtenue pour des quantités de réactifs bien plus faibles.

C'est par souci d'optimisation de la densité de greffage tout en maintenant la stabilité du sol que nous avons choisi d'effectuer le greffage de la fonction amorçante à la surface de la silice en deux étapes. Cette méthode permet d'utiliser deux petites molécules de faible "aire projetée", et ainsi avoir un plus faible encombrement stérique. La première étape (silanisation) consiste en une fonctionnalisation de la surface de la silice en utilisant un triéthoxy-mercaptopropylsilane. Lors de la seconde étape, nous avons effectué un

surgreffage, par estérification des fonctions thiols issues de l'étape de silanisation. La molécule utilisée, est le bromure de 2-bromoisobutyryle. Celle-ci génère une fonction brome à la surface de la silice, qui sera utilisée comme amorceur de polymérisation.

II.3.1. Etape de fonctionnalisation des particules de silice.

Nous allons commencer par décrire l'étape de silanisation de la surface de la silice. Nous illustrons cette réaction chimique par le Schéma II-2.

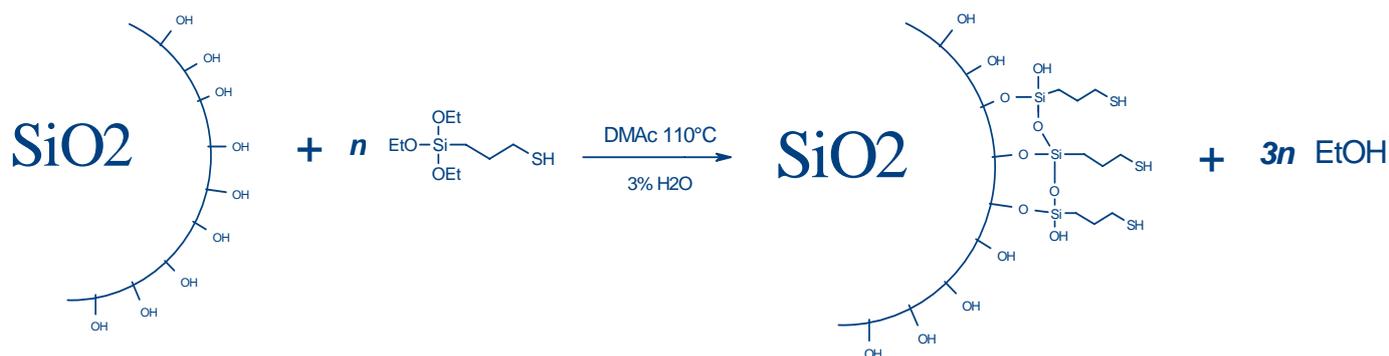


Schéma II-2 : Silanisation des nanoparticules de silice.

Nous avons utilisé un triéthoxysilane pour cette réaction, la réactivité de celui-ci vis à vis d'une surface étant plus importante que ses homologues mono ou diéthoxysilane. Cependant, un silane possédant trois fonctions éthoxy présente l'inconvénient de pouvoir se polycondenser sur lui-même et former des brins de polysilanes, pouvant générer des multicouches ou des brins de polysilane à la surface de la silice. Pour permettre une accessibilité optimale de l'amorceur, nous cherchons à greffer une couche la plus uniforme possible sur cette surface.

Le solvant avec lequel nous travaillons (DMAc), est très polaire et aprotique. De plus, le fournisseur donne des teneurs en eau dans le sol, inférieures à 3%. On estime que cette eau est essentiellement localisée à la surface de la silice et forme des liaisons hydrogènes avec les silanols de surface des particules. On en déduit que le silane a peu de chances de s'hydrolyser en solution et de se polycondenser, avant de réagir avec la surface.

Pour avoir une idée claire et détaillée de la structure de la couche de silane à la surface des particules, nous avons utilisé la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du silicium (SiPMAS).

II.3.1.1. Caractérisations par RMN du silicium

La RMN du solide à rotation à l'angle magique du silicium donne les déplacements chimiques des divers types de silicium présents dans nos échantillons. Pour caractériser avec précision le greffage du silane à la surface de la silice, nous avons effectué des expériences de RMN du silicium, sur des particules initiales, et des particules silanisées à différents taux de silane, préalablement séchées pour les expériences en RMN du solide.

Deux types d'expériences ont été réalisées : une expérience quantitative en simple acquisition, et une seconde expérience en polarisation croisée, permettant d'exalter les signaux. Cependant, au cours de cette seconde expérience on perd l'aspect quantitatif entre les différents motifs du silicium.

Les spectres obtenus sont représentés en Figure II-3 a et b.

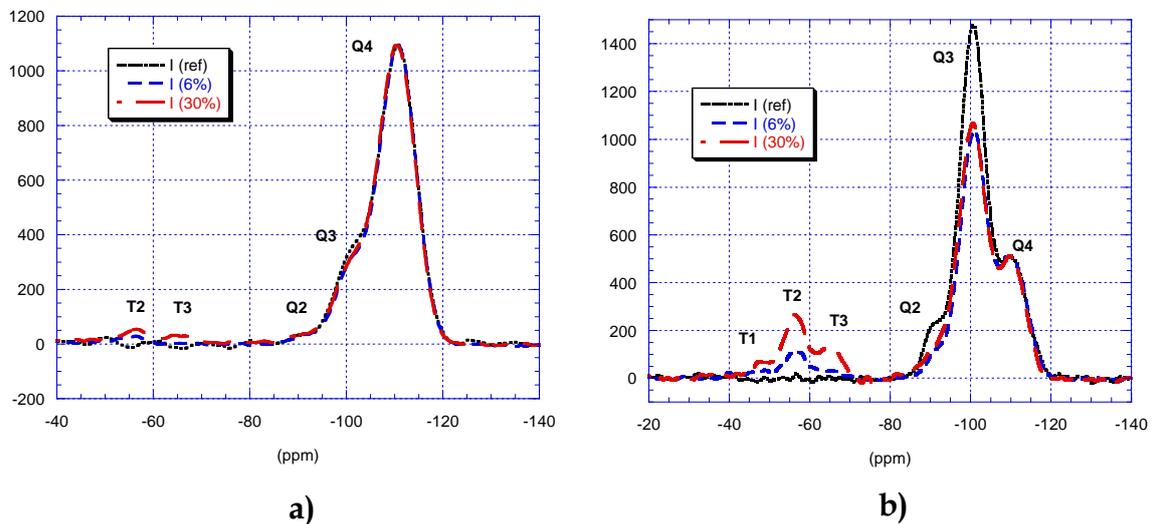


Figure II-3 : Spectres RMN du silicium sur les particules de silice à différents taux de silanisation :

- a) RMN simple impulsion (spectres normalisés en intensité aux motifs Q4).
- b) RMN en polarisation croisée (spectres normalisés en intensité aux motifs Q4)

Comme nous l'avons décrit en Annexe C, en RMN du silicium une codification spécifique est utilisée suivant le type de liaisons que cet atome tétravalent peut effectuer [1]. La réponse obtenue en RMN aura un déplacement différent, en fonction du type de liaison.

Nous rappelons que les premiers types d'atomes de silicium, sont ceux appartenant à un « massif » de silice. L'atome de silicium possède quatre liaisons Si-O, et il lui correspond la lettre-code : Q. Ces atomes de silicium sont caractérisés en RMN du silicium par un déplacement chimique dans la zone de -100 ppm.

Les silanes introduits pour la fonctionnalisation des particules de silice possèdent des atomes de silicium discernables de ceux appartenant à la silice. Leur déplacement chimique est plus

déblindé (-60 ppm). Etant donné que les silanes n'ont que trois liaisons Si-O, on attribue à leur atome de silicium la lettre T (cf. Annexe pour l'explication détaillée des codifications Q et T en RMN du ^{29}Si).

Différents taux de mercaptopropylsilane ont été introduits pour réagir avec la surface de la silice. A ces différents taux de silane, correspond un taux de fonctionnalisation de la surface par des silanes.

La monocouche théorique la plus dense peut se calculer par analogie avec le nombre de fonctions OH par nm^2 disponibles en surface des nanoparticules de silice. Sachant que la surface spécifique pour des particules sphériques de rayon 50 nm, de polydispersité 0.36 est de $190 \text{ m}^2/\text{g}$ et que la quantité théorique de silanols disponibles est de $5 \text{ OH}/\text{nm}^2$, cela correspond théoriquement à 1.6 mmol de fonction OH par gramme de silice précipitée, ou encore pour 5 ml de sol de silice Nissan-ST à 20%_w.

Trois taux de silane sont introduits : 30 %_w (par rapport à la masse de silice sèche); 6 %_w et 3 %_w. Sachant que théoriquement le taux de silane 30 %_w équivaut à 3.7 mercaptosilane par nm^2 alors que en théorie cinq fonctions silanols sont disponibles en surface. De la même manière, 6 %_w et 3%_w correspondent respectivement à 0.75 silane par nm^2 et 0.37 silane par nm^2 .

Nous avons contrôlé par RMN du ^{29}Si deux de ces taux, ce qui nous a permis de constater que les taux de greffage obtenus n'augmentent pas linéairement avec la quantité de silane introduit.

L'analyse RMN en polarisation croisée nous montre que les silanes introduits à hauteur de 6 %_w produisent déjà l'équivalent d'une monocouche en surface des silices, car pour 5 fois plus de silane introduit, nous n'observons pas de diminution du signal des motifs Q3, attribués au greffage à la surface de la silice ; seule une augmentation des motifs T2 (silanes polycondensés) est observée.

L'analyse quantitative en RMN simple impulsion, obtenue par déconvolution des pics, permet de calculer les rapports entre silanes greffés et silanes polycondensés. Ces calculs sont regroupés dans le Tableau II-2.

Une première observation est que pour les deux taux de silanes introduits, nous n'avons que 6 % des silanols de surface de la silice substituée (ce qui correspond à une molécule de silane par nm^2). Ceci est dû au fait que les liaisons Si-OH de la silice peuvent aussi se trouver dans des cavités ou des porosités du matériau. Ces cavités ou porosités sont difficiles d'accès aux silanes, qui ne pourront donc pas y réagir. Cela explique la faible diminution des sites Q3 en RMN du ^{29}Si .

Tableau II-2 : Analyse quantitative des spectres RMN simple impulsion

	silice nue	silice greffée 6%	silice greffée 30%	
spectre n°	MA23 3	MA25 8	MB01 14	
Q2	2.1	2.2	2.3	} Résultats des déconvolutions
Q3	19.3	17.1	16.4	
Q4	78.6	78.6	76	
T1	0	0.35	0.9	
T2	0	1.05	2.6	
T3	0	0.7	1.8	
p+g		2.2	2.2	} Obtenus par calcul
taux de silanol (%)	23.50	22.0	22.2	
taux de disparition des silanols (%)		6.5 ± 1 %	5.6 ± 1 %	
ratio silane / silice (%)		2.15	5.60	
g (greffé)		0.72 ± 0,2	0.24 ± 0,2	
p (polycondensé)		1.45 ± 0,2	1.93 ± 0,2	
p / g (polycondensation / greffage)		2.0	8.0	

Pour cette analyse quantitative, on définit *g*, la quantité de signal provenant de la silice, et indiquant que celle-ci est greffée. *p* étant la différence de signal entre la quantité totale de signal provenant du silane (T) et la quantité de signal attribué à du greffage (*g*). Il s'agit donc de la quantité de liaisons Si-O du silane ne contribuant pas au greffage, mais à de la polycondensation entre silanes. En faisant le rapport de ces deux grandeurs, on peut remonter à la proportion de liaisons Si-O servant au greffage sur la surface de la silice par rapport à celles servant à ponter deux silanes entre eux.

Nous constatons que l'augmentation de la quantité de réactif (lorsque l'on passe de 6%_w à 30%_w), ne contribue pas à augmenter la quantité de greffage, car le taux de disparition des silanols n'augmente pas. Par contre, nous pouvons noter une augmentation de la proportion de polycondensation par rapport au greffage de silane, qui passe de 2 à 8. Par ces calculs, nous montrons que dans le cas de 6 %_w de silane introduit, nous avons une liaison Si-O de silane greffé pour deux liaisons Si-O polycondensées, ce qui signifie que chaque silane est greffé par un «pied» et polycondensé par deux autres à ses voisins (c'est à dire la formation d'une monocouche).

Dans le cas des 30 %_w de silane par gramme de silice, nous obtenons une liaison Si-O de silane greffé pour huit polycondensées. Ceci peut être illustré par une molécule de silane greffée (par un «pied») pour deux molécules non greffées mais polycondensées entre elles.

On en déduit que la limite supérieure pour obtenir une monocouche de silane est de 6%_w de silane par rapport à la silice. Ce qui équivaut à environ à 0.75 silane par nm². L'ajout de réactif augmente la concentration de fonctions thiols à la surface de la silice mais le silane n'est pas disposé selon une monocouche. Pour la suite, des synthèses sont prévues à la surface des particules, c'est-à-dire le surgreffage et ensuite la polymérisation. Il est donc nécessaire d'avoir des fonctions thiols parfaitement accessibles. Pour cette raison, nous nous limiterons dans cette première étape à une quantité de silane introduite de 6%_w. Une représentation possible de ce résultat est donnée en Schéma II-3.

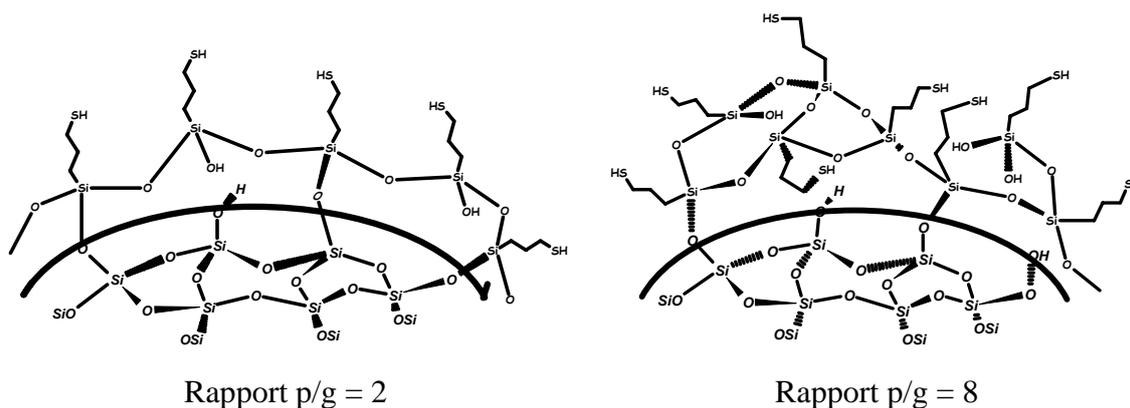
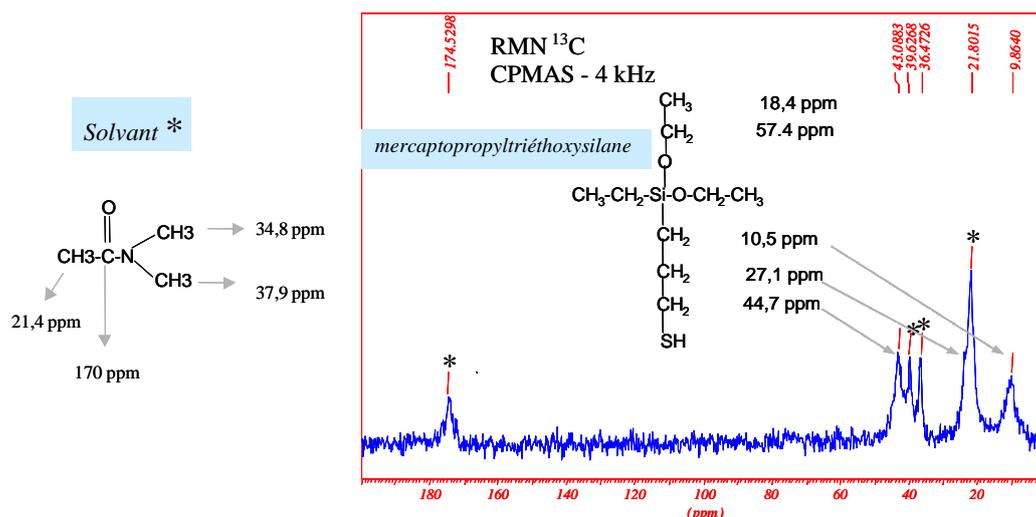


Schéma II-3 : Structure possible du silane à la surface de la silice pour les deux rapports p/g, déterminée par RMN du silicium.

Une des questions restées en suspens dans les conditions particulières de synthèse (réaction en solvant organique) est de savoir si la quantité d'eau (<3% selon le fournisseur) est suffisante ou suffisamment disponible pour hydrolyser tous les groupes éthyloxy des silanes. Cette étape d'hydrolyse est indispensable pour permettre la réaction du silane avec les fonctions OH de la silice. Cependant, si l'hydrolyse du silane n'est que partielle, la surface occupée par les silanes greffés est plus importante, ce qui peut gêner l'accès aux OH voisins par d'autres silanes. Ceci peut expliquer la difficulté rencontrée pour obtenir une monocouche avec des taux de silane plus importants. Cette hypothèse a été vérifiée par RMN ¹³C (Figure II-4) et a pu être rejetée, car nous n'observons plus la présence des carbones des groupes éthyloxy sur les échantillons fonctionnalisés.


 Figure II-4 : Caractérisation en RMN du ^{13}C des particules silanisées

L'analyse RMN du ^{29}Si nous a donc permis de déterminer qualitativement les limites entre greffage et polycondensation, en fonction de la quantité de silane introduite.

Maintenant pour déterminer de manière quantitative le taux de silane greffé sur les nanoparticules de silice, nous avons effectué les analyses élémentaires des éléments C, H, N, S, et Si. Les résultats de ces analyses élémentaires pour différentes expériences (effectuées avec 6%_w et 30%_w de silane) sont regroupés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Analyses élémentaires sur le sol silanisé

échantillon	%C	%H	%N	%S	%Si	Nb de S/nm ²	Nb théo de S/nm ²
SiSH2	3.78%	1.03%	Non mesuré	2.12%	44.69%	2.91	3.75
CRA1 30%	2.20%	0.92%	Non mesuré	1.45%	38%	2.34	3.75
EHSi1	2.12%	0.88%	0.16%	0.67%	42.95%	0.86	1.00
EHSi11	3.29%	1.02%	0.52%	0.64%	45.81%	0.63	0.70
EHSi16	2.09%	0.64%	0.47%	0.58%	43.70%	0.60	0.70
SiSH18	3.84%	0.77%	0.85%	0.53%	42.66%	0.56	0.70
SiSH22t	1.85%	0.69%	0.29%	0.69%	44.03%	0.71	0.70
SiSH24	2.05%	0.53%	0.33%	0.58%	42.90%	0.61	0.70
SiSH29	5.59%	1.19%	1.13%	0.92%	40.10%	1.03	1.00

Ces analyses montrent qu'une quantité importante de fonctions sulfurées sont présentes dans l'échantillon. Cependant, les proportions avec les autres éléments ne sont pas en accord avec la structure du silane.

Il a été observé par RMN ^{13}C sur les silices non fonctionnalisées précipitées et envoyées en analyse élémentaire, qu'elles contenaient une quantité non négligeable de DMAc (difficile à éliminer des porosités de la silice même après séchage sous vide). On choisit donc de se baser uniquement sur le dosage du soufre pour déterminer la quantité de silane greffée. Il faut noter également que la quantité de soufre greffée par rapport à la quantité engagée est toujours environ 15% plus faible.

Nous nous sommes également attachés à caractériser l'influence du taux de greffage sur la dispersion du sol. Pour cela, nous avons effectué des mesures DNPA sur des échantillons issus du greffage de différents taux de silane sur les billes de silice.

II.3.1.2. Analyse de la dispersion du sol

Les mesures DNPA de ces échantillons ont été effectuées sur le spectromètre PACE sur une gamme de q allant de 7×10^{-3} à 0.2 \AA^{-1} .

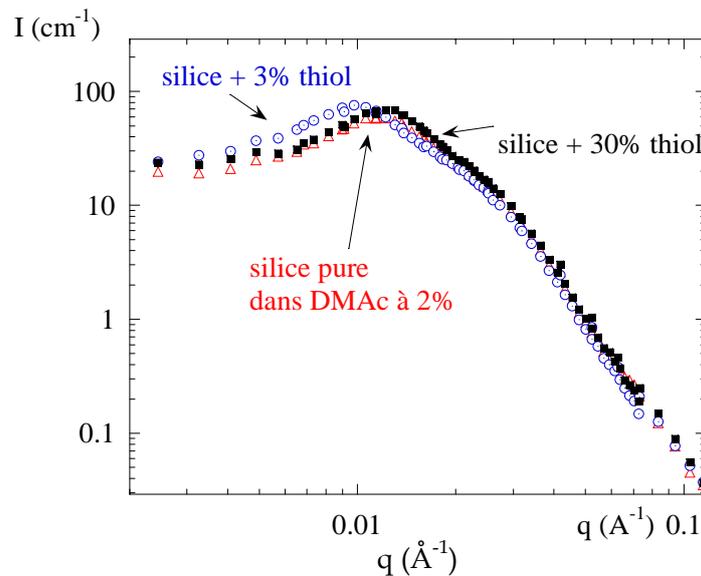


Figure II-5 : Fonctionnalisation des particules de silice, solutions à 2%v

Sur la Figure II-5 nous représentons l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion (q) pour des solutions à 2%_v en silice. Les trois spectres correspondants : à la silice nue et deux taux de silanisation (3%_w et 30%_w).

Le spectre se décompose essentiellement en deux régions :

- ◆ À grands q , où l'on peut observer une décroissance en loi de Porod typique des sphères dures (loi de diffusion en q^{-4} , décrivant l'interface entre la silice et le solvant).
- ◆ À des vecteurs de diffusion inférieurs à $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ nous obtenons des informations sur la structure entre les objets. Pour la silice nue à 2%_v, on observe un pic de structure à $0,0123 \text{ \AA}^{-1}$.

Ce pic est le maximum du facteur de structure interparticule, qui est la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation particule-particule. Le maximum d'intensité se déplace avec la densité de greffage. Lorsque l'on fait réagir 3%_w de silane la position du pic est déplacée vers les petits q ($0,0097 \text{ \AA}^{-1}$). Cela s'explique par un changement de l'état de surface de la silice, car le greffage du silane consomme des fonctions silanols de surface, donc diminue les interactions électrostatiques. Les particules sont moins stabilisées par les charges de surface de la silice et sont un peu plus sensibles à l'agrégation. La position du pic permet de calculer un nombre d'agrégation moyen de 4,5 particules. L'augmentation du taux de silane (30%_w) a pour effet de ramener la position du pic d'interaction à la même position que celle de la silice nue : $0,0123 \text{ \AA}^{-1}$. La distance inter-particules a donc diminué par rapport à la silice greffée à 3%_w. La position du pic permet de décrire des particules dont le centre de masse a une distance moyenne de 500 \AA pour le pic d'interaction à $0,0123 \text{ \AA}^{-1}$ ce qui correspond à un nombre d'agrégation moyen de 2 particules. À cette distance, il n'est pas envisageable de considérer que le silane greffé crée de la gêne stérique. Le greffage d'une quantité importante de silane apporte des charges électrostatiques suffisantes pour améliorer la stabilité des particules. Il est envisageable de considérer que le silane ne soit que partiellement polycondensé, et que les fonctions silanols résiduelles du silane contribuent aux interactions électrostatiques.

Nous avons aussi essayé d'éliminer le pic d'interaction entre les particules de silice par dilution des particules. Pour cela nous avons travaillé à 0,5%_v de silice. Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure II-6.

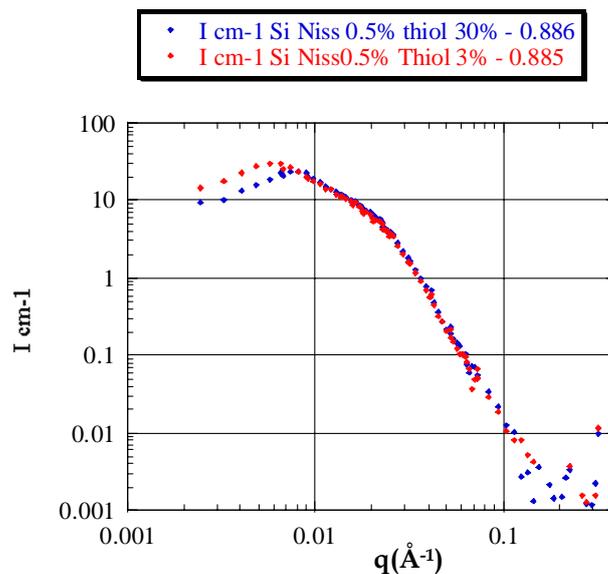


Figure II-6 : Fonctionnalisation des particules de silice, solutions à 0,5%v

On note que malgré la dilution le pic d'interactions subsiste, mais il est déplacé vers les plus petits vecteurs de diffusion, donc les plus grandes distances. Le facteur de déplacement du pic d'interaction est de 0,63, ce qui correspond à $\frac{1}{\sqrt[3]{\alpha}}$, avec α le facteur de dilution. Cette relation permet de relier un facteur de dilution volumique α à une distance interparticules projetée dans l'espace 2D. Les commentaires sur la différence de position des pics entre la silice silanisée à 3%_w et 30%_w restent valables.

Conclusion :

Lors de cette étape de fonctionnalisation nous avons vu que l'on parvient à obtenir une monocouche de silane parfaitement bien définie, à condition de travailler à des taux de greffage de l'ordre de 1 silane par nm². Par ailleurs, les analyses élémentaires montrent que le rendement de greffage entre la quantité de fonctions thiols engagées et la quantité effectivement greffée est de l'ordre de 85%. L'étude DNPA effectuée sur cette première étape, montre que nous conservons des particules dispersées en solution, stabilisées par des interactions électrostatiques.

II.3.2. Etape de surgreffage de l'amorceur.

Nous nous intéressons maintenant à la seconde étape du greffage de l'amorceur de polymérisation sur les nanoparticules.

Au cours de cette étape, nous effectuons une réaction d'estérification des fonctions thiols, greffées au cours de la première étape. Nous utilisons un bromure d'acyle, le bromure de 2-bromoisobutyryle (BIB), dont la réactivité est plus importante que l'acide correspondant. La réaction se fait en présence d'une base qui permet d'augmenter la labilité de l'hydrogène de la fonction thiol, ainsi que de capter l'acide bromohydrique formé au cours de la réaction. Ce qui permet de déplacer l'équilibre de la réaction, vers la formation du thioester. Le Schéma II-4 présenté ci-dessous reprend le cas général d'une réaction de surgreffage.

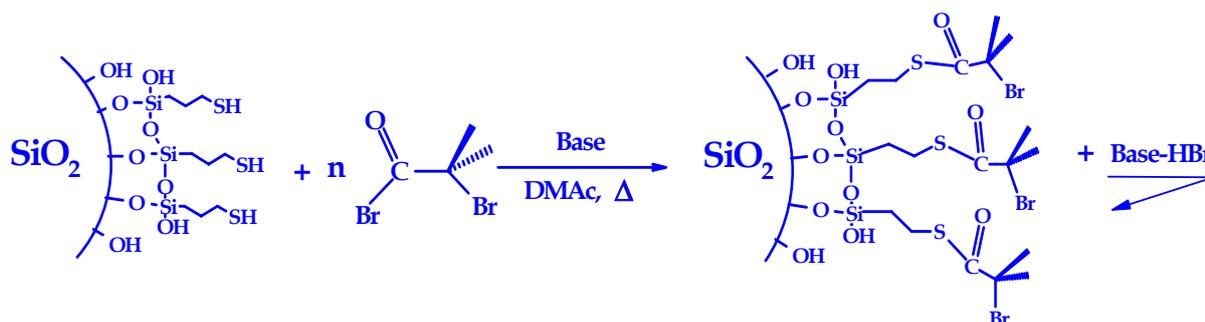


Schéma II-4 : Réaction de surgreffage

Nous travaillons toujours avec le même objectif : avoir une densité de greffage la plus importante possible en obtenant une monocouche d'amorceur. L'autre challenge de cette étape est la conservation de la stabilité du sol.

Nous nous sommes d'abord heurtés au problème de concentration du sol. Le sol silanisé est à 20%_w de silice, mais cette concentration n'est pas favorable au maintien de la stabilité du sol, lors de l'addition des différents réactifs.

Nous avons effectué une série de dilutions permettant d'obtenir, du moins visuellement, un sol stable (pas de gélification) au cours de cette étape de surgreffage. La dilution retenue pour la suite des synthèses, est une suspension stable à 3.48%_w de silice dans le DMAc.

L'inconvénient majeur du travail dans de telles conditions de dilution, est que l'ensemble des fonctions réactives et des réactifs en solution sont également très dilués, et que par conséquent, la probabilité de réaction entre deux espèces reste considérablement réduite.

Un travail important a été effectué sur l'optimisation du choix des espèces réactives (notamment le choix de la base) et des conditions de travail. Ceci permet d'obtenir un sol stable (prouvé par l'étude DNPA) avec une densité de greffage la plus importante possible (caractérisée par analyses élémentaires).

Nous avons étudié l'influence des bases utilisées, en effectuant la réaction avec des stoechiométries différentes et à des températures également différentes.

Le suivi de l'efficacité du greffage a été effectué par analyse élémentaire de l'élément brome, en comparant les résultats obtenus au taux de soufre greffé lors de la première étape.

Il faut également noter l'importance d'éviter toute manipulation du sol qui pourrait entraîner son agrégation. C'est pour cela que nous avons choisi de ne jamais sécher le sol, ni effectuer des extractions avec d'autres solvants. La technique de purification choisie est l'ultrafiltration, qui permet d'éliminer toutes les petites molécules par des lavages successifs en maintenant les particules de silice en solution diluée. L'ultrafiltration est effectuée dans un montage Amicon distribué par Millipore. Les membranes utilisées sont des membranes en cellulose régénérée dont le seuil de coupure est à 30KDa.

Le principe de purification du sol est basé sur une série de dilutions/concentrations. On estime que la purification est terminée lorsque le filtrat ne présente plus de résidu sec (car les bromhydrates formés lors de la réaction ne sont pas évaporables). La Figure II-7 montre l'évolution du taux de résidu en fonction du nombre de lavages. On constate que le taux de résidu décroît exponentiellement avec le nombre de lavages. On peut considérer que tous les excès de réactifs ainsi que les produits de la réaction non surgreffés sont éliminés au bout de cinq lavages.

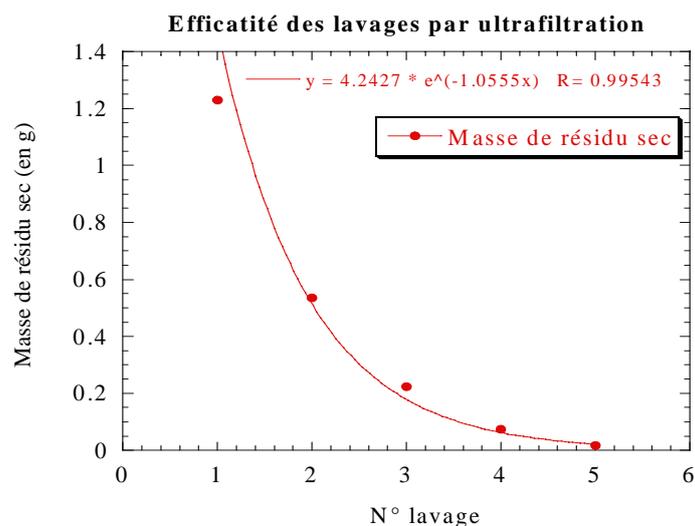


Figure II-7 : Détermination de l'efficacité de l'ultrafiltration

Les analyses élémentaires décrites dans Tableau II-4 ont été effectuées sur des sols issus de différentes réactions de surgreffage. Les sols ont été purifiés par ultrafiltration, puis séchés d'abord à température ambiante sous un flux continu d'air, puis sous vide primaire à 50°C pendant une journée, avant d'être envoyés en analyses élémentaires.

On distingue les réactions effectuées sur le premier sol et sur le second.

Dans un premier temps, sur le lot 1 de silice colloïdale, nous avons recherché les réactifs qui puissent être mis en solution sans altérer la stabilité du sol. A température ambiante, les sols restent stables au contact de la pyridine, du DPTS (sel de N,N-diméthyl-3-aminopyridine (DMAP) et d'acide paratoluènesulfonique) et de la DMAP. Cependant, les rendements de surgreffage ne sont pas suffisants à cette température. Aussi nous avons choisi de travailler à des températures plus importantes. Le sol, dans certains cas, s'en trouve déstabilisé comme par exemple lorsque l'on travaille avec la pyridine à 80°C.

Tableau II-4 : Analyse élémentaire de détermination de la densité de greffage des particules de silice.

Nom	Base utilisée	T°C de travail	Stoechiométrie de BIB et base	Densité de greffage visée mol/nm ²	Nombre de sulfures par nm ²	% de brome en analyse élémentaire	Nombre de Br correspondant par nm ²	Etat de stabilité	Origine de la silice
SiAm 3	Pyridine	T°C ambiante	1	3	1.45	0.37%	0.13	stable	Lot 1
EHSi2	Pyridine	80°C	1	0.75	0.68	0.92%	0.38	Gélification	Lot 1
EHSi3	Et3N	T°C ambiante	1	0.75	0.58	0.90%	0.37	Gélification	Lot 1
EHSi4	DMAP	80°C	3.6	0.75	0.54	1.76%	0.73	stable	Lot 1
AEHSi DPTS 0.2 avec acide	DPTS, DCC 1eq de DPTS	T°C ambiante	1	3.7	2.12	0.85%	0.31	stable	Lot 1
AEHSi DPTS 1 avec acide	DPTS, DCC 5eq de DPTS	T°C ambiante	5	3.7	2.25	1.15%	0.42	stable	Lot 1
EH Am11	DMAP	T°C ambiante	3.6	0.75	0.76	0.28%	0.12	stable	Lot 1
SiAm 16B	DMAP	50°C	3.6	0.75	0.61	0.95%	0.4	stable	Lot 1
SiAm 17A	DMAP	T°C ambiante	3.6	0.75	0.69	0.21%	0.09	stable	Lot 1
SiAm 17B	DMAP	50°C	3.6	0.75	0.82	0.90%	0.38	stable	Lot 1
SiAm 18B	DMAP	50°C	3.6	0.75	0.71	0.82%	0.35	stable	Lot 1
Am22tC	DMAP	80°C	3.6	0.75	0.68	0.59%	0.25	stable	Lot 2
Am22tD	DMAP	50°C	3.6	0.75	0.69	0.37%	0.15	stable	Lot 2
Am24	DMAP	50°C	3.6	1	0.73	0.46%	0.19	stable	Lot 2
Am26	DMAP	50°C	3.6	1	///	0.20%	0.09	stable	Lot 2
Am29	DMAP	80°C	3.6	1	0.82	0.84%	0.35	stable	Lot 2

Le DPTS, en présence de DCC (dicyclohexylcarbodiimide), est décrit dans la littérature [3] comme étant un réactif très efficace pour les réactions d'estérifications sur des sites très encombrés. Cependant, il n'a pas permis d'atteindre des quantités de brome par unité de surface suffisantes contrairement à la DMAP. Déjà à température ambiante, les meilleurs résultats sont obtenus pour la silice surgreffée en présence de DMAP. Comme mentionné plus haut, nous cherchons à augmenter encore la densité de greffage en travaillant à 50°C et à 80°C. Les effets de la température sont effectivement favorables à l'augmentation de la densité de greffage, et le sol reste stable. Dans la suite des synthèses, nous avons

systématiquement réalisé les synthèses en présence de DMAP, avec une stoechiométrie de 3.6eq, et une température de travail soit à 50°C, soit à 80°C.

On note toutefois que les synthèses n'ont pas les mêmes rendements suivant l'utilisation du premier lot de silice ou le second (la réactivité du second sol semble être plus faible). Les meilleurs taux de brome obtenus avec la silice sont de l'ordre de 0.35 bromes par nm².

II.3.2.1. Caractérisation IR

Les différentes étapes de greffage de l'amorceur ont été caractérisées par infra-rouge (Figure II-8). Les échantillons de silice séchés, issus de chaque étape de synthèse sont mélangés dans une matrice de KBr. Une pastille est alors pressée et analysée en transmission sur le banc infra-rouge. Les spectres obtenus permettent d'une part de caractériser la silice nue et d'autre part d'identifier les différentes bandes de vibrations des molécules greffées et sur-greffées.

La silice nue (spectre a) absorbe à différentes bandes entre 400 et 1700 cm⁻¹. La structure tétraédrique de la silice donne un signal de vibration de la liaison Si-O à 1116 cm⁻¹. On obtient également la déformation des liaisons Si-O des silanols à 966 cm⁻¹ et la déformation des liaisons Si-O-Si à 800 cm⁻¹. À 1616 cm⁻¹, on observe aussi un petit signal dû aux déformations des liaisons H-O-H de l'eau d'hydratation. Les groupes silanols de la surface donnent une bande large entre 3000 et 3700 cm⁻¹.

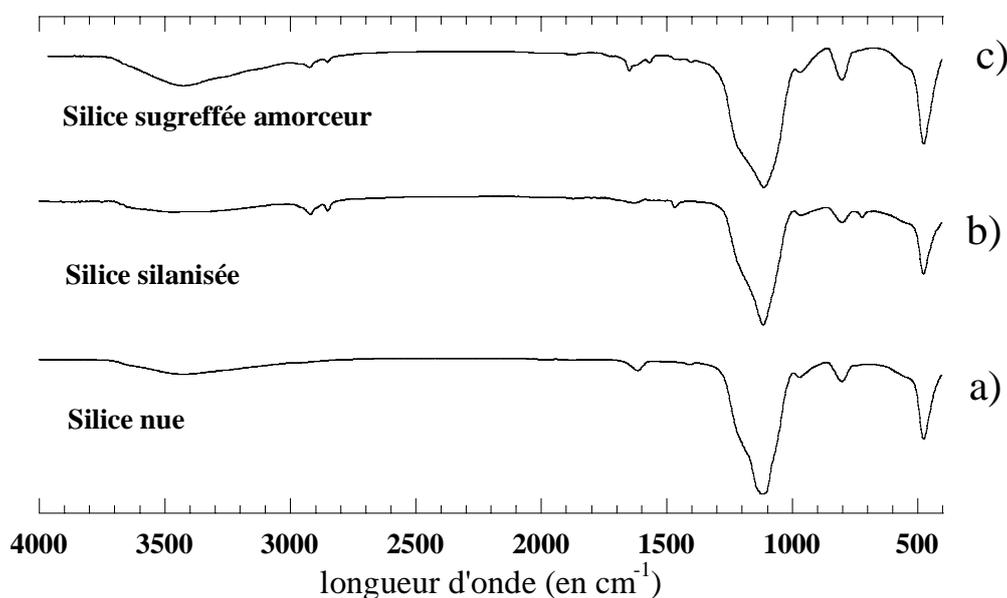


Figure II-8 : Caractérisation IR de la silice nue (a), de la silice silanisée (b) et de la silice surgreffée amorceur (c).

La silice silanisée (spectre b) se caractérise essentiellement par l'apparition de petites bandes entre 2800 et 3000 cm^{-1} , caractéristiques des groupements alkyles CH_2 . La fonction thiol ne donne pas de signal mesurable en IRTF (elle absorbe plutôt dans le domaine du Raman). Enfin, sur le spectre c) (étape de sur-greffage), on observe la bande de vibration du carbonyle à 1650 cm^{-1} , caractéristique de La fonction thioester.

II.3.2.2. Caractérisation de la dispersion de la silice après chaque étape

Sur la Figure II-9, le spectre de diffusion des particules de silice non traitées de fraction volumique $\Phi_{\text{SiO}_2}=1.0\%$, est comparé aux spectres obtenus pour les particules après fonctionnalisation, et après surgreffage. En commençant aux petits vecteurs de diffusion, l'intensité diffusée augmente avant d'atteindre un pic vers 0.009 \AA^{-1} , pour la silice nue, qui est la signature des interactions répulsives, d'origine électrostatique. La position du pic est en accord avec les caractérisations déjà décrites au cours de ce chapitre. À grand q , les intensités diffusées par tous les échantillons se superposent, et diminuent en décrivant une loi de Porod de puissance q^{-4} , caractéristique des interfaces bille de silice/solvant. La superposition des intensités à grands q s montre qu'il n'est pas possible d'observer la couche organique greffée, d'une part parce qu'elle est certainement très faible, et d'autre part parce que le contraste entre la couche organique et le solvant hydrogéné est trop faible.

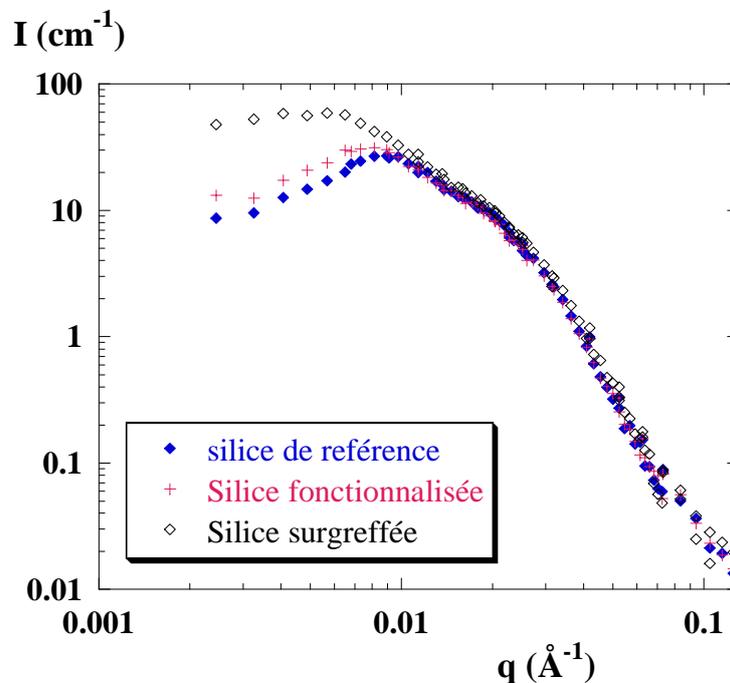


Figure II-9 : Evolution de la dispersion colloïdale après chaque étape de greffage, $\Phi_{\text{SiO}_2}=1.0\%$

Après silanisation, la structure a été à peine modifiée dans la fenêtre d'observation. On relève que la fenêtre d'acquisition correspond à une gamme de taille allant de quelques Ångströms jusqu'à plusieurs centaines d'Ångströms, ce qui permet de bien caractériser les billes de silice et leur état d'agrégation. Les petites variations d'intensité observées aux faibles vecteurs de diffusion, sont en accord avec une légère modification des interactions interparticules, et peut-être une très légère agrégation des nanoparticules.

Une fois que l'initiateur est sur-greffé, l'intensité aux petits q , augmente sans changer l'allure du spectre à grand q . L'intensité du pic a doublé (elle passe de 32cm^{-1} à 60cm^{-1}), de plus le pic s'est élargi et a été déplacé vers les plus faibles valeurs de q . Ce comportement est compatible avec une légère agrégation de 4 ou 5 particules par agrégat (en moyenne).

II.4. Conclusion

Lors de l'étape de fonctionnalisation nous avons vu que l'on parvient à obtenir une monocouche de silane parfaitement bien définie, à condition de travailler à des taux de greffage de l'ordre de 1 silane par nm^2 . Par ailleurs, les analyses élémentaires montrent que le rendement de greffage entre la quantité de fonctions thiols engagée et la quantité effectivement greffée est de l'ordre de 85%. L'étude DNPA effectuée sur cette première étape, montre que nous conservons des particules dispersées en solution, stabilisées par des interactions électrostatiques.

Lors de l'étape de surgreffage, nous concluons que la solution reste à l'état d'une dispersion colloïdale bien définie, durant cette dernière étape de greffage de l'amorceur. De plus nous parvenons à décrire la densité de greffage de l'amorceur, qui est de l'ordre de 0,34 fonctions halogénées par nm^2 , disposées selon une monocouche, comme caractérisé en RMN du silicium à l'étape de silanisation.

Références :

- (1) Van Der Voort, P.; Vansant, E. F. J. *Liq. Chrom & Rel. Technol.* **1996**, 19, 2723.
- (2) Wesslau, H. *Macromolekular chemistrie* **1956**, 20, 111.
- (3) Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1990**, 23, 65.

Chapitre 3

Chapitre III. Polymérisations du styrène	73
III.1. Introduction	73
III.2. Polymérisations en solution	74
III.2.1. Synthèse et caractérisation de l'amorceur	74
III.2.2. Etude cinétique de la polymérisation en solution du styrène	76
III.2.3. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles du PS en solution dans le DMAc : bon solvant ou solvant Θ .	82
III.3. Polymérisations du styrène sur les particules de silice.	83
III.3.1. Conditions opératoires	83
III.3.2. Cinétique chimique de la polymérisation du styrène sur les particules de silice.	84
III.3.2.1. Présentation des expériences effectuées	85
III.3.2.2. Influence du temps de polymérisation	89
III.3.2.3. Influence du rapport de cuivre (I)/amorceur	89
III.3.2.4. Influence de la quantité d'amorceurs libres	90
III.3.2.5. Effet de la fraction volumique de monomère	91
III.3.2.6. Phénomènes de gélification	93
III.3.3. Caractérisation de l'évolution des masses molaires du PS sur les particules de silice.	94
III.3.3.1. Comparaison chaînes libres et chaînes greffées	94
III.3.3.2. Suivi cinétique des masses molaires	95
III.4. Suivi cinétique de la polymérisation sur les particules (couplage résultats chimie et neutrons)	98
III.4.1. Suivi cinétique, étude exploratoire et DNPA	99
III.4.1.1. Suivi de la croissance de la couronne en "matching" partiel du cœur (SiP11)	100
III.4.1.2. Caractérisations de particules greffées bien définies (SiP13)	103
III.4.1.2.1. Mesures DNPA	104
III.4.1.2.2. Caractérisation par diffusion de la lumière de l'échantillon	107
III.4.1.2.3. Diffusion dynamique	107
III.4.1.2.4. Diffusion statique	109
III.4.1.3. Etude du greffage d'un échantillon deutérié (SiP36)	110

III.4.2. Suivi cinétique DNPA de la croissance de la couronne : cas idéal (SiP32)	112
III.4.2.1. Conditions opératoires :	112
III.4.2.2. Analyses thermogravimétriques :	113
III.4.2.3. Suivi cinétique par DNPA	115
III.4.2.3.1. Matching du polymère : étude de l'agrégation	115
III.4.2.3.2. Matching de la silice : étude de la croissance de la couronne	116
III.5. Forme et structure des particules greffées de PS en solution.	117
III.5.1. Purifications des particules greffées	117
III.5.2. Analyse quantitative des couronnes	118
III.5.3. Mesure de l'épaisseur de la couronne	122
III.6. Conclusion	124

Chapitre III. Polymérisations du styrène

III.1. Introduction

La polymérisation à partir des particules de silice Nissan fonctionnalisées (voir chapitre précédent), doit être conduite en présence du solvant dans lequel les particules sont en suspension, le diméthylacétamide (DMAc).

Avant d'entreprendre le greffage du polymère sur les nanoparticules, il était important de vérifier la faisabilité des polymérisations dans les conditions particulières imposées par la suspension colloïdale de silice. Pour cela, nous avons effectué des polymérisations dites « modèles », en l'absence des particules, mais dans des conditions similaires à celles imposées par le sol, c'est à dire même solvant, et même amorceur de polymérisation. Nous présenterons les résultats obtenus pour ces polymérisations. Suite à cette étude, nous préciserons les conditions opératoires optimum déterminées pour ce monomère.

Les résultats obtenus lors de la polymérisation du styrène à partir des particules de silice seront ensuite présentés, analysés et explicités. Nous exposerons les difficultés rencontrées lors de la transposition des conditions opératoires déterminées en solution, au système colloïdal. Ce monomère a été le premier que nous avons étudié et il a permis de mettre au point les différentes techniques de synthèse et de caractérisation mais aussi de comprendre les limites de cette technique de greffage. De nombreuses polymérisations ont été effectuées. Nous présenterons en détail certaines d'entre elles, et nous donnerons les tendances qui se dégagent de l'ensemble, afin de justifier les choix qui ont été effectués dans cette étude.

Nous parlerons enfin des expériences de suivi de la croissance de la couronne de polymère sur les particules de silice par diffusion de neutrons aux petits angles. Une analyse plus quantitative sera effectuée sur les échantillons les plus caractéristiques.

Dans une dernière partie, nous décrirons différents ajustements théoriques permettant de reproduire plus ou moins fidèlement les courbes expérimentales.

III.2. Polymérisations en solution

La voie de polymérisation radicalaire contrôlée que nous utilisons dans le cadre de cette étude, est la Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (ATRP en anglais). Cette technique mise au point par Matyjaszewski [1], est basée sur un transfert réversible d'un halogène entre un complexe organométallique et le radical en croissance. Le principe et les détails concernant cette technique sont décrits au chapitre I.1.5.3.

III.2.1. Synthèse et caractérisation de l'amorceur

Afin de nous rapprocher le plus possible des conditions de polymérisation à partir des particules, nous avons synthétisé un amorceur dont la structure est proche de celui greffé à la surface de la silice (Schéma III-1) :

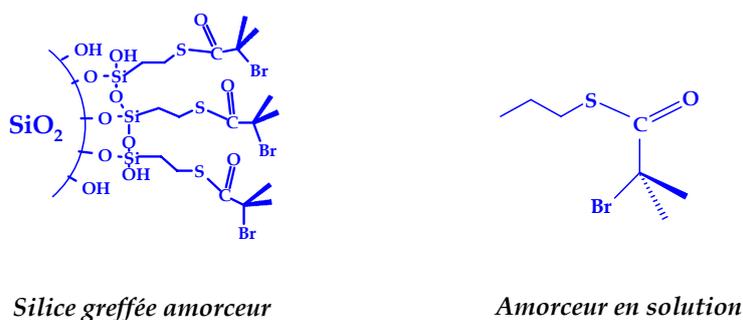


Schéma III-1 : Présentation des amorceurs greffés et de l'amorceur en solution.

Nous avons choisi de travailler avec le propanethiol, molécule identique à la partie alkyle du silane utilisé lors de la fonctionnalisation des particules de silice. Nous avons effectué une estérification à partir de la fonction thiol, par réaction avec le bromure d'acyle (bromure de 2-bromoisobutyroyle) similaire à la réaction effectuée à l'étape de surgreffage des fonctions amorçantes sur la silice. La réaction est effectuée en présence de pyridine, base qui permet d'avoir une plus grande labilité de l'hydrogène du thiol, et de capter l'acide bromhydrique formé au cours de la réaction, sous forme de bromhydrate de pyridinium selon le Schéma III-2.

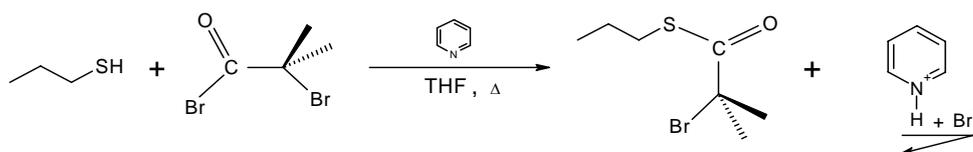


Schéma III-2 : Synthèse de l'amorceur bromoisobutyrate de mercaptopropyle (BIBMP).

La synthèse a été effectuée dans le THF, où le sel de Pyridine précipite au fur et à mesure de la réaction. Le précipité est séparé par filtration, et le solvant est évaporé. Eventuellement le thioester ainsi obtenu est purifié par distillation sous pression réduite.

Les rendements de réaction sont supérieurs à 90%. L'amorceur de polymérisation est caractérisé par IR et RMN du proton.

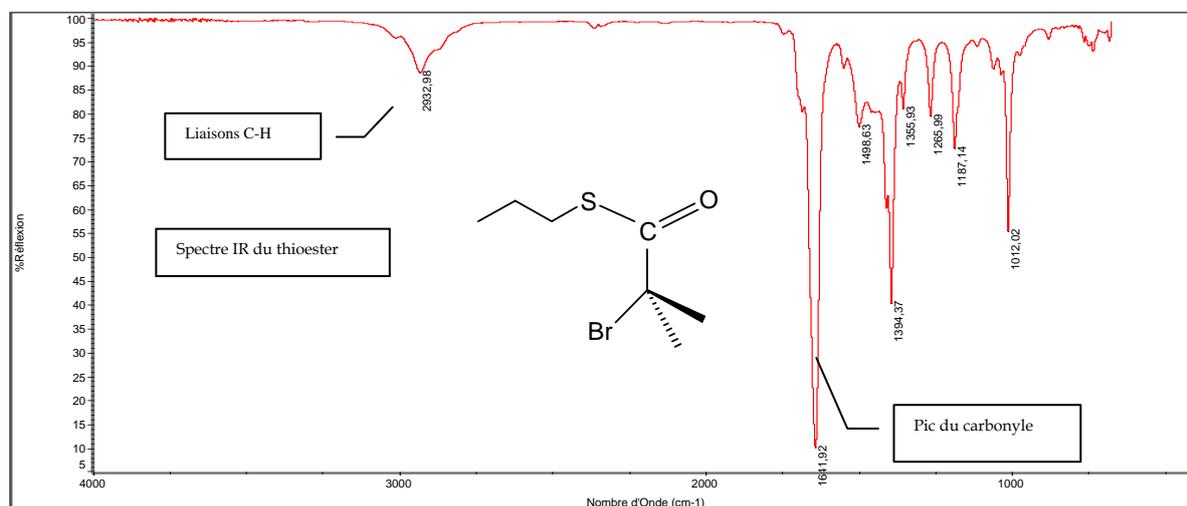


Figure III-1 : Caractérisation IR de l'amorceur de polymérisation.

Le spectre IR de la Figure III-1 présente un pic intense à 1642 cm^{-1} , qui nous permet de mettre clairement en évidence la présence d'une fonction carbonyle.

Sur la Figure III-2, nous présentons le spectre en RMN du proton de l'amorceur, pour lequel nous donnons l'attribution des pics. Ce spectre nous montre que l'amorceur est particulièrement pur, car nous n'observons pas la présence de pics parasites dans la ligne de base.

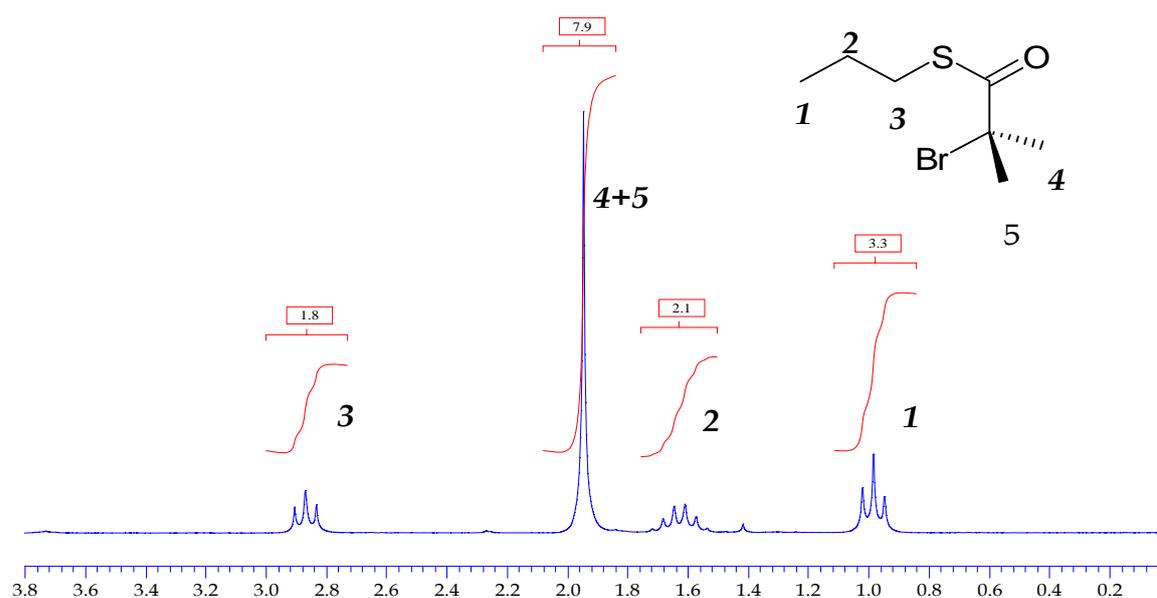


Figure III-2: RMN ^1H du 2-bromoisobutyrate de mercaptopropyle (BIBMP).

III.2.2. Etude cinétique de la polymérisation en solution du styrène

L'amorceur décrit dans le paragraphe précédent a été utilisé pour la polymérisation du styrène par ATRP en présence du complexe cuivre (I)/PMDETA. La N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylènetriamine (PMDETA) joue le rôle de ligand et permet de solubiliser le cuivre dans le solvant organique. Le choix de ce ligand par rapport à la bipyridine (biPy) ou ses dérivés, a été fait pour plusieurs raisons : d'une part, une meilleure miscibilité de la PMDETA dans le DMAc, et d'autre part, ce ligand conduit à des vitesses de polymérisation plus rapides pour le polystyrène. Ceci est dû en partie à un potentiel redox plus important pour le complexe cuivre/PMDETA que le complexe cuivre/bipy, générant des vitesses d'activation plus grandes des espèces dormantes.

Pour se rapprocher des conditions de greffage sur particules, nous avons utilisé le même solvant : le DMAc, dans des concentrations similaires à celles imposées par la suspension colloïdale initiale. Le travail effectué consiste en l'optimisation des paramètres de la polymérisation tels que la stoechiométrie des réactifs ou la température de travail, afin d'obtenir les meilleurs taux de conversion de polymérisation et des masses molaires (M_n expérimentales) les plus proches possible des valeurs théoriques ; tout en conservant un bon contrôle cinétique de la polymérisation. Les conditions opératoires utilisées pour les différentes expériences sont décrites dans le Tableau III-1.

Tableau III-1: Récapitulatif des données sur les polymérisations en solution.

Nom	Stoechiométries par rapport à l'amorceur			Température de polymérisations : 110°C		
	Cu I	PMDETA	Thioester	%v de DMAc	DP théorique	Max conversion
AEHP2	0.24	0.24	1	25%	36	40%
AEHP3	0.79	0.79	1	25%	73	62%
AEHP7	0.6	0.6	1	38%	47	59%
AEHP10	0.6	0.6	1	25%	220	64%
AEHP15	0.6	0.6	1	26.7%	180	69%
<i>Expériences en présence de 0.6 eq de DMAP et 0.6eq de DMAP,2HCl :</i>						
AEHP11	0.6	0.6	1	46.60%	88	24%
AEHP12	0.6	0	1	46.60%	88	38%

On peut dans un premier temps, constater que le taux de conversion des polymérisations est d'autant plus élevé que l'on ajoute plus de cuivre I. On note également que les conversions sont similaires pour des polymérisations à 0,79 eq et 0,6 eq de cuivre et de PMDETA, mais nous verrons que les critères de contrôle de la polymérisation sont

sensibles à ces conditions différentes. La température de travail a été choisie par analogie avec les polymérisations en bulk décrites pour le styrène, c'est à dire 110°C. Pour toutes ces synthèses, nous avons choisi de travailler à un équivalent de PMDETA par rapport au cuivre.

Comme mentionné dans le chapitre I.3, le contrôle cinétique est décrit d'une part, à travers l'évolution du $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps (les courbes sont présentées dans la Figure III-3 pour chacune des expériences), et d'autre part à travers l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion (par comparaison aux valeurs théoriques).

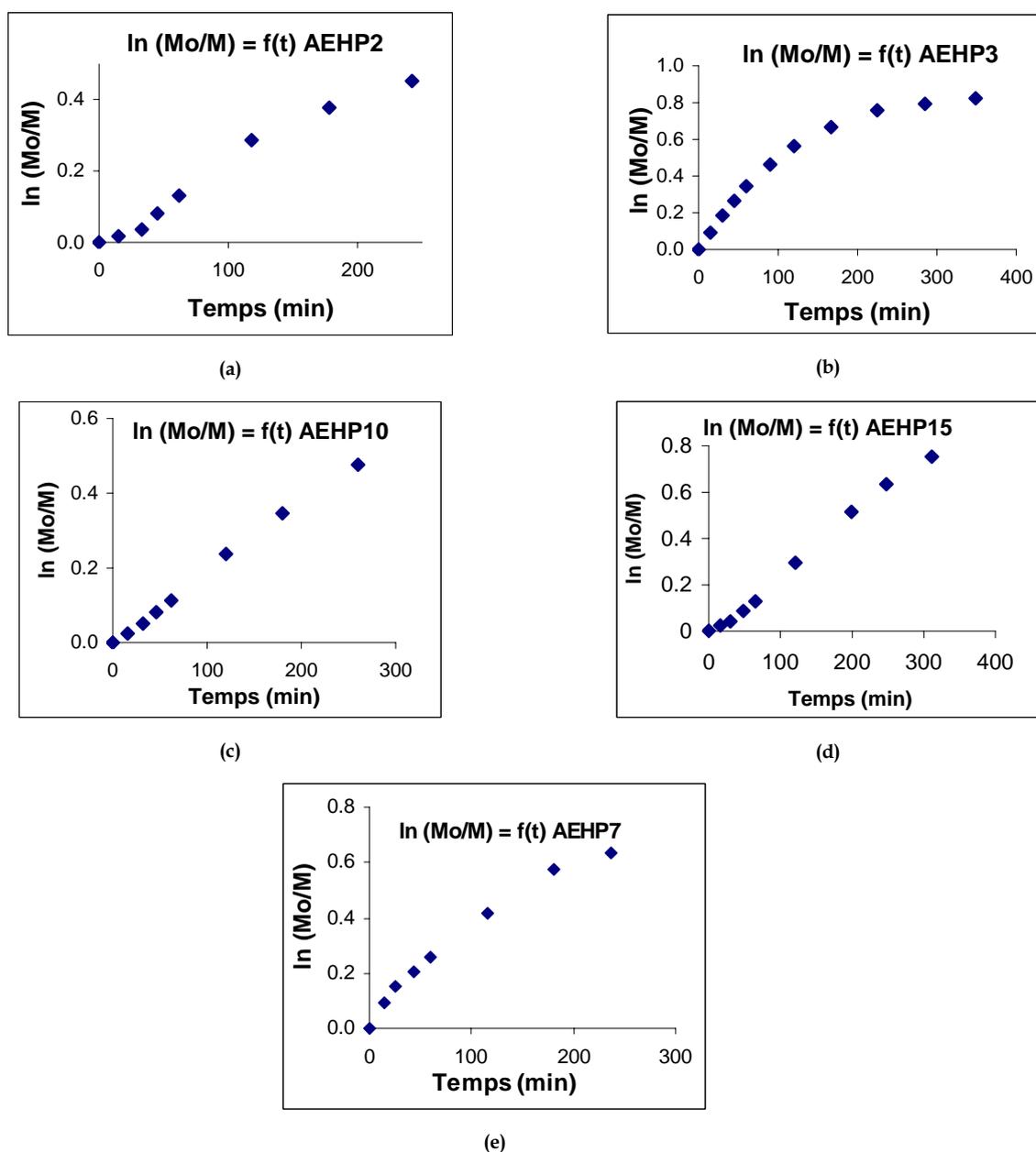


Figure III-3: Suivi cinétique des polymérisations en solution

Dans la Figure III-3 cas (a), la polymérisation a été conduite en présence de 0.24 équivalents de cuivre(I). L'affaissement de la courbe sur les temps longs montre que l'on a des réactions de terminaisons irréversibles. On perd donc du contrôle et la polymérisation finit par s'arrêter complètement (conversion maximum $\approx 40\%$). La courbe $\ln([M]/[M]_0)$ vs t , montre une concavité vers le haut en début de polymérisation, ce qui traduit un amorçage lent. La faible concentration de cuivre ne conduit donc pas à une polymérisation contrôlée. L'effet radical persistant ne peut pas se mettre en place correctement et la quantité de désactivant reste faible pour éviter les réactions de terminaisons irréversibles. Nous avons alors décidé d'augmenter le ratio de cuivre(I) par rapport à l'amorceur engagé pour la polymérisation AEHP3, pour laquelle nous nous sommes placés à 0.79 équivalents. Dans ces conditions, on voit (Figure III-3, cas (b)) que l'amorçage de la polymérisation est rapide (linéarité de la courbe). Cependant, à temps plus long, l'évolution de la courbe $\ln([M]/[M]_0)$ vs t s'écarte de la linéarité et tend vers un plateau. Ceci traduit encore une diminution de la concentration en espèces actives, et donc la présence de réactions de terminaisons irréversibles.

Afin de diminuer la concentration en espèces radicalaires, nous avons décidé de réajuster la concentration en cuivre(I) engagée. Pour les synthèses AEHP10 et AEHP15, nous avons effectué les réactions avec 0.6 équivalents de cuivre(I). Ces deux synthèses ont été effectuées dans les mêmes conditions, seul le degré de polymérisation théorique a été changé (cf. Tableau III-1). Les courbes de $\ln([M]_0/[M])$ vs t correspondantes sont présentées Figure III-3 dans les cas (c) et (d). On observe une bonne linéarité des courbes en fonction du temps dans les deux cas, ce qui traduit un bon contrôle de la polymérisation.

Nous avons également effectué une polymérisation (AEHP7) à fraction volumique de solvant plus importante en conservant les stoechiométries de cuivre(I) et de PMDETA par rapport à l'amorceur. Dans ce cas nous perdons légèrement la linéarité de la courbe $\ln([M]/[M]_0)$ vs t (cf. , cas (e)), ce qui signifie qu'une quantité trop importante de solvant est défavorable au bon contrôle de la polymérisation, particulièrement aux temps de réaction longs. La concentration en espèces désactivantes est trop faible pour compenser la vitesse des réactions de terminaison. En comparant dans le Tableau III-1 les conversions obtenues pour deux réactions AEHP7 et AEHP10, effectuées dans les mêmes conditions opératoires, seul le pourcentage volumique de solvant est différent. On remarque que la conversion est influencée par la fraction volumique de solvant introduit pour la réaction. Le taux de conversion maximum diminue lorsque la fraction volumique de solvant augmente. Cet effet a déjà été observé lors de la polymérisation du styrène dans un solvant polaire similaire : le diméthylformamide [2].

Nous venons de discuter l'évolution des courbes cinétiques et des conversions obtenues pour les différentes expériences. Il nous faut maintenant discuter l'évolution des masses molaires et des I_p (indice de polymolécularité donné par $I_p = M_w/M_n$). L'analyse des masses se fait par chromatographie d'exclusion stérique, utilisant une double détection (réfractomètre différentiel et diffusion de la lumière).

Le rapport $[Cu(I)]/[Cu(II)]$ est un facteur important dans le contrôle des masses molaires. En effet, ces deux espèces interviennent au niveau de l'équilibre thermodynamique entre espèces actives et espèces dormantes, en ATRP. Un excès de cuivre à l'état d'oxydation I, déplace l'équilibre vers la formation d'espèces radicalaires (espèces actives), favorisant ainsi les réactions de terminaisons irréversibles. De la même manière un excès de cuivre II favorise les espèces dormantes, ce qui a pour effet de ralentir la réaction, voir de l'arrêter. Cependant le cuivre II est indispensable pour le contrôle de la réaction, et dans notre cas il est généré par effet radical persistant. Si trop peu de cuivre II est fabriqué, la réaction n'est pas contrôlée, ce qui implique un écart des masses molaires expérimentales par rapport aux masses molaires théoriques, ainsi qu'un élargissement de la distribution des masses molaires.

L'analyse de l'évolution des masses molaires (M_n) en fonction de la conversion (Figure III-4) confirme l'analyse de l'évolution du $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps. Pour l'expérience AEHP2, les masses théoriques et pratiques sont très proches, mais la polymolécularité obtenue est assez grande ($\sim 1,6$).

Cela peut être dû à la faible concentration en Cu(I), qui ne permet pas de générer suffisamment de Cu(II), nécessaire pour obtenir un bon contrôle des masses molaires. Dans le cas de l'expérience AEHP3, nous travaillons cette fois avec un trop grand excès de Cu(I) qui a pour conséquence de déplacer l'équilibre vers les espèces actives, favorisant les réactions de terminaisons. Ces réactions de terminaisons conduisent à des valeurs de masses molaires plus élevées que les masses théoriques avec une polymolécularité plus large.

Enfin l'analyse des M_n obtenues pour les échantillons AEHP10 et AEHP15, montre une courbe $\ln([M]_0/[M])$ vs t (cf. Figure III-4) linéaire (0,6 équivalents de Cu(I)), et une évolution des M_n expérimentaux très proches des masses théoriques, avec des indices de polymolécularités inférieurs à 1,1.

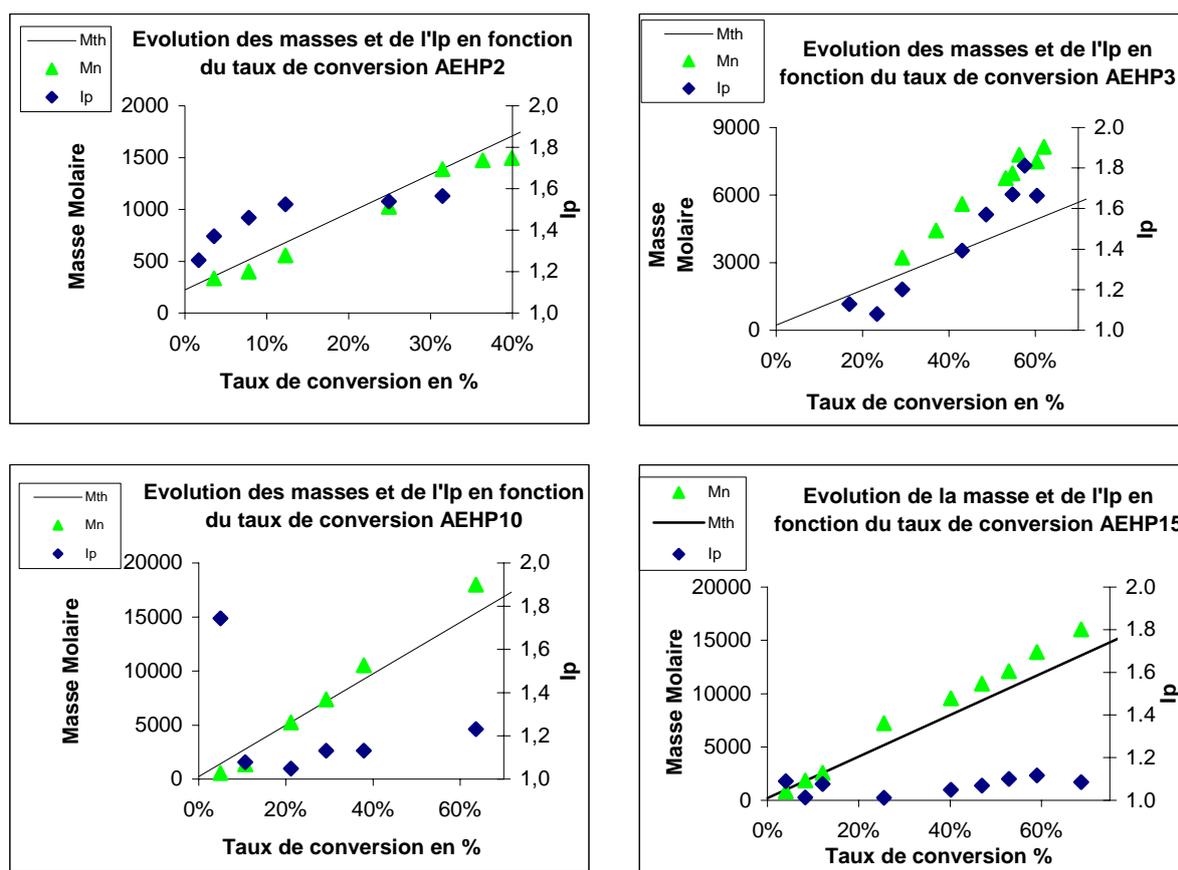


Figure III-4: Suivi des masses et des I_p en fonction de la conversion

Conclusion

En travaillant à 0,6 équivalents de Cu(I) et de PMDETA par rapport à l'amorceur, nous obtenons les conditions optimales de polymérisation du styrène en présence de diméthylacétamide à 110°C, avec un amorceur contenant une fonction thioester. Ces conditions permettent d'obtenir une conversion de 65 à 70%, avec un bon contrôle cinétique de la polymérisation, traduisant le "caractère contrôlé" de la réaction et permettent d'obtenir des masses proches des valeurs prédites, en maintenant un indice de polymolécularité faible.

Deux expériences complémentaires ont été effectuées afin de déterminer l'influence d'un composé utilisé lors de la fonctionnalisation de la silice. Il s'agit de la diméthyl aminopyridine (DMAP) introduite lors de l'étape de "surgreffage" du bromure d'acyle pour générer la fonction amorçante sur les particules de silice. Au cours de ce surgreffage, nous générons également le bromhydrate correspondant. Nous avons donc procédé à des polymérisations modèles en présence de chlorhydrate de DMAP (synthèse à partir de l'acide chlorhydrique). Cette étude a permis de déterminer l'influence de ces composés sur la polymérisation, et de statuer sur l'utilité des étapes de purification du sol. Nous avons

également vérifié l'influence de la présence de la PMDETA dans la solution (AEHP11 avec PMDETA, et AEHP12 sans PMDETA), car la diméthylaminopyridine présente des fonctions aminées capables de complexer le cuivre, et de jouer le rôle de ligand.

Les polymérisations AEHP 11 et AEHP 12 ont été conduites avec un rapport cuivre (I) sur amorceur de 0,6 (conditions optimums déterminées précédemment). Ces deux synthèses montrent (Cf Tableau III-1) que les taux de conversions sont plus faibles (inférieur à 40%) en présence de DMAP. Cependant la réaction donne une plus grande conversion si l'on n'utilise pas de PMDETA.

Les analyses de l'évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps sont présentées dans la Figure III-5.

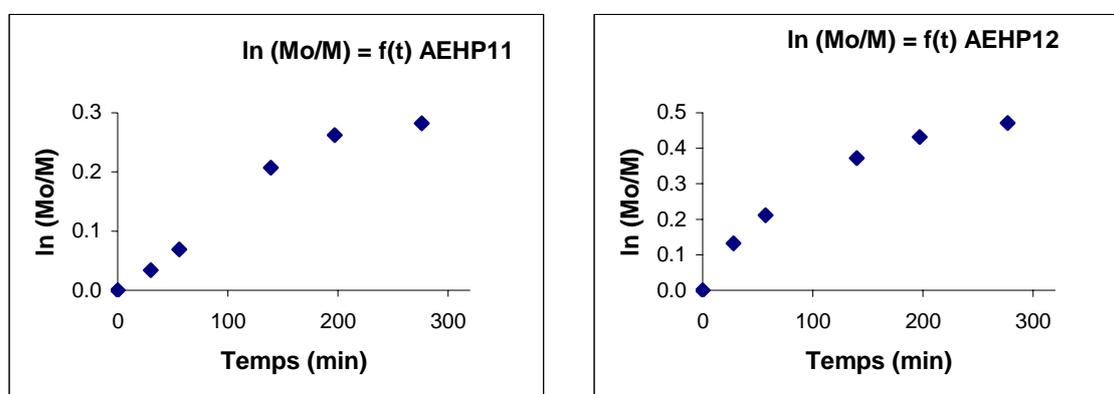


Figure III-5 : Evolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour les échantillons synthétisés en présence de DMAP

Pour les deux synthèses, on observe un plateau aux temps de réaction supérieurs à 200min, ce qui veut dire que l'on perd des centres actifs et que des réactions de terminaisons ont lieu, après 3H de réaction. Ce contrôle est cependant particulièrement bon au début de la synthèse avec la PMDETA (polymérisation AEHP11), jusqu'à 150 minutes. Pour la polymérisation AEHP12, le tracé de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps n'est jamais linéaire : nous ne contrôlons donc pas cette réaction. La PMDETA utilisée dans le cas AEHP11 contribue donc au contrôle de la polymérisation.

Conclusion

Nous venons de voir que la polymérisation du styrène dans le DMAc est bien contrôlée, et présente un "caractère vivant" si l'on travaille à 0.6 équivalents de cuivre (I) et 0,6 équivalents de PMDETA par rapport à l'amorceur.

Nous avons également pu observer que la DMAP constitue un poison pour la polymérisation contrôlée du styrène, il est donc absolument nécessaire d'effectuer la purification de la silice après l'étape de surgreffage via l'ultrafiltration.

III.2.3. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles du PS en solution dans le DMAc : bon solvant ou solvant Θ .

Nous avons mesuré la diffusion de neutrons aux petits angles de chaînes de polystyrène dans le diméthylacétamide, en solution diluée. Nous avons préparé une solution de polystyrène (M_n de 17050g/mol avec une polydispersité $I_p=1.34$) à une fraction volumique de 0.3%v dans le DMAc, correspondant à une solution diluée. Le spectre donné en Figure III-6, permet de déterminer le rayon de giration des chaînes.

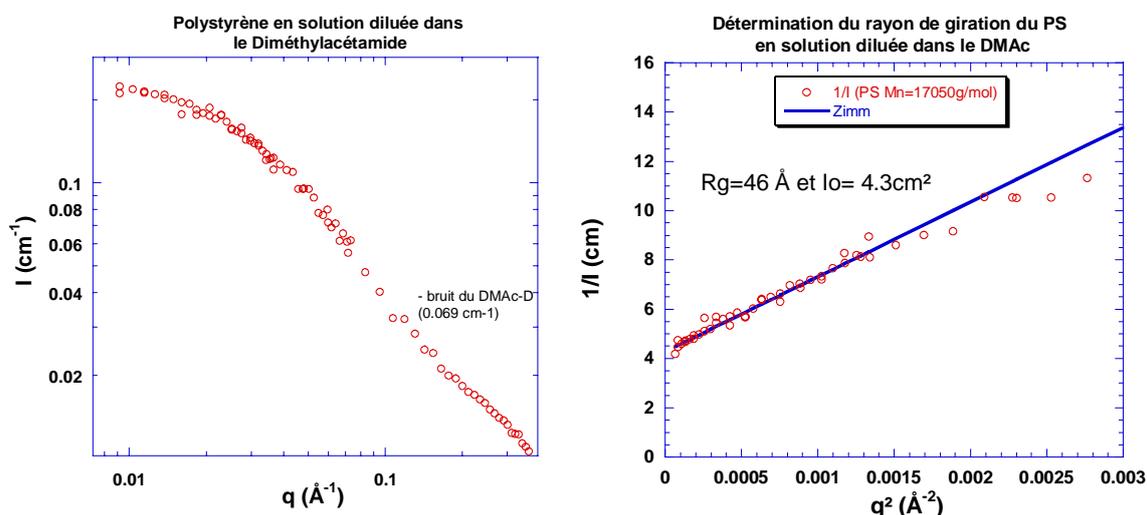


Figure III-6 : Caractérisation DNPA du polystyrène en solution diluée dans le DMAc

Nous utilisons un ajustement à la formule de "Zimm"; en représentation graphique $1/I$ en fonction de q^2 , celui-ci se traduit par une droite jusqu'à $0,022\text{\AA}^{-1}$, ce qui correspond à la limite usuelle ($q \cdot R_g=1$) pour des chaînes linéaires en bon solvant ou en solvant théta.

Nous obtenons un rayon de giration de 46\AA . Pour le polystyrène en solvant Θ , on s'attend à :

$$R_g = 0,275 \times \sqrt{M_w} \quad (3.1)$$

Comme rapporté par Debye et Notley en 1955, et abondamment vérifié par DNPA [3]. Cette relation donne pour $M_w=(M_n \times I_p)=17050 \times 1,34=22850$ g/mol, un rayon de giration de 42\AA . La valeur mesurée de 46\AA suggère un "gonflement" très léger. Le DMAc est plutôt un solvant Θ qu'un bon solvant.

III.3. Polymérisations du styrène sur les particules de silice.

Dans cette partie, nous nous attacherons à optimiser différents paramètres pouvant influencer la polymérisation du styrène à partir des particules de silice, tout en conservant ceux déterminés précédemment lors des polymérisations modèles. La réaction générale de la polymérisation est présentée sur le Schéma III-3. La polymérisation du styrène se fait à partir des particules greffées amorceur et d'amorceur libre en solution. Cet amorceur libre est un amorceur sacrificiel permettant d'améliorer le contrôle de la polymérisation. L'amorceur libre génère des chaînes en solution que nous caractérisons par chromatographie d'exclusion stérique.

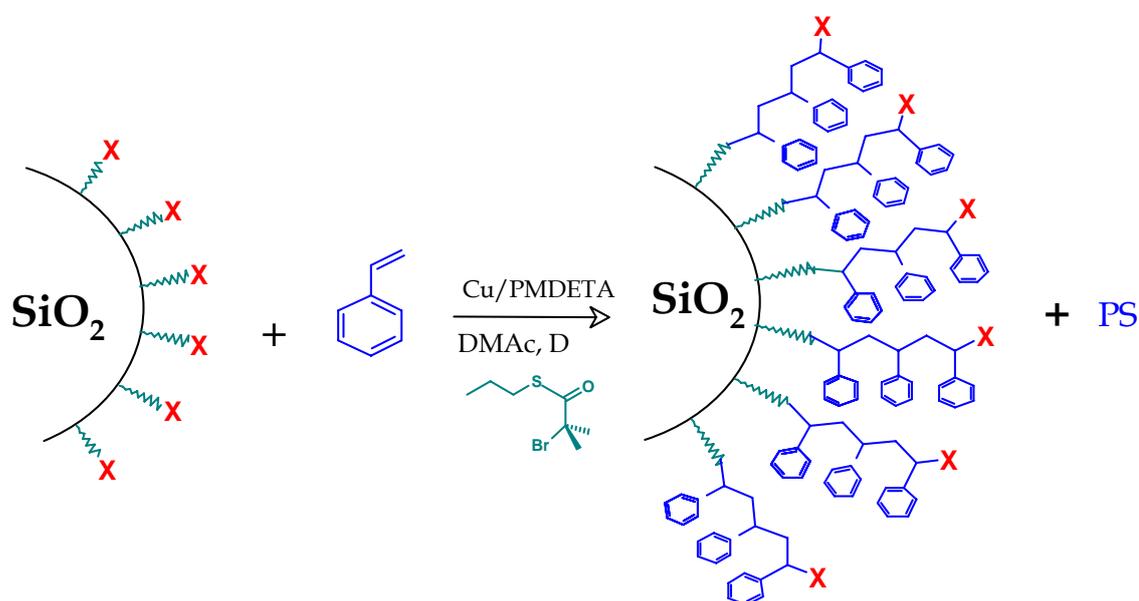


Schéma III-3 : Principe du greffage du PS sur les particules de silice

III.3.1. Conditions opératoires

Dans un tricol de 500ml, conditionné sous argon, on introduit 250 mg de cuivre I (1,75 mmol), puis un équivalent de PMDETA (366 μ L) et 2 ml de diméthylacétamide. Le mélange est agité jusqu'à totale dissolution de Cu(I). On additionne alors sous agitation 90 ml de sol surgreffé amorceur à 3,48%w de SiO₂. Le taux de fonctions halogénées par nm² est de 0.34 Br par nm², soit 0,33 mmol d'amorceurs greffés. La quantité d'amorceurs présente dans la dispersion étant insuffisante pour obtenir le contrôle de la réaction, on ajoute 6 équivalents d'amorceurs libres (1,95mmol, soit 351 μ L), de structure identique à celui greffé : le BIBMP (amorceur synthétisé pour les polymérisations modèles décrites précédemment). Le styrène est ajouté en quatre fois afin de ne pas perturber la stabilité du sol par un changement trop

violent de la polarité du solvant. On introduit goutte à goutte 10ml de styrène en début de réaction, puis 15 ml de 15 min à 1 H de réaction, puis 64 ml entre 1H et 2H de réaction, enfin 90 ml de styrène entre 2 H et 4 H de réaction. Ceci porte au total à 179 ml la quantité totale de styrène introduit.

Dans ces conditions les fractions volumiques finales sont de 66%_v en styrène et 33%_v de DMAc.

Toutes les solutions sont dégazées avant leur utilisation.

On démarre la réaction en plongeant le tricol dans un bain d'huile à 110°C.

III.3.2. Cinétique chimique de la polymérisation du styrène sur les particules de silice.

À partir des résultats obtenus pour différentes polymérisations, nous analyserons l'influence de la stoechiométrie des différents réactifs et de la densité de greffage de l'amorceur sur l'efficacité de la polymérisation, tout en veillant à la conservation de la stabilité colloïdale.

Toujours dans cette étude, nous donnerons les effets de la présence ou non d'amorceurs en solution, ainsi que la conséquence de l'augmentation de la concentration en particules de silice.

La stabilité du sol pendant et après polymérisation sera également décrite en détails et nous présenterons les paramètres et les conditions qui l'influencent.

Le greffage de polystyrène à partir de particules de silice a été décrit pour des particules de silice préparées par la technique "Stöeber", de 300 nm et 75 nm de diamètre (Patten & al [4]) en 2001. On relève dans cet article que les densités de greffage obtenues pour l'amorceur sont très élevées, (2 à 3 Br par nm² pour les particules de 75 nm de diamètre et 4 à 5 Br/nm² pour les particules de 300nm). Les taux de greffage sont donc plus faibles pour les particules plus petites. Ce résultat suggère que l'obtention de nano-billes de silice de diamètre 10nm avec une densité de greffage en amorceur supérieur à 1 Br/nm² correspond à un niveau supérieur de difficulté, c'est pourquoi nous parvenons seulement à 0.4 Br/nm².

Au cours de notre étude, nous nous sommes attachés à maintenir les particules de silice bien dispersées dans le solvant. En plus des meilleures possibilités d'usage par la suite (telles que l'étude des propriétés mécaniques), la bonne dispersion permettra de caractériser la couronne de polymère par diffusion des neutrons aux petits angles. La perte de stabilité de la suspension colloïdale a pour incidence de complètement masquer le signal qui serait obtenu en DNPA pour une couronne de polymère greffé. Ces difficultés de caractérisations seront abordées dans la suite de ce chapitre. La déstabilisation s'accompagne souvent d'une

gélification du système, visible macroscopiquement. Pour l'ensemble des échantillons présentés, nous prendrons donc soin de préciser l'aspect macroscopique du milieu réactionnel, afin de nous guider dans le choix des conditions opératoires.

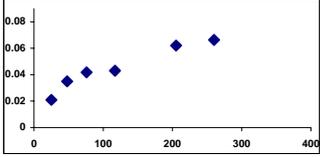
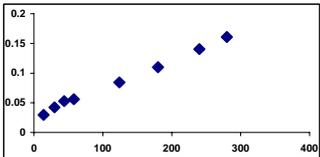
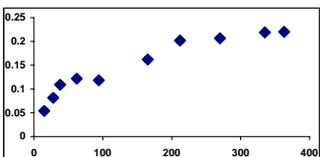
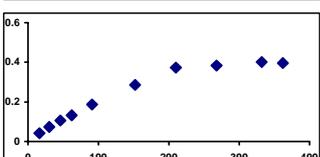
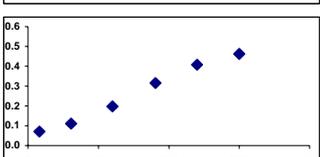
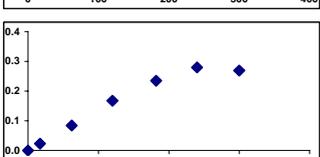
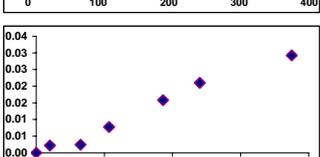
Les premières polymérisations effectuées ont été menées en l'absence d'amorceurs libres, suivant les conclusions de Patten pour les particules les plus petites. La stoechiométrie a été choisie en supposant que la silice était greffée à 1 amorceur par nm^2 , alors que la valeur réellement obtenue s'est avérée beaucoup moindre (de l'ordre de 0.1 à 0.4 amorceur/ nm^2). Les stoechiométries réelles ont été biaisées par un facteur qui était inconnu au moment des polymérisations. Ce décalage entre les quantités théoriques et pratiques d'amorceurs greffés est quasiment systématique et vient du délai souvent très grand (un à deux mois) des analyses élémentaires effectuées sur les sols greffés amorceurs. Cette technique est la seule qui nous est accessible et qui permette de quantifier le brome greffé sur la silice. Ceci a pour inconvénient de conduire à des erreurs de stoechiométrie au moment des polymérisations.

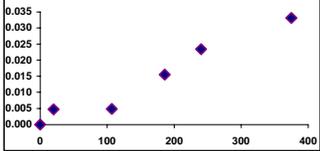
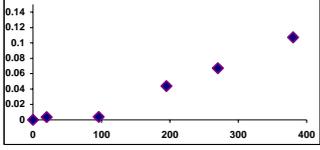
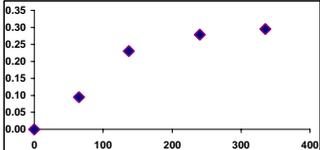
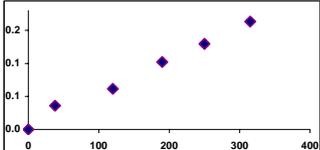
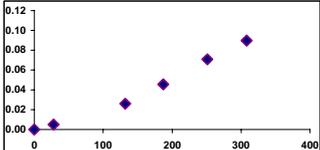
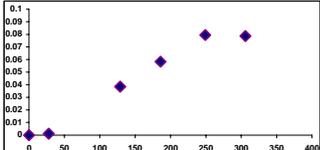
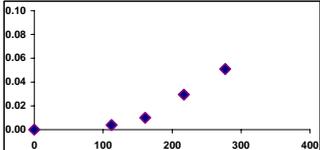
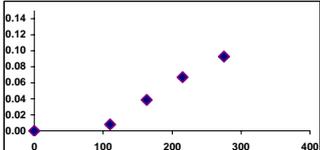
III.3.2.1. Présentation des expériences effectuées

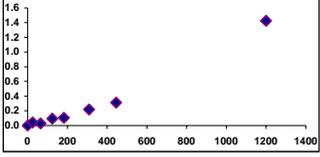
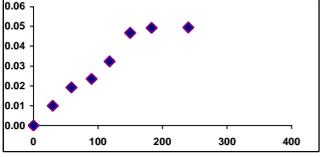
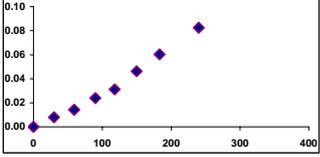
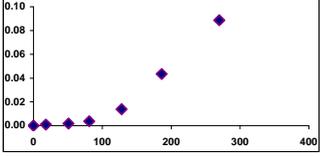
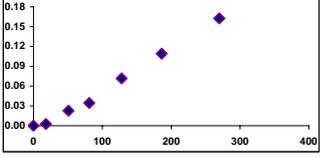
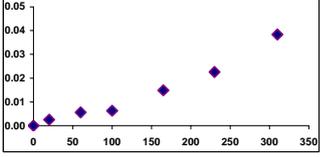
Le Tableau III-2 regroupe l'ensemble des informations collectées pour les différentes polymérisations. Nous avons recalculé toutes les stoechiométries des réactifs engagés après analyses élémentaires des sols fonctionnalisés amorceur.

Ce tableau exhaustif des synthèses effectuées permet de présenter le cheminement des améliorations apportées au système. Dans la plupart des cas, nous avons malheureusement observé la gélification du milieu réactionnel, c'est pourquoi nous avons réitéré les polymérisations, en changeant certains paramètres. Les synthèses ont toujours été conduites avec l'objectif d'améliorer les taux de conversion, tout en conservant un certain contrôle de la polymérisation.

Tableau III-2 : Récapitulatif des données des réactions de greffage du styrène sur la silice

Nom échantillon	Cu/PMDETA/Am	amorceur libre (éq greffés)	Nb de Br/nm ²	Conversion en %	t (min)	Ln(Mo/M)=f(t)	%w SiO ₂ dans sol de départ	%v Styrène	Etat de stabilité du sol	Nbs d'additions de monomère
	(eq Am total)									
AEH SiP4	6.4/6.4/1	0	0.13	12	1200		3.48	50	Gel	1
AEH SiP5'	0.93/0.93/1	0	0.73	17	300		3.48	50	R.A.S.	1
AEH SiP6	10.5/10.5/1	0	0.42	19.8	380		3.48	44.4	Gel	1
AEH SiP7	0.9/0.9/1	10.5	0.42	39.6	400		3.48	36	Gel	1
AEH SiP8	0.6 / 0 / 1	0	0.12	14	300		3.48	33	TROUBLE	2
AEH SiP9	0.3 / 0 / 1	0	0.12	8	300		3.48	33	TROUBLE	2
AEH SiP11BIS	1.75/1.75/1	6.15	0.12	4.5	400		3.48	35.93	R.A.S.	2

Nom échantillon	Cu/PMDETA/Am (eq Am total)	amorceur libre (eq greffés)	Nb de Br/mm ²	Conversion en %	t (min)	Ln(Mo/M)=f(t)	%w SiO ₂ dans sol de départ	%v Styrène	Etat de stabilité du sol	Nbs d'additions de monomère
AEH SiP12BIS	20.2/20.2/1	0	0.12	4.5	400		3.48	52.7	Gel	2
AEH SiP13	1.03/1.03/1	6.15	0.12	35	1400		3.48	62.2	R.A.S.	2
AEH SiP15	1.03/1.03/1	6.15	0.12	33	1100		3.48	62.2	Gel, sol vieilli	2
AEH SiP16	0.78/0.78/1	1.85	0.4	45	1300		3.48	62.2	R.A.S.	2
AEH SiP17	0.78/0.78/1	1.84	0.38	22	1700		3.48	44.8	R.A.S.	2
AEH SiP18	0.8/0.8/1	2	0.35	11	1600		3.48	34.9	R.A.S.	3
AEH SiP19	1.2/1.2/1	0	0.35	20	1400		3.48	20.39	Gel	2
AEH SiP20	0.8/0.8/1	2	0.35	30	1400		3.48	33.8	R.A.S.	2

Nom échantillon	Cu/PMDETA/Am	amorceur libre (éq greffés)	Nb de Br/nm ²	Conversion en %	t (min)	Ln(Mo/M)=f(t)	%w SiO ₂ dans sol de départ	%v Styrene	Etat de stabilité du sol	Nbs d'additions
	(eq Am total)									
AEH SiP21	0.96/0.96/1	0	0.35	80	1200		12.47	41.5	Gel	
AEH SiP22	0.65/0.65/1	14	0.15	4.5	200		3.48	63.1	Léger Trouble, Puis Disparaît	
AEH SiP23	0.7/0.7/1	7	0.15	8	250		3.48	62.7	Léger Trouble, Puis Disparaît	
AEH SiP24	1.34/1.34/1	6.45	0.19	9	270		3.48	53	Léger Trouble, Puis Disparaît	
AEH SiP25	0.95/0.95/1	3.69	0.19	15	270		3.48	53.1	Léger Trouble, Puis Disparaît	
AEH SiP27	0.98/0.98/1	4.47	0.09	6.6	435		3.48	55.2	Nuage gélatineux qui disparaît.	

III.3.2.2. Influence du temps de polymérisation

On note d'abord que les réactions ayant permis d'obtenir une meilleure conversion (>10%) ont été conduites pendant plus de 20H (1200min), illustré par les expériences AEHSiP4 et SiP13 à 21. Or le styrène présente l'inconvénient de générer de l'amorçage thermique qui vient perturber le caractère vivant de la polymérisation. Pour le styrène en masse, la littérature décrit des vitesses de polymérisation par auto-amorçage de 1.98×10^{-6} mole/litre.sec à 60°C [5]. Le mécanisme proposé pour cet amorçage est présenté au chapitre 1. Dans nos synthèses, il apparaît des écarts à la linéarité de la courbe $\ln([M]_0/[M])$ aux temps longs, comme illustrés en *Figure III-7 a et b*.

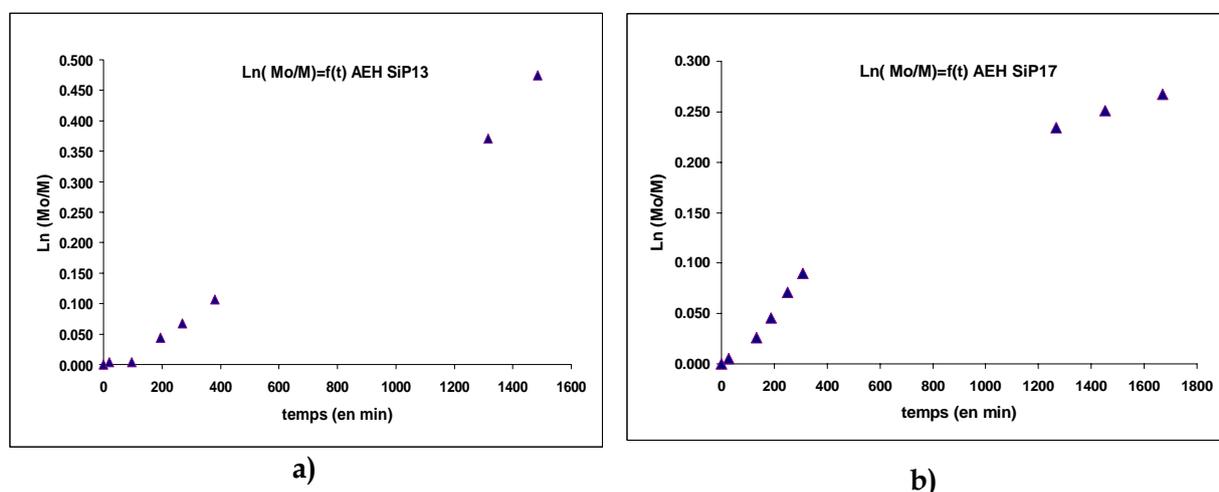


Figure III-7 : Évolution du $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps, effet de l'amorçage thermique : a) Synthèse SiP13 b) Synthèse SiP17

Ces écarts pour les temps de polymérisation plus longs peuvent s'expliquer par un amorçage thermique. Nous pensons donc que le domaine des temps longs n'est pas représentatif de cinétique de polymérisation radicalaire contrôlée. Il est donc préférable de considérer les cinétiques de réaction sur des temps inférieurs à 400 min.

III.3.2.3. Influence du rapport de cuivre (I)/amorceur

Nous pouvons constater que la linéarité des courbes de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps est obtenue pour des rapports cuivre(I) sur amorceur compris entre 0,7 et 0,9 éq.

Des ratios plus importants de cuivre(I) favorisent un amorçage plus rapide (pente plus accentuée de $\ln([M]_0/[M])=f(t)$ de la polymérisation, par contre la réaction "meurt" plus vite à cause des terminaisons irréversibles (on obtient un plateau plus rapidement pour les courbes tracées sur des temps supérieurs à 400 min).

III.3.2.4. Influence de la quantité d'amorceurs libres

Nous rappelons tout d'abord la nécessité d'ajouter de l'amorceur en solution, car cela permet d'atteindre les concentrations en espèces amorçantes nécessaires au bon contrôle de la polymérisation. Par ailleurs, cet amorceur en solution va permettre la fabrication d'espèce Cuivre II par effet radical persistant, comme l'ont décrit Patten [6] et Matyjaszewski [7].

La proportion de chaînes libres joue également un rôle important dans la conversion maximum obtenue pour deux polymérisations effectuées dans les mêmes conditions. Pour illustrer ceci, nous pouvons comparer (Tableau III-2) les courbes des synthèses AEH SiP22 et AEH SiP23, où la stoechiométrie des réactifs est respectée (seule la quantité d'amorceur libre a été doublée pour SiP22). Les réactions ont été menées pendant 250 min, et on observe une plus faible conversion (4,5%) pour l'échantillon SiP22. L'effet d'une trop grande concentration en amorceurs libres apparaît donc néfaste pour la polymérisation ; on observe un affaissement du tracé de $\ln([M]_0/[M])=f(t)$, ce qui suggère la présence de réactions de terminaisons. Ces réactions ont été décrites par Patten dans le cas de systèmes similaires au nôtre où co-existent des chaînes greffées. Il y a 4 types de réaction de terminaisons irréversibles possibles, mettant en jeu les terminaisons en radicaux présents sur une même particule (intraparticule), entre deux particules (interparticules), entre un radical présent sur une particule et un radical en solution, ou encore entre deux radicaux en solution.

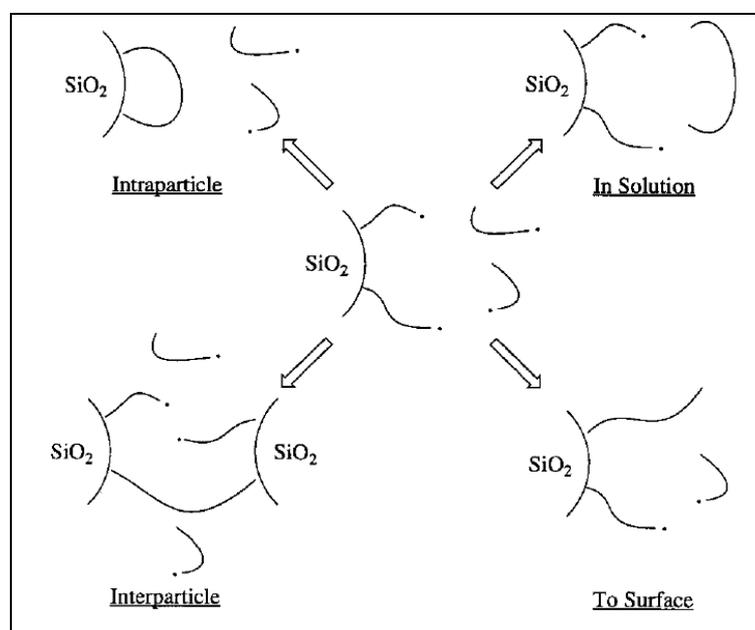


Figure III-8 : Description des réactions de terminaison possibles par ATRP pour des monomères vinyliques sur des nanoparticules [6]

Ces différentes possibilités sont résumées par la Figure III-8, sachant que comme précisé par l'auteur les réactions de terminaisons les plus probables sont celles obtenues entre deux radicaux en solution.

III.3.2.5. Effet de la fraction volumique de monomère

L'autre paramètre important, à partir duquel il est possible de tirer des informations sur les améliorations obtenues, est la fraction volumique de monomère engagé. Pour cela, il est possible de comparer les courbes SiP16, P17 et P18, quasi identiques, dont les autres paramètres ont été fixés à des valeurs très proches. Ces trois polymérisations ont été conduites pendant au minimum 22H et on compare les conversions maximales observées. Comme constaté pour les polymérisations modèles, le taux de conversion diminue avec la concentration en monomère. La réaction est plus lente à cause des plus faibles concentrations de monomère, amorceur et catalyseur et elle s'arrête plus vite. Ces observations sont similaires à celles faites à partir des polymérisations modèles (cf. paragraphe III.2.2).

On peut d'ailleurs représenter l'évolution de la conversion maximale obtenue pour chaque réaction en fonction de la concentration en monomère pour les échantillons SiP16, SiP17 et SiP18 (Figure III-9), on suppose aussi que la présence de 100% de monomère conduirait à 100% de conversion, ce qui nous permet de placer un quatrième point non expérimental.

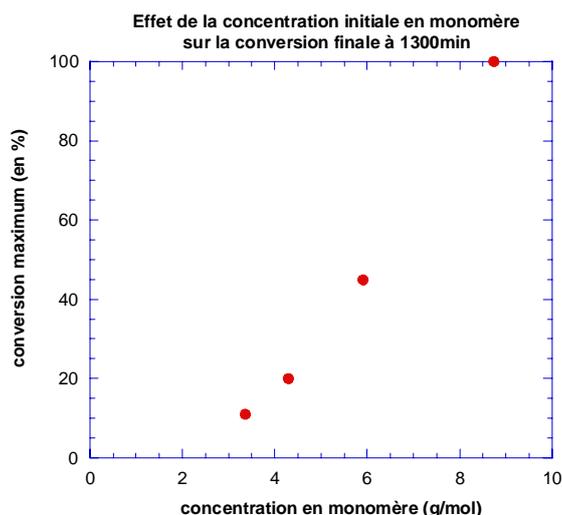


Figure III-9 : Effet de la concentration sur la conversion de la polymérisation

On peut constater que ce comportement n'est pas linéaire, et qu'il ne passe pas par zéro, ce qui signifie qu'il existe une concentration en monomère suffisamment faible pour que la polymérisation soit inhibée. Nous pensons que la concentration en monomère régit la probabilité de rencontre entre un radical en croissance et une molécule de monomère, et que cette probabilité doit être supérieure à la probabilité qu'a ce radical pour "mourir" par recombinaison ou transfert.

Le même phénomène a été observé pour les échantillons SiP11bis et SiP24, dont les conditions opératoires sont également similaires, mise à part la fraction volumique (donc la

concentration) du styrène. Dans les deux cas la réaction est conduite pendant moins de 400 min, et la conversion est plus importante lorsque la concentration initiale en monomère augmente.

Une constatation similaire a été effectuée par Xiao et Wirth [8] qui décrivent le greffage d'acrylamides sur des Wafers de silice. Dans cet article les polymérisations sont effectuées sur des wafers de silice dont la surface est fonctionnalisée par un chlorure de benzyle. Les polymérisations sont effectuées sans ajout d'amorceur libre, ni de contrôleur (cuivre (II)). Les auteurs constatent que l'épaisseur de la couche de polymère formée à la surface de la silice est directement liée à la concentration en monomère $[M]_0$ introduit en début de réaction. Ce qui peut-être décrit par la relation suivante :

$$[M]_0 - [M] = \frac{[M]_0 k_p [\sim R^\bullet]_0 \times t}{1 + [\sim R^\bullet]_0 k_t \times t} \quad (3.2)$$

Avec $[\sim R^\bullet]$ la concentration du radical en croissance, et $[M]$ la concentration en monomère à tout instant t , k_p et k_t désignant respectivement les constantes de propagation et de terminaison irréversible.

D'après les interprétations de Xiao et Wirth [8], l'effet radical persistant tel que décrit par Fisher [9] ne produit pas une quantité suffisante de cuivre (II) pour déplacer l'équilibre de terminaison réversible vers les espèces dormantes. C'est pourquoi la réaction de propagation devient prépondérante et seules les réactions de terminaison par recombinaison irréversible sont envisageables.

Il devient alors aisé de démontrer les équations décrites par ces auteurs, en supposant que la réaction (1) du Schéma III-4 ci-dessous, est fortement déplacée vers la droite, en raison de l'absence de cuivre (II) et que le monomère est consommé uniquement par la réaction de propagation (2).

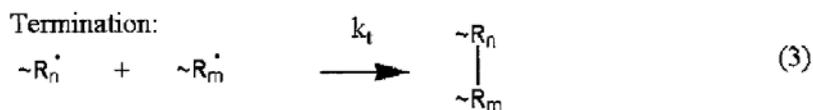
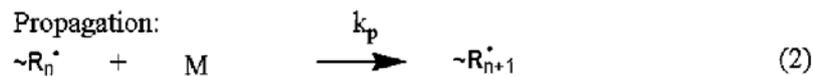
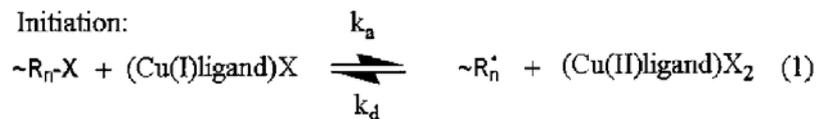


Schéma III-4 : Principe de la l'ATRP tel que présenté par Xiao et Wirth [8]

La réaction de propagation a lieu alors jusqu'à une concentration limite en monomère, où les réactions de terminaison deviennent prépondérantes. Ce phénomène a également été observé par Jayachandran et al [10], lors de la polymérisation d'acrylamides sur des particules de latex.

Dans notre cas, la présence d'amorceurs libres permet en principe de produire la quantité de cuivre (II) nécessaire au bon contrôle de la polymérisation. Cependant on observe tout de même un effet de la concentration en monomère sur les conversions limites, aussi bien en solution que pour les particules greffées.

III.3.2.6. Phénomènes de gélification

Lors de la polymérisation, plusieurs réactifs sont ajoutés au sol, la température est modifiée, et augmentée, et la concentration de la silice est également modifiée. Ceci peut créer de nombreuses possibilités de déstabilisation. Rappelons qu'un des buts de nos synthèses est d'éviter les phénomènes d'agrégation de la silice, afin de permettre de caractériser précisément les objets finaux et éventuellement de contrôler à posteriori cette agrégation. Dans le Tableau III-2, l'avant-dernière colonne décrit l'état d'agrégation.

Au cours des premières synthèses, nous avons constaté que l'addition du monomère en une seule fois conduit à la déstabilisation du sol. C'est pourquoi, nous avons choisi d'introduire le styrène en plusieurs étapes, afin de ne pas changer trop violemment la polarité du solvant, et de ne pas risquer de perdre la stabilité colloïdale des nanoparticules de silice. Nous pensons que lors des premières quantités de monomère introduites, la polymérisation s'amorce sur les particules de silice, et il se crée une petite couche d'oligomères qui change l'interface silice-solvant, contribuant à la stabilisation des billes en solution. Cette stabilité est maintenue lorsque la quantité de monomère additionnée devient importante (>50%).

Le second paramètre capital influant la stabilisation de la silice est la densité de greffage de l'espèce amorçante sur les particules. On constate que les particules sont d'autant mieux stabilisées que la densité de greffage en fonctions Br est importante. On peut interpréter ce résultat comme une augmentation de la couche de répulsion stérique à la surface de la silice. Cette explication est justifiée, mais cache un autre phénomène lié à l'étape de fonctionnalisation des particules. Lors de cette étape, nous avons vu au chapitre 1, que les particules sont greffées par un mercaptopropylsilane, sur lequel on fait réagir un excès de BIB. Malheureusement cette étape est difficilement quantitative, et une large part des fonctions thiols greffées restées libres, peuvent être le siège d'une complexation avec le cuivre. L'affinité du cuivre pour les fonctions thiols est largement décrite dans la littérature

[11], et il existe même des résines conçues pour la dépollution des eaux, particulièrement efficaces pour la complexation du cuivre, dont la structure décrite n'est autre que de la silice fonctionnalisée par un mercaptosilane [12].

Lorsqu'on constate que le sol est mieux stabilisé avec des billes de silice dont la densité de greffage est plus importante, il faut comprendre que c'est le nombre de fonctions thiols résiduelles qui est plus faible, ce qui rend le sol moins sensible au cuivre. Par ailleurs, nous avons constaté que le sol de particules greffées amorceurs, parfois instables après greffage, gagne en stabilité en vieillissant (1 à 6 mois). Ce phénomène peut être expliqué par une dégradation, plausible, du solvant (DMAc) conduisant à la formation de l'acide acétique et de la N,N-diméthylamine, par hydrolyse. L'acide ainsi formé peut à son tour réagir avec les fonctions thiols et former un thioacétate, ce qui réduit la quantité de fonctions mercaptan, et augmente la stabilité de la suspension colloïdale.

III.3.3. Caractérisation de l'évolution des masses molaires du PS sur les particules de silice.

L'analyse des masses molaires des chaînes greffées n'est pas une expérience facile à mener. Il faut dans un premier temps séparer les chaînes libres des particules greffées, puis dégreffer le polymère de la surface de la silice, puis enfin, isoler ces chaînes pour pouvoir les caractériser par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Nous nous sommes dans un premier temps attaché à analyser uniquement les chaînes libres, puis nous avons dégreffé le polymère greffé pour quelques uns des derniers points cinétiques, afin de comparer la longueur des chaînes greffées à celle des chaînes libres.

III.3.3.1. Comparaison chaînes libres et chaînes greffées

La principale analyse des masses molaires des polymères a été effectuée sur les chaînes libres formées en solution. Celles-ci sont obtenues au cours de la polymérisation à partir de l'amorceur non greffé ajouté en solution pour améliorer le contrôle de la réaction. Les particules greffées après la polymérisation, ont été lavées par centrifugation, puis redispersées dans le THF. Puis deux nouveaux cycles de centrifugation/redispersion ont été effectués, afin de séparer les chaînes libres. Une seconde analyse a alors été faite sur les chaînes greffées de ces particules purifiées. Les chaînes greffées ont été dégreffées par dissolution de la silice sous l'action de l'acide fluorhydrique selon le mode opératoire décrit par Patten [4].

L'analyse des masses se fait par chromatographie d'exclusion stérique, utilisant une double détection : RI et diffusion de la lumière.

Dans un premier temps, nous comparons dans le Tableau III-3 la taille des chaînes obtenues en solution et de leurs homologues greffées. On constate que les chaînes qui poussent à la surface de la silice sont systématiquement plus longues par rapport à celles obtenues en solution. On remarque aussi une polymolécularité des chaînes greffées plus faible que celle des chaînes issues de l'amorceur libre. Ce phénomène a déjà été observé pour d'autres systèmes similaires (ATRP à partir de particules de silice) [7]. Ceci peut être expliqué par le fait que la polymérisation est conduite à une température où le styrène peut polymériser thermiquement. Cela implique l'amorçage non contrôlé du styrène tout au long de la polymérisation, ce qui contribue à l'augmentation de la largeur de distribution des chaînes.

Tableau III-3 : Récapitulatif des masses molaires des chaînes libres et certaines de leurs équivalentes greffées

Nom échantillon	Stoechiométrie (Styr:Cu:Ligand:Am tot)	Nb. initiateur/nm ²	Eq Am en solution	Temps de Reaction (hrs)	Conv (%)	M _n SEC chaînes libres	M _w /M _n	M _n SEC chaînes dégreffées (Ip)
1	1670:1:1:1	0.15	6.67	30	50	106600	1.55	132000 (1.28)
2	1340:0.8:0.8:1	0.56	1.79	21	43.5	127000	1.51	144100 (1.32)
3	775:0.6:0.6:1	0.5	6	4	5.1	32000	1.76	
4	1460:0.6:0.6:1	0.5	3	4	8	48600	1.61	66000 (1.48)
5	680:0.7:0.7:1	0.34	5.8	5	13.6	58080	1.5	
6	680:0.7:0.7:1	0.34	5.8	21	28	75740	1.57	

Patten [4] a aussi mentionné que les réactions de terminaisons irréversibles se produisaient préférentiellement en solution (cf. III.3.2.4). Néanmoins, il ressort de cette comparaison que nous pouvons effectuer le suivi des masses molaires des chaînes de PS libres formées en solution au cours de la polymérisation en considérant que les chaînes greffées ont une masse molaire proche de celle des chaînes en solution, du moins en fin de polymérisation. Une étude comparable a été effectuée par Fukuda [13] pour des particules de taille plus importante (130 Å), avec des résultats comparables.

III.3.3.2. Suivi cinétique des masses molaires

Nous présentons maintenant l'évolution des masses en fonction de la conversion pour les échantillons SiP13 et SiP32 (Figure III-10). Ces deux synthèses ont été effectuées, en présence

d'amorceur libre, et toutes les deux sont restées stables au cours de la polymérisation. On note pour les deux exemples présentés un écart important aux masses théoriques en début de polymérisation.

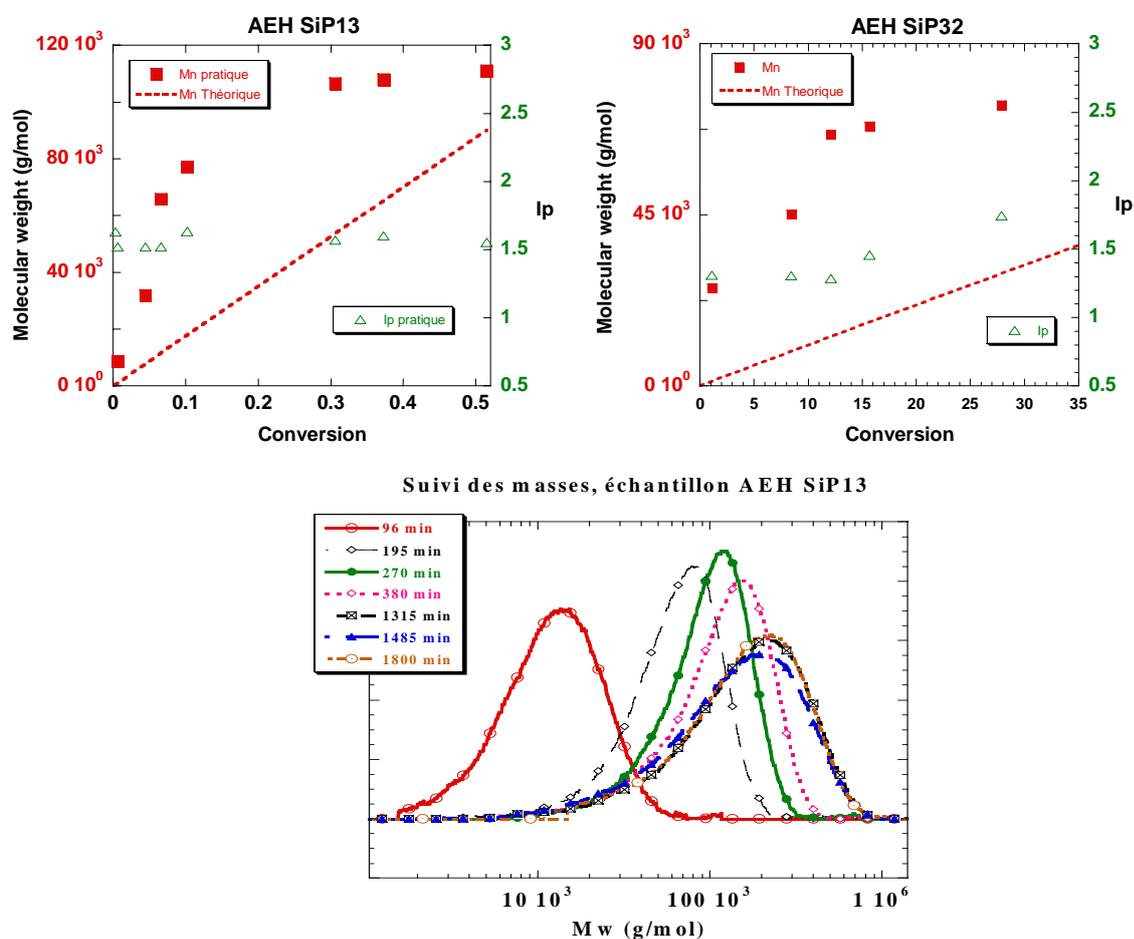


Figure III-10 : Analyse des M_n des chaînes libres formées en solution en fonction de la conversion ou du temps

Les masses obtenues sont bien plus grandes que prévues, ce qui peut s'interpréter par un amorçage difficile, qui peut aussi augmenter la polydispersité des chaînes. Les courbes de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de t (Figure III-11) montrent d'ailleurs une concavité vers le haut caractéristique d'un amorçage lent et non quantitatif.

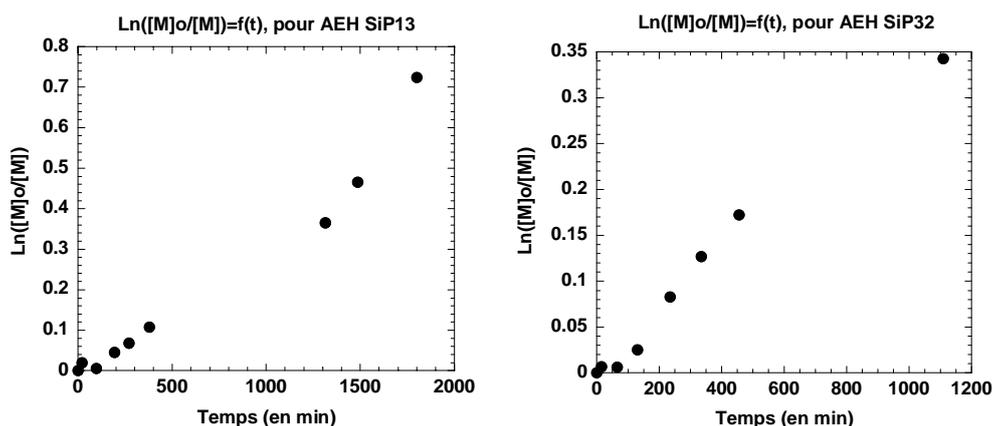


Figure III-11 : Courbes de $\ln([M]_0/[M])=f(t)$, polymérisation du styrène sur les particules de silice.

Mais cet écart se réduit, et les masses des chaînes en solution n'augmentent que peu, alors que la conversion double.

On montre par ailleurs que l'efficacité d'amorçage augmente avec la conversion (Figure III-12). L'efficacité d'amorçage est définie comme le rapport du M_n théorique ($[M]_0/[I]_0 \times$ conversion) et du M_n expérimental. Au début de la polymérisation (conversion $\leq 10\%$) l'efficacité d'amorçage est très faible. Elle augmente ensuite pendant la polymérisation pour atteindre plus de 80% à la fin de la polymérisation. Il peut y avoir formation de nouvelles chaînes pendant la polymérisation (notamment des chaînes greffées). Ce phénomène a aussi déjà été observé pour des polymérisations à partir de particules de silice [4,7] et on l'attribue à la contrainte stérique des amorceurs greffés. On constate Figure III-12 que l'efficacité d'amorçage augmente en fonction du temps de polymérisation. Il faut signaler que les conversions calculées sont des conversions globales ne faisant pas de distinction entre les chaînes greffées et les chaînes libres. Cependant, l'efficacité de la polymérisation en solution peut être considérée comme constante (d'après l'étude des polymérisations modèles, et de l'indice de polymolécularité qui reste constant). Il en résulte que l'augmentation de l'efficacité avec la conversion n'est due qu'aux chaînes greffées. Ce qui peut s'expliquer par la formation de nouvelles chaînes au cours de la réaction, par amorçage lent des amorceurs greffés. Puis l'augmentation de l'efficacité est ensuite due à la consommation du monomère sur les sites amorçants des particules, enfin activés.

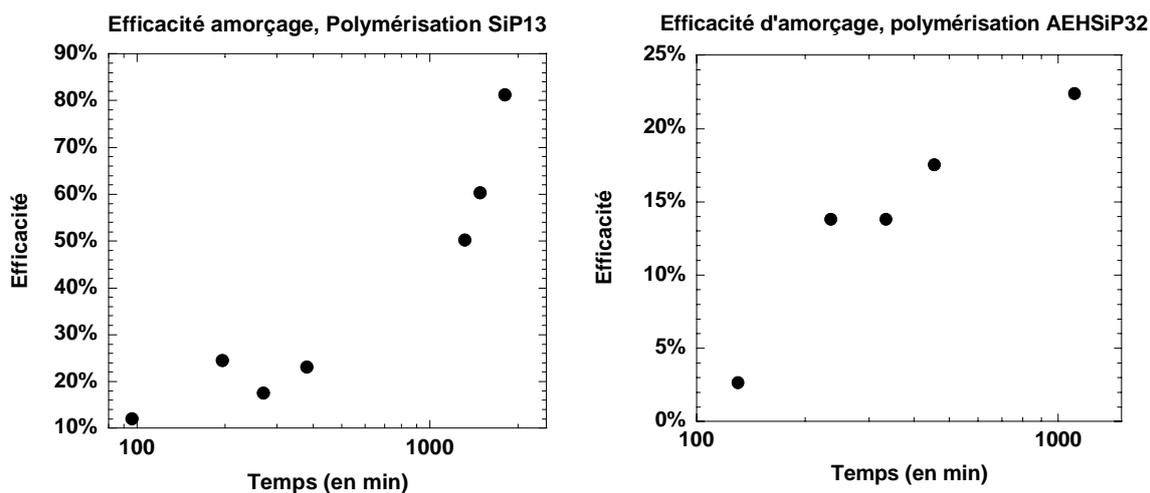


Figure III-12 : Evolution de l'efficacité d'amorçage en fonction du temps de polymérisation

III.4. Suivi cinétique de la polymérisation sur les particules (couplage résultats chimie et neutrons)

Nous allons maintenant utiliser la DNPA, pour atteindre une meilleure description de la couche de polymère greffée sur les particules, description qui sera alors combinée avec nos autres analyses. Pour l'analyse des spectres, une condition nécessaire est de connaître aussi l'état de dispersion des particules, que nous souhaitons de toute façon contrôler. La DNPA va nous permettre de mesurer à la fois la dispersion des particules à partir de la répartition spatiale de la silice, et de caractériser la couche de polymère. Cette technique est un outil de choix pour l'analyse d'objets hybrides comme ceux que nous étudions, par la possibilité d'ajuster le contraste du solvant (« matching ») soit à la silice soit au polymère.

Le plan de cette partie suit essentiellement la chronologie de notre travail, afin de faire comprendre les difficultés rencontrées et la démarche scientifique qui en a résulté.

Nous exposerons donc d'abord les résultats de notre première publication, correspondant, à notre connaissance, à la première étude de cinétique de polymérisation effectuée par DNPA [14].

Puis nous exposerons une étude plus approfondie d'un deuxième ensemble d'échantillons (polymérisation SiP13), pour lesquels nous avons éliminé les chaînes libres, mesuré les tailles globales par diffusion de la lumière et effectué les mesures DNPA avec une meilleure précision sur le « matching ».

Nous étudierons dans une troisième partie des particules greffées par du polystyrène deutérié, ce qui permet de mieux caractériser la couronne car le contraste polymère-solvant est plus élevé.

Enfin, nous présenterons les suivis cinétiques effectués sur la polymérisation SiP32, dont la qualité permet de mettre en évidence de façon quantitative la croissance des chaînes sur la silice, grâce à l'amélioration de la cohérence des différentes opérations en prenant avantage des progrès effectués dans notre analyse du signal.

III.4.1. Suivi cinétique, étude exploratoire et DNPA

Après avoir bien caractérisé les particules de départ ainsi que les particules greffées amorceurs, nous avons effectué les premières polymérisations du styrène sur les particules de silice. Dès le début de nos investigations, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de la couronne de polymère sur les particules de silice, et particulièrement au cours de la polymérisation.

Le signal de diffusion d'un objet constitué d'un cœur dur de densité de longueur de diffusion ρ_1 , de cheveux de polymères de densité de longueur de diffusion ρ_2 , baignant dans un solvant de densité de longueur de diffusion ρ_3 , est particulièrement difficile à analyser. C'est pourquoi dans un premier temps, nous avons déterminé expérimentalement la densité de longueur de diffusion de la silice par une expérience de variation de contraste, afin de matcher le signal de cette dernière en ajustant le signal du solvant à celui de la silice par addition de solvant deutérié. La silice pouvant être poreuse, et présentant des fonctions silanols en surface, sa densité de longueur de diffusion ne peut être calculée avec précision par la formule suivante :

$$\rho = \frac{N_{Av} \times d}{M} \times \left(\sum a_i \cdot b_i \right) \quad (3.3)$$

avec ρ , la densité de longueur de diffusion calculée, N_{Av} le nombre d'Avogadro, d la densité de la silice, M la masse molaire, b_i la section efficace de diffusion cohérente en cm^2 donnée pour chaque atome i , et a_i la quantité d'atomes i . L'expérience de variation de contraste donne une valeur de $3.41 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour la silice, à comparer avec la valeur issue du calcul effectué grâce à la formule ci-dessus ($\rho_{\text{silice calculé}} = 3,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ avec une densité de 2,2). Les deux valeurs sont proches, mais tout de même différentes. Cette différence est probablement liée à une densité des particules légèrement différente par rapport à la silice massive. Il est alors possible de recalculer, à titre indicatif, la densité des nanoparticules de silice, on obtient 2,14.

III.4.1.1. Suivi de la croissance de la couronne en "matching" partiel du cœur (SiP11)

Au cours de cette première expérience, nous avons effectué des prélèvements du milieu réactionnel de la même manière que pour les suivis de cinétique chimique, mais en conservant les prélèvements dans des tubes scellés afin de ne pas changer la composition de la solution. La réaction s'arrête spontanément par refroidissement à la température ambiante, et on estime qu'elle n'évolue plus pendant la durée d'acquisition des spectres de diffusion des neutrons.

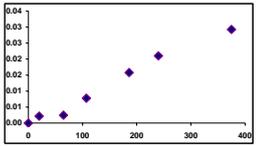
Comme ces échantillons correspondent à des prélèvements bruts du milieu réactionnel, la composition de la solution est très complexe. On retrouve dans la solution les espèces suivantes :

- la silice
- le solvant : DMAc
- le monomère : styrène
- les polymères formés : PS greffé et PS libre
- le cuivre et son ligand : la PMDETA

Les spectres de la Figure III-13 correspondent aux prélèvements effectués lors de la polymérisation AEH SiP11bis.

Dans cette synthèse, nous avons ajouté du monomère goutte à goutte au début de la polymérisation afin de s'affranchir des problèmes de déstabilisation du sol (les conditions opératoires sont rappelées dans le Tableau III-4).

Tableau III-4 : Rappel des conditions opératoires, échantillon SiP11.

Nom échantillon	Cu/PMDETA/Am	amorceur libre (éq greffés)	Nb de Br/nm ²	Conversion en %	t (min)	Ln(Mo/M)=f(t)	%w SiO ₂ dans sol de départ	%v Styrène	Géification
AEH SiP11BIS	1.75/1.75/1	6.15	0.12	4.5	400		3.48	35.93	NON

A cette complication s'ajoute celle de la variation du taux de monomère due à la polymérisation, qu'il faut évaluer. Pour chaque prélèvement, qui était donc de composition différente, la densité de longueur de diffusion de cette solution multi-composants doit être

ajustée à la densité de longueur de diffusion de la silice, par addition de diméthylacétamide deutérié. C'est pourquoi pour ces premières expériences, nous n'avons pas su obtenir une silice correctement éteinte. Cependant l'extinction, partielle seulement, du cœur, n'empêche pas l'interprétation qualitative du signal, comme nous allons le voir.

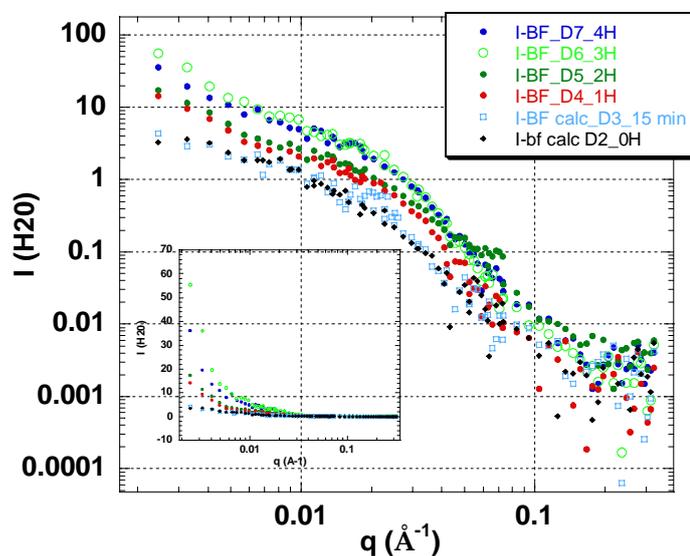


Figure III-13 : Evolution du signal de diffusion avec le temps de polymérisation.

La polymérisation a été conduite pendant trois heures avec des prélèvements avant le début de la polymérisation, ainsi qu'au bout d'¼ d'heure, 1H, 2H et 3H de réaction. Pour les spectres que nous présentons ici, la quantité de monomère introduite est restée identique pour les prélèvements à 0min et ¼ d'heure, avant que nous n'ajoutions du monomère entre ¼ d'heure et 1H de réaction. La quantité totale de styrène introduit reste ensuite inchangée pour les échantillons à 1H, 2H, 3H et 4H de réaction.

Dans chaque prélèvement, une fraction de DMAc deutérié a été ajoutée afin d'effacer la contribution de la silice dans le signal de diffusion. Cependant, pour le spectre obtenu au temps zéro de la polymérisation, on constate la présence d'un signal correspondant à celui de la silice non greffée : l'extinction de la silice n'est pas totale. Cependant l'intensité diffusée est beaucoup plus faible ($I_0=4\text{cm}^{-1}$) par rapport au signal qui serait obtenu pour ces particules à la même fraction volumique en matching du polymère (à 1,5%_v en début de réaction, l'intensité diffusée à vecteur nul serait de 75cm^{-1}).

Pour plus de précision, le Tableau III-5 présente l'évolution de la densité de longueur de diffusion du solvant pour les différents échantillons. Ces valeurs ont été recalculées à partir de la composition exacte des solutions de chaque échantillon. En comparant la densité de longueur de diffusion du solvant à celle de la silice ou du PS, il est possible d'évaluer les

changements de contraste entre le solvant et la silice, ou le solvant et le polymère pour les différents échantillons présentés. On remarquera que la densité de longueur de diffusion (ρ) du solvant varie peu pour les échantillons présentés après une heure de polymérisation, par conséquent tous les points postérieurs à ce temps sont comparables entre eux, du point de vue du contraste ainsi que du point de vue de la fraction volumique de silice.

Tableau III-5 : Densité de longueur de diffusion du solvant recalculé d'après la composition de la solution.

nom	Correspondance	densité de long de diffusion du solvant recalculé ($\times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)	Fraction volumique en silice
D1	Si P11 (Cu)	2.708	1.51%v
D2	Si P11 (0 h)	2.699	1.51%v
D3	Si P11 (1/4 h)_2	2.729	0.83%v
D4	Si P11 (1 h)_3	1.931	0.83%v
D5	Si P11 (2 h)_4	1.941	0.83%v
D6	Si P11 (3 h)_5	1.911	0.83%v
D7	Si P11 (4 h)_6	1.912	0.83%v
D8	Si P11 (6 h)_7	1.968	0.83%v
	<i>Silice</i>	3.41	
	<i>PS H</i>	1.47	

On note en Figure III-13 (publiée en 2004 [14]) que la silice initiale présente un plateau aux petits vecteurs de diffusion, ce qui signifie qu'elle n'est pas ou peu agrégée en début de réaction. Par contre, au fil du temps de polymérisation, ce plateau disparaît, pour être remplacé par une partie pentue variant comme q^{-2} . Cette "remontée aux petits angles" est causée par des agrégats en solution. L'addition du monomère en deux fractions goutte à goutte, en une heure, n'a pas permis d'empêcher l'agrégation des particules.

Par ailleurs, le signal aux plus grands q s, qui doit être proportionnel au facteur de forme de la particule greffée, augmente avec l'avancement de la polymérisation. Ceci suggère la croissance d'une couronne de polymère sur les particules, qui contribue à accentuer le contraste entre la silice et le milieu dans lequel elle baigne. Ce signal s'intensifie avec l'avancement de la polymérisation, sauf pour l'échantillon à 4H de réaction, dont le signal à moyen q reste constant, en opposition avec la décroissance de l'intensité diffusée aux petits angles.

Il est donc possible d'interpréter ces observations comme étant la croissance de chaînes sur des agrégats de silice, avec un effet de désagrégation des particules avec l'avancement de la réaction. Il est cependant difficile d'affirmer ce résultat sans la moindre ambiguïté, car le signal observé est la somme des intensités diffusées par le cœur de la particule et par la couronne de polymère, ainsi que du terme croisé coeur-particule :

$$I(q) = K_{\text{polymère}}^2 \times I_{\text{polymère}}(q) + K_{\text{cœur}}^2 \times I_{\text{cœur}}(q) + 2K_{\text{polymère}} K_{\text{cœur}} \times I_{\text{polymère/cœur}}(q), \quad (3.4)$$

où K est le contraste des différentes espèces en solution et $I_{\text{cœur}}$ et $I_{\text{polymère}}$ l'intensité diffusée par ces espèces individuellement et $I_{\text{polymère/cœur}}$ l'intensité diffusée par le terme croisé.

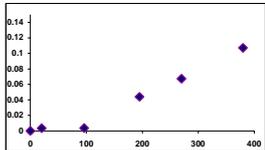
L'analyse du signal obtenu à grands vecteurs de diffusion présente deux types de comportements en fonction de la gamme de q qui sera observée. Pour le spectre effectué sur l'échantillon avant polymérisation, on obtient un signal en loi de puissance en q^{-4} de $0,02\text{\AA}^{-1}$ à $0,3\text{\AA}^{-1}$, caractéristique des surfaces sphériques dans le domaine de "Porod". Pour les échantillons prélevés au cours de la polymérisation, le signal obtenu se présente sous forme de deux lois de puissance, l'une en q^{-4} , certainement liée à la surface sphérique des nanoparticules, l'autre en q^{-2} , plus représentative des chaînes polymères en solvant \square , lorsqu'on observe le polymère à l'échelle locale. Cependant il n'est pas possible de savoir si ce signal provient du polymère libre ou du polymère greffé.

Dans la suite des expériences effectuées, nous nous attacherons à bien ajuster la densité de longueur de diffusion du solvant à celle de l'espèce dont on souhaite éteindre la contribution. Nous pourrions donc observer individuellement le comportement du cœur de silice et de la couronne de polymère.

III.4.1.2. Caractérisations de particules greffées bien définies (SiP13)

Après avoir amélioré les conditions opératoires de travail sur les échantillons, telles que les ratios de cuivre et de PMDETA, ainsi que le nombre d'additions du monomère, la fraction volumique de styrène et le temps de polymérisation, nous avons effectué la synthèse SiP13 (Tableau III-6). Pour le suivi en cinétique chimique de la polymérisation effectuée en section III.3.3.2, les commentaires restent valables. On retiendra comme information essentielle un défaut d'amorçage de l'ordre de 25% pour cette réaction.

Tableau III-6 : Rappel des conditions opératoires, échantillon SiP13.

Nom échantillon	Cu/PMDETA/Am	amorceur libre (éq greffés)	Nb de Br/nm ²	Conversion en %	t (min)	Ln(Mo/M)=f(t)	%w SiO ₂ dans sol de départ	%v Styrène	Géllification
AEH SiP13	1.03/1.03/1	6.15	0.12	35	1400		3.48	62.2	NON

Au cours de l'étude par DNPA correspondante, nous nous sommes attachés à déterminer la taille des objets synthétisés. Nous nous sommes focalisés sur les objets issus de la fin de la polymérisation, après élimination des chaînes libres par ultrafiltration et centrifugation. L'ultrafiltration a été effectuée sur une membrane de 30kDa, jusqu'à totale disparition de la coloration verte du cuivre par cycles de dilutions/concentrations dans le DMAc. Mais les chaînes de plus de 100 000 g/mol ne sont pas éliminées avec des membranes de ce seuil de coupure. Les solutions ultrafiltrées ont été donc redissoutes dans le THF pour effectuer une centrifugation à 16000G pendant 30min. Après élimination du surnageant, le culot est redissous dans du THF, et l'opération est renouvelée à 16000G, et enfin une troisième fois à 8000G.

III.4.1.2.1. Mesures DNPA

Nous avons étudié ces particules hybrides par DNPA, en solution diluée, pour deux compositions de solvant. Le premier solvant est le DMAc non deutérié, ne correspondant à aucune extinction en particulier. La seconde mesure a été effectuée dans un mélange de solvant H et solvant D, qui "éteint" la silice, afin d'observer la couronne de polymère. Le Schéma III-5 illustre cette notion de contraste et le "principe du matching".

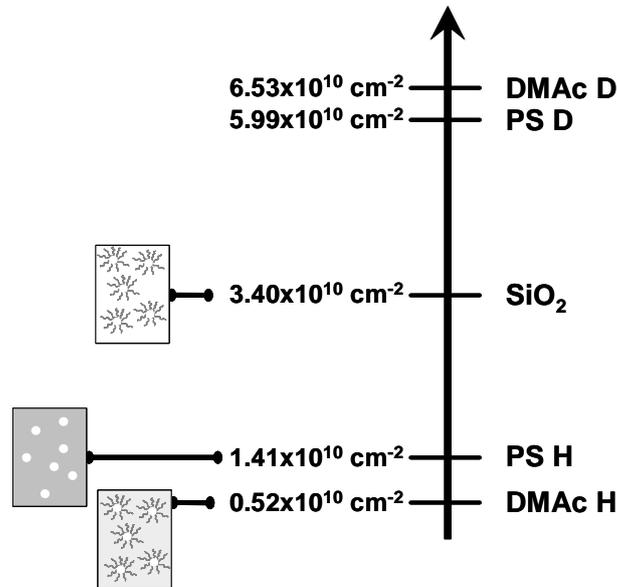


Schéma III-5 : Contraste du solvant et notion de "matching".

Sur la Figure III-14, on note immédiatement que les deux spectres présentent une rupture de pente à q s intermédiaires, mais à des abscisses différentes. Dans le cas du solvant hydrogéné (rouge), dans cette gamme de q , le contraste entre le solvant et la silice domine par rapport au signal du polymère c'est pourquoi on assimilera cet épaulement au facteur de forme des particules de silice. Dans le cas où la silice est éteinte (bleu), on observe la combinaison du facteur de forme de la couronne et de la contribution des chaînes greffées. Pour une épaisseur de couronne étroitement distribuée, on pourrait obtenir une oscillation du signal de la couronne, liée à cette dimension caractéristique.

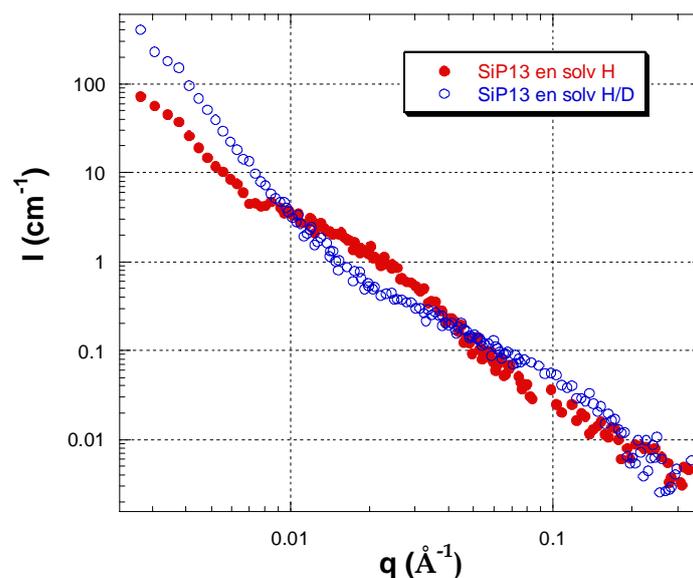


Figure III-14 : Spectres DNPA de l'échantillon SiP13, en solvant 100% hydrogéné et à silice éteinte.

Le spectre obtenu ici (pour la synthèse SiP13) en solvant non deutérié présente la même allure que ceux pour la synthèse SiP11. On retrouve le facteur de forme de la silice à q s intermédiaires, avec une remontée aux petits angles qui laisse tout de même apparaître une amorce de plateau aux plus petits q s ; on peut ainsi ajuster cet ensemble par une droite en représentation de "Guinier" ($\ln I$ en fonction de q^2 , Figure III-15 à droite), afin de déterminer le rayon de giration, que nous trouvons égal à $R_g = 555 \text{ \AA}$.

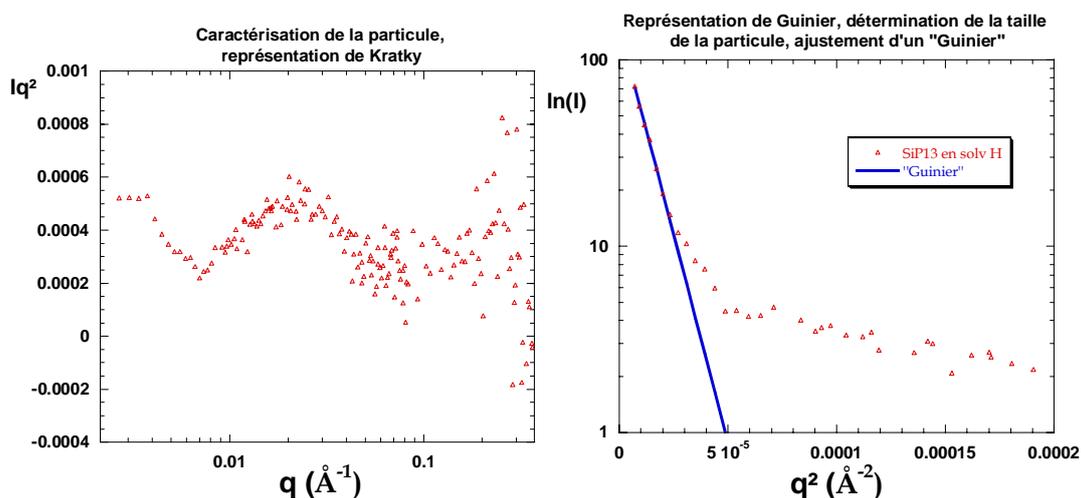


Figure III-15 : Détermination de la taille globale des particules, ajustement d'une courbe de "Guinier".

À plus grand vecteur de diffusion, le signal, toujours en solvant non deutérié, fait apparaître deux pentes : tout d'abord à q s intermédiaires une loi de puissance en q^{-4} liée à la forme compacte (supposée sphérique) de l'objet. Puis aux plus grands q s, (plus petite taille) une variation en q^{-2} tout-à-fait attribuable aux chaînes de polymères greffées observées à l'échelle locale.

Le spectre obtenu en "matching" silice, permet d'étudier la couronne de polymère. Comme le contraste nul entre la silice et le solvant élimine le terme cœur-cœur et le terme croisé cœur/couronne, le signal s'écrit simplement :

$$I(q) = K_{\text{couronne}}^2 \times I_{\text{couronne}}(q) \quad (3.5)$$

La fenêtre spectrale d'acquisition de ces échantillons ne nous a pas permis d'atteindre des vecteurs de diffusion suffisamment petits pour observer un plateau très marqué aux petits angles, mais nous extrayons tout de même une taille par ajustement à une droite en représentation de "Guinier" (Figure III-16), qui donne $R_g = 605 \text{ \AA}$.

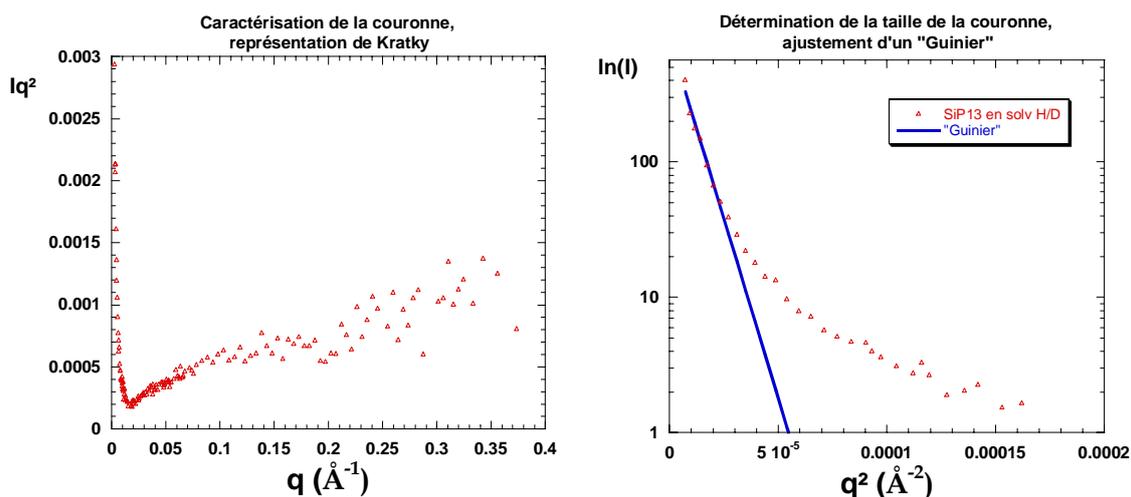


Figure III-16 : Détermination de la taille de la couronne, ajustement d'une courbe de "Guinier".

III.4.1.2.2. Caractérisation par diffusion de la lumière de l'échantillon

L'étude DNPA a été complétée, pour cette synthèse, par une caractérisation de la taille globale des particules par diffusion de la lumière.

Pour y parvenir deux types d'expériences peuvent être conduites : la diffusion quasi élastique de la lumière et la diffusion statique de la lumière. L'ensemble des mesures décrites ont été effectuées dans le tétrahydrofurane (THF) en cherchant, par dilutions successives, à nous trouver en régime dilué. Cependant à toute dilution, en diffusion statique de la lumière, un pic d'interaction électrostatique restait présent, ce qui rend imprécise la détermination de la taille des objets. Nous avons donc ajouté au THF un sel organique (le tétrapentylammonium) à 0.1 M, afin de s'affranchir de toute interaction électrostatique. Suite à cette expérience, nous pensons que les tailles déterminées par DNPA peuvent être biaisées par la présence d'un pic d'interaction, mais celui-ci n'était pas apparent dans la fenêtre neutron du vecteur de diffraction q .

III.4.1.2.3. Diffusion dynamique

En diffusion quasi élastique de la lumière, nous mesurons la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée par les particules à différents angles par rapport au faisceau incident.

Dans un premier temps, nous avons vérifié la variation mono-exponentielle de la fonction d'auto-corrélation $g(t)$. Pour cela, nous traçons $g(t)$ en représentation semi-logarithmique (pour les différents vecteurs de diffusion) et vérifions la linéarité des courbes (Figure III-17).

On peut alors écrire :

$$g(t) = e^{-2\Gamma t} \tag{3.6}$$

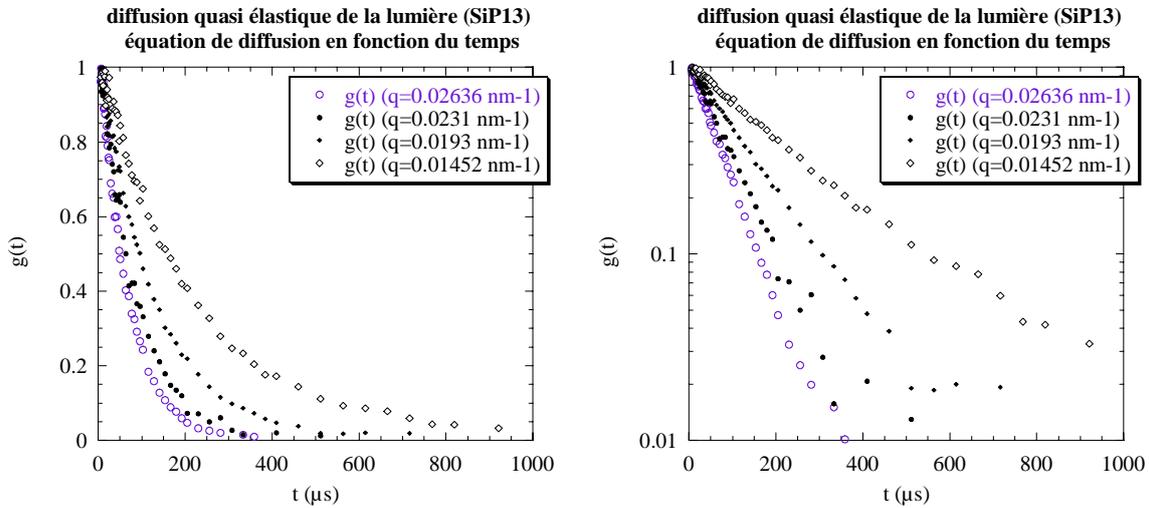


Figure III-17 : Fonction d'auto corrélation de l'intensité diffusée par les particules à différents angles par rapport au faisceau incident.

A partir des représentations semi-logarithmiques il est possible de déterminer Γ ; son tracé en fonction de q^2 () vérifie une proportionnalité entre Γ et q^2 , caractéristique d'un mouvement de diffusion brownienne des particules :

$$\Gamma = D q^2 \tag{3.7}$$

où D est le coefficient de diffusion des particules.

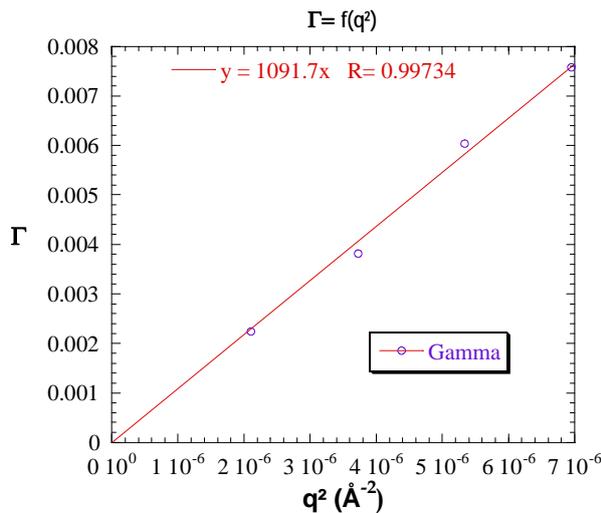


Figure III-18 : Détermination du caractère diffusif des particules

L'ajustement du graphe à une droite passant par l'origine, permet d'en déduire le coefficient de diffusion des particules (D) dans le THF à 20°C.

La relation de Stokes-Einstein permet alors de calculer le rayon hydrodynamique des particules à partir de ce coefficient de diffusion.

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}, \quad (3.8)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température en kelvin ($T=293,15K$), η la viscosité du solvant (0.486 cPo), et D le coefficient de diffusion des particules.

Avec $D= 1091.7 \text{ \AA}^2/\mu\text{s}$, on obtient un rayon hydrodynamique de 405 \AA .

III.4.1.2.4. Diffusion statique

Pour compléter cette mesure, nous avons également effectué des mesures de diffusion statique de la lumière, pour deux dilutions des particules, de concentration $C/16$ et $C/32$ (la concentration initiale C étant mal connue).

Les lois régissant la diffusion élastique de la lumière sont semblables à celles décrites pour la diffusion des neutrons aux petits angles. Nous avons donc mesuré la taille des objets en solution, par ajustement d'une "loi de Guinier", dans le régime asymptotique pour chacune des dilutions mesurées. Dans le souci de visualiser au mieux cet ajustement, nous adoptons la représentation de $\ln(I)$ en fonction de q^2 .

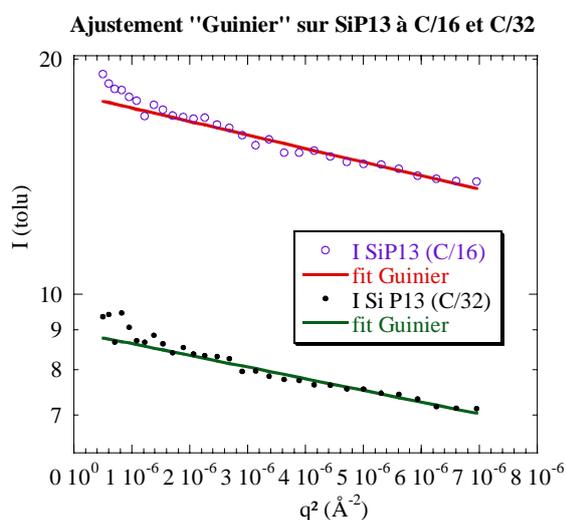


Figure III-19 : Diffusion statique de la lumière par SiP13 et ajustement de courbe de "Guinier" (solutions écrantées avec 0.1M de sel)

On voit que le signal s'écarte des ajustements pour les faibles valeurs de q^2 ; nous avons volontairement négligé ces points, qui sont probablement liés à la présence de quelques agrégats en solution. Les rayons de giration obtenus pour ces deux mesures sont donnés dans le Tableau III-7 :

Tableau III-7 : Rayon de giration des particules hybrides SiP13

Nom	Rg	I ₀ (unité toluène)
SiP13 (C/16)	346 Å	18.03
SiP13 (C/32)	321 Å	8.95

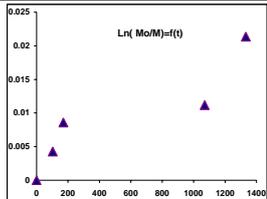
Lorsque l'on compare les mesures de diffusion de la lumière en dynamique et en statique, on note que le rayon de giration ($R_g \approx 330 \text{Å}$) obtenu par l'ajustement d'une "loi de Guinier" est plus faible que le rayon hydrodynamique ($R_h = 405 \text{Å}$), ce qui correspond à un rapport R_g/R_h de 0,81. Pour une sphère pleine, on s'attendrait à $R_g/R_h = \sqrt{3/5} = 0,77$, et pour des polymères nous aurions des valeurs de l'ordre de 0,66. Ces rapports théoriques sont valables pour des particules monodisperses, et varient fortement avec la polydispersité.

III.4.1.3. Etude du greffage d'un échantillon deutérié (SiP36)

Afin d'obtenir un meilleur contraste du polymère par rapport à la silice, nous avons effectué une synthèse avec du styrène deutérié. Nous avons choisi de caractériser deux échantillons, correspondants au temps zéro de la polymérisation et à 22H de réaction. Le premier échantillon servant de référence au second, car il permet de vérifier la bonne extinction du cœur de la particule. Malheureusement au cours de cette synthèse nous n'avons pas pu conserver la stabilité du sol (celui-ci a décanté). Ceci pose d'ailleurs un problème sur le choix de la zone d'observation de l'échantillon : en l'occurrence, nous avons choisi de mesurer le signal diffusé par le décantât, plus riche en particules que le surnageant, et donnant donc une statistique de mesure meilleure, au détriment de l'état de dispersion du sol.

Les conditions opératoires pour cet échantillon sont récapitulées dans le Tableau III-8 .

Tableau III-8 : Récapitulatif des conditions opératoires, échantillon SiP36(5)

Nom échantillon	Cu/PMDETA/Am	amorceur libre (éq greffés)	Nb de Br/nm ²	Conversion en %	t (min)	Ln(Mo/M)=f(t)	%w SiO ₂ dans sol de départ	%v Styrène	Géification
AEH SiP36	0.77/0.79/1	0.28	0.34	5.2	1330		3.48	50	OUI

On remarquera que la quantité d'amorceur libre introduite est très faible, ce qui permet de diminuer au maximum la contribution des chaînes libres aux grands vecteurs de diffusion par rapport aux chaînes greffées.

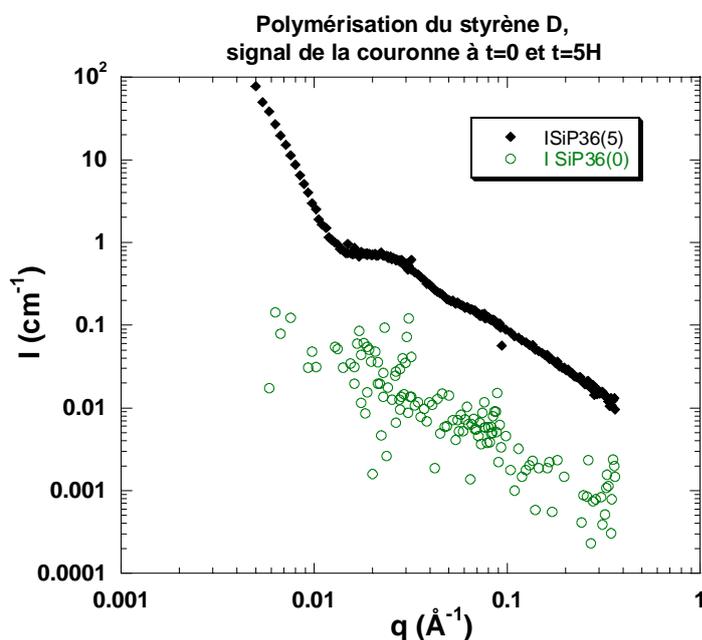


Figure III-20 : Spectre DNPA, polymérisation du styrène D sur les particules de silice.

Pour ces mesures, nous nous cantonnerons à une description qualitative du signal, car nous ne connaissons pas la fraction volumique en silice du décantât, et les particules sont probablement agrégées en amas trop grands pour que nous puissions mesurer raisonnablement un rayon de giration.

La première remarque importante à faire, est sur la qualité de l'extinction du cœur: bien qu'il subsiste une très légère diffusion pour l'échantillon avant polymérisation (symboles verts), le signal de la silice est très faible, et n'influera pas ou très peu sur le signal de la couronne à temps de polymérisation long.

Pour cet échantillon à 22 heures de réaction, noté SiP36(5), le signal est au contraire important et précis. Il présente un épaulement à $0,02\text{\AA}^{-1}$ comme l'illustre la Figure III-20, que l'on assimile à une oscillation, dont le second ordre est discernable à $0,07\text{\AA}^{-1}$. Nous interprétons cette oscillation comme étant l'oscillation du facteur de forme de la couronne dans cette fenêtre, car bien que le cœur soit polydisperse et agrégé, l'épaisseur est certainement plus étroitement distribuée, puisque la polymérisation radicalaire contrôlée permet d'obtenir des chaînes de distribution raisonnablement étroites. Le signal est également composé d'une remontée aux petits angles issue du facteur de forme de l'objet, agrégats ou monoparticules dont la masse n'est pas observable dans la fenêtre d'acquisition. Enfin, aux plus grands vecteurs de diffusion, nous observons sans équivoque un beau signal en loi de puissance avec un exposant de l'ordre de $-5/3$, ce qui correspond à des chaînes en

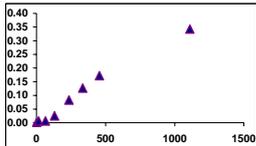
bon solvant, ou légèrement étirées. Cette contribution peut provenir des chaînes greffées comme des chaînes libres, mais ces dernières sont en fraction faible, puisque comme remarqué ci-dessus, la quantité d'amorceur libre introduite est très faible.

III.4.2. Suivi cinétique DNPA de la croissance de la couronne : cas idéal (SiP32)

III.4.2.1. Conditions opératoires :

On rappelle pour cette expérience la marche suivie pour la synthèse, notée SiP32. Le milieu réactionnel, contient le Cuivre, la PMDETA, l'amorceur libre, et 90ml du sol de silice greffé amorceur, en respectant les ratios présentés dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 : Récapitulatif des conditions opératoires, échantillon SiP36(5).

Nom échantillon	Cu/PMDETA/Am	amorceur libre (éq greffés)	Nb de Br/hm ²	Conversion en %	t (min)	Ln(Mo/M)=f(t)	%w SiO ₂ dans sol de départ	%v Styrène	Géification	Nbs d'additions de monomère
AEH SiP32	0.77/0.77/1	5.88	0.35	29.7	1110		3.48	65	NON	4

On introduit ensuite goutte à goutte 10ml de styrène en début de réaction, puis 15ml de 15 min à 1H de réaction, puis 64 ml entre 1H et 2H de réaction, enfin 90ml de styrène entre 2H et 4H de réaction. Ceci porte au total à 179ml la quantité totale de styrène introduit.

Dans ces conditions les fractions volumiques finales sont de 66%v en styrène et 33%v de DMAc.

Toutes les solutions sont dégazées avant leur utilisation.

On démarre la réaction en plongeant le tricol dans un bain d'huile à 110°C, et on effectue des prélèvements de 20ml à 15min, 1H, 2H, 4H, 5H30, 7H30 et 18H30 de réaction.

Une fraction des prélèvements est conservée sans aucun traitement afin d'effectuer le suivi DNPA décrit dans la partie résultat, le reste est conservé pour être purifié par centrifugation.

Les suivis cinétiques de la polymérisation ont été effectués par gravimétrie à partir d'une partie des prélèvements bruts. Les chaînes libres en solution, générées par l'amorceur libre, ont été récupérées dans les résidus de l'analyse gravimétrique, et analysées par chromatographie d'exclusion stérique après élimination du cuivre sur un lit d'alumine.

Le reste des prélèvements a été dilué avec 15 ml de DMAc puis centrifugé à 10 000 G pendant 60 min. Le culot de centrifugation a alors été redispersé dans 10 ml de THF puis à nouveau centrifugé à 12 000 G pendant 35 min. Les centrifugations dans le THF ont été

renouvelées à trois reprises, ce qui a permis d'éliminer les chaînes libres formées pendant la réaction, comme vérifié en versant le résultat du dernier lavage dans un non-solvant du polystyrène (méthanol) : aucune précipitation n'est observée.

Les mesures DNPA ont été effectuées en connectant les mesures sur trois configurations, ce qui permet de couvrir une gamme de vecteurs de diffusion allant de $3,5 \cdot 10^{-3}$ à $0,4 \text{ \AA}^{-1}$.

Le calcul de la conversion est effectué par rapport à la quantité totale de monomère mise en solution, en tenant compte des différentes additions de monomère et des différents prélèvements intermédiaires. Ce calcul donne une conversion de 25% au bout de 18H30 de réaction.

La Figure III-21-a montre que l'évolution du $\ln([Mo]/[M])$ en fonction du temps est linéaire sur les sept premières heures de réaction, ce qui traduit une concentration en espèces radicalaires constante au cours de la polymérisation. La déviation de la courbe observée pour le dernier point (18H30) par rapport à la linéarité, traduit l'apparition de réactions de terminaisons. Les masses M_n expérimentales s'écartent énormément des masses théoriques (Figure III-21b), ce qui veut dire que seule une partie des amorceurs sont le siège de la polymérisation. Par contre, la polydispersité est raisonnable. Tout comme pour l'échantillon SiP13 les masses en nombre M_n s'arrêtent de croître après 15% de conversion.

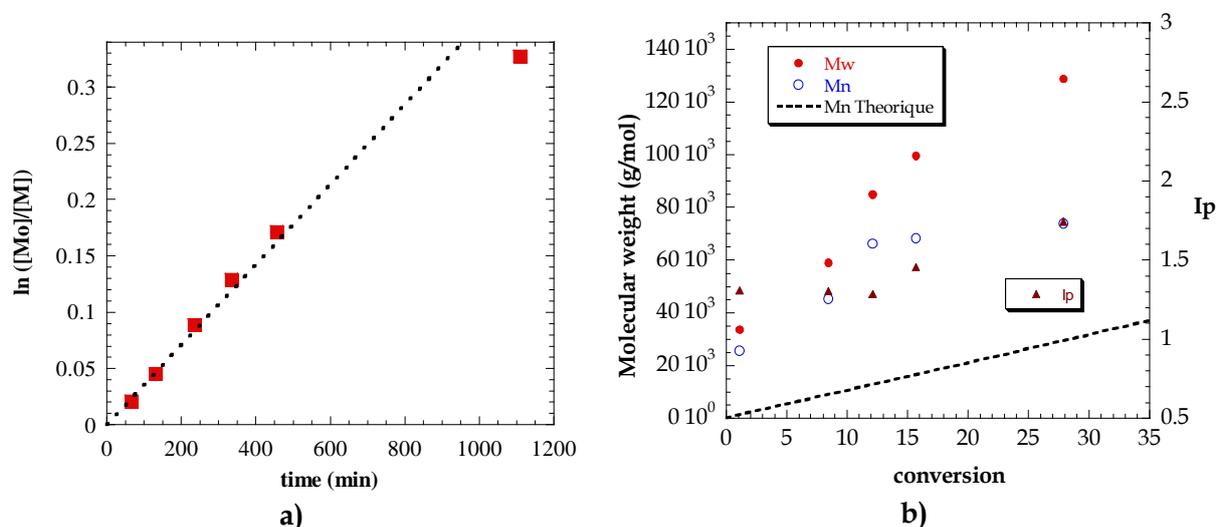


Figure III-21 : Suivi cinétique de la réaction : a) L'évolution du $\ln([Mo]/[M])$ en fonction du temps, b) Evolution des masses en fonction de la conversion

III.4.2.2. Analyses thermogravimétriques :

Nous nous proposons également d'analyser, pour cette même synthèse SiP32 l'évolution de la proportion de polymère greffé par rapport à la quantité totale de polymère formé. Pour cela, nous avons comparé l'analyse thermogravimétrique des échantillons issus des prélèvements bruts après séchage avec celle de leur culot de centrifugation. L'analyse

thermogravimétrique a été effectuée sur un analyseur Perkin Elmer sous oxygène. Les rampes de température utilisées sont : montée en température de l'ambiante à 100°C à 10 °C par min suivie d'un palier à 100°C de 10 min, puis montée de 100°C à 400°C à 10°C par min, et enfin montée de 400°C à 800°C avec une pente de 5°C par min. La perte de masse est reliée à la quantité de polymères dans l'échantillon et le taux de cendre à la quantité de silice.

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur quelques points cinétiques et les données sont regroupées dans le Tableau III-10.

Tableau III-10 : Analyses thermogravimétriques, détermination des masses des couronnes.

Echantillon	Temps	% résidu inorganique dans l'échantillon natif sec	% résidu inorganique dans l'échantillon centrifugé sec	Fraction de PS en solution sur PS greffé	M _w moyen de la couronne, estimée par ATG (g/mol)
SiP32-2	1H	57,66%	92,14%	7,61	100 480
SiP32-3	2Hmin	31,25%	84,55%	11,04	215 240
SiP32-6	7H30 min	7,93%	50,86%	11,02	1 138 070
SiP32-7	18H30 min	7,05%	47,77%	11,06	1 287 880

On calcule la fraction de PS en solution par rapport au PS greffé. On constate que le rapport de PS en solution sur PS greffé est en accord avec les quantités d'amorceurs engagées, jusqu'à 1 H de réaction. Au delà d'une heure, ce rapport évolue : on observe une diminution de la quantité de polymère greffé. On obtient ainsi 11 chaînes en solution pour une greffée au bout de deux heures de réaction, puis ce rapport reste le même jusqu'à la fin de la synthèse.

Nous relierons cette diminution du nombre de chaînes en croissance à la concentration locale en radicaux, à la surface de la silice. Cette concentration en début de polymérisation est élevée, car la concentration en amorceur l'est également. On devrait donc observer la recombinaison des radicaux dès le début de la synthèse, or cela ne se produit qu'au bout d'une heure de réaction. Nous proposons qu'il existe une mobilité minimum de la chaîne portant le radical pour que deux radicaux puissent se rencontrer et se recombinaison. Cette mobilité est obtenue au bout d'une heure de réaction. Après deux heures de réaction, la concentration en radicaux reste constante, car la concentration locale en espèce réactive devient faible suite à la recombinaison d'une partie des radicaux et au volume plus important, désormais accessible par la chaîne, ce qui contribue à la dilution des espèces radicalaires.

III.4.2.3. Suivi cinétique par DNPA

Les conditions opératoires initiales de cette polymérisation imposaient de travailler avec un très grand excès d'amorceur en solution. En effet, nous avons choisi de travailler avec une forte fraction volumique de monomère, car nous avons vu que la conversion est plus importante lorsque la concentration en monomère est plus importante. Nous cherchions à obtenir le meilleur rendement, mais la polymérisation ne peut être conduite avec des concentrations en amorceur inférieures à la millimole. C'est pourquoi nous avons travaillé avec un grand excès d'amorceur libre, ce qui génère autant de chaînes libres. On retrouve le signal de ces chaînes libres à grand q lorsqu'on veut observer la couronne, ce qui rend l'interprétation des courbes difficile.

III.4.2.3.1. Matching du polymère : étude de l'agrégation

Nous avons choisi, au cours de cette synthèse, de vérifier l'état d'agrégation des nanoparticules de silice, en étudiant les prélèvements effectués en début et après 6H30 de réaction, en "matching polymère" (c'est à dire en éteignant la contribution du polymère dans le signal de diffusion). Pour y parvenir, nous avons ajouté du diméthylacétamide deutérié à ces échantillons, afin d'ajuster la densité de longueur de diffusion du solvant à celui du polymère. Le signal de diffusion mesuré est présenté en Figure III-22 :

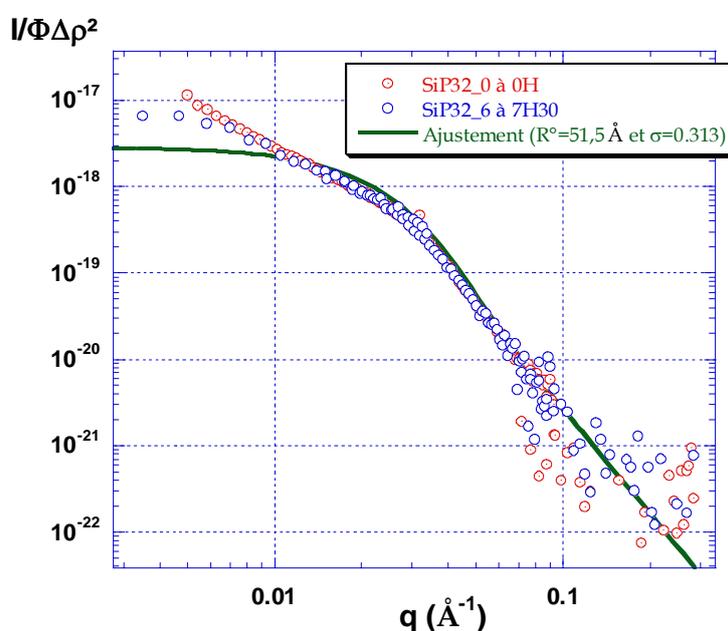


Figure III-22 : Suivi de l'état d'agrégation des particules

On constate que l'ensemble des courbes se superpose à grand vecteur de diffusion (q) avec le signal de la silice nue, ce qui signifie que la silice a toujours la même structure élémentaire, et

que l'on a bien éteint la contribution du polymère. Aux petits q , le signal du prélèvement avant le début de la polymérisation est très différent de celui du sol de départ, représenté (ligne pleine verte) par le facteur de forme théorique des particules tel qu'il a été ajusté sur des particules nues mesurées à 0,25%. On note une remontée du signal aux petits q , traduisant l'aggrégation des échantillons prélevés à $t=0$. On note toutefois que l'échantillon correspondant à 7H30 de polymérisation présente un signal à petit q , un état moins agrégé que celui des particules à $t=0$. Nous avons donc des particules mieux dispersées en fin de polymérisation. Ce qui nous permet de dire qu'au cours de polymérisation la silice s'agglomère en début de réaction, mais que ces agglomérats se redispersent au cours de la synthèse : ceci pourrait être dû à la fragmentation de l'agrégat par la croissance de la couronne. Mais il est possible qu'il existe un équilibre particules agrégées / particules individuelles, qui serait déplacé vers les particules individuelles à la suite de leur meilleure stabilisation par les chaînes greffées (« répulsion stérique »).

III.4.2.3.2. Matching de la silice : étude de la croissance de la couronne

Dans un second temps, à partir des prélèvements bruts, sans traitements, on prépare les échantillons à analyser en DNPA, par addition de solvant deutérié, aux proportions calculées pour éteindre la silice.

L'extinction de la silice est vérifiée pour le prélèvement effectué avant de lancer la polymérisation qui donne lieu à un signal quasi-constant et faible, considéré comme nul (Figure III-23). Au cours de la réaction, on voit apparaître un signal vers $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ attribuable à la croissance de la couronne de polymère. L'intensité de ce signal croît avec l'avancement de la réaction, et atteint 5 cm^{-1} en fin de polymérisation. Aux grands vecteurs de diffusion, on remarque que le signal décroît avec une pente comprise entre q^{-2} et $q^{-1.3}$, correspondant au signal du polymère en bon solvant. La pente ne peut être déterminée avec exactitude, car elle est très sensible au bruit de fond retranché.

On note aussi une remontée aux petits q que l'on relie soit à l'aggrégation des particules de silice à partir desquelles le polymère croît, soit au facteur de forme de la couronne si les particules de silice sont dispersées. Dans ce dernier cas l'extrapolation de ce signal aux petits vecteurs de diffusion nous donnerait la masse de la couronne.

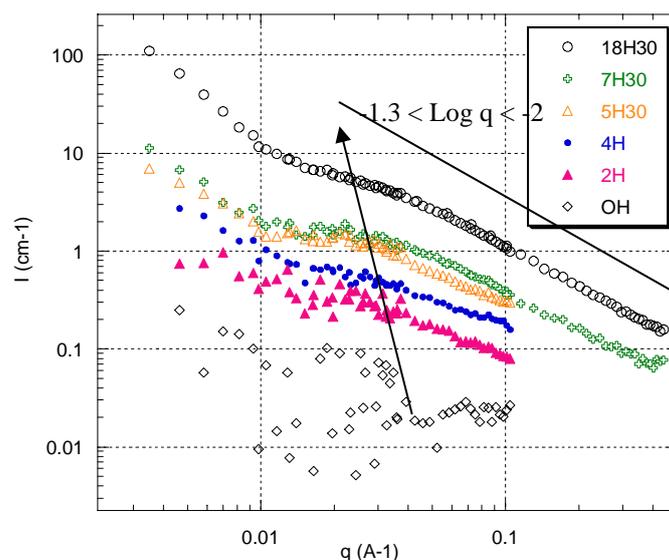


Figure III-23 : Évolution du signal du polymère, silice éteinte, $\Phi_{\text{Silice}}=0.75\%v$

Conclusion

En résumé, avec beaucoup d'analogies avec les résultats présentés jusqu'à présent, ces deux expériences effectuées sur le brut de réaction, permettent de décrire le comportement des particules au cours de la polymérisation. On observe d'une part la présence d'agrégats en début de réaction, malgré toutes les précautions prises lors de la synthèse (addition du monomère en plusieurs étapes, solubilisation parfaite du Cu(I),...), mais ceux-ci voient leur taille diminuer au cours de la polymérisation. Par ailleurs la croissance du polymère est clairement mise en évidence en matching de la silice. Cependant le signal du polymère greffé reste entaché du signal du polymère libre, ce qui rend difficile d'affirmer que le comportement observé correspond au polymère appartenant à la couronne.

C'est pourquoi nous avons décidé d'éliminer les chaînes libres par centrifugation pour mesurer le facteur de forme de ces objets purifiés.

III.5. Forme et structure des particules greffées de PS en solution.

III.5.1. Purifications des particules greffées

Nous travaillons avec des particules de silice issues du greffage PS-silice SiP32, dont le suivi cinétique vient d'être décrit en présence de chaînes libres. Pour bien contrôler la forme et la structure des objets étudiés, nous choisissons d'éliminer les chaînes libres en centrifugeant les particules greffées et en éliminant le surnageant (qui est chargé de chaînes libres). Le

culot est lavé à 4 reprises en utilisant le THF pour les dilutions, car c'est un bon solvant du PS et il est facilement éliminable.

III.5.2. Analyse quantitative des couronnes

Une première mesure a été effectuée sur les particules dans le solvant hydrogéné pur, le THF, sans matching ni de la silice ni du polymère. Les signaux obtenus pour les échantillons SiP32_4 ; SiP32_5 ; SiP32_6 ; et SiP32_7, sont présentés (Figure III-24 ci-dessous). Les signaux sont normalisés à une fraction volumique en silice de 0,25%_v.

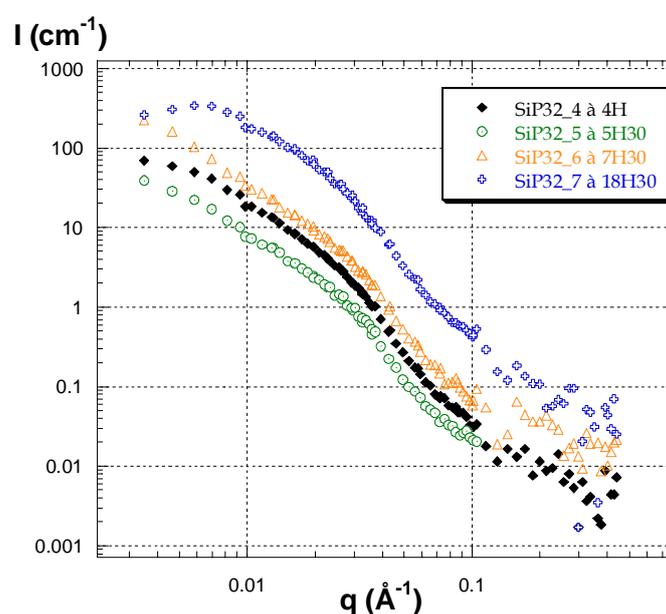


Figure III-24 : Suivi cinétique sur échantillons centrifugés en solvant H.

On voit bien une augmentation du signal pour des particules issues des différents temps de polymérisation. Les échantillons 4, 5 et 6 présentent une remontée aux petits angles, certainement liée à de l'agrégation (nous le vérifierons par la suite), alors que le signal de l'échantillon 7 présente un plateau, donc des objets de taille finie dans la fenêtre d'observation. On retrouve aussi le signal en q^{-2} aux grands vecteurs de diffusion, confirmant la présence de polymère.

Les échantillons étant toujours centrifugés et dispersés dans le tétrahydrofurane (THF), nous avons ajusté la densité de longueur de diffusion du THF à celui du polymère par addition de THF deutérié, afin d'effacer la contribution du polymère. Le signal obtenu, ramené à une fraction volumique en silice de 0,25%_v pour tous les spectres, est tracé sur la Figure III-25

avec comme référence le signal obtenu pour les particules de silice nue Nissan Chemical, à 0,25%_v.

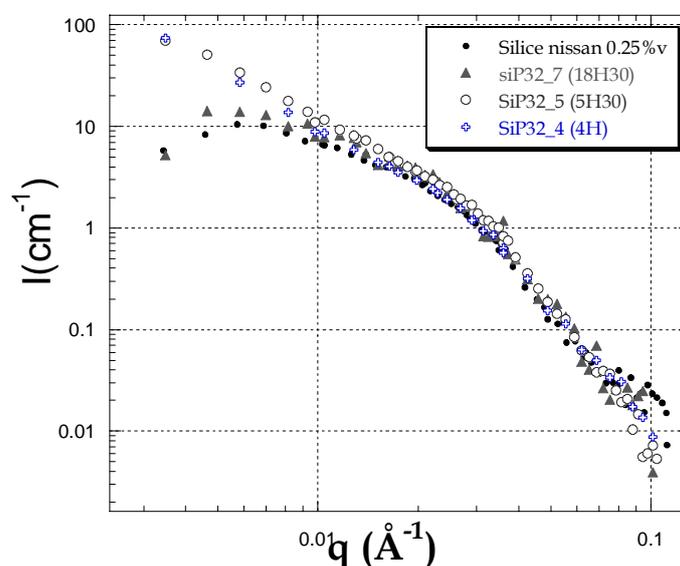


Figure III-25 : Etat d'agrégation des particules après centrifugation.

On constate que l'ensemble des courbes se superposent à grand vecteur de diffusion (q) avec le signal de la silice nue, ce qui signifie que la silice a toujours la même structure élémentaire. Aux petits q , le signal des prélèvements à 4H et 5H30 est très différent de celui du sol de départ. On note une remontée du signal aux petits q , traduisant l'agrégation des échantillons prélevés à 4H et 5H30. On note toutefois, que l'échantillon correspondant à 18H 30 de polymérisation donne le même signal à petit q , que celui de la silice de départ. Nous avons donc des particules redispersées en fin de polymérisation. Ceci nous incite à dire à nouveau, que les agglomérats créés en début de synthèse se redispersent au cours de la polymérisation, probablement sous l'action de la croissance de la couronne.

Pour bien cerner les observations effectuées sur les échantillons centrifugés, nous avons ajusté à nouveau la densité de longueur de diffusion du solvant à celle de la silice, et nous avons suivi l'évolution de la croissance du PS en fonction du temps de polymérisation pour ces échantillons purifiés. On obtient les intensités diffusées présentées sur la Figure III-26.

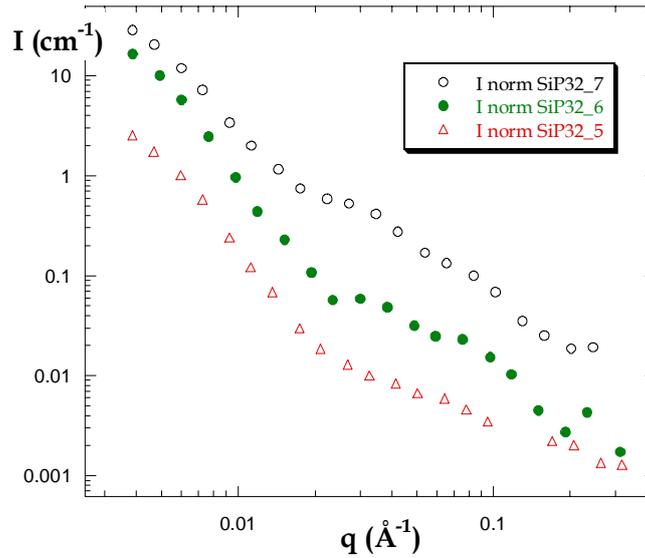


Figure III-26 : Caractérisation de la couronne de polymère sur les échantillons centrifugés.

On observe à nouveau une augmentation de l'intensité diffusée en fonction du temps de polymérisation. Les signaux obtenus présentent une remontée aux petits angles et un changement de pente vers $0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Ce changement de pente s'accompagne d'un épaulement assez marqué pour l'échantillon correspondant à 18H30 de réaction. Sur cet échantillon nous avons vu que la silice était dispersée, et qu'on peut donc évaluer le volume de la couronne d'après la limite à vecteur de diffusion nul de l'intensité diffusée, qui s'écrit pour des objets sans interactions :

$$I_0 = \frac{n}{V} \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot v^2, \quad (3.9)$$

où $\Delta\rho$ est le contraste entre le solvant et la couronne, v le volume de la couronne, et

$$\frac{n}{V} = \frac{\Phi_{\text{SiO}_2}}{v_{\text{SiO}_2}}, \quad (3.10)$$

en supposant que le nombre de couronnes par unité de volume est égal au nombre de particules de silice par unité de volume ; Φ_{SiO_2} est la fraction volumique de silice, et v_{SiO_2} le volume moyen d'une particule de silice.

En extrapolant l'intensité mesurée à vecteur de diffusion nul, on obtient une valeur $I_0 = 50 \text{ cm}^{-1}$. Sachant que $\phi_{\text{SiO}_2} = 0,25\%_v$, $\Delta\rho = (\rho_{\text{SiO}_2} - \rho_{\text{PS}}) = 1,99 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et le volume moyen des particules de silice est de $v_{\text{SiO}_2} = 0,889 \times 10^6 \text{ \AA}^3$, on en déduit $n/V = 2,812 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Connaissant la valeur du contraste, on peut calculer le volume de la couronne : $v_{\text{couronne}} = 6,70 \times 10^6 \text{ \AA}^3$.

Ce volume de couronne correspond à une masse de $4,22 \times 10^6 \text{ g/mol}$ si l'on considère que la densité du polystyrène est la même dans la couronne que dans le bulk ($d = 1,047$).

Pour donner plus de réalisme à ce résultat nous avons dégreffé le polymère de la surface de la silice en effectuant un traitement à l'acide fluorhydrique, sur des particules centrifugées, donc sans chaînes libres. Les chaînes dégreffées ainsi obtenues sont analysées par chromatographie d'exclusion stérique.

L'analyse des masses montre que le chromatogramme est constitué de plusieurs pics, que nous avons analysés séparément.

Le chromatogramme obtenu pour le dernier point cinétique est représenté ci-dessous :

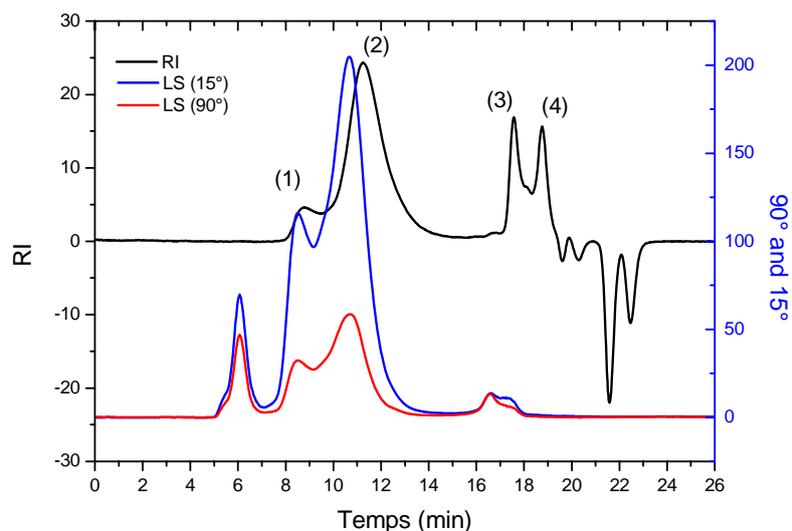


Figure III-27 : Chromatogramme échantillon dégreffé SiP32-7

Nous obtenons un premier pic dont la masse est très élevée : nous pensons qu'il s'agit d'agglomérats de plusieurs chaînes. Ces agglomérats peuvent s'expliquer par une attaque incomplète de la silice par l'acide fluorhydrique. Celle-ci pontre alors plusieurs chaînes entre elles.

Les pics suivants correspondent à des masses possibles pour les chaînes greffées (Tableau III-11).

Il y a trois populations de polystyrène dont les masses sont centrées sur $M_n = 106\,300$ g/mol, 879 g/mol et 293 g/mol.

On peut en déduire la masse moyenne en poids ($\langle M_w \rangle = 125\,570$ g/mol). Or nous connaissons la masse de la couronne, ce qui nous permet de déduire le nombre de chaînes moyen par particule : 33,6 chaînes par particule. Sachant que les particules étaient couvertes d'environ 130 fonctions amorçantes, on peut déduire une efficacité d'amorçage d'environ 25%.

Tableau III-11 : Récapitulatif des masses des différents pics du chromatogramme.

Temps de réaction	Pic N°	1	2	3	4	concentration totale
18 H 30	Concentration (mg/mL)	0.0496	0.4807	0.1383	0.1	0.719 mg/mL
	% w	0.00%	66.90%	19.2%	13.9%	
	Mw (g/mol)	627 000	187 300	1 369	609	
	Mn (g/mol)	627 000	106 300	879	292	
	Ip	1.01	1.76	2.04	1.56	
	DP	6030	1060	8	2	

III.5.3. Mesure de l'épaisseur de la couronne

Nous avons ajusté le signal de l'échantillon SiP32-7 au facteur de forme d'une couronne (sans profil de densité de longueur de diffusion), en utilisant la représentation de "Porod" ($Iq^4 = f(q)$). Pour cela nous avons utilisé les expressions décrites au chapitre I.3.6.3, décrivant une couronne d'épaisseur uniforme, mais de rayon intérieur polydisperse, dont l'expression générale est la suivante :

$$I(q) = \frac{N}{V} \cdot \Delta\rho^2 \cdot \int_0^\infty P(q, R_i)_{\text{couronne}} \cdot v(R_i, e)^2 \cdot p(R_i, R_0, \sigma) \cdot dR_i \quad (3.11)$$

Le rayon intérieur R_i est imposé égal à celui des silices nues, c'est-à-dire avec une moyenne de $R^0 = 51 \text{ \AA}$, et une distribution $\sigma = 0.31$.

La courbe calculée (ligne rouge sur la Figure III-28) présente des oscillations. Nous utiliserons le premier maximum, lié directement à e , pour le comparer au léger maximum observé sur le signal expérimental, sans être gênés par le signal des agrégats aux très petits q s, masqué ici par la représentation. En ajustant la position du maximum en $q^4 I$, nous trouvons $e = 195 \text{ \AA}$. Aux plus grands q s, le signal expérimental est très différent de la courbe calculée car le signal des chaînes greffées, qui décroît plus lentement (q^{-2}) que celui d'une couronne de densité uniforme (q^{-4}), domine. Nous pouvons décrire ce signal comme le facteur de forme (en pointillé bleu) d'une chaîne de type "gaussienne" donné par l'expression de Debye (3.12).

$$P(q)_{\text{chain}} = \frac{2 \left[\exp(-q^2 R g^2) - 1 + q^2 R g^2 \right]}{(q^2 R g^2)^2} \quad (3.12)$$

La valeur du rayon de giration a été imposée égale à 97 \AA , ce qui correspond à la taille d'une chaîne de polystyrène de masse molaire moyenne $M_w = 125\,000 \text{ g/mol}$ en solvant Θ , comme donné par la formule (3.1).

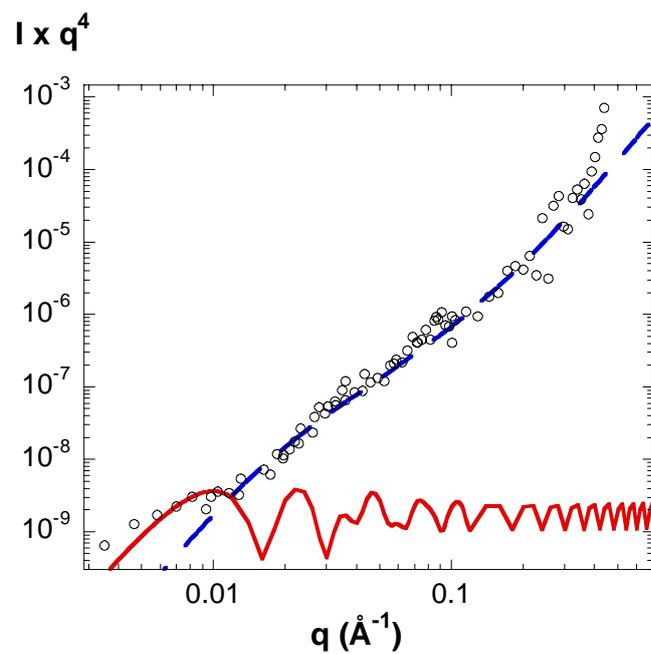


Figure III-28: Signal des particules SiP32-7 en solution, en "matching" du cœur, en représentation de Porod, avec ajustement du facteur de forme d'une couronne (en rouge) et d'une chaîne gaussienne (en bleu) de rayon 97 \AA (avec un bruit de fond plat additionnel)

III.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit les synthèses et les caractérisations effectuées sur le monomère styrène. Au cours de la première partie, nous avons présenté les polymérisations effectuées dans le solvant DMAc, en l'absence des particules, afin de déterminer les conditions opératoires nécessaires au bon contrôle de la réaction. Les stoechiométries optimum pour ce monomère sont 0,6 équivalents de Cuivre (I) et de PMDETA par rapport à l'amorceur.

Dans la seconde partie, nous avons présenté les polymérisations effectuées sur les particules de silice. Nous avons effectué une analyse du comportement cinétique des différentes réactions effectuées sur la silice dans le but de dégager les tendances et de définir les paramètres agissant sur le contrôle de la polymérisation. Cette analyse a également permis d'évaluer les facteurs influents sur la gélification du sol. Nous pouvons en retenir que les polymérisations conduites pendant plus de 10H ne sont pas viables, bien que les taux de conversion soient sensiblement améliorés, car la proportion d'amorçage thermique est trop importante. Nous pouvons également noter que la concentration en monomère joue un rôle dans les conversions maximum observées. Cependant ce monomère, peu polaire, déstabilise les particules de silice à de faibles fractions volumiques, d'où la nécessité d'ajouter le monomère en plusieurs étapes. Par ailleurs, la stabilité du sol est également très dépendante de la qualité du sol de silice greffé amorceur, car les fonctions thiols résiduelles sont très réactives avec le cuivre. Les courbes de cinétique chimique présentées ont montré que la concentration en espèces radicalaires reste constante au cours du temps, mais le comportement des masses des chaînes en solution ne suit pas les masses théoriques, ce qui s'accompagne d'une polymolécularité assez élevée, comprise entre 1,5 et 2 tout au long de la polymérisation. De plus nous atteignons un plateau pour l'évolution des masses en solution, alors que la conversion augmente toujours. Cela nous laisse penser que la croissance des chaînes ne se fait plus en solution mais continue à la surface des particules. Cette hypothèse a d'ailleurs été confortée par nos observations en DNPA.

Nous avons pu suivre la synthèse sur des prélèvements du milieu réactionnel, observés par DNPA, qui nous informent sur l'état d'agrégation des particules par DNPA et la croissance de la couronne. Ce suivi cinétique est une des originalités de notre travail. Nous avons respecté la chronologie des expériences effectuées pour permettre au lecteur de suivre l'évolution de notre compréhension de ce système qui s'est faite en combinant les

caractérisations chimiques avec les informations recueillies lors du suivi DNPA. L'utilisation de la technique du "matching" permet par ailleurs d'étudier sur les mêmes prélèvements (en ajustant la quantité de solvant deutérié) la croissance de la couronne en renseignant sur l'état d'agrégation des particules de silice. Concernant l'état d'agrégation des particules, nous avons observé la formation d'agrégats en début de réaction, mais ces agrégats n'empêchent pas la polymérisation. La structure de ces agrégats reste difficile à décrire, d'autant plus qu'elle évolue au cours de la polymérisation, jusqu'à conduire à une désagrégation partielle, voir complète des amas de particules. Bien que les nanoparticules de silices soient en partie agglomérées, nous observons la croissance de la couronne de polystyrène, ce qui nous permet de conclure à l'obtention effective de nanoparticules hybrides silice-polystyrène. Les mesures sur des particules purifiées, nettoyées du polymère en solution et des gros agrégats, renforcent ces conclusions.

L'ajustement de modèles théoriques n'a pas été abordé dans ce chapitre. Cependant, une étude fine de plusieurs modèles est effectuée dans le chapitre traitant du greffage du PMABu (chapitre IV) sur les particules de silice, ce monomère ayant permis un meilleur contrôle du greffage et de la polymérisation sur la silice.

Références :

- (1) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Journal of American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614.
- (2) Pascual, S.; Coutin, B.; Tardi, M.; Polton, A.; Vairon, J.-P. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5752.
- (3) Cotton, J. P.; Decker, D.; Benoit, H.; Farnoux, B.; Higgins, J.; Jannink, G.; Ober, R.; Picot, C.; Cloireaux, J. d. *Macromolecules* **1974**, *7*, 863.
- (4) Patten, T. E.; Von Werne, T. J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7497.
- (5) Odian, G. *Principles of polymerization*, Polytechnica ed.; John Wiley & Sons: Paris, 1994.
- (6) von Werne, T.; Patten, T. E. *Polymer Preprints* **2001**, *42(1)*, 479.
- (7) Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Patterson, G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5094.
- (8) Xiao, D.; Wirth, M. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2919.
- (9) Fisher, H. *Journal of polymer Science* **1999**, *37*, 1885.
- (10) Jayachandran, K. N.; Takacs-Cox, A.; Brooks, D. E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4247.
- (11) Miller, M. L.; Ibrahim, S. A.; Golden, M. L.; Darensbourg, M. Y. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 2999.
- (12) Vieira, E. F. S.; Simoni, J. A.; Airoidi, C. *Journal of Material Chemistry* **1997**, *7*, 2249.
- (13) Ohno, K.; Morinaga, T.; Koh, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2137.
- (14) El-Harrak, A.; Carrot, G.; Oberdisse, J.; Eychenne-Baron, C.; Boué, F. *Macromolecules* **2004**, *37*.

Chapitre 4

CHAPITRE IV. Polymérisations du méthacrylate de n-butyle à partir de nanobilles de silice	129
IV.1. Introduction	129
IV.2. Polymérisations en solution	129
IV.2.1. Introduction	129
IV.2.2. Etude cinétique de la polymérisation du MABu en solution	129
IV.3. Polymérisations du MABu sur les particules de silice.	133
IV.3.1. Limites de la stabilité colloïdale	133
IV.3.2. Etude cinétique de la polymérisation du MABu à partir des billes de silice	136
IV.4. Suivi cinétique des polymérisations sur les particules (couplage résultats synthèse et DNPA)	137
IV.4.1. Suivi cinétique par DNPA : cas de particules agrégées	137
IV.4.2. Suivi cinétique, étude DNPA, cas de particules en agrégation faible ; mesure de la taille de la couronne	137
IV.4.2.1. Extinction du polymère : étude de l'influence de la polymérisation sur la dispersion colloïdale	138
IV.4.2.1.1. Etude quantitative de l'agrégation	139
IV.4.2.1.2. Particules de silice nues	140
IV.4.2.1.3. Facteur de structure : caractérisation des agrégats	141
IV.4.2.1.4. Modèle à deux tailles, mesure d'une solution de particules sphériques de distribution bimodale	144
IV.4.2.1.5. Modèle à deux tailles, ajustement d'un modèle de "Guinier" à deux populations	147
IV.4.2.2. Matching de la silice : étude de la croissance de la couronne au cours de la polymérisation	150
IV.4.2.2.1. Suivi cinétique de la croissance de la couronne : analyse qualitative	150
IV.4.2.3. Forme et structure des particules greffées de PMABu en solution	161
IV.4.2.3.1. Purifications des particules greffées	161
IV.4.2.3.2. Analyse quantitative des couronnes	162

IV.5. Modèles analytiques	166
IV.5.1. Couronnes	167
IV.5.1.1. Modèle de couronne simple	167
IV.5.1.2. Couronne avec profil de densité de longueur de diffusion en créneau, couronne gonflée	168
IV.5.1.3. Prise en compte de l'agrégation par un modèle de couronnes à deux rayons de cœur, cas de l'agrégation	171
IV.5.1.4. Ajustement d'une couronne à cœur polydisperse	171
IV.5.1.4.1. Ajustement des prélèvements non purifiés	172
IV.5.1.4.2. Ajustement des dispersions purifiées	174
IV.5.2. Modèle de "Pedersen" à couronne de chaînes	175
IV.6. Résumé et conclusion	177

Chapitre IV. Polymérisations du méthacrylate de n-butyle à partir de nanobilles de silice

IV.1. Introduction

Le méthacrylate de n-butyle (MABu) a été choisi pour la suite de nos investigations, d'une part pour varier les conditions cinétiques de polymérisation, mais aussi en raison :

- de sa polarité (plus importante que le styrène), qui entraîne moins de perturbations du milieu après mélange avec le sol de silice, et donc améliore la stabilité de celui-ci avant la polymérisation.
- d'une température de transition vitreuse du polymère plus faible (T_g proche de 30°C), ce qui en fait un élastomère à des températures proches de l'ambiante.

Nous montrerons dans ce chapitre, que les comportements observés pour le polystyrène se confirment pour le polyMABu, mais les polymérisations sont mieux contrôlées et les mesures par DNPA plus précises. Nous reprendrons donc un plan assez voisin de celui utilisé pour le polystyrène.

IV.2. Polymérisations en solution

IV.2.1. Introduction

Les polymérisations en solution sont des polymérisations modèles permettant de mettre au point les conditions opératoires nécessaires au bon contrôle cinétique de la réaction. Tout comme pour le styrène, les différents paramètres influents sont la température, les ratios cuivre(I) sur amorceur et ligand (PMDETA) sur amorceur, ainsi que la fraction volumique de monomère.

Nous présenterons l'influence de ces différents paramètres sur la polymérisation du méthacrylate de n-butyle. A l'issue de cette étude, nous concluons sur les meilleures conditions opératoires retenues pour ce monomère, dans les conditions imposées par la solution colloïdale, afin de les appliquer au greffage sur les particules de silice.

IV.2.2. Etude cinétique de la polymérisation du MABu en solution

Afin d'évaluer l'influence des différents paramètres décrits dans le paragraphe précédent, nous avons fait l'étude cinétique et chromatographique (détermination des masses molaires) des polymérisations modèles en solution. Les polymérisations ont été conduites selon les

conditions opératoires décrites dans le Tableau IV-1. Les réactions sont conduites en présence de DMAc et avec l'amorceur (BIBMP) que nous avons synthétisé (voir chapitre III) dont la structure est très proche de celui greffé sur les particules de silice.

L'étude a donc été effectuée à deux températures de polymérisation, en variant aussi le ratio Cu(I)/ amorceur.

Tableau IV-1: Conditions opératoires des polymérisations du MABu en solution.

Nom	Stoechiométries CuBr/PMDETA/Am	%v de MABu	%v de DMAc	DP théorique	T°C de polymérisation
MABu1	1/1/1	78%	20%	94	90°C
MABu2	0.6/0.6/1	78%	20%	94	90°C
MABu6	0.6/1/1	78%	20%	141	60°C
MABu7	1/2/1	78%	20%	141	60°C

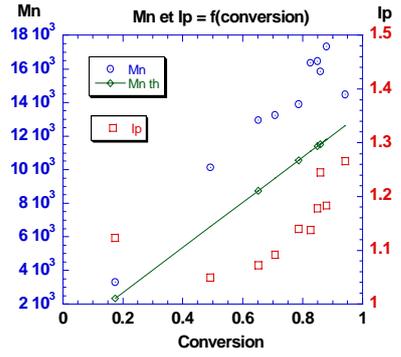
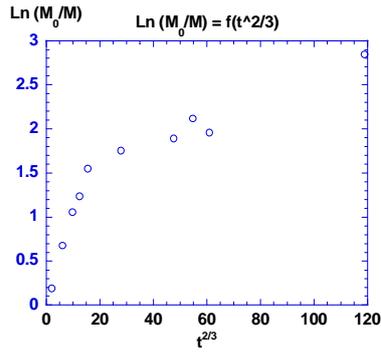
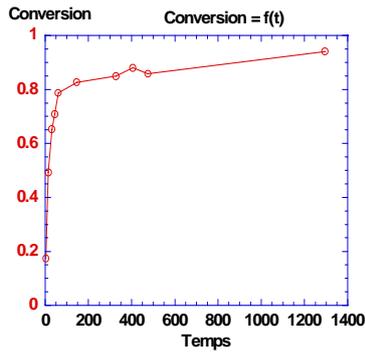
Dans la Figure IV-1, nous représentons les courbes de suivi cinétique ($\ln[M]_0/[M]=f(t)$), ainsi que l'évolution des masses en fonction de la conversion de chaque synthèse. Pour une représentation plus précise des courbes de cinétique, nous avons choisi de les tracer en $t^{2/3}$, car les équations cinétiques décrites par Fisher [1], et reprises dans plusieurs publications [2] permettent de tenir compte de l'effet radical persistant, et des réactions de terminaisons irréversibles pouvant se produire, en raison d'une constante d'activation k_a plus importante pour le PMABu que pour le styrène. La cinétique de polymérisation du MABu n'est plus gouvernée par la seule étape de propagation, la vitesse de celle-ci devient de l'ordre de celle de l'amorçage. C'est pourquoi les équations tiennent compte des différentes étapes.

Une telle équation cinétique régissant les réactions de polymérisation par ATRP s'écrit :

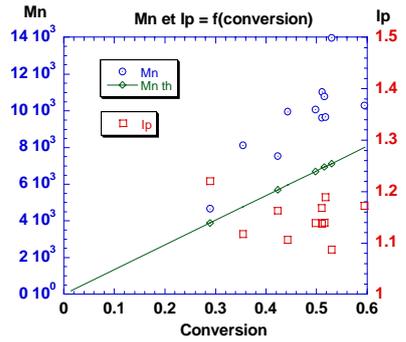
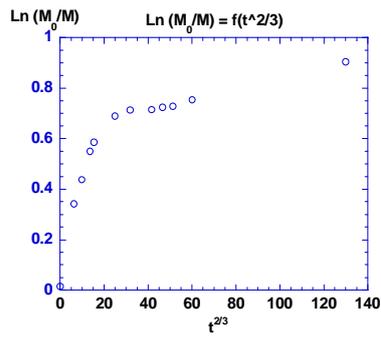
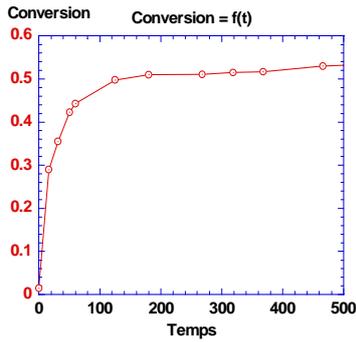
$$p = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \exp\left(-\frac{3}{2}k_p \left(\frac{k_a[\sim R-X]_0[Cu(I)]_0}{3k_t}\right)^{1/3} t^{2/3}\right)$$

Avec p la conversion de la réaction, k_p la constante de polymérisation, k_a la constante d'activation de la réaction, k_t la constante de terminaison irréversible, $[\sim R-X]_0$ la concentration en amorceur initiale, $[Cu(I)]_0$ la concentration initiale en cuivre(I), et t le temps de polymérisation

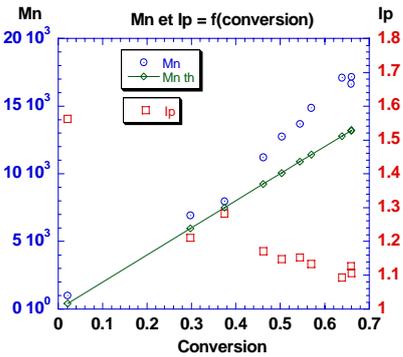
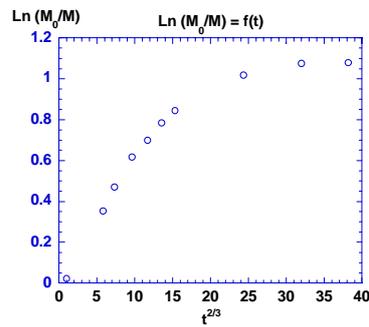
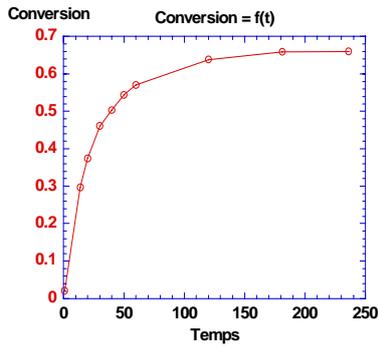
Si la polymérisation présente un caractère vivant, la variation de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{2/3}$, sera linéaire, car les constantes de polymérisation, d'activation et de terminaisons irréversibles sont constantes au cours de la polymérisation, ainsi que les concentrations en amorceur et en cuivre(I) engagées.



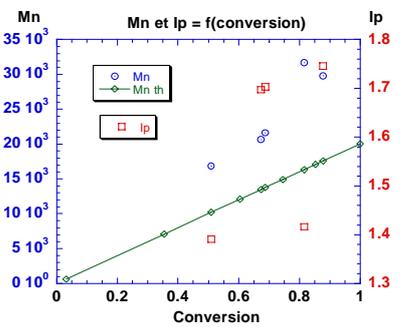
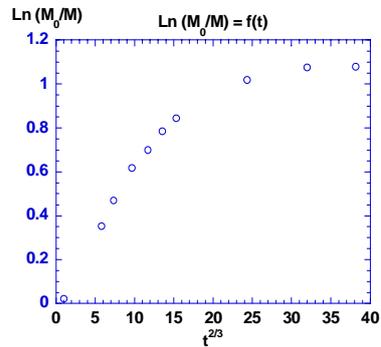
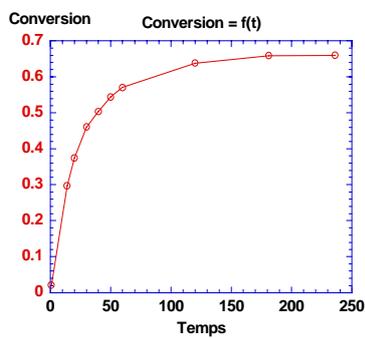
PMABu_1



PMABu_2



PMABu_6



PMABu_7

Figure IV-1 : Suivi cinétique des polymérisations en solution.

La première remarque générale concerne la vitesse de polymérisation du MABu qui est bien plus rapide que celle du styrène. Ce qui se caractérise par l'obtention d'un plateau de conversion en moins de 2 heures de réaction.

En travaillant à 90°C, avec un équivalent de cuivre (I) et de PMDETA, la réaction atteint près de 80% de conversion. Par contre, les masses expérimentales s'éloignent des masses théoriques au cours de la polymérisation avec un élargissement de la distribution des masses molaires. Cet effet peut s'expliquer par une concentration en cuivre (I) trop importante, déplaçant l'équilibre entre espèces actives et espèces dormantes vers la formation de radicaux, induisant des réactions de terminaisons irréversibles en plus grand nombre, ce qui à la fois supprime le contrôle et augmente la polymolécularité.

Pour parer à cela, nous avons diminué le ratio cuivre (I) sur quantité d'amorceur, en travaillant à 0.6 équivalents de Cu(I) au lieu de 1. Dans ces conditions, la conversion plafonne à 55%, la linéarité des courbes cinétiques n'est pas améliorée, et l'écart entre les masses théoriques et expérimentales reste élevé. Par contre, la polymolécularité se situe entre 1,1 et 1,2 sans augmenter avec la conversion.

Nous pensons qu'à cette température, la réaction de propagation est quasiment aussi rapide que la réaction d'amorçage. Le contrôle de la polymérisation n'est pas obtenu, car l'effet radical persistant n'est pas atteint dans les premiers instants de la polymérisation. C'est pourquoi nous avons décidé de diminuer la température de polymérisation, afin de réduire la vitesse de propagation, et d'améliorer le contrôle. En travaillant à 60°C, avec 0.6 eq de Cu(I) et 1 eq de PMDETA par rapport à l'amorceur (en excès pour améliorer la solubilisation et la stabilisation du cuivre), la réaction est quasiment aussi rapide qu'à 90°C. Néanmoins, la linéarité de la courbe cinétique est mieux marquée dans la phase de croissance des chaînes, avec des masses expérimentales plus proches des masses théoriques et une polymolécularité qui diminue au cours du temps. Ce type d'observations est très caractéristique des réactions de polymérisation radicalaire par transfert d'atome, en particulier la polymolécularité diminue lorsque l'effet radical persistant se met en place. Le contrôle étant obtenu, il subsiste une insatisfaction : la conversion, qui plafonne à 70%. Comme les tests à 90°C, montrent que la conversion augmente si l'on augmente le ratio de Cu(I), nous avons essayé, à 60°C, de revenir à 1 équivalent de Cu(I) à 60°C. On parvient effectivement à augmenter la conversion, en atteignant près de 85% de conversion, mais la courbe de cinétique redevient peu linéaire, les masses pratiques sont à nouveau très éloignées des masses théoriques, et la polymolécularité atteint 1,7, ce qui signifie que l'on perd à nouveau le contrôle de la polymérisation.

Conclusion

Les meilleures conditions retenues à partir de ces polymérisations modèles seront donc une température de 60°C avec 0,6 équivalents de cuivre (I) par rapport à l'amorceur. La PMDETA a été choisie comme ligand, bien que la dNbipy (dinonylbipyridine) soit décrite comme un meilleur contrôleur dans la littérature. Malheureusement la dNbipy est insoluble dans le DMAc et donc non utilisable dans notre système.

IV.3. Polymérisations du MABu sur les particules de silice.

IV.3.1. Limites de la stabilité colloïdale

Forts de l'expérience tirée de la polymérisation du styrène sur les particules de silice, nous avons effectué la polymérisation du méthacrylate de n-butyle sur des sols dont la densité de greffage est toujours de l'ordre de 0,34 Br par nm², avec un mercaptosilane par nm². Cette valeur permet de limiter les effets de gélification par complexation des fonctions thiols à la surface de la silice avec le cuivre introduit (voir Schéma IV-1). Cependant, ce phénomène reste toujours présent, et nous allons tout mettre en œuvre pour le limiter.

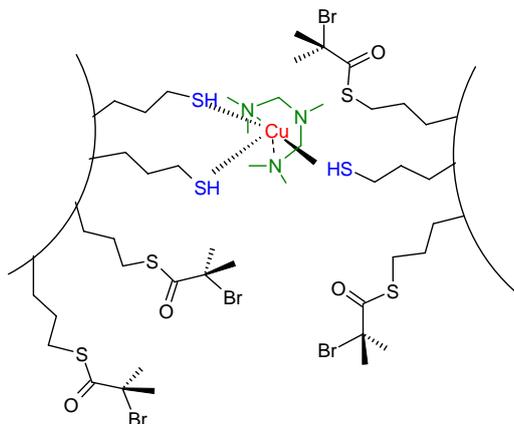


Schéma IV-1 : Complexation du cuivre par les fonctions thiols, et effet de gélification.

Nous avons vu lors des expériences DNPA au Chapitre précédent, que la polymérisation du styrène mène à la formation d'agrégats de silice en début de polymérisation, et que ces agrégats ont tendance à se désagglomérer avec l'avancement de la réaction. Aussi, pour la polymérisation du MABu, nous avons cherché à nous affranchir de toute gélification dans le but d'éviter la formation d'agrégats pouvant éventuellement en résulter. C'est pourquoi nous avons effectué un travail préliminaire de détermination des limites de stabilité du sol, en effectuant des tests de stabilité colloïdale. Lors de ces tests, nous évaluons visuellement la déstabilisation du sol par l'apparition d'un gel (souvent sous forme de petits grains déposés

sur la paroi) ou, plus difficile à observer, par la présence d'un simple trouble de la solution suivi d'une séparation de phases. Nous avons effectué ces tests sur des sols de silice fonctionnalisés et sur-greffés, identiques à ceux devant servir à la réaction de polymérisation, en respectant les proportions des réactifs introduits ainsi que l'ordre d'addition de ceux-ci. Pour l'ensemble des réactifs, nous avons soit déterminé la concentration à laquelle une gélification est observée (concentration limite en monomère par exemple), soit cherché à améliorer directement la stabilité du sol en favorisant par exemple la complexation du cuivre par le ligand. Une marche à suivre résultant de l'ensemble des tests effectués, a été construite, avec à chaque étape, une solution pour éviter la gélification du sol. Nous présentons cette marche à suivre sous forme d'un schéma (Schéma IV-2) à plusieurs entrées, résumant les différents paramètres à optimiser, et les solutions permettant de remédier aux tests non concluants.

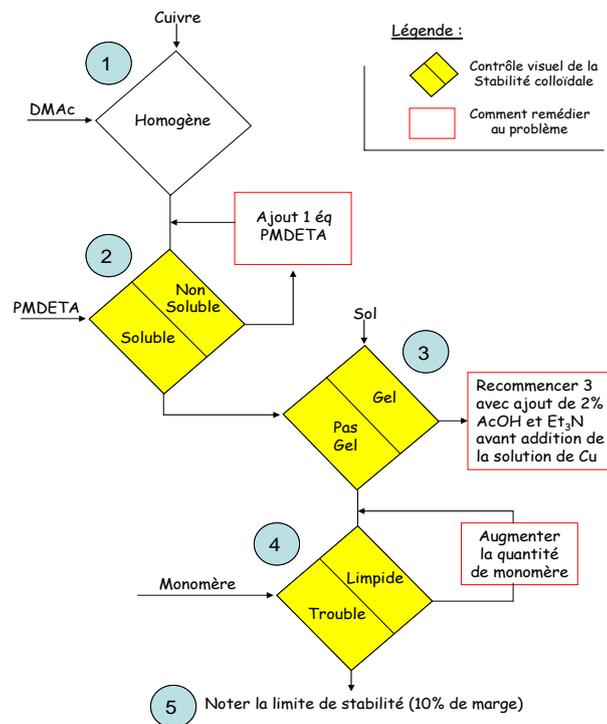


Schéma IV-2 : Détermination de la stabilité colloïdale du sol.

Une observation importante a été effectuée, liée à la fois au vieillissement du sol et au vieillissement du DMAc utilisé lors la purification du sol à l'étape de surgreffage de la silice. Nous avons noté que plus le DMAc était ancien, plus le sol était stable. De plus, lorsqu'un sol initialement instable aux premiers tests de gélification était stocké pendant quelques semaines avant d'être utilisé, la gélification n'apparaissait plus, notamment au niveau de l'ajout du cuivre.

Ces observations qualitatives nous ont amené à penser que le DMAc s'hydrolyse au cours du stockage, pour former de l'acide acétique et de la diméthylamine (Schéma IV-3).

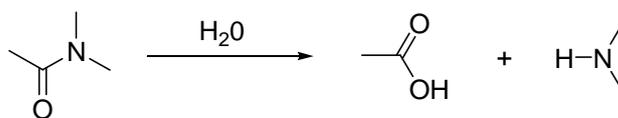


Schéma IV-3 : Hydrolyse du diméthylacétamide.

Ces composés peuvent réagir avec les fonctions thiols résiduelles à la surface de la silice, ou contribuer à la complexation du cuivre, et ainsi le stabiliser. Nous avons tenté d'identifier les produits de l'hydrolyse par RMN du proton, cependant leur faible proportion ne permet pas leur caractérisation par cette technique. Pour simuler le vieillissement du solvant, nous avons choisi d'ajouter (dans certains cas) de l'acide acétique et de la triéthylamine à l'étape (3) du schéma décrit ci-dessus. Cette méthode fonctionne bien si l'on considère la stabilisation pure du sol. Toutefois, si le cuivre (I) prend une teinte verte dans un sol stable sans addition d'acide acétique, en présence de ce dernier, la solution devient bleue. N'ayant pas trouvé une autre solution pour éviter ces gélifications dues à des solutions de DMAc trop « jeune », nous avons tout de même conduit les polymérisations en présence d'acide acétique, ce qui nous a donné une conversion de l'ordre de 15%. Nous discuterons plus en détail l'expérience SiP46 correspondante dans la suite de ce chapitre. L'autre paramètre sur lequel on joue pour éviter la gélification après ajout du cuivre est la quantité de ligand. On veille ainsi à ce que le cuivre soit bien liganté, c'est à dire protégé avant de l'ajouter au sol fonctionnalisé en laissant la réaction de complexation s'opérer sous agitation pendant quelques minutes. Au besoin on peut mettre un excès de ligand (en général on utilisera toujours 2 équivalents par rapport à la quantité de cuivre).

La deuxième étape pour laquelle nous rencontrons des problèmes de déstabilisation, est l'étape d'addition du monomère. Le méthacrylate de n-butyle est plus polaire que le styrène, il agit donc moins défavorablement sur la stabilité du sol, mais il ne peut quand même pas être mélangé en toute proportion avec le sol, car il y aura quand même ("in fine") déstabilisation. C'est pourquoi il est important de déterminer à l'avance la fraction volumique maximale pouvant être injectée dans le milieu réactionnel sans troubler la solution. Par sécurité, nous travaillerons systématiquement 10% en dessous de cette fraction volumique maximum (40% pour le MABu).

IV.3.2. Etude cinétique de la polymérisation du MABu à partir des billes de silice

La polymérisation du méthacrylate de butyle a été conduite sur des particules de silice surgreffées amorceur (synthétisées selon le mode opératoire décrit dans le Chapitre II). Tout comme pour le polystyrène, des amorceurs libres sont introduits en solution, afin d'améliorer le contrôle de la réaction. Le Schéma IV-4 décrit la polymérisation du méthacrylate de n-butyle sur les particules de silice.

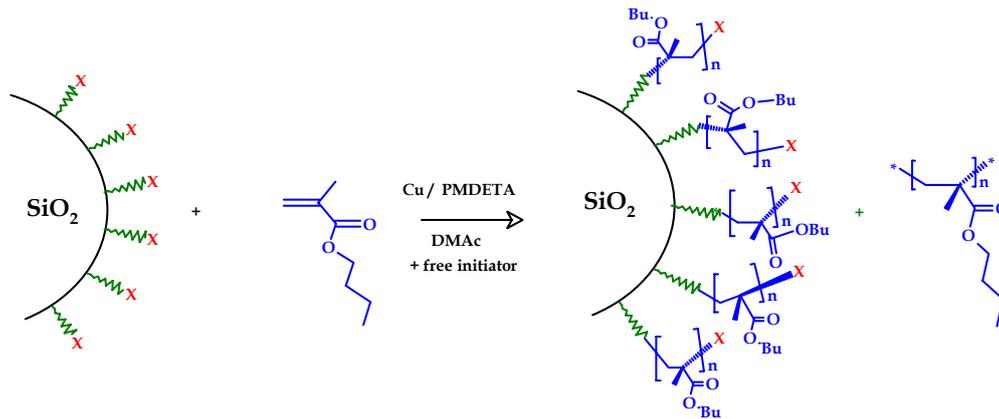


Schéma IV-4 : Schéma réactionnel du greffage du MABu sur les particules de silice.

L'étude de la cinétique de cette polymérisation (Figure IV-2) a donné les résultats suivants : des rendements de l'ordre de 20% de conversion, et des courbes de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{2/3}$ très linéaires en début de polymérisation, avec une perte de linéarité pour des temps de polymérisations supérieurs à 2 hrs. Nous avons noté précédemment lors des polymérisations en solution, que la cinétique était particulièrement rapide pour le MABu par rapport au styrène. Cette constatation est apparemment aussi valable pour la polymérisation à partir des particules de silice.

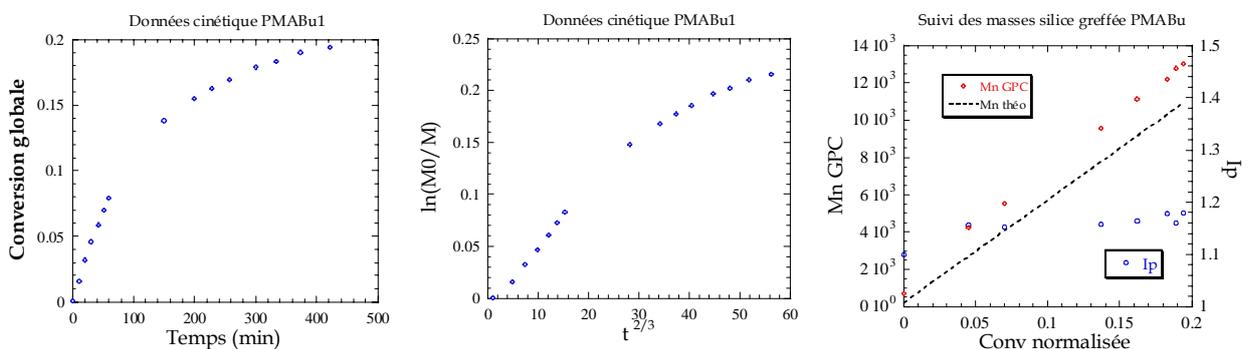


Figure IV-2 : Suivi de la cinétique chimique de la polymérisation, échantillon SiPMABu 1

Les chaînes libres générées en solution par l'amorceur libre, sont analysées par chromatographie d'exclusion stérique, pour les différents prélèvements cinétiques. Ces masses

sont reportées sur le graphique ci-dessus, en fonction de la conversion, ainsi que leur indice de polymolécularité. Les masses obtenues expérimentalement sont assez proches des masses théoriques, avec un indice de polymolécularité inférieur à 1,2 tout au long de la polymérisation. Si l'on compare les résultats du suivi cinétique de la polymérisation du MABu avec ceux de la polymérisation du styrène, à partir des particules de silice, on peut noter que la polymérisation est mieux contrôlée dans le cas du MABu (proximité des valeurs des masses expérimentales par rapport aux masses théoriques, et plus faible polymolécularité). L'autre avantage est que le temps de polymérisation du MABu est de quelques heures, et l'addition du monomère se fait en une seule étape, sans perturber la stabilité du sol.

IV.4. Suivi cinétique des polymérisations sur les particules (couplage résultats synthèse et DNPA)

IV.4.1. Suivi cinétique par DNPA : cas de particules agrégées

En Annexe, nous faisons une description intéressante d'une polymérisation ayant conduit à la déstabilisation du sol.

Pour cette synthèse initiée dans des conditions de forte agrégation, bien que les agrégats restent de grande taille comme vu aussi bien en extinction du polymère que de la silice, il y a néanmoins des signes forts en faveur d'une croissance de polymère greffé. Ces expériences confortent la possibilité de faire croître des brins de polymère à la surface des particules, mêmes agrégées, cependant les interactions entre chaînes greffées ne sont pas suffisantes pour visualiser une désagrégation des particules. Dans la suite de ce chapitre, nous nous attacherons à préserver les particules à l'état dispersé, notamment grâce aux tests de stabilité colloïdale, afin de mieux caractériser la structure des objets ainsi synthétisés.

IV.4.2. Suivi cinétique, étude DNPA, cas de particules en agrégation faible ; mesure de la taille de la couronne

Nous allons maintenant nous intéresser à la caractérisation de deux synthèses, Si P46 et SiPMABu-1, dans lesquelles l'agrégation a pu être maintenue à un niveau faible. Elles ont été effectuées chacune dans des conditions très voisines. Nous en ferons une étude comparative en ce qui concerne la caractérisation de l'état d'agrégation des particules de silice. Pour l'analyse de la couronne, nous décrirons les similitudes entre les spectres obtenus, mais également les divergences systématiques pour ces deux polymérisations.

Les deux polymérisations sont conduites après avoir effectué les tests préliminaires de stabilité colloïdale. Les tests ont présenté des résultats différents attribuables aux différences entre les deux sols fonctionnalisés amorceurs utilisés. La polymérisation nommée Si P46 a été conduite sur un sol stabilisé par addition de 2%_v d'acide acétique et de triéthylamine, alors que la polymérisation appelée SiPMABu 1 a été effectuée sur un sol parfaitement stable sans le moindre additif.

Au cours de la campagne de mesures sur la synthèse SiP46 (spectromètre D11, ILL), nous avons suivi par DNPA la cinétique de croissance du polyméthacrylate de n-butyle, sur les particules de silice fonctionnalisées, décrites précédemment (Cf. Chapitre II).

Nous effectuons toujours des prélèvements du milieu réactionnel à différents temps de polymérisation. Ici, nous nous intéressons aux prélèvements correspondants à des conversions globales en polymère de 0, 5, 10 et 15% pour respectivement les échantillons P46n0, P46n2, P46n4 et P46n9. La fraction volumique de silice en solution ne change pas lors des prélèvements, et vaut $\Phi_{\text{Si}} = 1,3\%_v$. La quantité totale de monomère engagée est également fixée ($\Phi_{\text{MABu}} = 29,6\%_v$). Les conditions opératoires imposent un rapport polymère greffé sur polymère libre d'un pour deux.

La seconde expérience, appelée SiPMABu, a été conduite dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites pour SiP46, mais avec un sol greffé amorceur, issu d'une seconde préparation dont la stabilité colloïdale était plus importante. La fraction volumique de monomère, est également plus importante ($\Phi_{\text{MABu}} = 38,69\%_v$). Les échantillons analysés par DNPA (spectromètre PACE, LLB) correspondent à des taux de conversion de polymère de 0, 5, 10, 15, et 20% pour les échantillons nommés respectivement M1, M4, M7, M10 et M15.

Pour ces deux polymérisations, une fois de plus, nous travaillons à deux contrastes de solvant, afin de masquer sélectivement la contribution du polymère ou celle de la silice. Par convention, nous nommerons les échantillons dont la silice est éteinte : MSi#, et les échantillons dont le polymère est éteint : MPol#.

IV.4.2.1. Extinction du polymère : étude de l'influence de la polymérisation sur la dispersion colloïdale

Intéressons nous d'abord au cas où le polymère est éteint et où l'on observe donc le signal de la silice.

Les intensités diffusées pour les différents points de cinétique ont été normalisées par la fraction volumique de silice (1.3%_v pour SiP46, et 1.15%_v pour SiPMABu), ainsi que par le

contraste entre la silice et le solvant. Ces deux paramètres pouvant légèrement varier d'une expérience à l'autre.

$$\text{Avec, } \Delta\rho^2 = (\rho_{\text{Silice}} - \rho_{\text{Solvant}})^2 = (\rho_{\text{Silice}} - \rho_{\text{PMABu}})^2 = (3.41 \times 10^{10} - 0.50 \times 10^{10})^2 = 8.47 \times 10^{20} \text{ cm}^{-4} \quad (\text{IV.1})$$

On regroupe les spectres obtenus pour les différents prélèvements cinétiques des deux polymérisations dans la Figure IV-3.

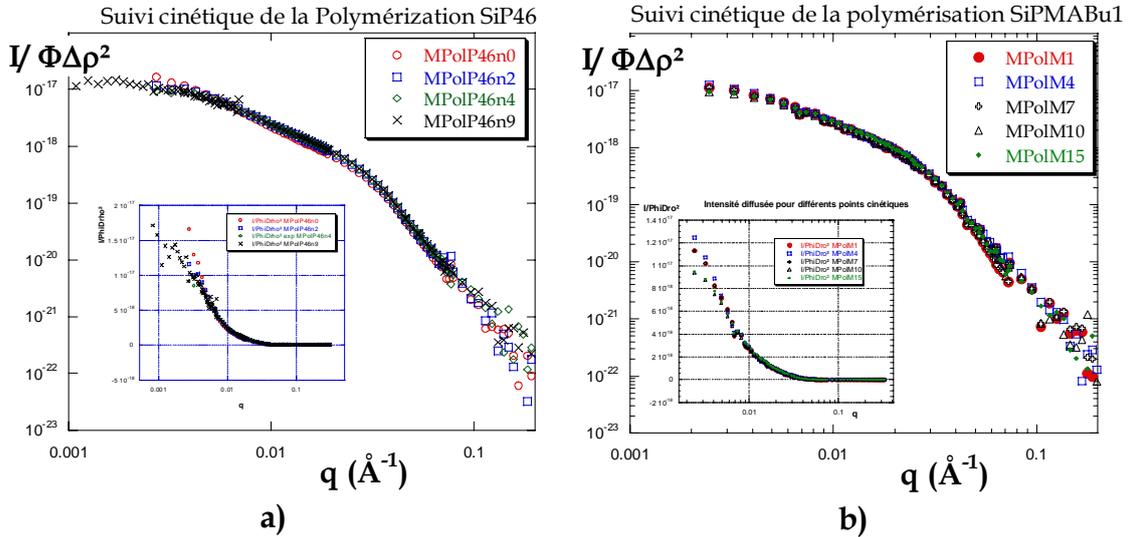


Figure IV-3 : Suivi cinétique, $I/\phi\Delta\rho^2 = f(q)$, polymère éteint, échelle Log-Log (et semi-Log pour le petit encadré) : a) SiP46 et b) SiPMABu1.

On constate que l'ensemble des signaux se superposent à grands q s, avec un épaulement à q s intermédiaires issu du facteur de forme de la particule élémentaire. À plus petits vecteurs de diffusion, l'intensité diffusée est plus importante que pour des particules individuelles, traduisant une agrégation des particules. Il est également clair qu'il n'y a pas de répulsion à longue portée entre particules individuelles. Ces dernières se trouveraient alors, pour une fraction volumique $\Phi_{\text{si}} = 1,2\%v$, à une distance moyenne de 591 \AA , ce qui générerait un maximum à $q = 2\pi/D \approx 0.01 \text{ \AA}^{-1}$. Ce qui n'est pas observé.

Toutefois, la taille de ces agrégats est mesurable dans la fenêtre spectrale. De plus, l'intensité à vecteur de diffusion nul diminue légèrement au cours de la polymérisation, montrant une diminution de la taille ou du nombre d'agrégation. Il apparaît donc possible et intéressant pour la compréhension de la synthèse de quantifier cette agrégation, ce que nous allons faire ci-dessous.

IV.4.2.1.1. Etude quantitative de l'agrégation

Une telle étude implique des comparaisons avec une référence incontournable, celle du signal de particules individuelles, comme évoqué juste ci-dessus. Mais ce signal peut varier selon le type d'interactions répulsives. Il peut ainsi être plus aisé de raisonner en termes de facteur de

structure intra-agrégats. Pour des sphères monodisperses, l'intensité diffusée est composée d'un facteur de forme et d'un facteur de structure (cf Chap. I.3.2, partie neutrons). Pour nos particules, nous pouvons écrire de manière approchée :

$$I(q) = \phi \times \Delta\rho^2 \times S(q) \times P(q) \quad (\text{IV.2})$$

Le facteur de forme ($P(q)$) est mesuré pour les entités élémentaires, sans interactions, qui constituent l'objet, mais il peut aussi être modélisé. Si $P(q)$ est connu, le facteur de structure ($S(q)$) est alors obtenu en divisant le spectre de diffusion par $P(q)$.

Aux grands q s, le facteur de structure devrait rester voisin de 1. En effet le spectre $I(q)$ est lié à celui de la surface de la silice (le polymère étant éteint), dont la rugosité ne devrait pas changer avec la chimie effectuée.

Aux petits q s, le facteur de structure des objets caractérisés doit tendre vers un plateau (en pratique bien mieux visible en représentation $\log(S(q))$ versus $\log q$, qui n'est cependant pas montrée ici), dont la limite de l'intensité à ($q \rightarrow 0$) permet de déterminer le nombre d'agrégations moyen en poids. Finalement, si l'on peut considérer que, dans ce domaine de q , le facteur de forme $P(q)$ est plat, un ajustement linéaire de $S(q)$ "représentation de Guinier" peut donner le rayon de giration moyen (\overline{Rg}) des agrégats.

IV.4.2.1.2. Particules de silice nues

Nous avons mesuré un facteur de forme $P_{\text{exp}}(q)$ sur une dispersion de particules diluée, à partir du sol de particules de silice nues utilisées pour effectuer le greffage du polymère (Cf. Chapitre 2).

Il est donc possible de tracer le facteur de structure pour les différentes mesures décrites ci-dessus. Pour cela, nous divisons le signal de l'intensité diffusée $I(q)$ par $P_{\text{exp}}(q)$. Le problème est que, l'intensité mesurée est très faible, pour les particules diluées, et $P_{\text{exp}}(q)$ présente une grande dispersion statistique que l'on retrouve dans $S(q)$. Pour améliorer la qualité du tracé de $S(q)$, on utilisera donc le résultat $P_{\text{fit}}(q)$ d'un fit ajusté sur le signal des particules de silice nues présenté en Figure IV-4, comme facteur de forme des particules. $P_{\text{fit}}(q)$ correspond à un ensemble de particules dont le rayon est donné selon une distribution Log-Normale, centrée sur $R^{\circ}=51,5\text{\AA}$ et d'écart type $\sigma=0,313$.

Le signal des particules diluées utilisé pour l'ajustement a bien entendu été normalisé par la fraction volumique de silice ($0.3\%_v$) et $\Delta\rho^2$.

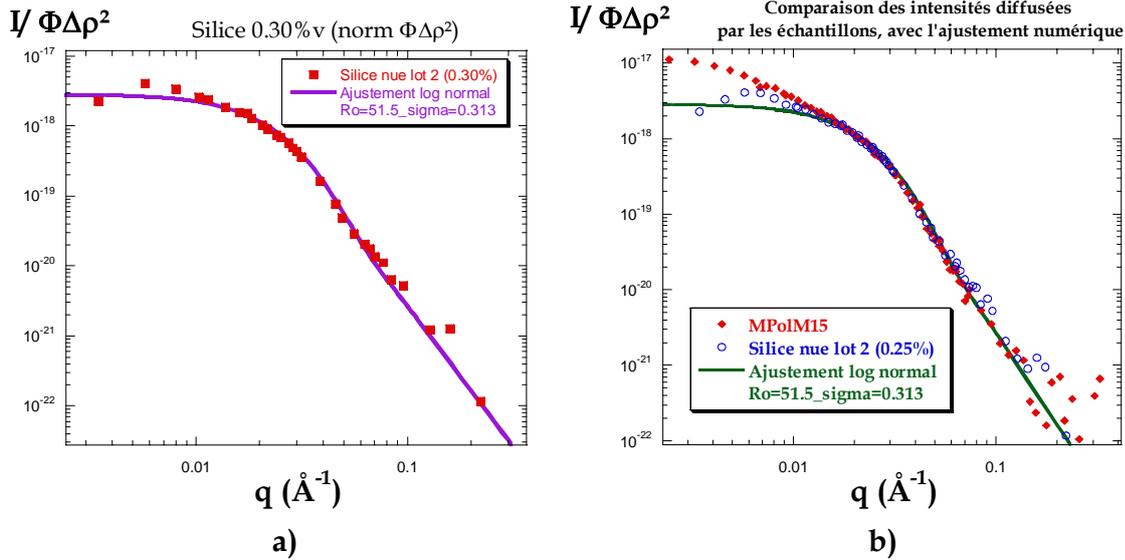


Figure IV-4 : Facteur de forme des particules initiales de silice (Nissan Chemical DMAc ST) : a) ajustement sur une dilution à 0.3% du sol de silice nue Lot 2, b) comparaison du signal de la silice nue, de l'échantillon MPolM15 et l'ajustement du facteur de forme.

IV.4.2.1.3. Facteur de structure : caractérisation des agrégats

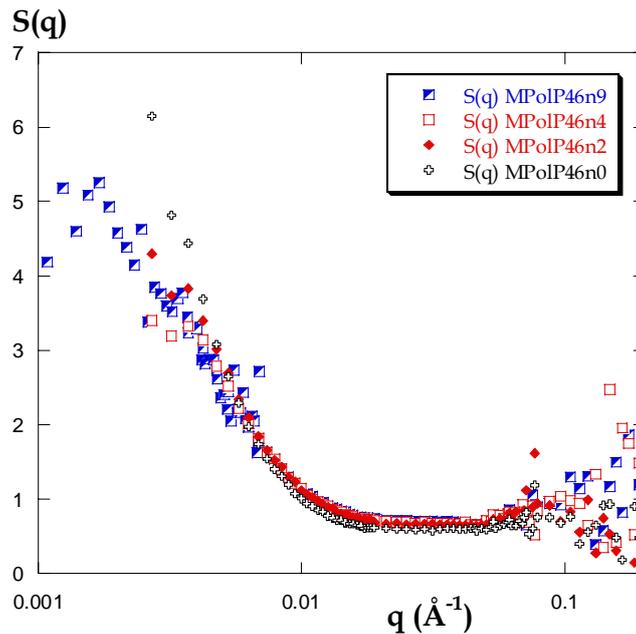


Figure IV-5 : Tracé des $S(q)$ pour le suivi cinétique P46.

Les courbes de $S(q)$ pour la synthèse SiP46 sont présentées dans la Figure IV-5. Elles sont composées d'une remontée aux petits angles caractéristique d'un système agrégé. L'ajustement linéaire de $\log S(q)$ en fonction de q^2 ("représentation de Guinier") permet d'évaluer le rayon de giration des agrégats et le nombre d'agrégations moyen en poids \bar{N}_{agg} , qui sont reportés dans le Tableau IV-2.

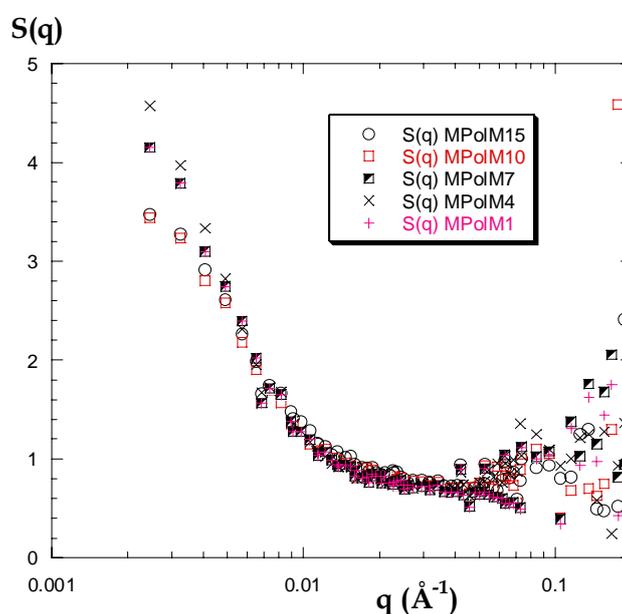
Tableau IV-2 : Rayons de giration moyens et nombres d'agrégations \bar{N}_{agg} des prélèvements MPolP46.

nom de l'échantillon	MPolP46n0	MPolP46n2	MPolP46n4	MPolP46n9
Taux de conversion en polymère	0%	5%	10%	15%
Rg (Å)	340 +/-25	260 +/-25	220 +/-25	290 +/-25
N_{agg} moyen	7.5 +/-1	5 +/-1	4 +/-1	5 +/-1

Pour les échantillons de la synthèse SiPMABu, les mêmes représentations ont été adoptées comme présentées en Figure IV-6. Les rayons de giration des agrégats ainsi que les nombres d'agrégations moyens sont résumés dans le Tableau IV-3 pour cette seconde série d'expériences.

Tableau IV-3: Récapitulatif des rayons de giration et nombres d'agrégations moyens.

nom de l'échantillon	MPoIM1	MPoIM4	MPoIM7	MPoIM10	MPoIM15
Taux de conversion en polymère	0%	5%	8%	16%	19%
Rg (Å)	280 +/-20	275 +/-20	275 +/-20	245 +/-20	235 +/-20
N_{agg} moyen	4.9 +/-1	5.2 +/-1	5 +/-1	4 +/-1	4 +/-1

Figure IV-6 : Tracé des $S(q)$ pour le suivi cinétique SiPMABu.

Nous pouvons également tracer l'évolution de la taille des agrégats et leur nombre d'agrégations au cours de la réaction, en Figure IV-7.

On voit en Figure IV-9 que le nombre d'agrégations moyen \bar{N}_{agg} est faible, de l'ordre de quelques unités, et diminue légèrement au cours de la polymérisation. En parallèle, le rayon de giration moyen \bar{R}_g des agrégats diminue également. C'est le résultat principal de ce type d'analyse pour les petits qs.

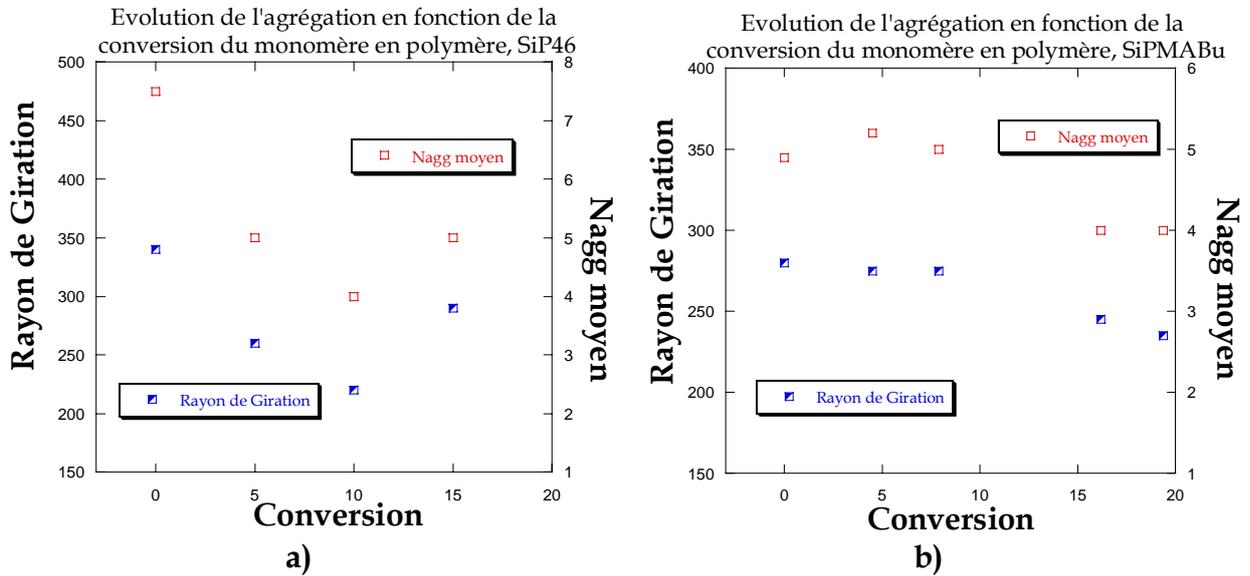


Figure IV-7 : Evolution de l'agrégation et de la taille des agrégats en fonction de la conversion : a) échantillon SiP46 b) échantillon SiPMABu.

Si nous nous intéressons maintenant aux moyens qs, nous voyons que le facteur de structure décroît, comme attendu, mais ne se stabilise pas à la valeur 1 attendue, et présente un « creux » à une valeur inférieure. L'interprétation de ce signal peut être la suivante : le « creux », ou « puits » observé, est lié à ce facteur de forme de l'agrégat, c'est à dire à l'arrangement des particules de silice au sein de l'agrégat. Ce cas de figure est illustré Figure IV-8, par le résultat d'une simulation numérique de la formation d'agrégats de 5 particules de rayon de giration 51 Å et de polydispersité 0,36, effectuée suivant la méthode de Julian Oberdisse [3]. La courbe calculée (en bleu Figure IV-8) est comparée à la mesure.

Elle est comparée avec $S(q)$ mesuré pour un prélèvement de même nombre d'agrégations moyen. On voit que le puits calculé se trouve à un vecteur de diffusion de 0.0035Å^{-1} (avec une largeur beaucoup plus faible). Par ailleurs, la décroissance aux petits qs est beaucoup plus lente pour $S(q)$ calculé. En d'autres termes, le rayon calculé pour l'agrégat est beaucoup plus petit que celui mesuré.

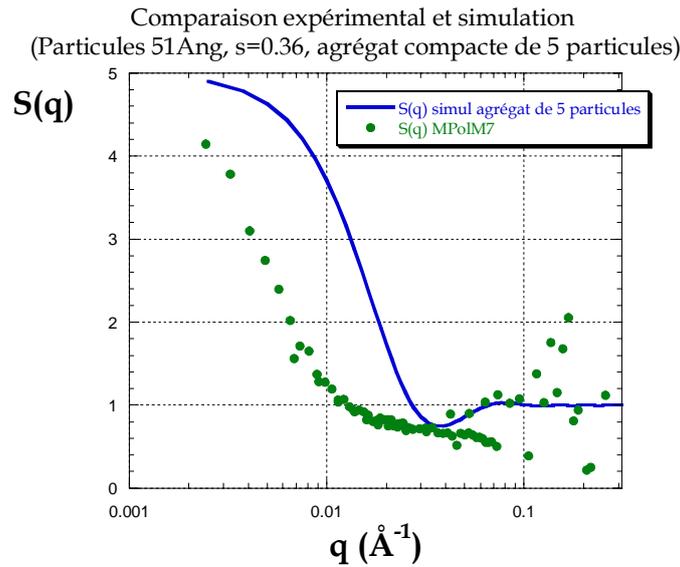


Figure IV-8 : Comparaison entre expérimental et simulation des facteurs de structure des agrégats.

L'objet continu (c'est à dire où les particules se touchent) de plus grand rayon de giration que l'on puisse construire est un cylindre ayant pour section une particule élémentaire et pour longueur le nombre d'agrégaions (Cf. chapitre 1, partie neutrons). Son rayon de giration peut être estimé par celui d'un cylindre de longueur L et de diamètre R :

$$R_g^2 = \frac{L^2}{12} + \frac{R^2}{2} \quad (\text{IV.3})$$

Mais ce type d'agrégaions ne permet pas non plus d'obtenir un R_g aussi grand que mesuré. Pour reproduire ce dernier, $R_g \sim 320\text{Å}$, le cylindre doit être formé de 20 particules au moins, alors que $\bar{N}_{agg} = 5$.

Il semble que \bar{R}_g , et \bar{N}_{agg} ne soient pas compatibles avec une description à partir d'un seul agrégat. La seule possibilité restant à notre disposition pour expliquer ce résultat est un mélange de deux populations de tailles différentes.

IV.4.2.1.4. Modèle à deux tailles, mesure d'une solution de particules sphériques de distribution bimodale

Les spectres des intensités diffusées en fonction du vecteur de diffusion, peuvent être ajustés à l'aide d'un modèle à deux distributions de sphères, dont l'une représente les particules élémentaires et l'autre la particule agrégée. En première approximation, ce modèle permet d'estimer la fraction volumique d'agrégaions, et leur taille. Les ajustements ont été fait "manuellement", en imposant pour les petites sphères la distribution trouvée pour les sols de départ ; cela correspond d'ailleurs à l'ajustement optimal à moyen et grand q. Le choix de valeurs pour les grandes sphères aux petits qs est en fait assez restreint : il est encadré par la

valeur du rayon de giration d'une part, pour la taille, et par la valeur de $I(q \rightarrow 0)$ pour le taux d'agrégat alpha (sachant que la partie aux moyens q est proportionnelle à $(1-\alpha)$), c'est à dire au nombre de particules restées individuelles. La Figure IV-9 présente les ajustements pour les prélèvements de la synthèse SiPMABu (Cf. Tableau IV-1), dont les paramètres sont récapitulés dans les Tableau IV-4 et 5.

Tableau IV-4 : Récapitulatif des résultats des ajustements du facteur de forme à deux populations, expérience SiP46.

nom de l'échantillon	MPolP46n0	MPolP46n2	MPolP46n4	MPolP46n9
Taux de conversion en polymère	0%	5%	10%	15%
R° 1	50 +/-3	50 +/-3	50 +/-3	50 +/-3
σ 1	0.32	0.31	0.33	0.31
R° 2	250 +/-10	250 +/-10	240 +/-10	240 +/-10
σ 2	0.29	0.29	0.29	0.32
Fraction 2	0.087 +/-0.01	0.057 +/-0.01	0.051 +/-0.01	0.059 +/-0.01

Tableau IV-5 : Récapitulatif des résultats des ajustements du facteur de forme à deux populations, expérience SiPMABu.

nom de l'échantillon	MPolM1	MPolM4	MPolM7	MPolM10	MPolM15
Taux de conversion en polymère	0%	5%	8%	16%	19%
R° 1	50 +/-3	50 +/-3	50 +/-3	50 +/-3	50 +/-3
σ 1	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
R° 2	210 +/-10	210 +/-10	204 +/-10	195 +/-10	195 +/-10
σ 2	0.34	0.34	0.33	0.33	0.33
Fraction 2	0.066 +/- 0.005	0.066 +/- 0.005	0.070 +/- 0.005	0.062 +/- 0.005	0.062 +/- 0.005

On notera par ailleurs un léger écart entre les valeurs expérimentales et la courbe théorique, que nous attribuons à une connaissance imparfaite de la fraction volumique de silice, suite aux différentes dilutions effectuées pour obtenir les échantillons finaux. On remarquera que les rayons des sphères ajustés sur la partie du signal attribué aux agrégats, sont du même ordre de grandeur que les rayons de girations moyens déterminés précédemment pour les facteurs de structure. On peut aussi remarquer la faible fraction volumique d'agrégats, inférieurs à 10%v, pour les deux séries d'expériences.

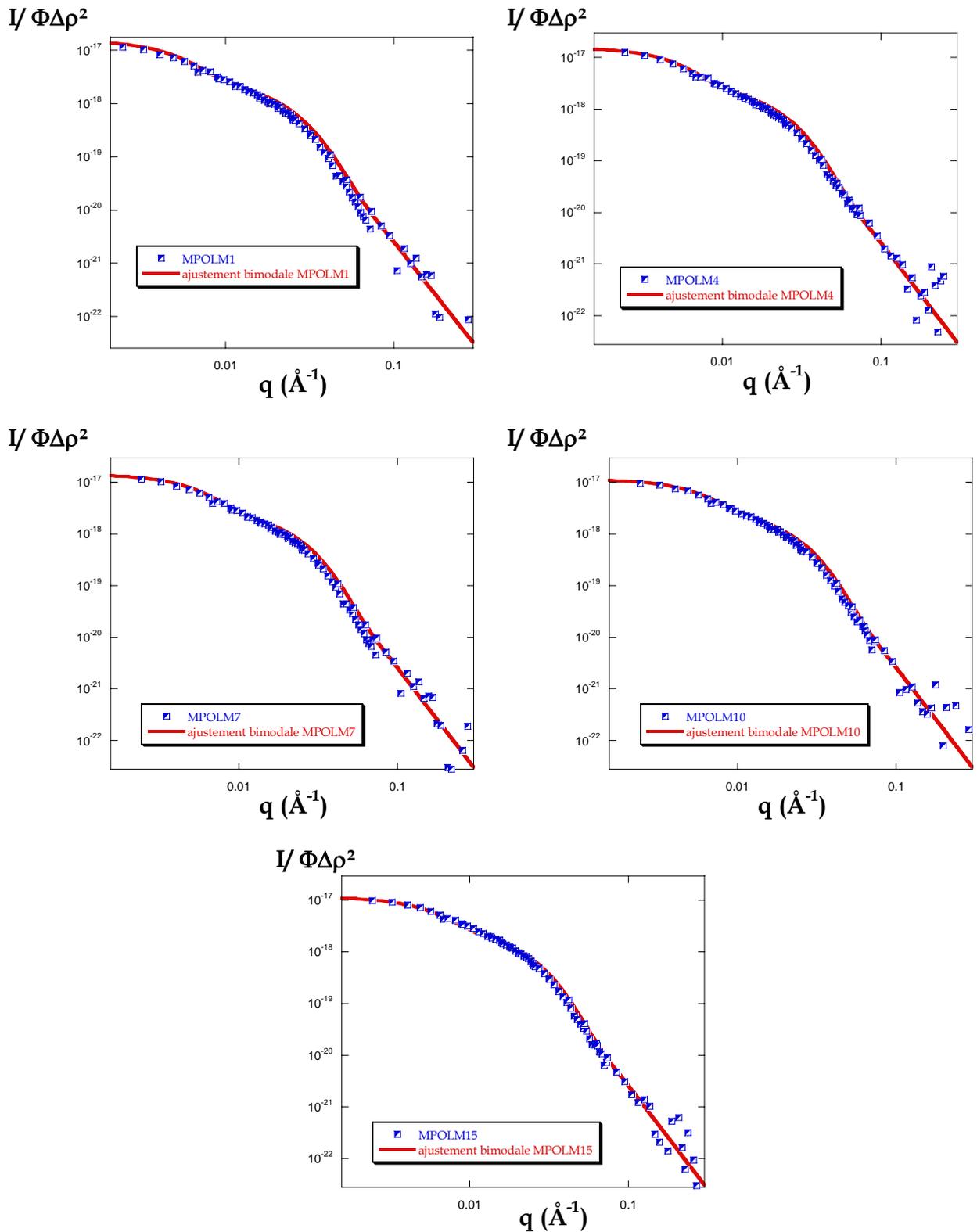


Figure IV-9: Ajustement d'une distribution bimodale de sphères cas de la polymérisation SiPMABu.

Ce modèle permet d'avoir un accord qualitatif assez satisfaisant. Sa limite est que les agrégats sont supposés être des objets compacts, et non pas constitués de petites particules unitaires, plus ou moins bien agencées dans l'espace.

Il serait plus réaliste de réaliser un ajustement, pour les gros objets, sur une valeur du rayon de giration, qui pourrait être celui d'un objet moins compact qu'une sphère pleine. Pour cela, nous allons maintenant, travailler sur les facteurs de structure des suivis cinétiques en extinction du polymère, en utilisant un "modèle de Guinier" à deux populations.

IV.4.2.1.5. *Modèle à deux tailles, ajustement d'un modèle de "Guinier" à deux populations*

L'idée à partir de laquelle nous construisons ce modèle, est que le facteur de structure obtenu à partir de ces spectres, contient lui aussi deux contributions, l'une due aux agrégats, et l'autre due aux particules élémentaires de silice.

Si on pose α , le nombre de particules agrégées sur le nombre total de particules, et N_{agg} le nombre d'agrégations dans l'agrégat, la limite de $S(q \rightarrow 0)$ donne \bar{N}_{agg} , c'est-à-dire la moyenne du nombre d'agrégations des agrégats et des particules individuelles, ce qui permet de décrire l'expression suivante :

$$\bar{N}_{agg} = N_{agg} \times \alpha + (1 - \alpha) \quad (IV.4)$$

IL est clair que pour un $S(q \rightarrow 0)$ donné, les valeurs de α et N_{agg} sont complètement liées.

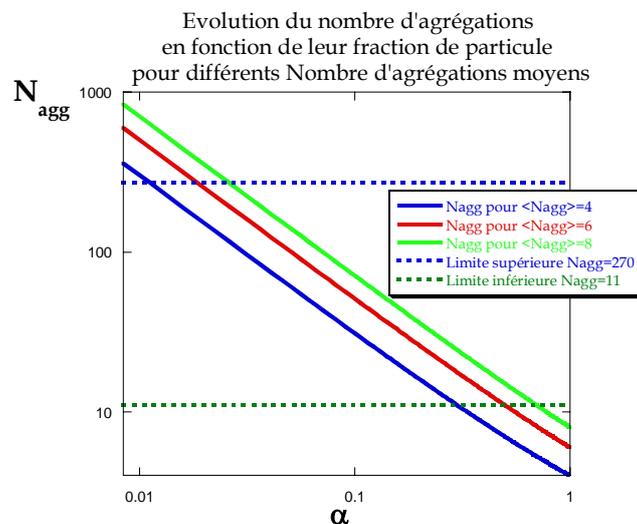


Figure IV-10 : Relations α/N_{agg} et valeurs limites.

On peut cependant imaginer des valeurs limites réalistes. Une limite supérieure du nombre d'agrégats peut être calculée pour un empilement de compacité maximale de sphères dures (0.64 pour un réseau hexagonal) représentant les particules élémentaires dans un agrégat de 300Å de rayon. La limite inférieure, est choisie en supposant que ce rayon de giration est celui d'un cylindre constitué de l'alignement de particules élémentaires, cet objet simple correspondant à l'agrégation la moins compacte pour des particules interconnectées.

Pour mieux visualiser l'effet de ces limites sur les valeurs de α , nous avons tracé N_{agg} en fonction de α , pour $\bar{N}_{agg} = 4, 6$ et 8 (Figure IV-10).

Bien sûr, l'intensité en zéro peut être reproduite soit par peu d'agrégats très grands, soit par une plus grande fraction d'agrégats plus petits.

IV.4.2.1.5.a. Modèle de "Guinier" à deux populations

Nous pouvons maintenant étendre l'équation (4) à une dépendance en q en définissant une "fonction de Guinier" avec une distribution bimodale de particules, selon :

$$G_{mix}(q) = \alpha \times \left(1 + (N_{agg} - 1) e^{-\frac{q^2 R_{g,Agg}^2}{3}} \right) + (1 - \alpha) \quad (IV.5)$$

avec $R_{g,Agg}$ le rayon de giration réel des agrégats. L'équation (IV.5) est liée avec l'équation (IV.4) par $G_{(q \rightarrow 0)} = \bar{N}_{agg}$.

Ce modèle présente trois paramètres à ajuster ($\alpha, N_{agg}, R_{g,Agg}$), sachant que α et N_{agg} sont liés (Figure IV-10). Il nous est possible d'estimer α à partir des ajustements "manuels" sur deux populations de sphère, décrits dans le paragraphe précédent. On peut alors en déduire N_{agg} , et mesurer $R_{g,Agg}$.

Nous présentons dans la Figure IV-1 l'ajustement effectué pour l'échantillon SiP46n9, et nous regroupons les paramètres ajustés dans les Tableau IV-6a et b pour chaque point cinétique des expériences SiP46 et SiPMABu

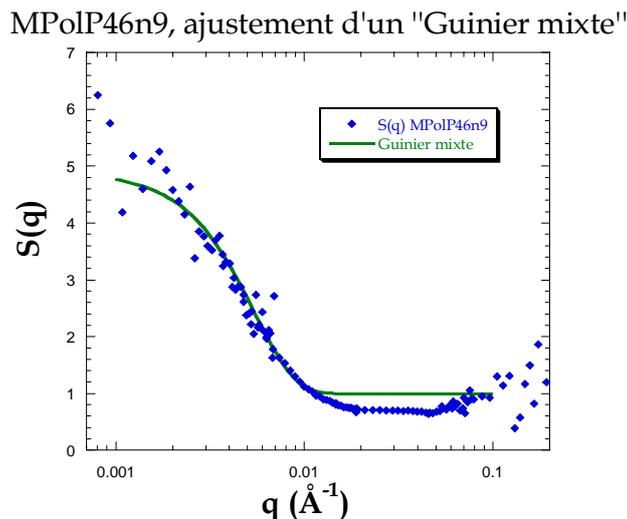


Figure IV-11 : Ajustement d'un "Guinier mixte".

Tableau IV-6a : Récapitulatif des ajustements du "Guinier mixte", expérience SiP46.

Nom de l'échantillon	MPOLP46n0	MPOLP46n2	MPOLP46n4	MPOLP46n9
Conversion	0%	5%	10%	15%
I_0 (cm ⁻¹)	8.3	5.3	4.8	4.9
α imposé par population bimodale	0.087	0.057	0.051	0.059
Nagg correspondant	85	76	75	67
Rg Agg	395	320	320	320
Compacité calculé $\pm 0.5\%$	7%	11%	11%	10%

Tableau IV-7b: Récapitulatif des ajustements du "Guinier mixte", expérience SiPMABu.

Nom de l'échantillon	MPOLM1	MPOLM4	MPOLM7	MPOLM10	MPOLM15
Conversion	0%	5%	10%	15%	20%
I_0 (cm ⁻¹)	4.7	5.3	4.75	3.85	3.85
α imposé par population bimodale	0.066	0.066	0.071	0.062	0.062
Nagg correspondant	57	66	54	49	47
Rg Agg	290	320	300	280	260
Compacité calculé $\pm 0.5\%$	11%	10%	10%	11%	13%

D'après les ajustements bimodaux des particules, il est possible d'évaluer la compacité des agrégats, en connaissant le volume des particules individuelles (v). On pose pour cela :

$$\text{Compacité } C = \frac{(v) \times N_{agg}}{V_{agg}}, \quad (\text{IV.6})$$

Le volume de l'agrégat (V_{agg}) est déduit du rayon de giration de l'agrégat dans l'approximation d'une sphère dure, on obtient :

$$V_{Agg} = \frac{4\pi}{3} \left(\sqrt{\frac{5}{3}} (R_g)^2 \right)^3 \quad (\text{IV.7})$$

Les valeurs obtenues pour cette compacité sont également décrites dans les tableaux précédents.

On peut en déduire que la compacité des particules est relativement faible, de l'ordre de 10%_v, pour les deux expériences. Ce qui signifie que les agrégats sont peu denses. Par ailleurs, le rayon de giration des agrégats est de l'ordre de 300Å, et a tendance à diminuer avec le temps de polymérisation. Cette diminution de la taille, s'accompagne d'une perte de matière, puisque le nombre d'agrégations diminue également avec le temps de polymérisation. Cette description nous conduit à une image d'une faible fraction volumique d'agrégats et de particules individuelles, et où ces agrégats diminuent en taille au cours de la polymérisation, en s'effritant.

IV.4.2.2. Matching de la silice : étude de la croissance de la couronne au cours de la polymérisation

Nous reprenons la série de prélèvements cinétiques de la section (IV.4.2), en éteignant maintenant la silice par ajout de DMAc-D. Nous effaçons donc la contribution du cœur dans le signal de diffusion, afin d'observer uniquement le signal du polymère. Comme précédemment, nous nous sommes focalisé sur les échantillons ayant une conversion de 0% (avant la polymérisation), 5%, 10% et 15% pour l'échantillon SiP46 ainsi que les conversions 0%, 5%, 10%, 15% et 20% pour les échantillons SiPMABu. Ici encore, la fraction volumique de silice en solution ne change pas pour les différents prélèvements, elle vaut $\Phi_{\text{si}} = 0.6\%_v$. La quantité totale de monomère engagée est également fixée.

IV.4.2.2.1. *Suivi cinétique de la croissance de la couronne : analyse qualitative*

Nous présentons les intensités cohérentes diffusées par le polymère lors de l'expérience SiP46 à silice éteinte. Ces intensités sont très faibles, avant le démarrage de la polymérisation, ce qui confirme l'extinction du signal de la silice. Vers 5% de conversion, le signal change légèrement de pente aux grands angles, ce qui est compatible avec le démarrage de la polymérisation d'abord dans le volume. A 10% de conversion, le polymère s'est manifestement formé à la surface de la silice, parce que maintenant la diffusion aux petits angles augmente fortement ($I_0 \approx 5,5 \text{ cm}^{-1}$). Le signal se décompose tout comme pour le polystyrène en trois parties. La première partie correspond aux vecteurs de diffusion compris entre $0,01\text{Å}^{-1}$ et $0,1\text{Å}^{-1}$, dans laquelle on observe un épaulement. L'intensité de cet épaulement augmente et sa position se déplace légèrement vers les petits vecteurs de diffusion. Nous avons vu pour le polystyrène que cet épaulement est relié à l'épaisseur de la couronne, et que l'augmentation de l'intensité observée correspond à une augmentation de la masse de la couronne. La seconde partie du spectre pouvant être décrite concerne les grands angles ($q > 0,1\text{Å}^{-1}$). Le facteur de forme du

noyau ou de la couronne, dont la seule taille caractéristique (rayons) est bien plus grande que les tailles sondées, donnent une diffusion de "Porod" en q^{-4} ; avec un pré facteur (permettant de remonter à la surface spécifique) tel que ce signal est négligeable devant celui de la chaîne aux échelles locales. Pour ces échantillons de suspensions non lavées, le signal peut cependant provenir autant du polymère en solution que du polymère greffé sur les particules. Pour le polymère libre, le signal attendu est en solvant Θ en q^{-2} ($q^{-1.7}$ en bon solvant) proportionnel à sa concentration, pour $q > 1/\xi$ (ξ étant la taille du blob). Il varie avec la concentration c comme $c^{3/4}$, et est de l'ordre de 20 \AA pour $c = 0.1 \text{ g/cm}^3$. Il est donc vraisemblable que nous soyons dans ce régime pour $q > 67 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Le signal se compose d'un plateau aux petits angles, puis d'une diminution du signal aux vecteurs intermédiaires, suivi d'un épaulement vers 0.03 \AA^{-1} . Le signal aux grands angles suit une loi de puissance en q^{-2} . L'épaulement observé se décale légèrement vers 0.0276 \AA^{-1} pour le spectre de diffusion mesuré à 15% de conversion, accompagné d'une augmentation de l'intensité à vecteur nul atteignant 11.5 cm^{-1} . Cette évolution indique qu'une couche de polymère se forme à la surface des particules, et que cette couche croît au cours de la polymérisation. La quantité de polymère augmente avec le temps de polymérisation donc l'intensité du signal augmente et le fait que ce soit du polymère greffé entraîne une augmentation de la taille globale de l'objet, d'où le déplacement de l'oscillation intermédiaire vers les plus petits vecteurs d'onde.

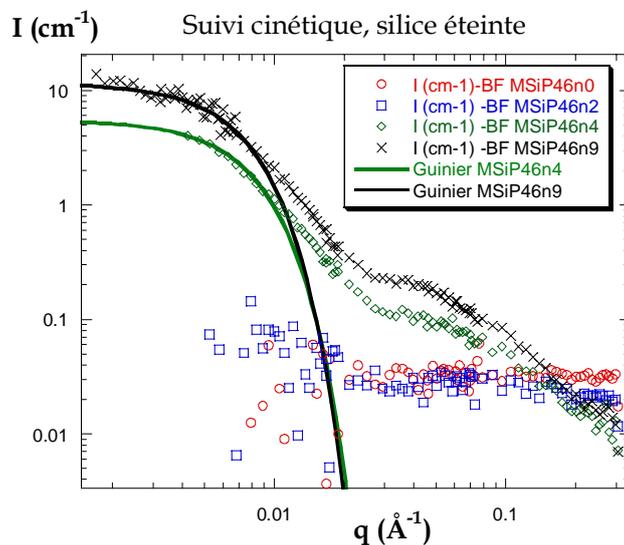


Figure IV-12 : Suivi cinétique et ajustement d'une courbe de "Guinier".

Le signal obtenu pour l'échantillon SiPMABu présenté en Figure IV-13 a les mêmes caractéristiques que celles observées pour l'échantillon SiP46. Par contre, les intensités diffusées sont bien plus fortes pour les mêmes conversions. De plus, il n'existe pas de temps d'incubation pour le démarrage de la polymérisation sur les particules de silice.

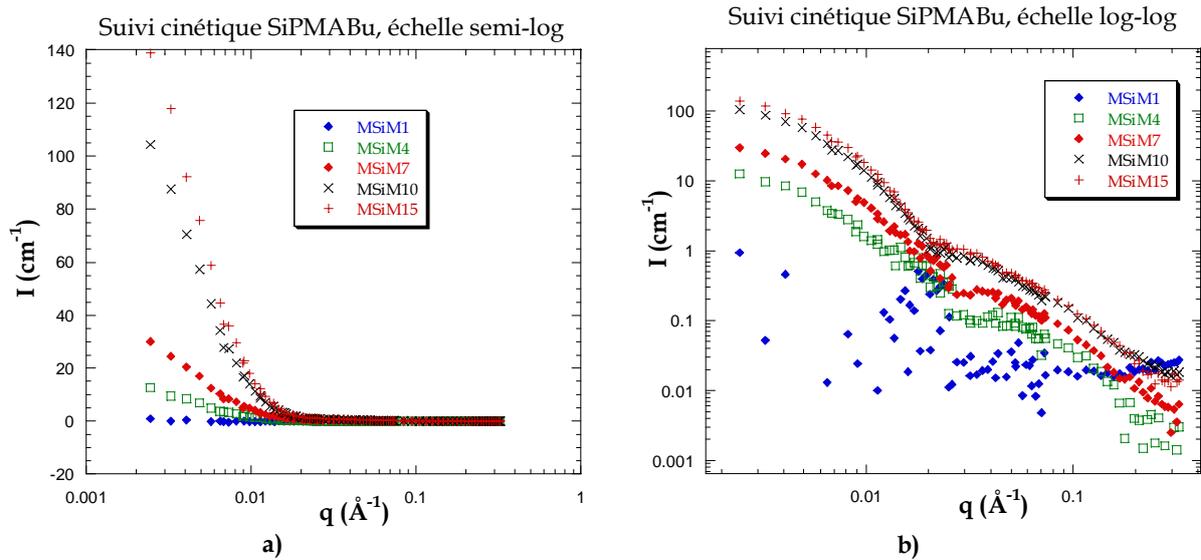


Figure IV-13 : Suivi cinétique de la croissance de la couronne, échantillon SiPMABu :
a) échelle semi-log, b) échelle log-log.

Une remarque supplémentaire est à faire sur l'intensité diffusée aux grands angles, car elle suit une loi de puissance. L'exposant traduit la conformation des chaînes (cf. chapitre 1 partie intro neutrons). Avec les précautions nécessaires dues aux problèmes de soustraction du bruit incohérent qui dominant dans cette partie du spectre, on peut dire que l'exposant vaut environ -1,7, ce qui est compatible avec des chaînes en bon solvant ($D = 1,7$ ou entre 1,7 et 2 pour un solvant Θ).

Intéressons nous au régime de "Guinier" :

Tableau IV-8 : Mesures des rayons de giration par ajustement d'une courbe de "Guinier" et d'une courbe de "Zimm".

nom	MSiM4	MSiM7	MSiM10	MSiM15	MSiP46n4	MSiP46n9
conversion	5%	10%	15%	20%	10%	15%
I_0 Guinier	14	35	125	165	5.8	11.5
Rg Guinier	300	305	310	310	245	250
q^2 pour $qR_g=1$ ($\times 10^{-5}$)	1.11	1.07	1.04	1.04	1.67	1.60
I_0 Zimm	16	40	145	195	7	14
Rg Zimm	410	420	440	450	350	365
q^2 pour $qR_g=2$ ($\times 10^{-5}$)	2.38	2.27	2.07	1.98	3.27	3.00

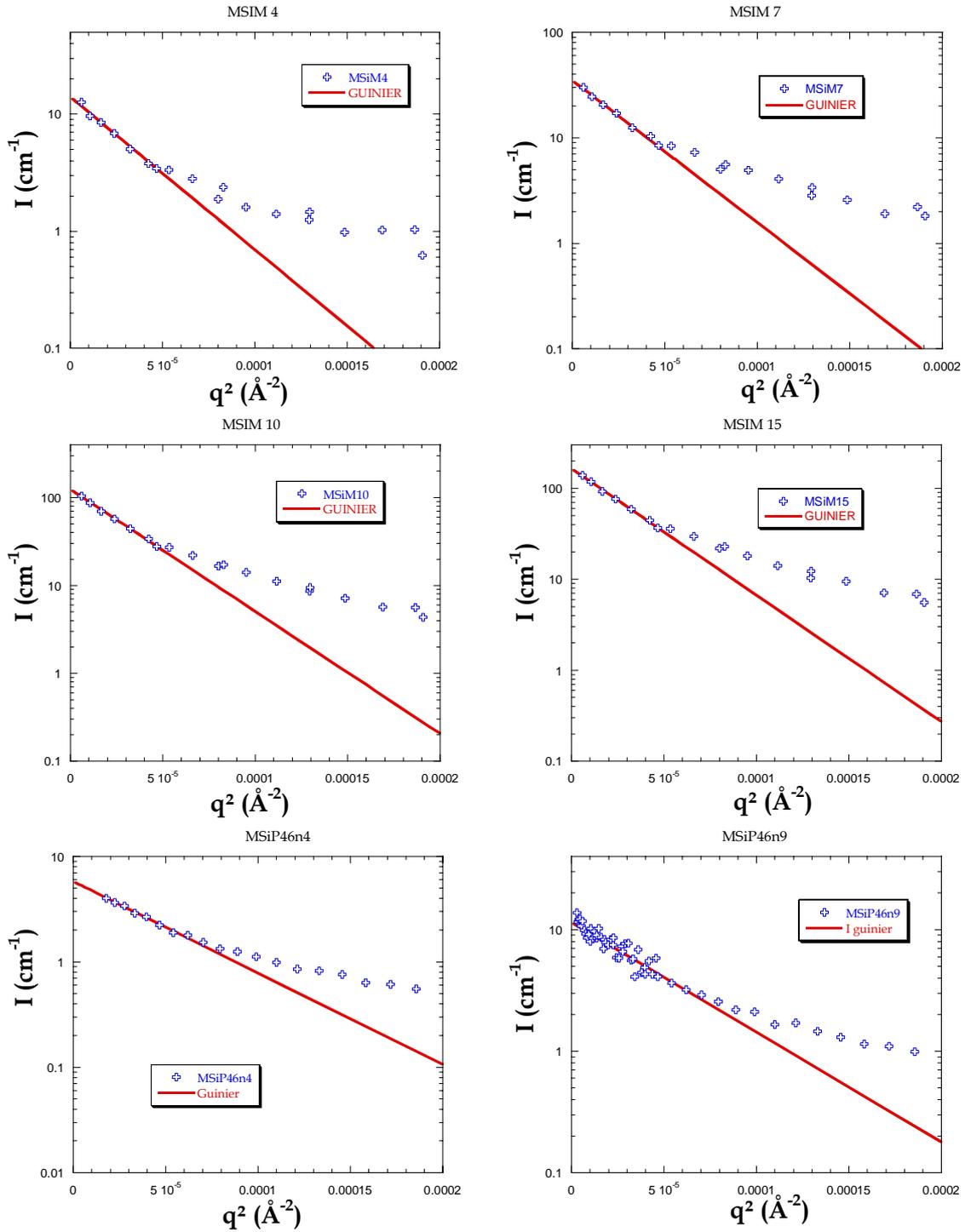
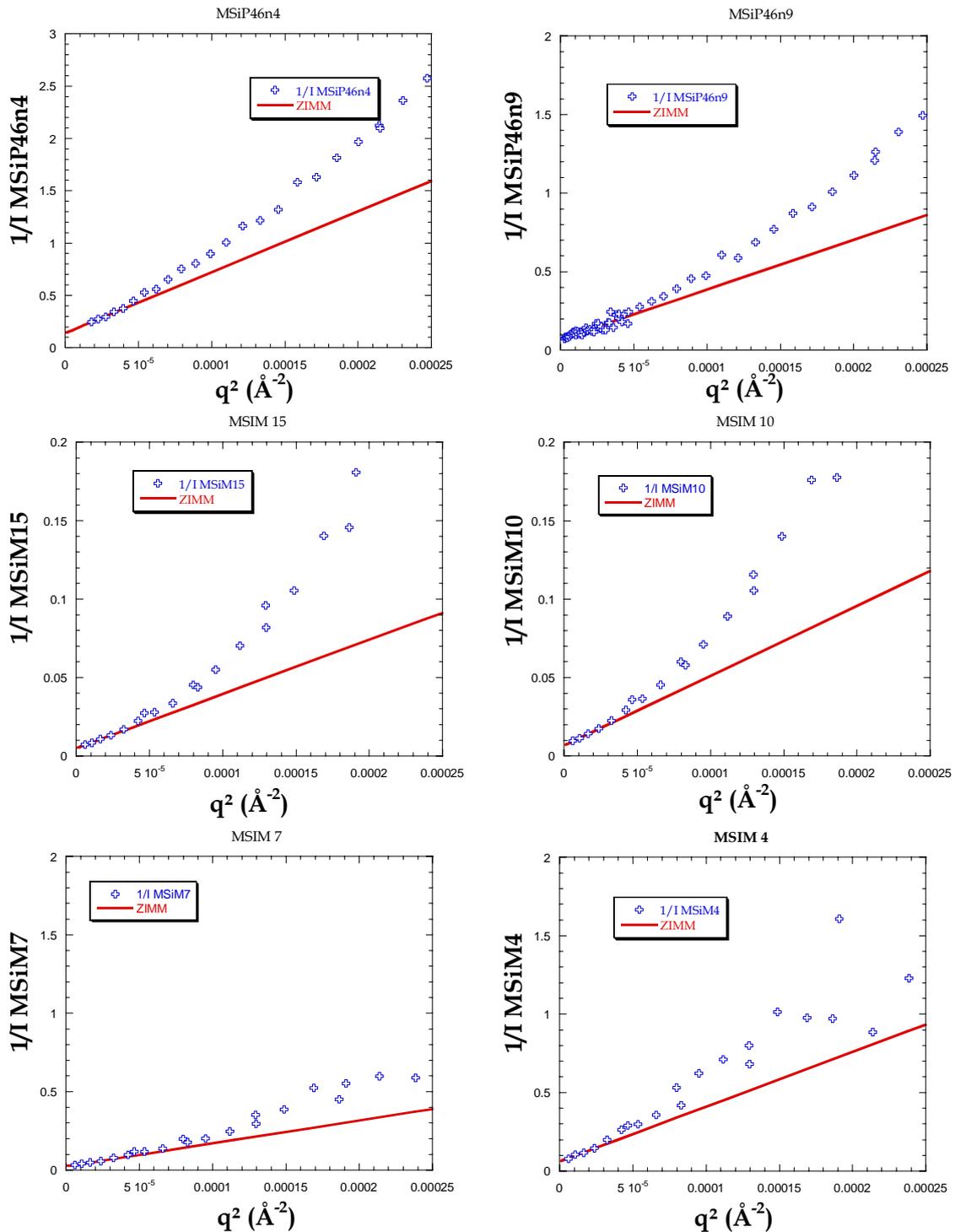


Figure IV-14 : Représentation de "Guinier", mesure du R_g .

Figure IV-15 : Représentation de "Zimm", mesure du R_g .

Une première analyse quantitative du suivi cinétique SiP46 et SiPMABu, consiste à ajuster une courbe de "Guinier" et une courbe de "Zimm", afin de déterminer les rayons de giration, et les intensités à vecteur de diffusion nul. Pour cela, nous choisissons les représentations les plus adaptées dans les deux cas, c'est à dire $\ln(I)$ en fonction de q^2 pour la représentation de "Guinier" et $1/I$ en fonction de q^2 pour la représentation de "Zimm". Les tracés sont regroupés

dans les Figure IV-14 et 17 pour chaque échantillon, et les valeurs des ajustements sont regroupées dans le Tableau IV-8.

La représentation de "Zimm" permet d'ajuster les facteurs de forme d'objets linéaires (tels que des polymères ou des bâtons) dans un domaine $qR_g \leq 2$, plus large que le strict domaine de "Guinier": $qR_g \ll 1$. Cette approximation n'est pas correcte pour les particules compactes, mais est applicable dans notre cas puisque les objets sont des couronnes de polymère.

Les valeurs de rayon de giration extraites des représentations Figure IV-14 et 17 sont très différentes suivant le type d'ajustement.

Le rayon de giration extrait par ajustement d'une courbe de "Guinier" donne des valeurs inférieures à celles obtenues pour l'ajustement de la courbe de "Zimm". De plus ce rayon de giration varie peu avec l'avancement de la réaction, bien que l'intensité diffusée à vecteur nul augmente considérablement avec la conversion.

L'analyse effectuée sur la silice nue a permis de montrer la présence d'agrégats de silice en solution. En tenant compte de ces agrégats, il est possible d'expliquer la sensibilité différente de l'ajustement de "Guinier" par rapport à celui de "Zimm". Nous ne pensons pas que l'une des représentations permet de mieux mesurer les agrégats individuellement, par rapport à la seconde. Cependant, la représentation de "Zimm" est plus sensible à la fraction de silice agrégée, alors que la représentation de "Guinier" moyenne plus le rayon de giration mesuré. C'est pourquoi, le rayon de giration mesuré par "Guinier" varie peu avec l'avancement de la réaction. Par contre, le rayon de giration donné par l'ajustement de "Zimm" permet de mettre en évidence la croissance de la couronne, par une augmentation du R_g .

Toutefois, pour les deux ajustements, on peut noter une évolution de l'intensité diffusée aux petits angles que l'on peut essayer de relier aux données expérimentales, en comparant par exemple, l'évolution de la masse de la couronne par rapport aux chaînes libres en solution.

Par ailleurs, le signal diffusé dans le cas de l'expérience SiP46 est bien plus faible que le signal obtenu pour les expériences SiPMABu, à conversion équivalente. En se basant sur l'étude de la silice, avec polymère éteint, l'état d'agrégation des particules peut être considéré comme semblable. Dans ce cas, la perte de signal est liée à des chaînes de longueurs plus faibles, ou des densités de greffage plus faibles ou encore des particules greffées au détriment d'autres.

Il est possible de quantifier plus précisément ces tendances, pour cela, nous relierons l'intensité diffusée aux petits angles à la masse de la couronne en considérant ces objets sans interactions en utilisant la relation suivante :

$$I_0 = \bar{N}_{agg} \cdot \frac{n}{V} \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot v^2, \quad (IV.8)$$

où $\Delta\rho$ est le contraste entre le solvant et la couronne ($\Delta\rho=2.91 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), v le volume de la couronne, \bar{N}_{agg} le nombre d'agréations moyen déterminé dans le sous chapitre précédent, et

$$\frac{n}{V} = \frac{\Phi_{SiO_2}}{v_{SiO_2}}, \quad (IV.9)$$

En supposant que le nombre de couronnes par unité de volume est égal au nombre de particules de silice par unité de volume ; Φ_{SiO_2} est la fraction volumique de silice, et v_{SiO_2} le volume moyen d'une particule de silice ($1,25 \times 10^{-18} \text{ \AA}^3$).

Le volume diffusant de la couronne v , peut ensuite être relié à la masse de celle-ci d'après le volume d'une unité monomère, et la masse de celle-ci.

Pour le PMABu, on connaît : la densité : $d_{MABu}=0.894$, et son poids moléculaire : $M_{W_{MABu}}=142,20 \text{ g/mol}$.

On en déduit : v_{MABu} le volume diffusant par unité monomère :

$$v_{MABu} = \frac{M_{W_{MABu}}}{N_{Av} \times d_{MABu}} = \frac{142,20}{6,022 \cdot 10^{23} \times 0.894} = 263.8 \text{ \AA}^3 \quad (IV.10)$$

La masse de la couronne s'écrit alors :

$$M_{couronne} = \frac{v_{couronne} \times M_{W_{MABu}}}{v_{MABu}}, \text{ en g/mol} \quad (IV.11)$$

Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau IV-9 ci-dessous :

Tableau IV-9 : Analyse de la masse de la couronne

Nom	MSiM4	MSiM7	MSiM10	MSiM15	MSiP46n4	MSiP46n9
Conversion	5%	10%	15%	20%	10%	15%
I0 Guinier	14	35	125	165	5,8	11,5
Nagg moyen	5,2	5	4	4	4	5
Volume moyen de la couronne	$8,14 \times 10^5$	$1,31 \times 10^6$	$2,77 \times 10^6$	$3,19 \times 10^6$	$5,97 \times 10^5$	$7,52 \times 10^5$
Masse couronne	438 800	706 150	1 493 150	1 719 550	321 800	405 360
Mw chaînes libres (g/mol)	5 400	11 060	12 980	15 350	7 866	19 019
Nombre de chaînes théoriques par couronne	81	64	115	112	41	21,3

La masse calculée pour la couronne est utilisée pour déterminer le nombre de chaînes par particule en posant la masse des chaînes greffées égale à la masse des chaînes libres. Les chaînes libres en solution, ont été analysées par chromatographie d'exclusion stérique. On constate pour l'échantillon MSiM... que le nombre de chaînes par particule fluctue en début de polymérisation, mais pour les deux échantillons à 15% et 20% de rendement, chaque particule possède environ 110 chaînes. Le nombre de chaînes par particule ne pouvant pas fluctuer comme décrit dans ce résultat, nous interprétons cela comme une variation de l'écart des masses entre les chaînes greffées et les chaînes libres. Les mêmes calculs effectués pour l'expérience MSiP46 montrent que le nombre de chaînes greffées par particule est bien plus faible, de plus la quantité de chaînes par particule diminue avec l'avancement de la réaction.

Pour cette dernière synthèse, nous avons pu mesurer la masse des chaînes greffées, pour le dernier point cinétique, en les dégreffant de la surface de la silice. Nous pouvons donc vérifier l'égalité supposée entre les degrés de polymérisation des chaînes greffées et des chaînes générées en solution. On constate un désaccord. Les chromatogrammes du polymère issu du dégreffage se présentent sous forme de plusieurs massifs de masses molaires différentes. On retrouve un massif de masse plus importante que celle des chaînes en solution ($M_w=29621$ g/mol, $I_p=1,787$), ainsi que des oligomères de masse plus faible (1710 g/mol, $I_p=1,212$). Il en résulte que la masse molaire moyenne en poids du polymère greffé est de l'ordre de 10240g/mol, ce qui ramène la densité de greffage à environ une moyenne de 40 chaînes par particule.

Ces densités de greffage sont à comparer avec le nombre d'amorceurs par particules. Celle-ci est déterminée d'après la surface spécifique des particules (221 m²/g pour des particules de $R_0=51,5\text{Å}$ avec un écart-type de 0,313) et le nombre de bromes par unité de surface déterminé par analyse élémentaire (0,34 Br/nm²). Ce calcul nous donne en moyenne 137 amorceurs par particule.

On peut donc dire que pour la synthèse SiP46, seuls 30% des amorceurs présents à la surface de la silice conduisent effectivement à des chaînes greffées. Par contre pour l'expérience SiPMABu, on obtient 80% d'efficacité pour l'amorçage à la surface de la silice.

Rappelons que la synthèse SiP46 a présenté des problèmes de stabilité du sol de départ, nous obligeant à ajouter de l'acide acétique et de la triéthylamine. Ces composés semblent donc influencer sur la qualité de la polymérisation.

L'efficacité d'amorçage à la surface de la silice, plus faible que celle attendue (de l'ordre de 80%), décrite pour la synthèse SiPMABu peut s'expliquer par une probabilité de recombinaison des radicaux en croissance, en début de polymérisation, car la densité locale de

radicaux est très importante. Cette recombinaison locale des radicaux aux faibles degrés de polymérisation, diminue beaucoup au cours de la polymérisation, car l'augmentation de la densité de la couche diminue leurs mobilités. Nous supposons également une diminution de la concentration locale en radicaux, car le volume libre de chaque radical est plus important lorsqu'on s'éloigne d'une surface courbe, ce qui contribue à la diminution des réactions de recombinaison.

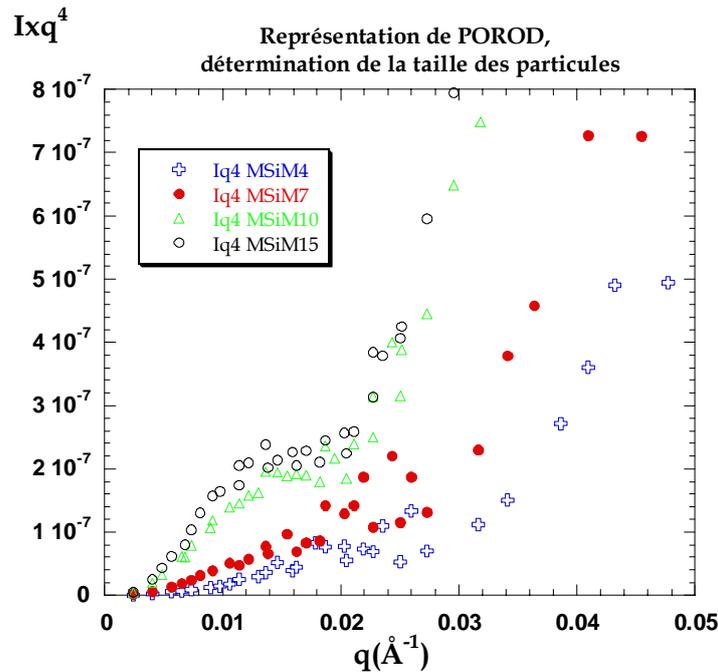


Figure IV-16 : Représentation de Porod des signaux en extinction de la silice, expérience SiPMABu.

Représentation de Porod. Nous allons maintenant utiliser la représentation de Porod, $q^4I(q)$ en fonction de q , qui met clairement en évidence l'augmentation d'une dimension caractéristique des particules en extinction de la silice. De plus cette représentation est beaucoup moins sensible aux agrégats en solution, car elle permet de remonter à la surface spécifique des interfaces entre différents milieux. Cette représentation est facilement généralisable au cas où les interfaces de saut de densité de longueur de diffusion séparent plus de deux milieux homogènes. En effet, les spectres de la Figure IV-16 présentent des oscillations caractéristiques, fortement amorties. La position du premier maximum permet de remonter à une taille caractéristique de l'objet. Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau IV-10.

Au regard des tailles déterminées à partir de la position de l'oscillation, il paraît peu probable que les rayons obtenus représentent la taille moyenne des particules, car les rayons de Guinier décrits précédemment sont bien plus grands.

Tableau IV-10 : Rayon et épaisseur des couronnes, déterminés à partir des représentations de Porod.

nom	MSiM4	MSiM7	MSiM10	MSiM15
conversion	5%	10%	15%	20%
q (\AA^{-1})	0.02	0.018	0.0149	0.0130
R particule (\AA),	157	184.8	210.8	241.7
épaisseur (\AA), si ajustement couronne	40	57	125	205

Ceci s'accorde d'ailleurs bien avec le fait que cette représentation est moins affectée par la présence des agrégats (à très petits q s, leurs Iq^4 sont faibles car q est faible), et permet de décrire plus aisément les particules individuelles en solution. C'est pourquoi les tailles obtenues n'ont donc pas de raison d'être les mêmes que celles déterminées par un ajustement de Guinier.

Pour mieux circonscrire la signification de la taille liée à cette oscillation, ajustons une couronne à cœur polydispersé sur ces données, en représentation de Porod. Les valeurs de rayon extérieur de la couronne sont regroupées dans le tableau ci-dessus. On note une différence entre les rayons déterminés à partir de la position de l'oscillation, par rapport à l'ajustement de la couronne, mais la seconde méthode d'ajustement permet de décrire plus précisément les courbes, d'autant plus que la méthode permettant d'extraire le rayon extérieur de la couronne à partir de la position de l'oscillation n'est pas parfaitement adaptée pour des particules polydispersées.

Connaissant le rayon moyen des particules individuelles, qui reste constant (60\AA étant le rayon moyen des particules polydispersées utilisées), il est possible de tracer l'évolution de l'épaisseur de la couronne en fonction de l'avancement de la réaction Figure IV-17.

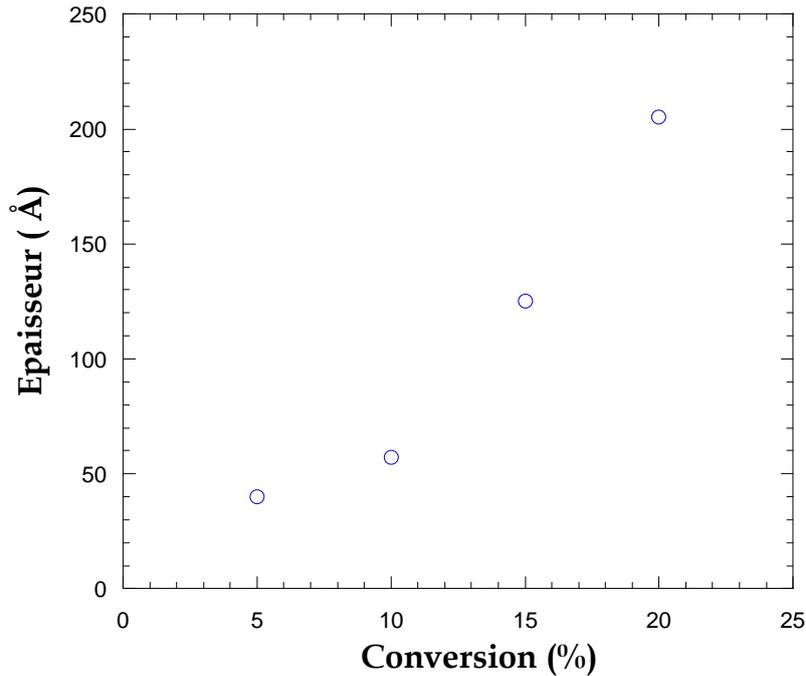


Figure IV-17 : Evolution de l'épaisseur de la couronne en fonction de l'avancement de la réaction.

On constate que la croissance de la couronne n'est pas linéaire avec la conversion totale. Il semble que la polymérisation soit plus lente à la surface de la silice qu'en solution en début de réaction, puis que l'épaisseur de la couronne augmente linéairement avec la conversion après 10% de conversion. Il faut garder à l'esprit que les mesures DNPA effectuées en polymère matché mettent en évidence la présence d'agrégats de silice ; cependant leur proportion n'excède pas 10% en volume de la solution totale.

Le Schéma IV-5 illustre une structure probable de ces agrégats. Cette faible fraction d'agrégats domine tout de même le signal de diffusion des couronnes, c'est pourquoi les dimensions mesurées aux plus petits q s sont très importantes. En fait, pour ces échantillons issus du prélèvement direct du milieu réactionnel en cours de polymérisation, les mesures DNPA ne permettent pas de mesurer précisément la conformation des chaînes à la surface des particules. Il va nous falloir une étape supplémentaire d'isolement des particules.

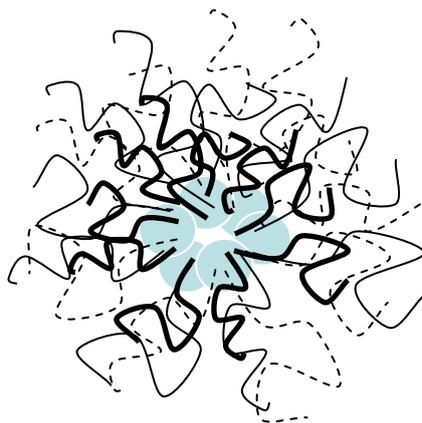


Schéma IV-5 : Représentation schématique d'une couronne de polymère formé sur des agrégats de silice.

IV.4.2.3. Forme et structure des particules greffées de PMABu en solution

Il reste donc deux sources d'imprécision dans la caractérisation des particules : l'aggrégation, et le signal des polymères libres. C'est a priori surtout pour éliminer ces chaînes libres que nous avons décidé de purifier les suspensions prélevées par centrifugation ou ultrafiltration.

IV.4.2.3.1. Purifications des particules greffées

La purification des nanoparticules hybrides peut être effectuée de deux façons. La première consiste à concentrer les particules greffées de silice dans un culot par centrifugation, et d'éliminer le surnageant riche en polymères libres, et en réactifs de la polymérisation non consommés. Le culot est redispersé dans un bon solvant du polymère tel que le THF, puis à nouveau centrifugé, pour éliminer le surnageant contenant les chaînes libres. Cette opération est répétée tant que le surnageant présente -par analyse infrarouge- une concentration détectable de polymère. La vitesse de centrifugation est de l'ordre de 10 000G et la durée de centrifugation est de 40 min. Le culot de centrifugation ne relargue généralement plus de polymère libre au bout de trois cycles. Le culot est alors dilué dans du DMAc, puis nous laissons s'évaporer le THF pendant une nuit. Le DMAc (qui bout à 165°) étant bien moins volatile que le THF, les solutions ne sèchent pas. Par contre la concentration de la solution reste inconnue, c'est pourquoi, nous forçons le séchage à température ambiante (sous flux d'air important puis à la pompe à palette) d'une fraction de la solution afin d'en déterminer sa concentration massique.

La seconde méthode de purification, consiste en un lavage par ultrafiltration du prélèvement. Pour cela, nous utilisons des membranes de seuil de coupure 30kDa, permettant de retenir les particules de silice, et d'éliminer les chaînes libres de masse molaire inférieure à 30kg/mol, ainsi que l'ensemble des réactifs de la polymérisation. Le prélèvement effectué sur le milieu

réactionnel est placé dans la cellule d'ultrafiltration, puis dilué à deux fois son volume initial avec du DMAc propre. Le liquide est poussé à travers le filtre avec une pression d'azote de 5 bars, pour être concentré (en espèces retenues par le filtre) au dixième du volume engagé. Puis on dilue la solution avec du DMAc jusqu'au volume initial, et l'ultrafiltration est reconduite selon le même protocole. L'opération est renouvelée 6 à 7 fois jusqu'à ce qu'on ne détecte plus de polymère libre en solution (cette analyse du filtrat est effectuée par spectroscopie infra-rouge). Tout comme pour les échantillons purifiés par centrifugation, nous séchons une fraction de la solution afin d'en déterminer sa concentration massique.

Cette seconde méthode est certes bien plus longue que la technique de centrifugation, mais elle permet de mieux isoler les particules greffées, en évitant d'en perdre dans la phase chargée en polymères libres. De plus les nano-objets sont toujours maintenus en solution diluée, ce qui évite de les déstabiliser.

IV.4.2.3.2. *Analyse quantitative des couronnes*

Plusieurs solutions purifiées, issues de synthèses différentes ont été analysées par DNPA. Pour chaque échantillon, nous nous sommes placés en extinction soit du polymère, soit de la silice. L'objectif était de caractériser l'état d'agrégation de la silice au sein des objets, dans le premier cas, et de mesurer le signal de diffusion de la couronne dans le second cas.

Les échantillons analysés sont tous issus de la fin de la réaction (7H) pour les synthèses suivantes :

- Polymérisation SiP40 ultrafiltrée (40% de conversion), brut de réaction purifié par ultrafiltration
- Polymérisation SiP46 centrifugée (15% de conversion), brut de réaction purifié par centrifugation
- Polymérisation SiP46 ultrafiltrée (15% de conversion), purification des surnageants de centrifugation par ultrafiltration
- Polymérisation SiM15 centrifugée (19% de conversion), brut de réaction purifié par centrifugation

La Figure IV-18 montre les spectres obtenus pour deux contrastes : l'un en extinction de la silice (MSi...) et l'autre en extinction du polymère (MPol...), pour ces différents échantillons purifiés.

Les spectres obtenus pour ces échantillons, présentent la même structure, les mêmes caractéristiques du signal. Dans le cas où le polymère est éteint, le signal (de la silice, donc) est

le même à grands angles que celui de la silice initiale. À petits angles, par contre, tous les échantillons ne présentent pas le même état d'agrégation.

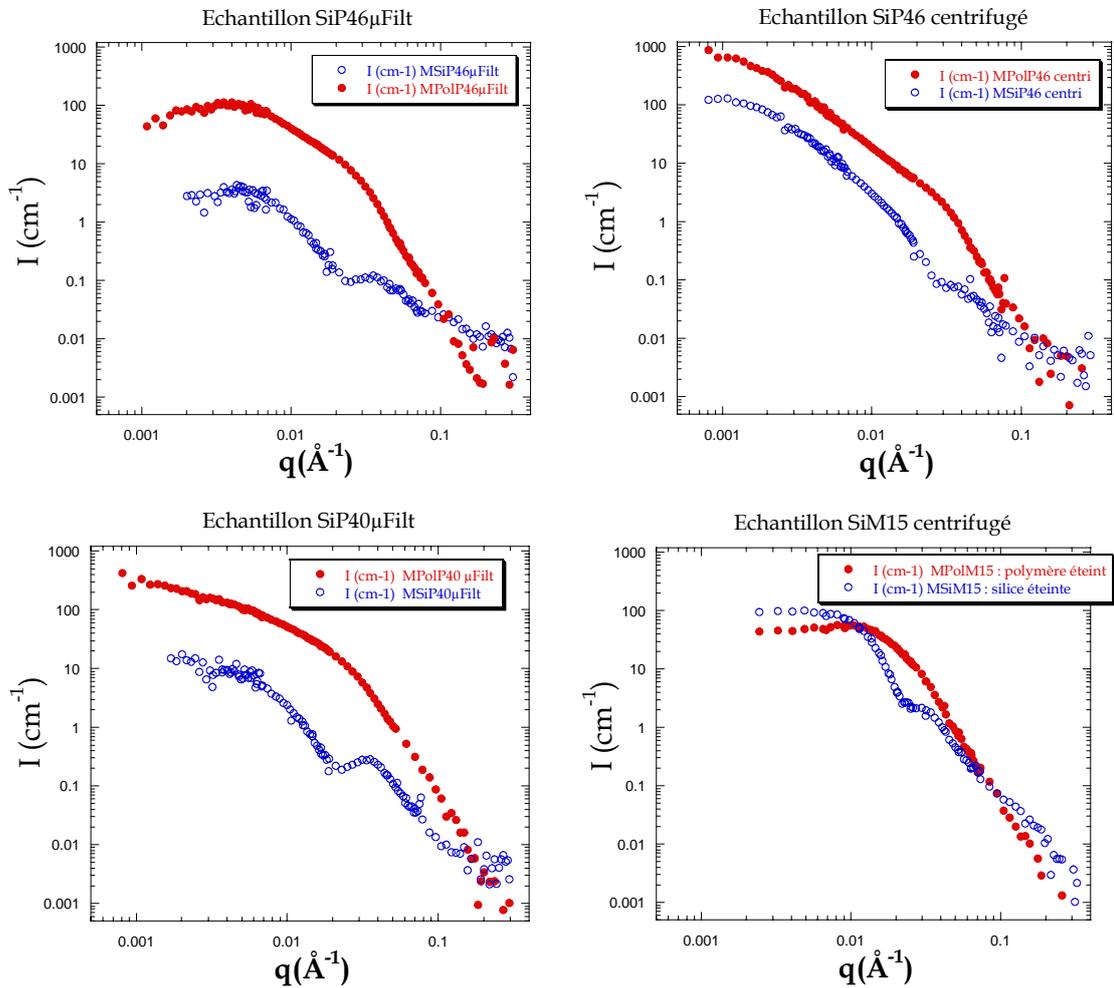


Figure IV-18 : Spectre de diffusion des particules purifiées de silice greffées de PMABu, avec MSi en "matching" de la silice et MPol en "matching" du polymère.

L'échantillon SiP40 ultrafiltré est peu agrégé, et ne présente pas de pic d'interactions dans la fenêtre explorée. L'échantillon SiP46 centrifugé présente par contre une forte agrégation, caractérisée par une remontée aux petits angles ; cependant, il est possible d'estimer l'état d'agrégation des particules car nous avons le début d'un plateau à petits angles. L'échantillon issu de la même synthèse mais purifié par ultrafiltration du surnageant précédemment centrifugé, présente un pic d'interactions, dont la position nous permet d'évaluer la distance inter-particulaire. Cependant, l'intensité mesurée (Figure IV-19) est trop importante ($S(q)=2,6$) pour être attribuée uniquement au pic d'interactions. Il s'agit certainement d'une superposition du signal de diffusion des agrégats à celui des particules individuelles ou encore le pic entre agrégats. Cette combinaison de signaux intensifie le pic de corrélation.

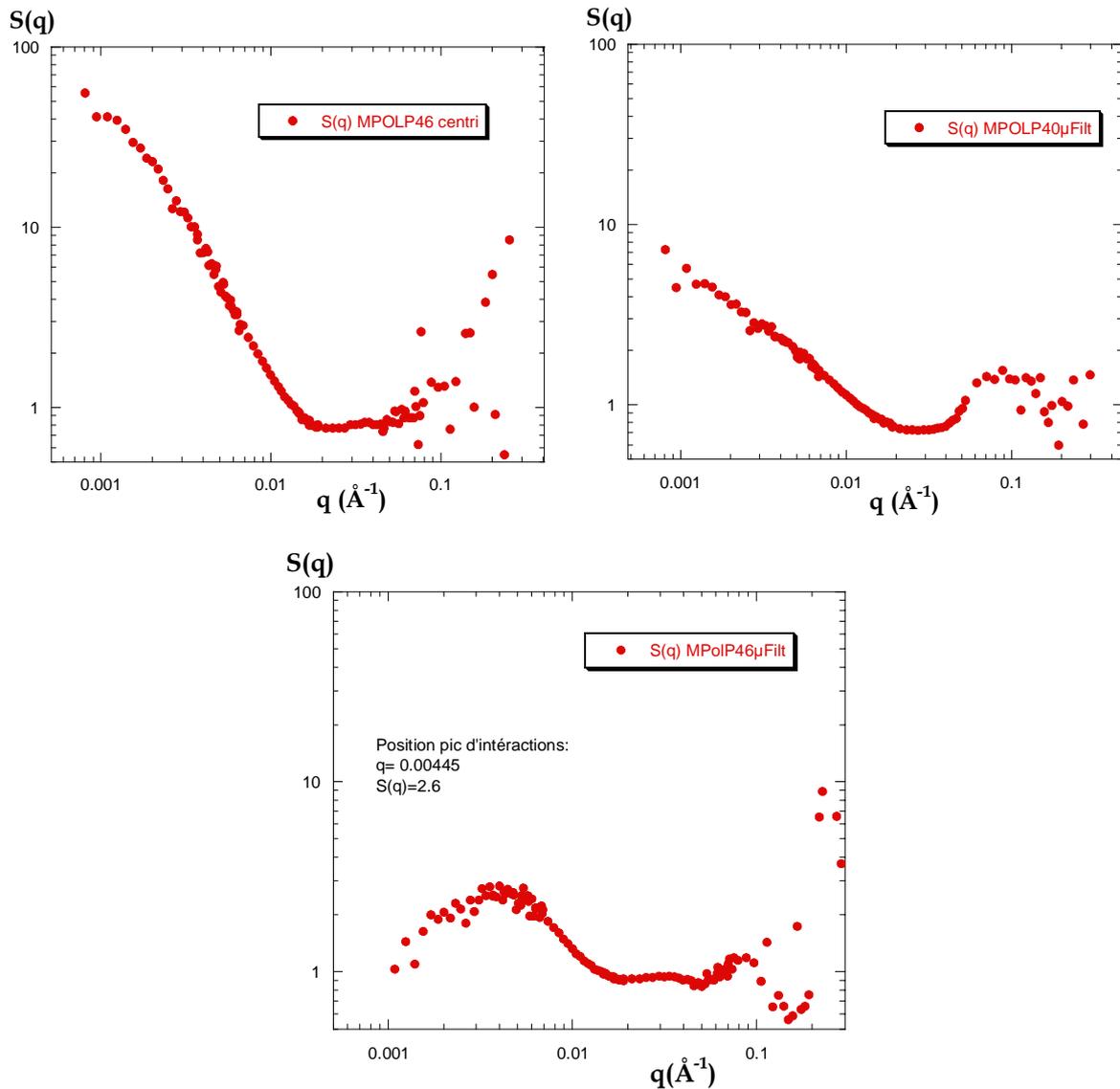


Figure IV-19: Détermination du nombre d'agrégations moyen, tracé des facteurs de structure intra-agrégats, en "matching" du polymère.

Enfin le signal obtenu pour l'échantillon SiM15 centrifugé en extinction du polymère est exempt de toute contribution d'agrégats. On observe la présence d'un léger pic d'interactions, dont la position coïncide avec la distance inter-particules moyenne déterminée à partir de la concentration de la solution. Il semble donc, selon les cas, que nous arrivions à abaisser et même éliminer dans un cas l'agrégation lors de l'étape de purification, même si celle-ci vise à priori à éliminer les chaînes libres.

Dans un traitement plus quantitatif, nous avons déterminé le nombre d'agrégations moyen des particules de silice en traçant le facteur de structure des échantillons en extinction du polymère. Comme nous ne connaissions que la fraction massique de particules greffées mise en solution, qui inclut la masse de la silice plus celle du polymère greffé, nous avons ajusté le signal à grand q de la silice au signal de la silice nue de fraction volumique connue, pour

déterminer la fraction volumique de silice dans ces solutions. Puis nous avons déterminé le facteur de structure présenté Figure IV-19 par division du facteur de forme des silices nues. En nous plaçant maintenant dans le cas où la silice est éteinte, le signal du polymère apparaît très bien défini. À grand q , le signal décroît en loi de puissance dont l'exposant est compris entre 1,6 et 2. Aux moyens q s, le signal présente une oscillation vers $0,003\text{\AA}^{-1}$. Cette oscillation est bien plus marquée que dans le cas des prélèvements cinétiques analysés bruts. Par ailleurs, les signaux présentent tous un plateau aux petits vecteurs de diffusion, il devient donc aisé de déterminer la masse de la couronne comme décrit précédemment pour les suivis cinétiques.

Représentation de "Porod" :

Pour mieux visualiser la formation de la couronne, nous utilisons la représentation de Porod. L'épaisseur moyenne de la couronne est déterminée par soustraction du rayon du cœur (polymère éteint) au rayon extérieur de la couronne. La représentation de Porod du cœur est à comparer avec celle des particules individuelles donnée Figure IV-20, et on constate que la position du maximum change peu. Les rayons sont obtenus par ajustement manuel d'un facteur de forme de sphère dans le cas où le polymère est éteint, et d'un facteur de forme de couronne dans le cas où c'est la silice qui est éteinte. L'ajustement est effectué uniquement sur la position du maximum.

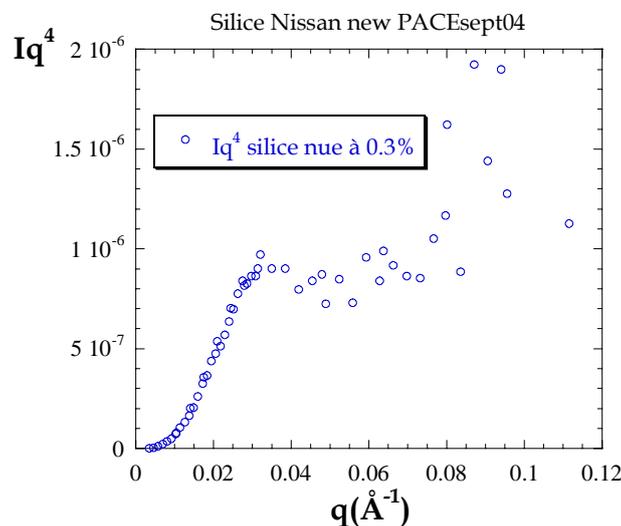


Figure IV-20 : Représentation de "Porod" des particules de silice Nissan Chemical à $\phi_{\text{SiO}_2}=0.3\%v$

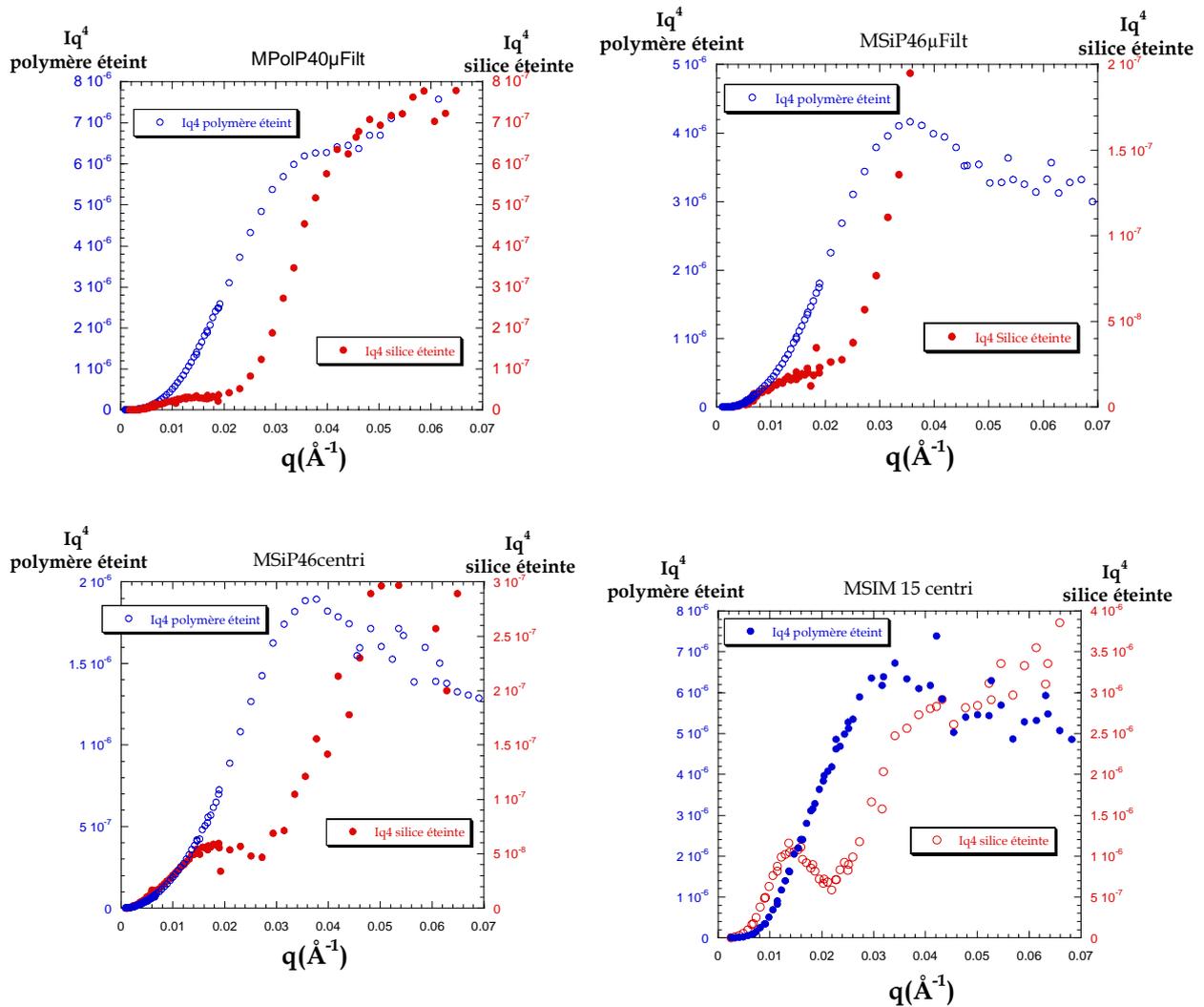


Figure IV-21 : Représentation de "Porod" les particules purifiées de silice greffées de PMABu aux deux contrastes

D'autre part, à partir de l'intensité diffusée à vecteur nul, nous calculons la masse de la couronne. En connaissant la masse des chaînes greffées obtenues par chromatographie d'exclusion stérique après dégreffage, il est possible d'évaluer la densité de greffage des particules. Enfin, en reliant l'épaisseur de la couronne au volume diffusant à vecteur nul, il est alors possible d'évaluer l'étirement des chaînes.

IV.5. Modèles analytiques

Dans ce chapitre, nous présentons les ajustements de modèles analytiques calculés lors de la caractérisation de couronne de polymère. Nous avons choisi de présenter les ajustements effectués à l'aide de modèles simples, tels que des couronnes, en profil créneau. Nous discuterons des différents paramètres (rayon du cœur, polydispersité, épaisseur de la couronne, taux de solvant dans la couronne...) mis en jeu dans ce modèle afin de mieux

comprendre l'évolution du signal en fonction de ces grandeurs, ainsi que les limites de ce modèle. Puis nous présenterons les résultats obtenus lors de l'ajustement d'un modèle décrivant plus fidèlement le système étudié : le modèle de "Pedersen" [4], qui permet de décrire des structures sphériques constituées de chaînes. Nous présenterons l'ajustement d'une courbe expérimentale à l'aide de ce modèle, dans le cas idéal (sans agrégation).

IV.5.1. Couronnes

Dans cette partie, nous discuterons principalement du comportement du signal d'une couronne en fonction des paramètres de la couronne, c'est-à-dire : le rayon du cœur, la polydispersité de celui-ci, l'épaisseur de la couronne, ainsi que le profil du contraste. Il est important d'observer le comportement du signal obtenu pour un modèle analytique simple, car il permet de définir les variables gouvernant des signaux caractéristiques, tels que la position d'une oscillation ou le rayon de giration de l'objet.

IV.5.1.1. Modèle de couronne simple

Le facteur de forme d'une couronne peut être calculé comme décrit au chapitre I.3.6.3. Nous avons tout d'abord étudié la variation de la position de l'oscillation dans le facteur de forme de la couronne avec son épaisseur. Pour cela, nous avons imposé le rayon du cœur (R_i), et fait varier l'épaisseur (e) de la couronne dans l'expression :

$$P(q) = \frac{9}{q^6} \times \left[\frac{\sin(q(R_i + e)) - q(R_i + e) \cos(q(R_i + e)) - \sin(qR_i) + qR_i \cos(qR_i)}{(R_i + e)^3 - R_i^3} \right]^2 \quad (\text{IV.12})$$

Nous présentons dans la Figure IV-22 les signaux calculés pour des couronnes dont le rayon du cœur est fixé à 53\AA , et dont on fait varier l'épaisseur. Les facteurs de forme $P(q)$ ainsi obtenus sont multipliés par le volume de la couronne (v_{couronne}) afin de rendre compte de l'évolution de l'intensité du signal avec l'épaisseur de celle-ci.

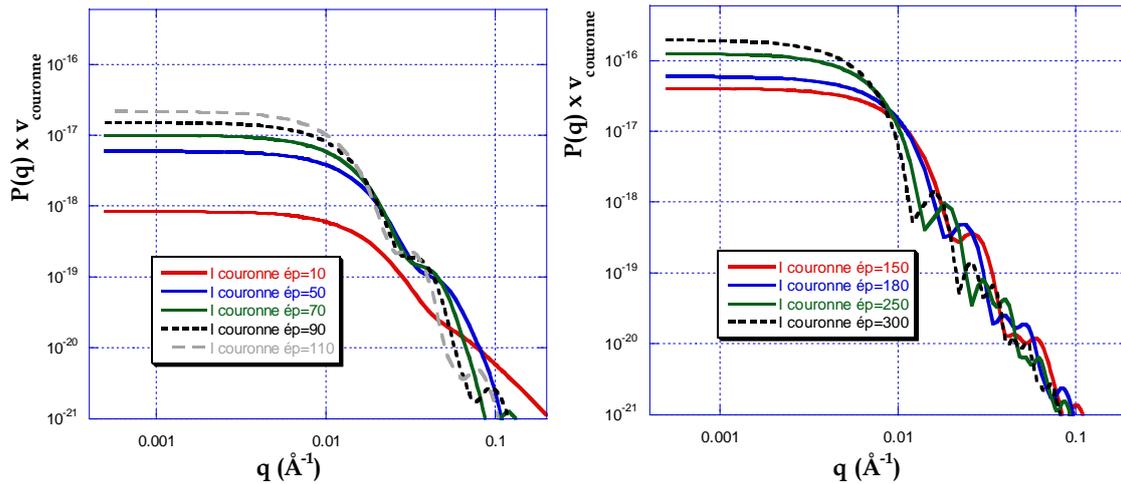


Figure IV-22: Evolution du signal de la couronne avec l'augmentation de l'épaisseur de celle-ci

On remarque que le signal est constitué de plusieurs oscillations, dont la décroissance globale est en $1/q^4$. On note également un déplacement de la position de la première oscillation vers les faibles vecteurs de diffusion, avec l'augmentation de l'épaisseur de la couronne. Cette information est très importante dans nos investigations, car elle nous permet de relier la position de l'épaule observé lors des suivis cinétiques de la polymérisation par DNPA, à la croissance de la couronne de polymère. L'ajustement à "une loi de Guinier" ($I \sim \exp(-q^2 R_g^2/3)$) à ces signaux redonne le rayon de giration des couronnes. Mais ce rayon de giration est faible comparé aux valeurs mesurées (300\AA).

IV.5.1.2. Couronne avec profil de densité de longueur de diffusion en créneau, couronne gonflée

Pour ajuster la position de l'épaulement et son intensité (en particulier relativement à la valeur $q \rightarrow 0$), nous pouvons conserver un profil de couronne de type créneau, mais avec une épaisseur plus grande représentant l'effet du gonflement par le solvant. Ceci permet d'augmenter le rayon de giration de la couronne sans changer la masse en polymère de celle-ci (d'ailleurs seul le polymère est visible). Pour cela, nous utilisons l'expression de l'intensité diffusée calculée au chapitre 1.3.6.4.

On pose x la fraction volumique de solvant dans la couronne, qui s'exprime en fonction de la variation de volume de la couronne due au gonflement.

Le signal d'une couronne de rayon de cœur $R_i = 53\text{\AA}$ et d'épaisseur de couronne sèche $e = 32\text{\AA}$ a été calculé pour différents taux de solvant. Le nombre d'objets par unité de volume a été imposé à $6,6 \times 10^{15}$, ce qui correspond approximativement aux fractions volumiques en silice (Φ_{Si}) des solutions que nous étudions expérimentalement. De même, le contraste imposé est

celui entre le PMABu et la silice, c'est-à-dire $2,9 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$. Le signal ainsi obtenu rend compte (Figure IV-23) de l'augmentation du rayon de giration en fonction du taux de solvant dans la couronne. On note également que l'intensité diffusée à vecteur nul ne change pas avec le taux de solvant dans la couronne, comme attendu.

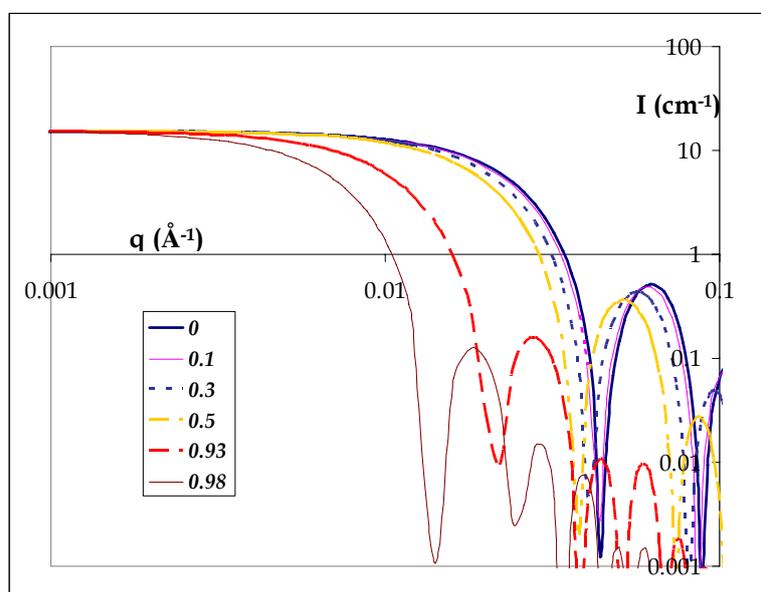


Figure IV-23 : Evolution du signal de la couronne en fonction de la fraction volumique de solvant

Le Tableau IV-11 reprend les rayons de giration obtenus par ajustement d'une "loi de Guinier", en fonction du taux de solvant dans la couronne.

Tableau IV-11 : Récapitulatif des rayons de giration et de l'épaisseur gonflée

Taux de solvant	0	0,5	0,8	0,93	0,98	0,99
Epaisseur recalculée (Å)	32	35,1	92,7	153,9	261,3	343,2
Rg (Å)	77	95	120	175	265	330

Ces rayons de giration augmentent avec le taux de solvant dans la couronne, mais moins que la couronne du fait de l'expression mathématique de Rg.

Nous nous sommes servis de ces modèles pour ajuster des spectres de diffusion expérimentaux : MSIP46n4 et MSIP46n9 (Figure IV-24). Nous choisissons une particule monodisperse ($R_{si} = 55 \text{Å}$) représentant le cœur éteint de la couronne, pour ajuster le signal de la couronne de l'échantillon SiP46n4, avec une épaisseur sèche imposée de 26Å . Nous obtenons des rayons de giration faibles, de l'ordre de 70Å pour la couronne sèche au lieu des 230Å mesuré par l'ajustement d'une "loi de Guinier". Lorsqu'on gonfle la couche à 93%v de solvant, Rg ne monte qu'à 155Å ; pour 98%v de solvant l'épaisseur de la couche passe à 240Å et Rg= 235Å , proche de la valeur mesurée. Mais le maximum d'intensité correspondant à

l'épaulement est à très bas q (0.017 \AA^{-1}), ce qui n'est pas compatible avec les spectres. Il paraît donc quasi-impossible d'ajuster à la fois la position de l'oscillation et le rayon de giration avec ce modèle à couronne unique.

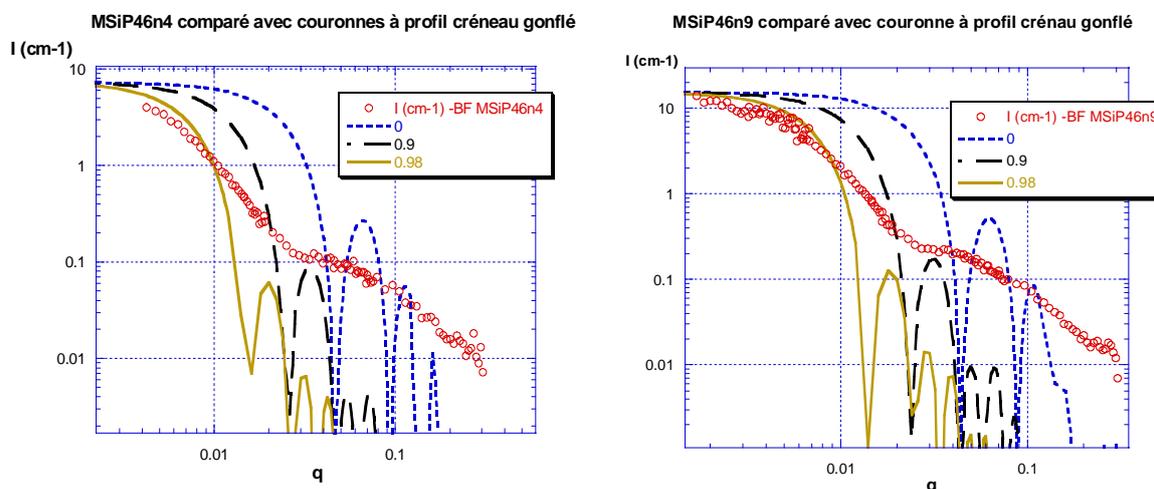


Figure IV-24 : Ajustement d'une couronne gonflée (profil créneau)

Nous rencontrons les mêmes difficultés d'ajustement du spectre SiP4n9. Les épaisseurs et les rayons de girations mesurés pour cet échantillon en fonction du taux de solvant sont regroupés dans Tableau IV-12.

Taux de gonflement couronne	0	0.5	0.8	0.93	0.98	0.99
Épaisseur couronne 1 (en \AA)	26	47	82	139	239	315
Rg simulant MSiP46n4 (en \AA)	70	85	110	155	235	295
Épaisseur couronne 2 (en \AA)	32	54	93	154	261	343
Rg simulant MSiP46n4 (en \AA)	77	95	120	175	265	330

Tableau IV-12: Evolution du rayon de giration en fonction du taux de gonflement de la couronne

Nous concluons que l'ajustement avec une particule de faible rayon et un profil de densité de la couronne en créneau ne suffit pas à décrire la couronne. De plus, étant donnée la faible masse des chaînes ($6000 - 9000 \text{ g/mol}$), les dimensions données par l'ajustement semblent hors d'atteinte, car il faudrait étirer les chaînes totalement pour y parvenir, ce qui n'est pas envisageable. Comme en section IV.4.2, nous concluons donc que la contribution des agrégats est importante, même s'il peut exister une deuxième population de particules.

IV.5.1.3. Prise en compte de l'agrégation par un modèle de couronnes à deux rayons de cœur, cas de l'agrégation

Nous nous sommes placés dans le cas d'une solution constituée de deux types d'objets : des agrégats compacts de silices et des particules individuelles, afin d'observer l'influence sur le signal de diffusion, de la croissance de la couronne de même épaisseur sur ces deux tailles de cœur.

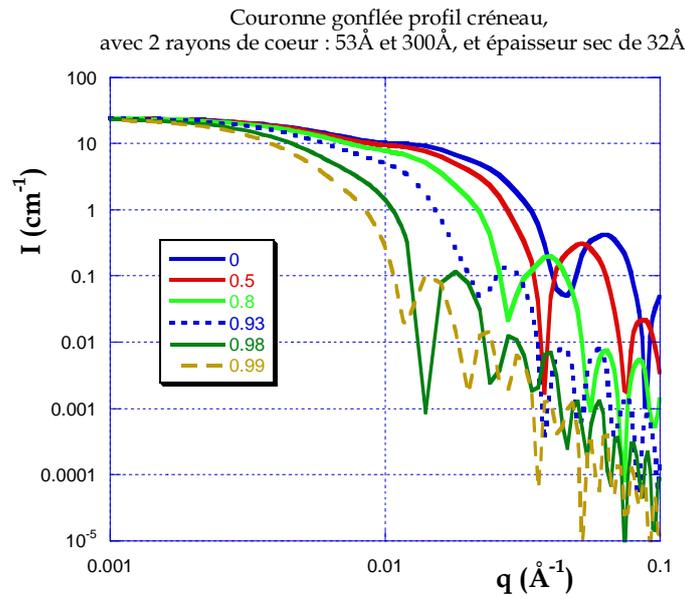


Figure IV-25 : Couronne gonflée profil créneau, modèle à deux tailles

Nous avons choisi un rayon de 53Å pour les petites particules et de 300Å pour les grosses (représentant les agrégats), en proportion 80%v et 20%v respectivement. Nous avons alors également étudié l'évolution du signal diffusé en fonction du taux de gonflement, présenté Figure IV-25.

Bien qu'il y ait maintenant trois tailles caractéristiques (deux rayons de cœur et une épaisseur de couronne), on obtient toujours les mêmes oscillations du facteur de forme, qui se déplacent avec le taux de gonflement vers les petits q s. En fait, la contribution des agrégats compacts est négligeable au delà de $q=0.01\text{Å}^{-1}$. La chute de cette contribution est même visible dès 0.006Å^{-1} , ce qui génère un épaulement dans le signal calculé aux petits vecteurs de diffusion, épaulement non observé expérimentalement. Ce modèle ne convient donc pas.

IV.5.1.4. Ajustement d'une couronne à cœur polydisperse

Les résultats décrits ci-dessus suggèrent que l'introduction d'une distribution en taille améliorerait l'ajustement. Il se trouve que la distribution en taille du cœur (c'est à dire des particules de silice initiales) présente cette possibilité. Nous avons donc effectué un pas

supplémentaire vers un modèle de couronne dont le rayon intérieur est polydisperse, et possède la distribution log-normale, ayant servi à ajuster le facteur de forme des silices nues. Par contre, nous gardons l'épaisseur de la couronne constante, en considérant que la polymérisation radicalaire contrôlée conduit à des épaisseurs de couronne de distribution étroite.

L'expression du signal de diffusion de la couronne doit donc tenir compte de la distribution du cœur, comme présenté au chapitre I.3.6.5.

Les signaux de diffusion ainsi calculés permettent d'ajuster les spectres de diffusion de la silice greffée de polymères lorsque la silice est éteinte.

Pour la synthèse SiPMABu, toujours en "matching" de la silice, l'utilisation d'un cœur polydisperse élimine toute oscillation due au facteur de forme du cœur. Cependant, l'utilisation d'une épaisseur de couronne monodisperse et identique pour toutes les silices constituant le cœur permet d'obtenir une oscillation aux vecteurs intermédiaires.

IV.5.1.4.1. Ajustement des prélèvements non purifiés

Pour les prélèvements bruts, les ajustements du signal, faits sans logiciel, sont comparés aux données expérimentales en Figure IV-26.

Les paramètres de ces différents ajustements "manuels" sont regroupés dans le Tableau IV-13. Afin d'ajuster les couronnes avec plus de rigueur, nous avons imposé un certain nombre de variables selon les données expérimentales décrites dans les sections précédentes.

Pour la distribution du cœur, nous prenons une polydispersité $\sigma=0.365$, et un rayon maximum de la distribution à $R_0=50\text{\AA}$, correspondant aux particules individuelles. Le nombre d'objets par unité de volume est calculé à partir de la fraction volumique de silice Φ_{Si} , et du volume moyen (v_{Si}) de celles-ci d'après la relation :

$$\phi_{Si} = \frac{N}{V} \times v_{Si} \quad (\text{IV.13})$$

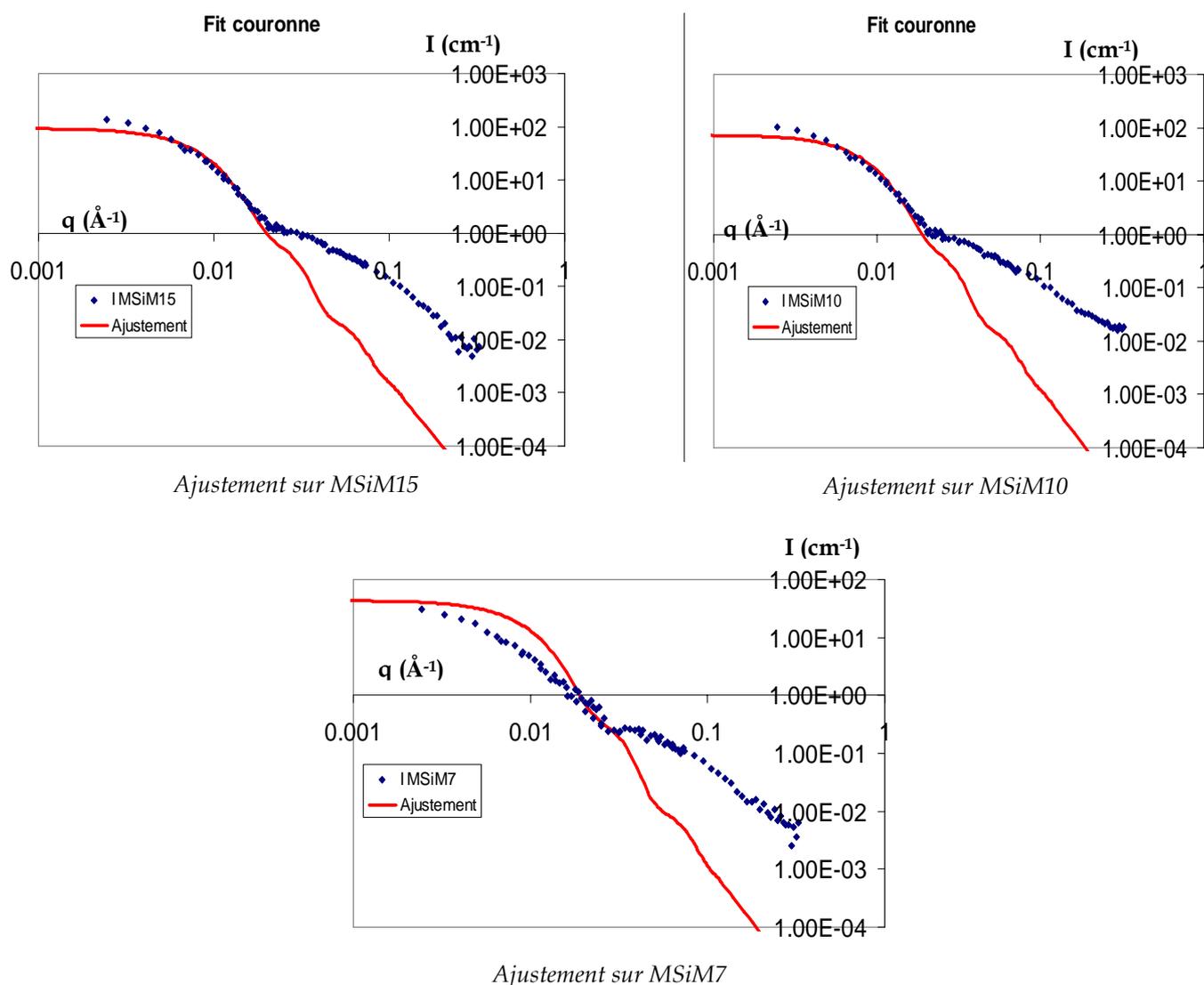


Figure IV-26: Ajustement des couronnes à cœur polydisperse, sur suivi cinétique SiPMABu

L'épaisseur de la couronne a été déterminée à partir des données chimiques de la polymérisation, c'est-à-dire la mesure SEC des masses des chaînes libres, masses à partir desquelles nous avons estimé le rayon de giration en solvant Θ . Puis nous avons augmenté le taux de solvant dans la couronne afin d'ajuster la position de l'oscillation.

Tableau IV-13: Ajustement d'une couronne gonflée, récapitulatif des paramètres

Nom de l'échantillon	R_0 du cœur (en Å)	Polydispersité σ	Épaisseur sec (en Å)	Taux de solvant	Épaisseur gonflée (en Å)
MSiM15	50	0,365	38	0,89	144
MSiM10	50	0,36	35	0,90	137
MSiM7	50	0,36	30	0,89	126

Pour les deux derniers points de la cinétique, les ajustements de la position de cette oscillation sont satisfaisants. L'ajustement est également satisfaisant aux petits vecteurs de diffusion.

Pour les prélèvements intermédiaires, par contre, l'ajustement aux petits q s n'est pas possible. Notons que c'est à ces étapes intermédiaires que l'agrégation est la plus forte.

Au delà de l'épaulement, le signal de diffusion mesuré n'est pas ajustable par ce modèle simple. La raison est que dans la fenêtre des grands q s, nous mesurons aussi le signal du polymère qui diffuse selon une loi de puissance entre $1/q^{1.6}$ et $1/q^2$, et décroît moins vite que celui de la couronne, qui varie comme $1/q^4$, pour $qe > 1$.

Ces ajustements bien qu'effectués sur des objets hybrides et polydisperses permettent d'évaluer la taille de la couronne et d'en suivre la croissance. Il reste que les prélèvements bruts du milieu réactionnel sont difficiles à analyser, à la fois à cause de la contribution "parasite" des chaînes libres et des agrégats.

IV.5.1.4.2. Ajustement des dispersions purifiées

Nous choisissons comme exemple l'échantillon SiM15 centrifugé, dont le signal ne présente pas de contribution d'agrégation et dont les chaînes libres ont été éliminées par centrifugation.

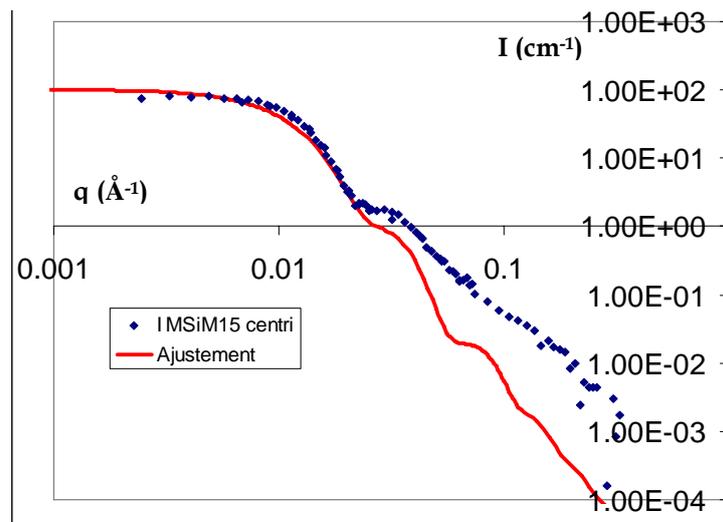


Figure IV-27: Ajustement de la couronne à cœur polydisperse sur un échantillon purifié : MSIM15_centri

Les paramètres permettant d'obtenir cet ajustement (sans logiciel) de cette couronne avec cœur polydisperse et profil de densité de longueur de diffusion en créneau gonflé, sont un cœur dont le maximum de distribution se situe à $R_0=51.5\text{\AA}$, avec un écart type $\sigma=0.313$, une épaisseur de couronne de 38\AA , avec un taux de solvant dans la couronne de 80%. L'épaisseur de la couronne ainsi gonflée atteint une taille de 103\AA . On note que l'ajustement du signal aux petits q s et la position de l'oscillation sont tout à fait remarquables.

Bien sûr, et comme pour les prélèvements non purifiés, le signal aux grands vecteurs de diffusion n'est pas ajusté, car la couronne est constituée de polymère, dont le signal de

diffusion à grands q s décroît plus lentement. Notons que cette différence de pente à grand q est tout à fait positive : elle constitue en soi une preuve de la présence de polymère dans la couronne. Nous allons maintenant introduire une telle contribution dans le paragraphe suivant.

IV.5.2. Modèle de "Pedersen" à couronne de chaînes

Les différentes versions du modèle de "Pedersen" permettent d'ajuster à la fois le facteur de forme de l'objet aux petits vecteurs de diffusion, ainsi que la diffusion due à la structure locale de la chaîne à plus grands q s. Ils ont en effet été calculés pour des structures micellaires de copolymères diblocs A-B [4], constituées d'un cœur et d'une couronne. Le cœur contient les blocs A hydrophobes (ou solvant-phobe), qui ne sont donc pas solvatés et forment un objet dense de polymère A. Ce cœur peut avoir la forme d'une sphère, d'une ellipse, ou d'un cylindre. La couronne est faite des blocs B, solvatés, qui diffusent localement comme des chaînes gonflées par un solvant. Ces chaînes peuvent avoir une conformation gaussienne ou à volume exclu. Pour parfaire les ajustements de ces modèles, il est possible de choisir des profils de densité de longueur de diffusion très variés.

Dans l'exemple que nous allons décrire, nous avons choisi d'ajuster le signal du facteur de forme des particules hybrides Silice-PMABu en "matching" du polymère, avec un modèle imposant comme cœur une sphère polydisperse, greffée de chaînes Gaussiennes, avec un profil radial de densité de longueur de diffusion en créneau non gonflé (épaisseur égale au R_g des chaînes en solvant Θ , ou en fondu puisque la valeur est la même).

L'expression générale du facteur de forme $F_{hybride}$ ainsi que chacun des termes sont décrits au chapitre I.3.7.

Si l'on éteint la contribution du cœur, alors l'expression de $F_{hybride}$ se simplifie et on peut écrire :

$$F_{couronne}(q) = N \cdot (\Delta\rho_{chain})^2 \cdot v_{chain}^2 \cdot F_{chain}(q) + N(N-1) \cdot (\Delta\rho_{chain})^2 \cdot v_{chain}^2 \cdot S_{chain-chain}(q) \quad (28)$$

Il est alors possible d'ajuster une courbe théorique sur l'échantillon purifié, exempt d'agrégats, noté "MSiM15 centrifugé", comme présenté Figure IV-28. Les ajustements sont effectués sur le spectre de diffusion en unités absolues (cm^{-1}), mesuré sur une plage de vecteurs de diffusion allant de $2 \cdot 10^{-3}$ à $0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Les paramètres laissés libres pour l'ajustement effectué sous un programme MatLab sont le nombre de chaînes par particule N , le rayon de giration des chaînes R_g , ainsi que les paramètres du cœur, c'est à dire le rayon R_0 du maximum de la distribution en rayon, et l'écart type σ de cette distribution log-normale.

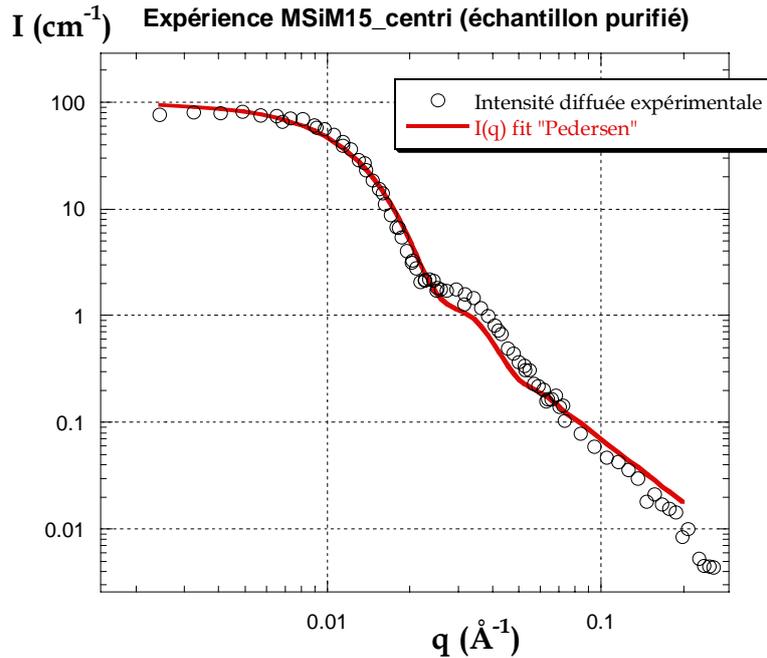


Figure IV-28 : Ajustement du modèle de "Pedersen" sur le spectre de diffusion MSiM15_centri.

Paramètres ajustés : $N=95$; $R_g=54\text{\AA}$; $R_0=58,16\text{\AA}$; $\sigma=0.324$

On obtient ainsi l'ajustement présenté Figure IV-28, dont l'accord est très satisfaisant. On obtient bien la valeur mesurée pour l'intensité limite à vecteur nul, ce qui signifie que le nombre de chaînes par particule est correctement ajusté. La position de l'oscillation est également correctement ajustée, cependant son intensité est plus faible. Un meilleur ajustement est tout à fait possible, mais ce sera au détriment d'un autre paramètre, car le modèle actuel offre peu de degrés de liberté. Il est probable que le signal aux petits angles soit modulé par une fonction de structure présentant un léger maximum (« pic »). En introduisant cet effet, ou en acceptant des valeurs de l'ajustement supérieures aux points expérimentaux aux très petits q s, l'ajustement vertical de l'épaule serait aussi satisfaisant que l'ajustement horizontal. C'est ce dernier qui domine la détermination du rayon de giration des chaînes greffées : la valeur obtenue, $R_g=54\text{\AA}$ est raisonnable. En effet, si l'on considère que les chaînes greffées ont une masse molaire proche de $15\,000\text{g/mol}$, leur rayon de giration serait de l'ordre de 45\AA en solvant Θ ; un léger étirement au sein de la brosse est possible. Par ailleurs, nous obtenons 95 chaînes par particule ce qui est en accord avec le nombre d'amorceurs par particule (127 amorceurs), si l'on considère que l'efficacité d'amorçage est de l'ordre de 80%. La satisfaction supplémentaire concerne l'ajustement des paramètres du cœur ($R_0=58,16\text{\AA}$ et $\sigma=0.324$), qui permettent de retrouver des valeurs très proches des valeurs expérimentales calculées pour la silice nue ($R_0=51,5\text{\AA}$ et $\sigma=0.313$).

Pour ce spectre qui ne présente pas de contribution des agrégats, il est donc possible d'aboutir à une description du signal par des "particules poilues" individuelles dont les caractéristiques sont en accord avec nos caractérisations et notre analyse de la synthèse.

IV.6. Résumé et conclusion

L'utilisation d'un deuxième monomère, le MABu, qui avait pour but d'utiliser les propriétés différentes du polymère correspondant (T_g proche de l'ambiante), et les avantages d'une polarité plus importante par rapport au styrène, a d'abord permis un meilleur contrôle de la polymérisation. La cinétique de conversion, et la distribution en masse moléculaire des chaînes sont bien plus proches, que les résultats obtenus pour le styrène, du comportement attendu pour une polymérisation radicalaire contrôlée. Une première explication est l'utilisation d'une température de polymérisation beaucoup plus basse par rapport à la température de polymérisation du styrène, que permet les constantes cinétiques de polymérisation du MABu. Les durées de réactions sont également plus courtes, ce qui permet d'éviter l'amorçage thermique, qui peut conduire à un fort écart entre les masses pratiques par rapport aux masses attendues, et élargit la polymolécularité des chaînes en solution. On arrive donc à une situation beaucoup plus satisfaisante du point de vue conceptuel. La polymolécularité est satisfaisante (elle était cependant acceptable pour le styrène, sans que nous en ayons une explication simple). Les taux de conversion sont plus élevés, avec des durées de synthèses raisonnables.

Par ailleurs, la dispersion colloïdale obtenue a été meilleure. Cela est dû d'une part au fait que le MABu est plus polaire : le liquide porteur de la dispersion pendant la synthèse, qui est un mélange monomère-DMAc est donc plus polaire. D'autre part, une meilleure approche de cette stabilité a alors pu être développée, grâce à des tests de stabilité du milieu réactif avant d'initier la réaction. Cette meilleure dispersion peut avoir des conséquences en terme de contrôle, mais nous n'en avons pas de preuve.

La meilleure dispersion a en tout cas une conséquence importante sur la facilité d'interprétation des données de diffusion des neutrons : nous pouvons analyser les mesures par DNPA avec une bien meilleure précision, d'autant que les conversions sont importantes. Le fait qu'à la fois nous retrouvions des comportements proches de ceux observés pour le styrène, et qu'ils soient plus faciles à analyser, renforce notre analyse et nos conclusions pour ces deux monomères. C'est le cas de la caractérisation de l'agrégation entre particules (mesures en extinction du polymère) ; celle-ci est plus faible, et concerne donc des tailles plus petites, observables dans la fenêtre de vecteurs d'onde accessible. Elle est analysée de façon

satisfaisante. C'est aussi le cas de l'analyse du polymère greffé (mesures en extinction de la silice); l'épaulement (qui en fait est également observé pour le styrène) est net pour les mesures sur les prélèvements cinétiques. L'étude des particules isolées, où nous avons pu à la fois éliminer le polymère libre et les gros agrégats, aboutit finalement à une image de cœur de silice couronnée de polymère assez réaliste.

Cette plus grande aisance dans l'analyse du signal nous a amené à des analyses quantitatives :

- d'une part du taux d'agrégation, a pu être modélisé par plusieurs modèles. Le modèle de l'agrégat moyen mène à un désaccord entre le nombre de particules par agrégat et le rayon de giration observé. Nous sommes donc amenés à proposer une distribution bimodale de particules isolées et d'agrégats, les différents modèles (bimodal de sphères, analyse de "Guinier" à deux populations étant globalement en accord sur le taux d'agrégats (nombre moyen apparent environ 5 particules) qui est de l'ordre de 10% en volume pour les prélèvements non purifiés. Après purification par centrifugation ou ultrafiltration, on peut aller jusqu'à éliminer toute agrégation visible par DNPA.
- d'autre part de la quantité de polymère greffée, en particulier via la masse extrapolée à petit q , et l'épaisseur de la couronne, visible à moyens q s soit par l'épaulement en représentation log-log, soit par une oscillation en représentation de "Porod". Ces deux méthodes semblent peu perturbées par la présence de polymère libre : cela peut être vérifié sur les échantillons purifiés, qui donnent des résultats très proches. On obtient des tailles de couronne de l'ordre de 100 Å, en accord avec les masses de chaînes attendues. En comparant épaisseur et masse de la couronne, on obtient une densité satisfaisante pour cette dernière.

Nous pouvons donc comparer les informations données par les neutrons et par les analyses plus traditionnelles : analyse élémentaire en densité d'initiateur, suivi cinétique de la conversion, analyse des masses moléculaires par chromatographie d'exclusion des chaînes libres d'une part mais aussi des chaînes dégreffées dans quelques cas. Il en résulte que l'ordre de grandeur est satisfaisant : l'efficacité des amorceurs est typiquement de l'ordre de 30% lorsque le sol a dû être stabilisé par addition d'acide acétique, alors que l'on atteint 80% d'efficacité d'amorçage pour les sols stables.

Dans les analyses quantitatives précédentes, nous n'avons pas cherché à ajuster étroitement le signal, mais plutôt à tirer des valeurs de certaines parties du signal. A notre avis, cette démarche offre des garanties de fiabilité qu'un fit général ne pourra pas toujours offrir car il devra s'adapter à de trop nombreuses exigences. En particulier la contribution des agrégats

complique la tâche en empêchant de s'appuyer sur les limites à angle nul. Cependant, nous avons finalement réussi à sélectionner quelques mesures où cette contribution est moindre, permettant alors un ajustement « général ». Pour cela, nous avons adapté le "modèle de Pedersen" développé pour des micelles de copolymères à une particule de silice greffée de PMABu. Les paramètres résultants de l'ajustement sont très proches des données chimiques recueillies pour cet échantillon. La possibilité d'ajustement est un argument fort en faveur de l'existence de particules greffées individuelles, dont la synthèse était le but de notre travail.

Références :

- (1) Fisher, H. *Journal of polymer Science* **1999**, 37, 1885.
- (2) Chambard, G.; Klumperman, B.; German, L. *Macromolecules* **2002**, 35, 3420.
- (3) Oberdisse, J.; Rharbi, Y.; Boué, F. *Computational and Théoretical Polymer Science* **2000**, 10, 207.
- (4) Pedersen, J. S.; Svaneborg, C.; Almdal, K.; Hamley, I. W.; Young, R. N. *Macromolecules* **2003**, 36, 416.

Chapitre 5

Chapitre V. Films de polymères chargés de nanoparticules hybrides : structure, réponse de la structure à la déformation, propriétés mécaniques	185
V.1 Introduction	185
V.2 Films de particules greffées PS	185
V.2.2 Mesures DNPA sur les films isotropes	187
V.2.3 Ajustement de modèles théoriques : "Pedersen"	191
V.2.4 Réponse des films à un étirement	194
V.2.4.1 Elongations et mesures mécaniques	194
V.2.5 Etude structurale sous déformation : mesures DNPA sur des films étirés	197
V.2.5.1 Spectres de diffusion à deux dimensions	197
V.2.5.2 Signal de diffusion des films le long d'une direction	201
V.3 Etude des propriétés des films chargés de silice greffée PMABu	207
V.3.1 Caractérisation des particules en solution	207
V.3.2 Diffusion aux Petits Angles: dispersion et structure de la charge dans les films isotropes	208
V.3.3 Mesures mécaniques sur les films : contrainte et module de déformation	212
V.3.4 Etude structurale des films de PMABu étirés : DNPA Anisotrope	217
V.3.4.1 Cartes d'intensité de diffusion anisotrope. Formes observées : losanges, ellipses et papillons	217
V.3.4.2 Première interprétation géométrique des formes observées	219
V.3.4.3 Intensité le long d'une direction	220
V.4 Conclusions	226

Chapitre.V Films de polymères chargés de nanoparticules hybrides : structure, réponse de la structure à la déformation, propriétés mécaniques

V.1 Introduction

L'utilisation de nano charges augmente la surface spécifique de l'interface, et donc de l'interaction matrice-renfort. Or a priori, charges minérales et polymères ne sont pas chimiquement compatibles : d'où la nécessité d'améliorer leur affinité. C'est le rôle des brins de polymères greffés à la surface des nanoparticules de silice synthétisés, qui vont maintenant être incorporées dans une matrice polymère de même nature chimique que celles des chaînes greffées.

Nous avons étudié les deux cas de particules greffées, par du polystyrène et par du polyméthacrylate de butyle, incorporées dans une matrice de polymère identique. Nous décrirons les deux cas successivement.

Pour les deux polymères, l'enchaînement du texte sera le même. Nous décrirons d'abord les résultats de DNPA sur la dispersion des particules de silice au sein de la matrice, à l'issue de la filmification. Dans le cas du PS, des mesures sur des particules greffées (toujours par du PS non deutérié), incorporées dans une matrice deutériée, permettent de caractériser également la couronne de chaînes. Un modèle d'ajustement des données sera discuté pour ce polymère. Ensuite, pour les deux polymères, nous considérerons les résultats d'étirement uniaxial : nous discuterons d'abord les mesures mécaniques obtenues, contrainte et module d'élasticité. Nous discuterons ensuite les mesures effectuées par DNPA sur ces films étirés. Les silices greffées incorporées dans une matrice non deutériée permettent d'étudier la déformation de la phase silice, c'est-à-dire essentiellement des agrégats. Pour le PS, le cas où la matrice est deutériée nous permettra aussi de décrire la déformation de la couronne. Pour le PMABu, l'utilisation de fractions volumiques de silice élevées nous permettra d'observer des renforcements mécaniques importants, et des effets supplémentaires dans la diffusion anisotrope de la phase silice.

V.2 Films de particules greffées PS

Des particules de silice, greffées par du polystyrène, ont été incorporées dans une matrice de polystyrène soit non deutériée soit deutériée. Dans un premier temps, nous caractérisons la

dispersion de la charge au sein de la matrice, et l'organisation de la couronne puis dans un second temps, nous nous intéresserons au comportement de cette charge sous sollicitation uniaxiale.

V.2.1.1.1.1 Elaboration des films

Nous avons choisi d'utiliser les particules de silice greffées PS issues de la synthèse SiP32, dont le suivi cinétique, décrit au chapitre III, montre une conversion et un contrôle satisfaisant. Cependant, au cours de la polymérisation, nous générons du PS en solution, qu'il est préférable d'éliminer afin que la distribution en masse de la matrice polymère ne soit pas modifiée, et que donc les changements de réponse à la déformation ne soient ainsi liés qu'à l'addition des particules. Pour y parvenir, nous centrifugeons les particules greffées et éliminons le surnageant chargé de chaînes libres. Le culot de centrifugation est lavé à quatre reprises par redilution dans le THF (bon solvant du PS facilement éliminable), puis recentrifugation.

La dispersion de silice greffée est alors mélangée à une solution de polystyrène ; par évaporation du solvant, le mélange est progressivement concentré et forme un film. La filmification doit être lente et à une température supérieure à T_g , afin que les chaînes puissent aisément interdiffuser, s'interpénétrer et s'enchevêtrer. Pour cela, nous utilisons le diméthylacétamide (température d'ébullition = 165°C) comme solvant, et nous travaillons dans un four réglé à 110°C . La contrepartie de la faible volatilité du solvant est que l'étape de séchage complet est longue.

V.2.1.1.1.2 Mode opératoire :

Les solutions de PS hydrogéné ou deutérié qui serviront de matrice après séchage sont préparées à partir de polystyrène de $M_w = 430\,000\text{ g/mol}$ (avec une distribution large, $I_p=2$) pour l'hydrogéné et de $M_w = 450\,000\text{ g/mol}$ (avec une distribution étroite, $I_p=1.05$) pour le deutéré. On solubilise un gramme de PS dans 5 ml de DMAc. Le culot de centrifugation est redispersé dans du DMAc, puis placé au rota-vapeur à 40°C afin d'éliminer le THF résiduel.

On prépare la solution à filmifier par mélange des solutions de PS et de particules greffées. On verse dans des moules en PTFE les mélanges ainsi obtenus, que l'on place au four à 110°C . Une croûte est obtenue au bout de 48H, son séchage complet nécessite 7 jours à 110°C . Le mélange conduit à une fraction en poids de particules greffées de $0.9\%_w$ (soit env. 0.4% en volume) dans le cas des échantillons issus du 6^{ème} point cinétique, P32-6, et de $0.7\%_w$ (env. 0.3% en volume) pour le 7^{ème} point cinétique, P32-7.

V.2.2 Mesures DNPA sur les films isotropes

V.2.2.1.1.1 Ajustement du signal des particules en solution.

Les particules issues de la synthèse SiP32, correspondant aux 6^{ème} et 7^{ème} points cinétiques, diffèrent par la quantité de polymère greffé. Elles correspondent respectivement à 7H et 21H de réaction, soit des conversions globales en polymère de 25% et 50%. Dans le cas où les particules sont incorporées dans une matrice de polymère hydrogéné, on ne s'attend à aucun contraste couronne/matrice ; ceci permet de caractériser la dispersion des particules de silice. Lorsque les particules sont dispersées dans du polymère deutérié, on a du contraste entre la silice et la matrice, mais également entre le polymère greffé et la matrice. On observe donc l'objet en entier, c'est à dire cœur et couronne. Les différentes valeurs sont reportées sur l'échelle de densité de longueur de diffusion ci-dessous.

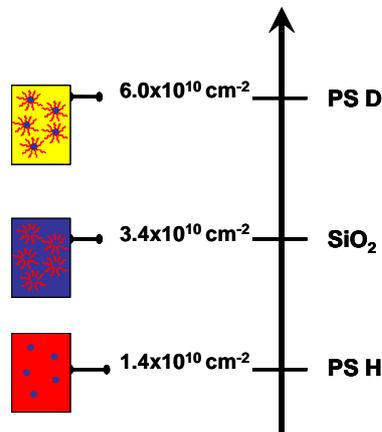


Schéma V-1 : Echelle des densités de longueur de diffusion et contraste dans le cas de silices greffées de PS H incorporées dans différents milieux, générant un contraste différent.

Avant de caractériser les particules dispersées sous forme de films, nous rappelons les résultats déjà présentés au chapitre III, sur la diffusion de ces particules purifiées en solution diluée dans le DMAc, en extinction de la silice. Le résultat principal pour ces échantillons, est qu'au bout de 21H de réaction (échantillon SiP32-7), la désagrégation de la silice est totale, et que la taille de la couronne est de 195Å. Alors que pour l'échantillon SiP32-6 (7H de réaction), on observe une agrégation partielle de la silice avec une taille de couronne de l'ordre de 105Å.

V.2.2.1.1.2 Diffusion des neutrons sur les films.

Quatre films ont été réalisés à partir des particules du 6^{ème} et 7^{ème} points cinétiques mélangées en solvant avec des chaînes H ou D ; leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Récapitulatif des informations des films isotropes

Nom de l'échantillon	Particules	Type de matrice	Mw de la matrice	Fraction volumique de silice	Mw des chaînes greffées (g/mol)	Temps de polymérisation et conversion
Film 6H	P32-6	PS Hydrogéné	430 000 g/mol	1.2%v	122 400	7 Heures, 25% de conv
Film 7H	P32-7	PS Hydrogéné	430 000 g/mol	0.75%v	187 300	21 Heures, 50% de conv
Film 6D	P32-6	PS deutérié	450 000 g/mol	1.2%v	122 400	7 Heures, 25% de conv
Film 7D	P32-7	PS deutérié	450 000 g/mol	0.75%v	187 300	21 Heures, 50% de conv

Les spectres de diffusion obtenus pour ces films après séchage, à l'état « isotrope », c'est-à-dire avant déformation, sont présentés dans la Figure V-1.

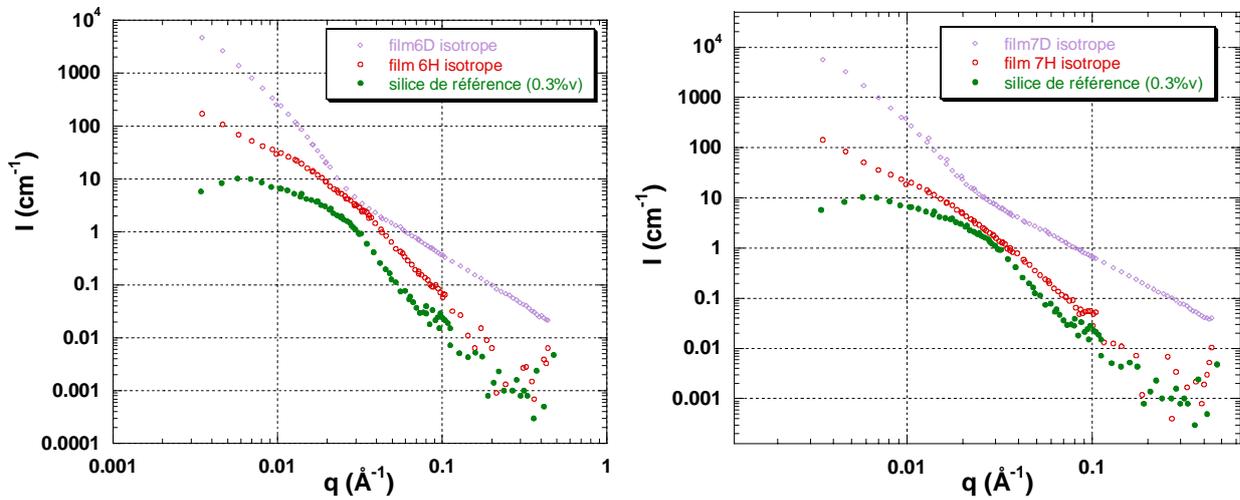


Figure V-1 : Signal de diffusion des particules de silice greffées de PSH incorporés dans une matrice de PS H ou D pour deux solutions mères de longueurs de chaînes différentes.

Sur ces deux figures nous avons également tracé (en vert) le signal d'une suspension de silice nue, (0,3%v), en tant qu'étalon de concentration, et également afin d'apprécier l'état d'agrégation de la silice après filmification. Le signal de la phase silice (films 6H et 7H, en rouge) est pour les deux durées de synthèse identique à celui de la silice nue, au facteur concentration près, pour $q > 0.03 \text{ \AA}^{-1}$. A plus petits vecteurs de diffusion, nous n'observons pas de plateau de diffusion, ce qui suggère une agrégation des particules. Les agrégats sont peu denses, car la variation observée est en q^{-2} .

Le signal des particules en matrice deutériée (en mauve Figure V-1) provient à la fois de la couronne de polymère H, et de la phase silice. A grands vecteurs de diffusion, le signal varie comme q^{-2} , ce qui est caractéristique du facteur de forme des chaînes de la couronne. Il est important de noter que ce signal n'est observable que parce que les chaînes deutériées de la matrice sont interpénétrées avec les chaînes greffées (non deutériées), créant ainsi des

fluctuations spatiales de densité de longueur de diffusion. Aux vecteurs de diffusion plus faibles, c'est le facteur de forme de l'objet entier qui domine. Aux plus petits q s, il n'y a pas de pic d'interaction entre particules dans le domaine accessible, ce qui est en accord avec les faibles fractions volumiques de particules. Le début d'incurvation suggère l'approche d'un domaine de "Guinier". La relative simplicité d'une telle analyse pourra sans doute s'étendre au comportement sous sollicitation uniaxiale.

V.2.2.1.1.3 Ajustements en représentation de Porod

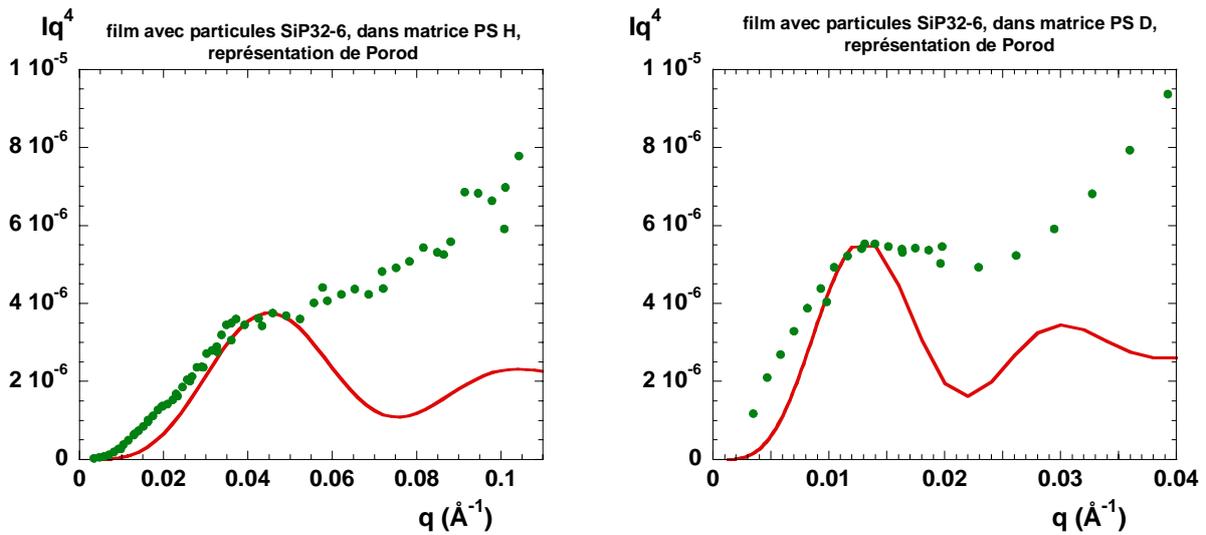


Figure V-2 : Signal des particules SiP32-6 dans film de PS H et PS D en représentation de Porod, avec ajustement du facteur de forme d'une sphère

Comme présenté plus haut, à partir de la représentation de "Porod", il est possible de déterminer la taille moyenne des objets diffusants. A titre d'exemple, nous présentons Figure V-2 les mesures effectuées sur le signal de diffusion des films SiP32-6 H et D. La courbe théorique représentée en rouge n'a pas pour vocation d'ajuster parfaitement les données expérimentales, car les modèles de sphère ou de couronne ne représentent pas fidèlement les particules caractérisées. Par ailleurs, un modèle plus élaboré sera discuté dans la suite de ce chapitre.

Tableau V-2 : Mesure de la taille moyenne de la couronne et du cœur des particules après filmification.

Nom de l'échantillon	Type de matrice	Mw des chaînes greffées (g/mol)	Taille mesurée (en Å)
Film 6H	PS Hydrogéné	122 400	55
Film 7H	PS Hydrogéné	187 300	55
Film 6D	PS deutérié	122 400	190
Film 7D	PS deutérié	187 300	220

Les deux conditions de contraste nous permettent d'accéder aux rayons moyens du cœur seul et du cœur plus la couronne, sachant que dans la représentation q^4I , comme noté ci-dessus, le signal des agrégats contribue peu.

Le Tableau V-2 reprend les valeurs des ajustements effectués. On observe bien une augmentation de la taille de la couronne de polymère autour des particules de silice, pour les échantillons issus de deux prélèvements cinétiques à des temps de polymérisations différents, même après incorporation de ceux-ci dans la matrice de polymère. De plus, ces valeurs sont en accord avec celles obtenues en solution. Les particules peuvent donc être considérées comme bien dispersées au sein de la matrice.

V.2.2.1.1.4 Comparaison entre les particules issues des deux prélèvements cinétiques

Dans les figures suivantes, nous superposons les signaux préparés pour les films obtenus à partir des échantillons SiP32-6 et SiP32-7, que ce soit en matrice hydrogénée ou en matrice deutériée.

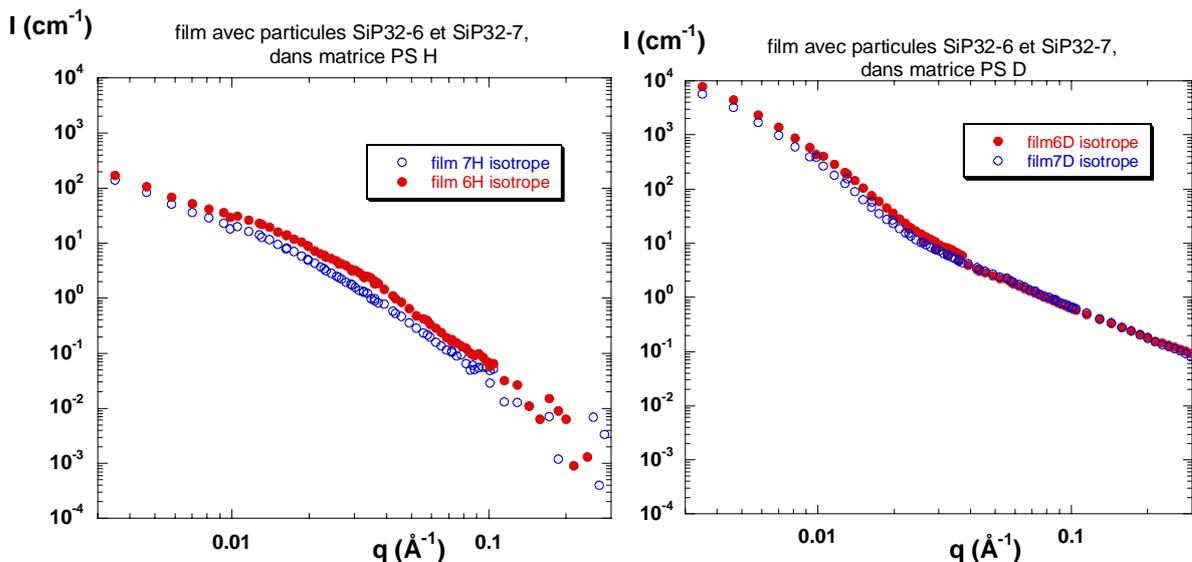


Figure V-3 : Comparaison des spectres DNPA des films chargés de particules hybrides en extinction de la couronne et sans extinction de celle-ci. Echantillons SIP32-6 et SiP32-7.

La comparaison entre films à matrice de PS non deutériée (signal de la phase silice) montre un décalage vertical quasi-constant correspondant à un facteur 1,8 fois plus faible en fraction volumique de silice pour les particules SiP32-7. Par contre, dans le cas des particules dispersées en matrice deutériée, les signaux à grands q , qui sont ceux du polymère sont les mêmes. Ceci signifie que la quantité de polymère qui diffuse, dans les deux cas, est identique. Comme il y a

plus de silice dans SiP32-6, on peut dire que la masse de polymère sur les particules de SiP32-7 est 1,8 fois plus importante que celle des particules SiP32-6.

Par contre, aux faibles vecteurs de diffusion, les signaux ne se superposent plus. C'est la nanoparticule hybride SiP32-7 qui semble être plus petite, mais dans ce domaine spectral, la diffusion des particules individuelles est faussée par le signal des agrégats : en fait SiP32-7 est moins agrégée.

V.2.3 Ajustement de modèles théoriques : "Pedersen"

Dans le cas où les particules sont incorporées en matrice deutériée, nous avons vu que le signal des chaînes est identifiable. Plutôt qu'une description à partir d'objets denses, nous proposons d'utiliser à nouveau un modèle de "sphères poilues". Nous allons partir pour cela, de l'expression de "Pedersen" [1], utilisée ici avec à la fois un contraste non nul entre cœur et matrice et un contraste non nul entre couronne et matrice. L'expression générale du signal de la particule hybride $F_{hybride}$ est détaillée au chapitre I.3.7.

Nous étendons ce modèle en utilisant comme signal du cœur celui qui a été mesuré expérimentalement ($i_{cœur}(q)$) pour les mêmes particules dans une matrice H, en normalisant par $(n/V)_{SiO_2}$ et par le contraste entre la silice et le PSH ; ceci permet d'intégrer dans le modèle l'état de dispersion réel de la silice (en acceptant l'hypothèse qu'il est le même dans les deux matrices).

$$i_{cœur}(q) = v_{cœur}^2 \cdot F_{cœur}(q) \quad (V.1)$$

avec $v_{cœur}$ le volume du cœur.

Le facteur de forme des chaînes gaussiennes a pour expression :

$$F_{chain}(q) = \frac{2 \left[\exp(-q^2 (Rg * d)^2) - 1 + q^2 (Rg * d)^2 \right]}{(q^2 (Rg * d)^2)^2} \quad (V.2)$$

en introduisant un facteur (d) d'extension des chaînes dans la matrice, correspondant à un gonflement de la couronne de polymère.

Dans le cas de chaînes Gaussiennes et d'un signal de cœur supposé sphérique, mais mesuré expérimentalement, l'amplitude du signal du cœur peut être considéré comme étant la racine du signal expérimental. On peut, par conséquent, écrire le terme croisé comme suit :

$$S_{core-chain}(q) = \sqrt{i_{cœur}(q)} \cdot \frac{[1 - \exp(-q^2 (Rg * d)^2)]}{(q^2 (Rg * d)^2)} \cdot \frac{\sin[q((Rg * d) + R)]}{[q((Rg * d) + R)]} \quad (V.3)$$

avec Rg de rayon de giration des chaînes greffées.

De la même manière le terme d'interactions des chaînes s'écrit :

$$S_{\text{chain-chain}}(q) = \frac{\left[1 - \exp(-q^2(Rg * d)^2)\right]^2}{(q^2(Rg * d)^2)^2} \cdot \left(\frac{\sin[q((Rg * d) + R)]}{[q((Rg * d) + R)]}\right)^2 \quad (\text{V.4})$$

On relie le signal de diffusion expérimental $I_{\text{exp}}(q)$ en unité absolue, à l'expression analytique $F_{\text{hybride}}(q)$ par :

$$I_{\text{exp}}(q) = \frac{n}{V} \cdot F_{\text{hybride}}(q) \quad (\text{V.5})$$

où n/V représente le nombre d'objets par unité de volume.

L'utilisation du signal expérimental pour décrire le facteur de forme du cœur ne permet pas de nous affranchir dans les expressions des termes croisés du terme de la couronne en $\sin(qR_{\text{cœur}} + \text{épaisseur}) / (qR_{\text{cœur}} + \text{épaisseur})$. Nous devons, par conséquent, imposer une taille de cœur. Cependant, en imposant les paramètres de la silice nue ($R_0=51.5$ et $\sigma=0.313$), il est difficile d'ajuster la courbe expérimentale (Figure V-4). Dans ce cas, les paramètres laissés libres pour l'ajustement effectué sous un programme MatLab sont le nombre de chaînes par particule, ainsi que le facteur "d" d'extension des chaînes, sachant que le rayon de giration est imposé d'après le M_n des chaînes dégreffées (80 000 g/mol), soit $R_g=77\text{\AA}$.

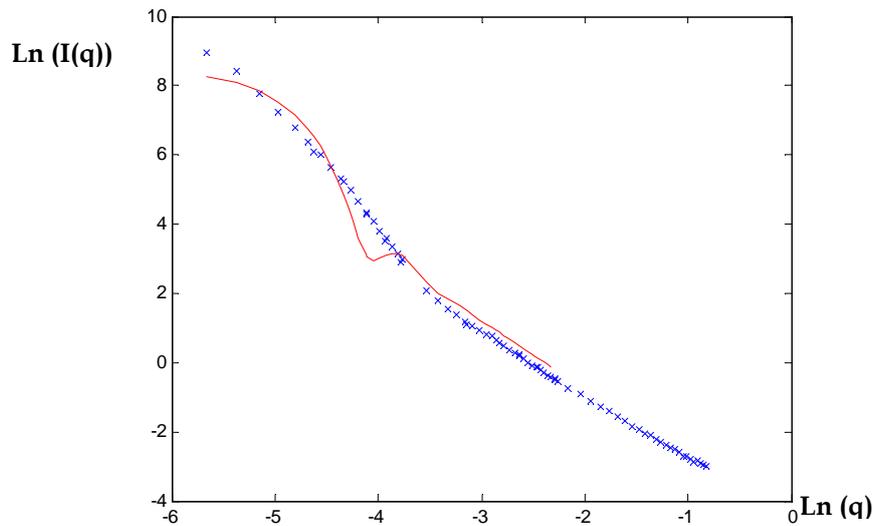


Figure V-4 : Ajustement théorique (rouge) effectué sur le signal du film SiP32-6D (bleu), en matrice deutériée, avec intensité du cœur expérimental, et rayon du cœur dans les termes croisés également imposé.

Les paramètres ainsi ajustés par le fit donnent dans ce cas un nombre moyen de brins par particule de 131 chaînes, avec un facteur d'extension de celles-ci de 1.22 (étirées de 20%). On notera que l'ajustement est peu satisfaisant, mais peut être amélioré.

Pour cela, on donne un degré de liberté supplémentaire au programme, en laissant libre le rayon intérieur du facteur de forme de la couronne. Ainsi, on parvient à ajuster plus finement les points expérimentaux, sur une large gamme de q s comme présenté Figure V-5.

Les paramètres imposés sont les mêmes que précédemment ($I_{\text{cœur}}(q)$, et $R_g = 77 \text{ \AA}$, $M_w \text{ chaînes} = 80\,000 \text{ g/mol}$, et $(n/V)_{\text{SiO}_2} = 1,01 \times 10^{16}$). Dans ces conditions, on parvient à ajuster la courbe théorique (Figure V-5), avec les paramètres récurrents suivants : nombre moyen de cheveux $N = 135$, extension des chaînes $d = 1.36$, et le rayon intérieur de la couronne $R^\circ = 127 \text{ \AA}$, avec une polydispersité $\sigma = 0.20$ (distribution log-normale).

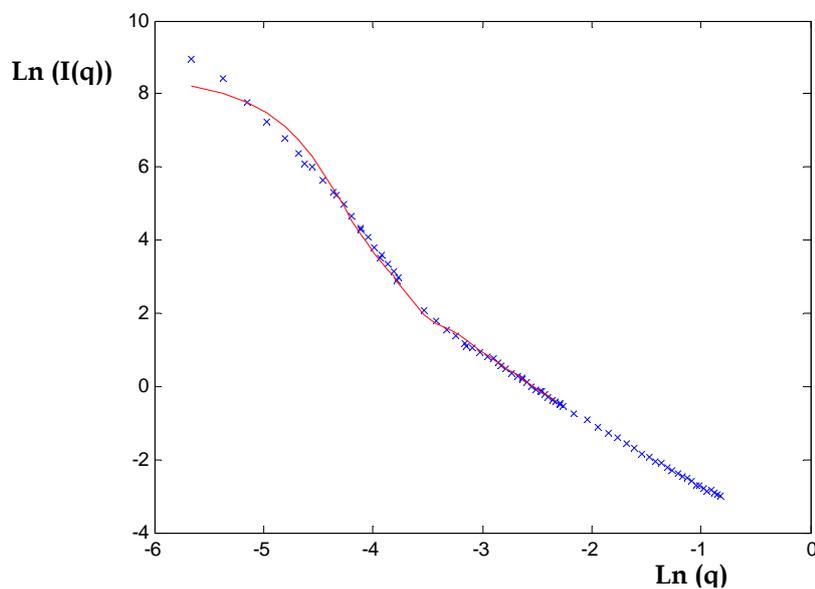


Figure V-5 : Ajustement théorique (rouge) effectué sur le signal du film SiP32-6D (bleu), en matrice deutériée, avec intensité du cœur expérimentale, et rayon du cœur dans les termes croisés laissé en libre ajustement.

Ces différents ajustements permettent de mettre en évidence la formation d'agrégats au cours de la filmification, alors que les particules de silice sont bien dispersées en solution. Ceci est déjà visible sur les spectres de DNPA obtenus en matrice H (remontée aux petits angles), et est, une première fois, pris en compte en utilisant le signal expérimental du cœur, dans l'ajustement en matrice deutériée. Il serait plus judicieux d'utiliser une distribution bimodale du rayon interne pour tenir compte de la présence d'agrégats, que l'on supposerait compactes. Cependant, le nombre de paramètres devient trop important, et les ajustements peu robustes.

Cependant, il est possible de déterminer le nombre moyen de particules par agrégat après filmification, à partir de l'ajustement du nombre moyen de chaînes par objet, et connaissant le nombre moyen de chaînes par particule (évalué à partir des analyses effectuées en solution (cf.

Chapitre 3), à environ 34 chaînes). On trouve ainsi de l'ordre de quatre particules par agrégat, en moyenne (sans préjuger de la distribution, qui pourrait être bimodale).

Le taux d'agrégation reste donc très faible sur les échantillons présentés ici, ce qui nous permet de dire que nous sommes en présence d'une **dispersion nanométrique de la charge au sein de la matrice**. En accord qualitatif avec ce haut niveau de dispersion, notre matériau nanocomposite est d'ailleurs transparent.

V.2.4 Réponse des films à un étirement

Nous discuterons dans ce chapitre le cas des matrices polystyrène correspondant à de faibles fractions volumiques Φ en particules, de l'ordre de 1%v. En nous basant sur les études effectuées pour de telles valeurs, nous ne nous attendons pas à des effets importants, cf. chapitre I, partie sur le renforcement. Par contre, dans la seconde partie du Chapitre, c'est-à-dire pour les films de PMABu, des fractions de silice plus élevées ont été utilisées.

V.2.4.1 Elongations et mesures mécaniques

V.2.4.1.1 Préparation des films

Après la filmification par évaporation du solvant qui a servi de milieu d'homogénéisation entre les nanoparticules hybrides et le polymère, les films sont souvent de forme irrégulière. Il est nécessaire souvent de les aplatir légèrement et toujours d'ajuster leurs dimensions par ponçage. L'épaisseur E_0 et la largeur L_0 du film doivent être très uniformes (E_0 égale, à une valeur constante, à $\pm 3/100$, comprise entre 0.3 et 1.5 mm). L_0 sera égal à une valeur constante (à $\pm 5/100$), comprise entre 5 et 20 mm, afin de ne pas créer des zones de section plus faible où se concentrerait la déformation, ce qui mènerait à une rupture prématurée du matériau. Les films ont une longueur initiale l_0 comprise entre 7 mm et 60 mm ; à leurs deux extrémités sont ensuite collées des anses en toile émeri ; elles-mêmes accrochées aux deux extrémités du banc de traction uniaxiale. Un capteur mesure la force appliquée pour obtenir la déformation imposée par le moteur.

V.2.4.1.2 Conditions de déformation

A température ambiante l'échantillon est très cassant, car en dessous de sa température de transition vitreuse, $T_g = 100^\circ\text{C}$ pour le polystyrène. L'ensemble des extrémités du banc et échantillon sont donc plongés dans un bain de silicone thermostaté à 112°C , pour être en régime "thermoformable". Les tests de traction ont été effectués à un gradient de vitesse de 0.007 s^{-1} . Dans

ces conditions (T_g plus environ 10°C), nous devons nous trouver dans le régime caoutchoutique du polystyrène. Cependant, nous avons observé que les échantillons fluaient énormément au cours du test. Une hypothèse raisonnable serait que la T_g réelle est de l'ordre de $\sim 80^\circ\text{C}$, et nous travaillons donc à $T_g + 30^\circ\text{C}$.

Les courbes de tractions obtenues pour ces différents films sont présentées

Figure V-6. Ces courbes ont des formes caractéristiques de l'étirement d'un caoutchouc (cf. chapitre I), mais on peut également voir qu'il y a peu d'effets de renforcement. Les seules différences observées sont liées à l'utilisation d'une matrice deutériée ou hydrogénée, dans lesquelles la valeur de la polydispersité des chaînes est très différente.

Tableau V-3: Récapitulatif des informations sur les films anisotropes

Nom de l'échantillon	Type de matrice	Polydispersité de la matrice I_p	Fraction volumique de silice	Mw des chaînes greffées (g/mol)	Elongation λ
Film 6H	PS Hydrogéné	2	1.2%v	122 400	2
Film 7H	PS Hydrogéné	2	0.75%v	187 300	2
Film 6D	PS deutérié	1.05	1.2%v	122 400	2
Film 7D	PS deutérié	1.05	0.75%v	187 300	1,63

Enfin, on voit que l'élongation finale atteinte par l'échantillon 7 D est plus faible. Ceci est dû à une erreur sur la longueur initiale de l'échantillon, qui a eu pour autre conséquence un gradient de vitesse appliquée plus important, et explique donc la contrainte mesurée plus forte.

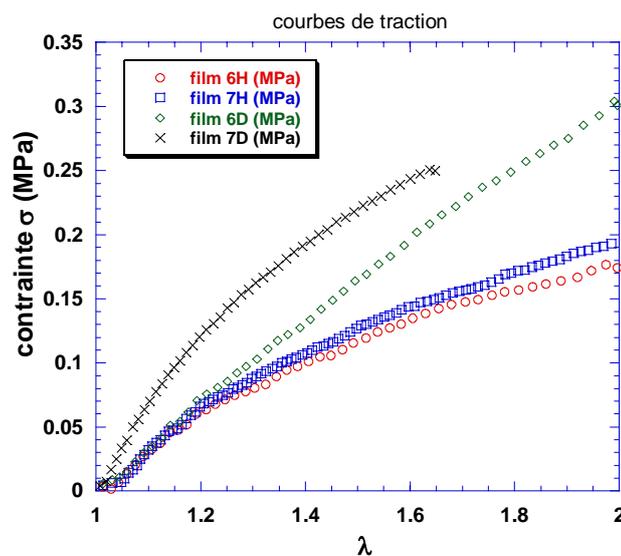


Figure V-6 : Courbes de déformations en fonction de l'allongement pour du PS chargé en silice greffée : SiP32_6et 7

V.2.4.1.1.3 Module à faible déformation et renforcement.

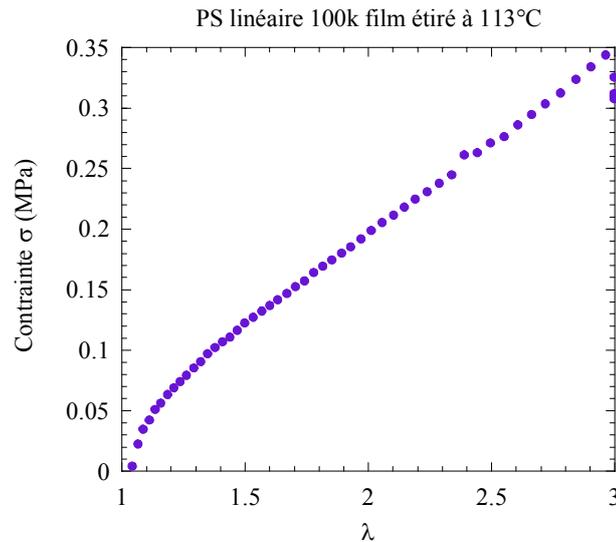


Figure V-7 : Courbe de traction d'un film de PS seul.

La mesure, dans les mêmes conditions que les films chargés de particules, des courbes de déformation de la matrice, films de PS ($M_n=100\,000\text{g/mol}$, $I_p=1.1$) préparés par moulage, présente un comportement proche des caoutchoucs. Ceci peut être dû à la présence de solvant (DMAc) dans les films de particules, qui joue alors le rôle de plastifiant. En effet, la tension de vapeur saturante du solvant est très faible (5x plus faible que celle de l'eau), et sa température d'ébullition est de 165°C sous pression atmosphérique.

Nous avons extrait les valeurs de modules élastiques (Tableau V-4) déterminées aux faibles déformations. Elles sont toujours inférieures à 0.20 MPa , ce qui est surprenant. Cette valeur est inférieure au module du plateau caoutchoutique mesuré dans le cas du polystyrène seul, égal à 0.29 MPa . Si d'autres modes de relaxation que le mode terminal était sollicité, on aurait une valeur supérieure. Dans les conditions de déformation décrites ci-dessus, la valeur de 0.19 signifie que l'on est légèrement au-delà du plateau caoutchoutique, c'est-à-dire que le temps caractéristique de l'étirement ($1/s$) est de l'ordre du temps terminal. Ici, le matériau flue en même temps qu'on le déforme.

Les valeurs très voisines pour les différents films suggèrent que le séchage des films reste insuffisant pour observer un comportement purement élastique. Il en résulte que le renforcement est très faible, comme on pouvait s'y attendre à partir des valeurs de la fraction volumique de la charge.

Tableau V-4 : Récapitulatif des modules élastiques mesurés

Nom de l'échantillon	Fraction volumique de silice	Elongation λ	Module élastique (MPa)
PS matrice seule	0%v	3	0.29
Film 6H	1.2%v	2	0.19
Film 7H	0.75%v	2	0.20
Film 6D	1.2%v	2	0.15

En conclusion, les propriétés mécaniques semblent être essentiellement celles des matrices, qui ne sont pas du ressort de notre étude. Ces films n'ont pas la vertu de présenter des taux de renforcement très importants, de par la faible quantité de charge. Par contre, comme nous allons le voir, cette faible fraction volumique rend aisée l'étude de l'effet de la déformation sur la dispersion et la forme de particules nanométriques avec une couronne de polymère.

V.2.5 Etude structurale sous déformation : mesures DNPA sur des films étirés

Nous nous intéressons maintenant à l'étude structurale des films chargés de silices greffées de PS, afin de déterminer le comportement du cœur et de la couronne sous contrainte uniaxiale.

V.2.5.1 Spectres de diffusion à deux dimensions

Nous présentons en Figure V-8 les cartes d'intensité recueillies sur chaque cellule du détecteur, qui sont donc des figures à deux dimensions, obtenues pour les films étirés, dans trois configurations du spectroscope.

Commençons par les films de matrice hydrogénée, 6H et 7H, dont les cartes d'intensité sont voisines. Aux grands et moyens q s (GA et MA), les lignes de niveau de l'intensité sont des cercles : la diffusion (en matrice H, rappelons-le) reste isotrope : ce qui signifie bien que la structure de la silice à l'échelle de la particule n'est pas altérée lors de la déformation. Par contre, aux petits q s (PA et MA), les lignes de niveau sont des ellipses. Dans cette gamme de q , on observe la déformation ou l'orientation des agrégats, ou encore l'anisotropie de leur dispersion induite par l'étirement.

Considérons maintenant le cas des particules en matrice deutériée, 6D et 7D. On observe une anisotropie pour les configurations à petit et à moyens angles (c'est à dire à 4m et 12m). Dans ces configurations, on observe les particules dans des dimensions supérieures à la particule individuelle, mais également inférieures à celles-ci. Sachant qu'il est impossible de déformer la

particule de silice, nous pouvons attribuer cette anisotropie aux moyens angles à la déformation de la couronne, constituée de chaînes flexibles, dont la structure locale, peut donner un signal anisotrope sous traction uniaxiale. Par ailleurs, si l'on considère la concentration des particules il est peu probable d'observer un pic d'interaction dans la fenêtre d'observation, qui aurait pu expliquer l'apparition de l'anisotropie.

V.2.5.1.1.1 Première analyse : anisotropie en fonction de q

Les courbes de niveau sont de forme ovale. La prédiction la plus simple d'une telle forme est donnée par la déformation affine ; un vecteur \mathbf{r} de coordonnées x, y, z est transformée en $\lambda(\mathbf{r})$ de coordonnées $\lambda_x \cdot x, \lambda_y \cdot y, \lambda_z \cdot z$.

On a donc $S_{\text{def}}(q_x, q_y, q_z) = S_{\text{iso}}(\lambda_x \cdot q_x, \lambda_y \cdot q_y, \lambda_z \cdot q_z)$.

Nous allons donc estimer la déformation locale en décrivant les spectres 2D par des ellipses, qui seront ensuite comparées avec la déformation macroscopique. Si les deux coïncident, on parlera de déformation affine. Si ce n'est pas le cas, on aura une « perte d'affinité ».

L'anisotropie locale est déterminée par le rapport des deux dimensions caractéristiques de l'ellipse, c'est à dire en mesurant la longueur et la largeur de l'ellipse constituant une ligne d'iso-intensité (voir Schéma V-2 ci-dessous).

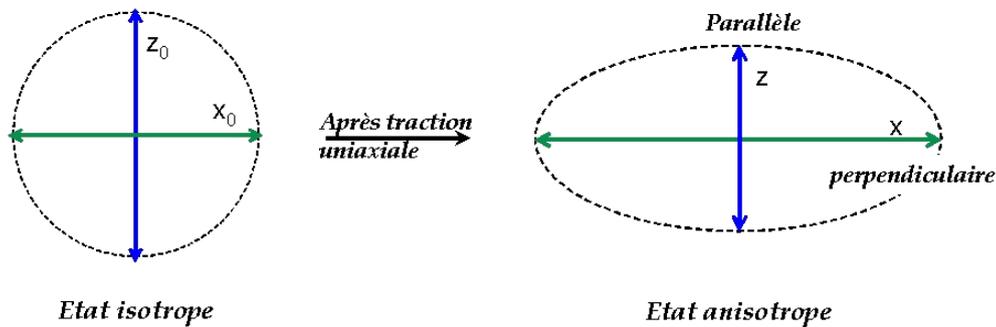
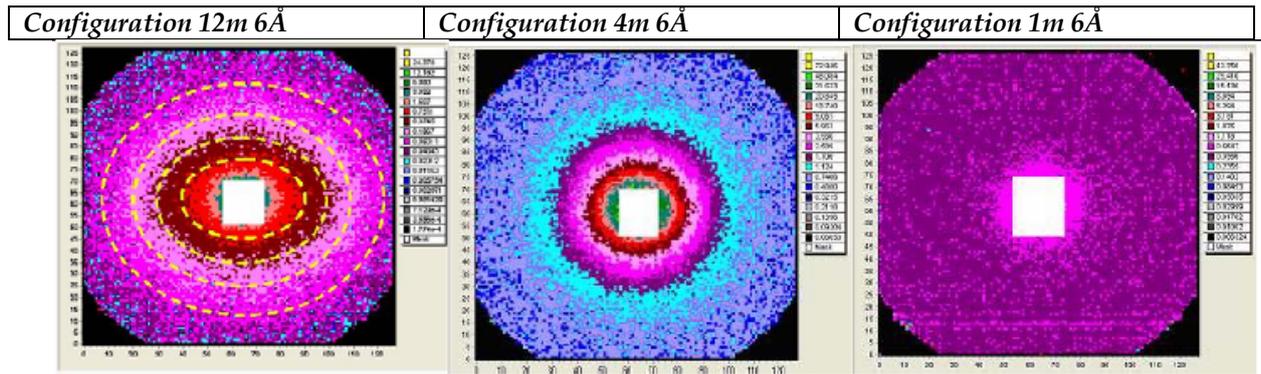


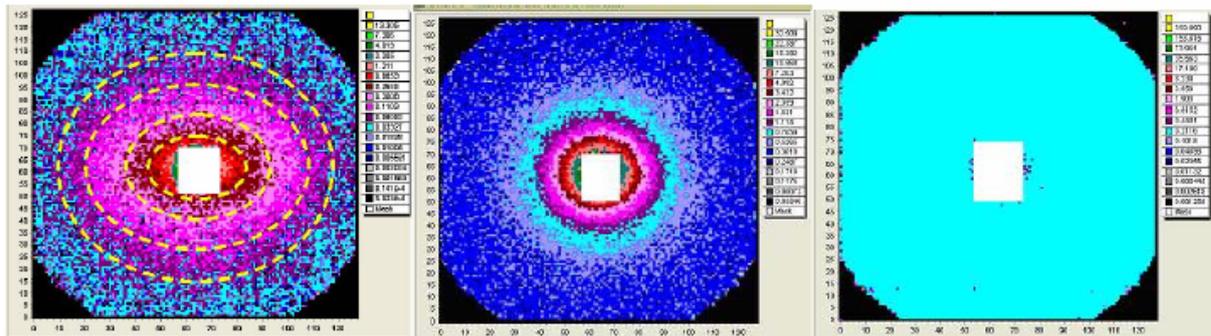
Schéma V-2 : Détermination de l'anisotropie locale, par mesure des dimensions de l'ellipse d'iso-intensité.

A partir de la mesure de ces deux distances (x et z), on peut relier les dimensions de l'ellipse à la déformation locale de l'échantillon. On considère l'axe verticale comme l'axe parallèle au sens d'étirement, dans cet axe on peut écrire $e_z = e_0 / (\lambda^*)$, alors que dans l'axe perpendiculaire, pour une déformation à volume constant, on aurait $e_x = e_0 \cdot (\lambda^*)^{1/2}$, où λ^* est le taux d'étirement apparent local du film. On peut donc déterminer λ^* selon la relation suivante :

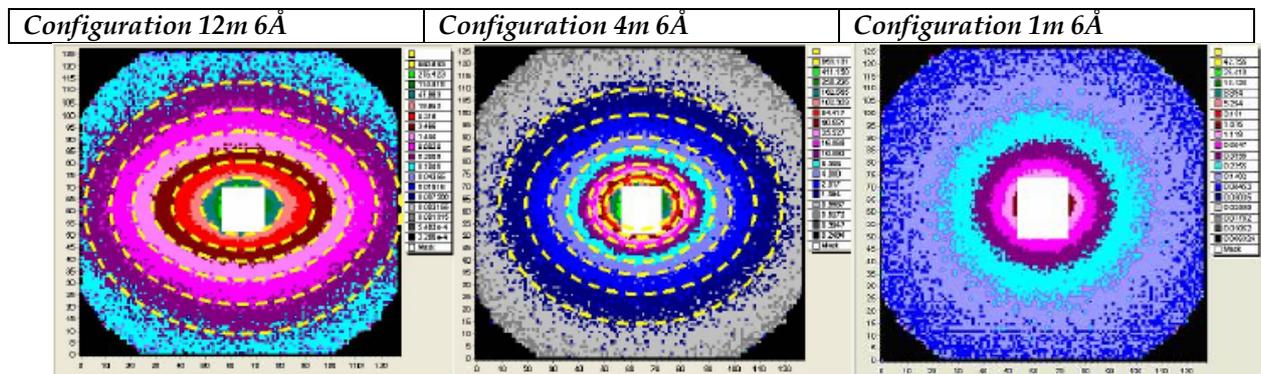
$$\lambda^* = \left(\frac{x}{z} \right)^{2/3} \quad (\text{V.6})$$



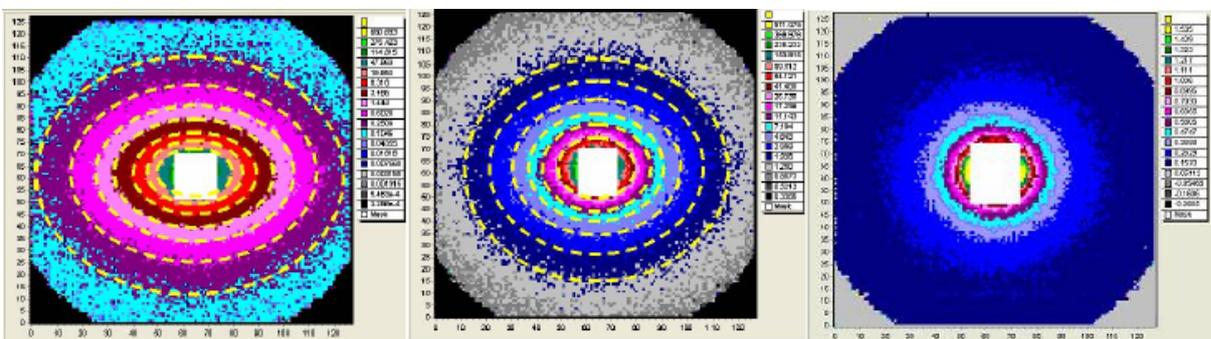
film 6H



film 7H



film 6D



film 7D

Figure V-8 : Représentation bidimensionnelle des spectres de diffusion des films chargés de silice greffée PS

Nous présentons les résultats obtenus pour les différents échantillons sous la forme λ^* en fonction de q . La valeur de q est calculée en équivalent du signal isotrope. Pour cela, nous calculons la déformation microscopique λ^* pour une courbe isointensité d'intensité donnée, qui correspond dans le sens parallèle à l'étirement à une certaine valeur q_z . Nous remontons à $q_0 = z(q) \cdot (\lambda^*)$, et représentons ensuite sur la Figure V-9 λ^* en fonction de q_0 , que nous pouvons comparer à la valeur macroscopique ($L/L_0 = \lambda$), qui devrait être obtenue sur toute la gamme de vecteurs de diffusion, si la déformation était affine à toute échelle.

Dans le cas où le polymère greffé et la matrice sont matchés (matrice normale, 6H et 7H), la Figure V-9 montre que la décroissance de $\lambda^*(q)$ est rapide avec q (elle disparaît au-dessus de 0.03 \AA^{-1}). Dans le cas où l'on observe le cœur mais aussi la couronne des particules hybrides (matrice deutériée, 6D et 7D), la décroissance de $\lambda^*(q)$ est plus lente avec q : la déformation s'étend à plus grand q , jusqu'à 0.1 \AA^{-1} . Dans les deux cas, bien que la déformation microscopique augmente lorsque le vecteur de diffusion diminue, on ne dépasse pas une déformation microscopique de 1.4.

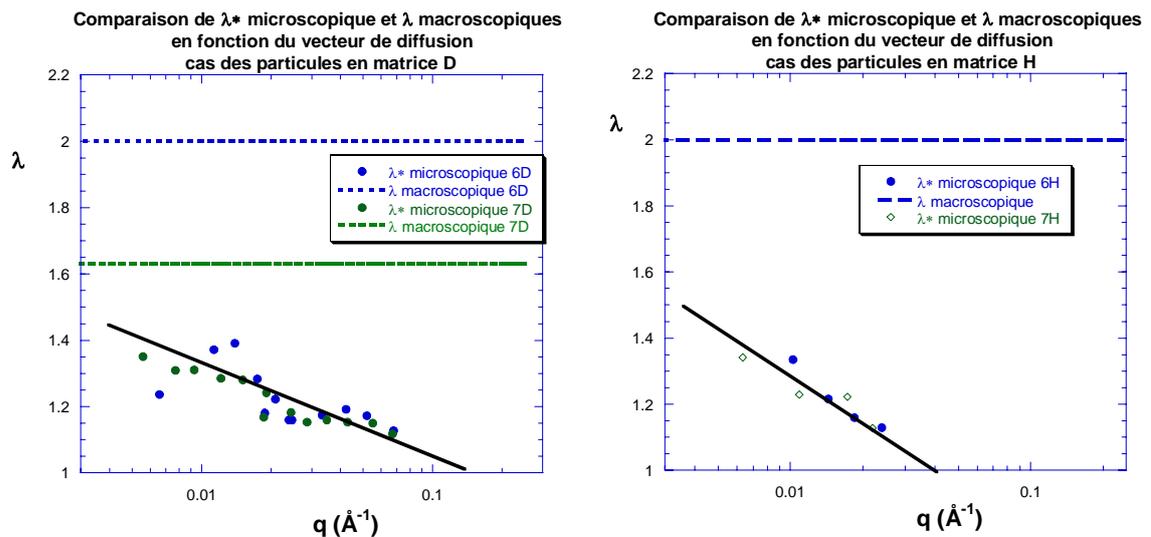


Figure V-9 : Déformation microscopique et déformation macroscopique en fonction du vecteur de diffusion, dans le cas de la matrice D (à gauche) et de la matrice H (à droite).

On constate que la déformation n'est pas affine sur cette fenêtre de mesure du spectre de diffusion. On constate également que la phase silice est déformée pour des vecteurs de diffusions inférieurs à 0.03 \AA^{-1} , alors que dans le cas où la couronne est visible, on déforme le même objet jusqu'à des vecteurs de diffusion de 0.1 \AA^{-1} . On note également que la déformation microscopique augmente lorsque le vecteur de diffusion diminue. Mais on ne dépasse pas une déformation microscopique de 1.4.

On peut ainsi en conclure que les particules ne sont pas déformées affinement, du moins pas dans la fenêtre d'observation. Et que la couronne de polymère subit également la déformation imposée macroscopiquement.

V.2.5.2 Signal de diffusion des films le long d'une direction

Afin de suivre l'évolution du signal avec la déformation suivant l'axe parallèle à l'axe de traction et perpendiculairement à celui-ci, nous pouvons regrouper le signal de diffusion selon des secteurs angulaires comme illustré dans le Schéma V-3 ci-dessous :

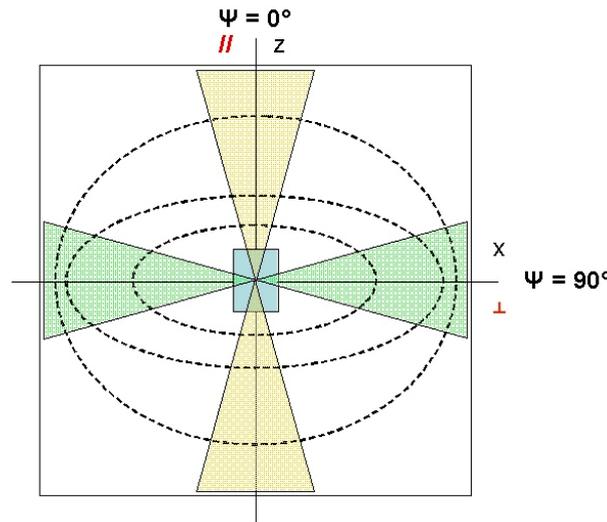


Schéma V-3 : Regroupement par secteur des films anisotropes dans les directions parallèles et perpendiculaires au sens d'étirement.

Le regroupement du signal sur toutes cellules situées dans la partie d'un anneau située dans le secteur "vert" donne $d\Sigma/d\Omega(q)$ dans le sens perpendiculaire à la déformation, alors que pour le secteur "orange", nous regroupons le signal de diffusion des films dans le sens parallèle au vecteur de diffusion. L'angle d'ouverture pour ces regroupements est de 25° , ce qui est un bon compromis entre la statistique de la mesure et le risque de moyennner le signal dans une ouverture d'angle trop importante.

Nous obtenons ainsi les courbes regroupées dans la Figure V-10 dans le cas où les particules hybrides sont incorporées en matrice H ou D. Nous représentons également le signal isotrope, pour comparaison.

Les observations faites sur les spectres 2D décrits précédemment restent valables. On note que le signal de la silice (matrice H) reste inchangé à l'échelle locale ($q > 0.03 \text{ \AA}^{-1}$), mais que celle-ci se déforme légèrement, aux plus petits vecteurs de diffusion. On peut remarquer pour 6H que la déformation concerne essentiellement la direction parallèle, mais ce n'est plus le cas pour 7H. Pour les deux échantillons, les signaux dans les deux directions se rejoignent aux plus petits q s.

Dans le cas où la couronne de polymère greffée est visible (matrice D), cette couronne est déformée jusqu'à des vecteurs de diffusion de l'ordre de 0.1 \AA^{-1} . Le signal de diffusion aux petits angles d'une couronne constituée d'un cœur rigide greffé de chaînes plus ou moins flexibles reste difficile à apprécier sans calculs numériques. C'est de toute façon l'avantage de cette représentation que de permettre une comparaison « algébrique » avec un signal calculé. Pour calculer ce signal, nous avons choisi d'appliquer les modèles de "Pedersen" décrits au chapitre IV aux cas où les chaînes de la couronne sont déformées affinement.

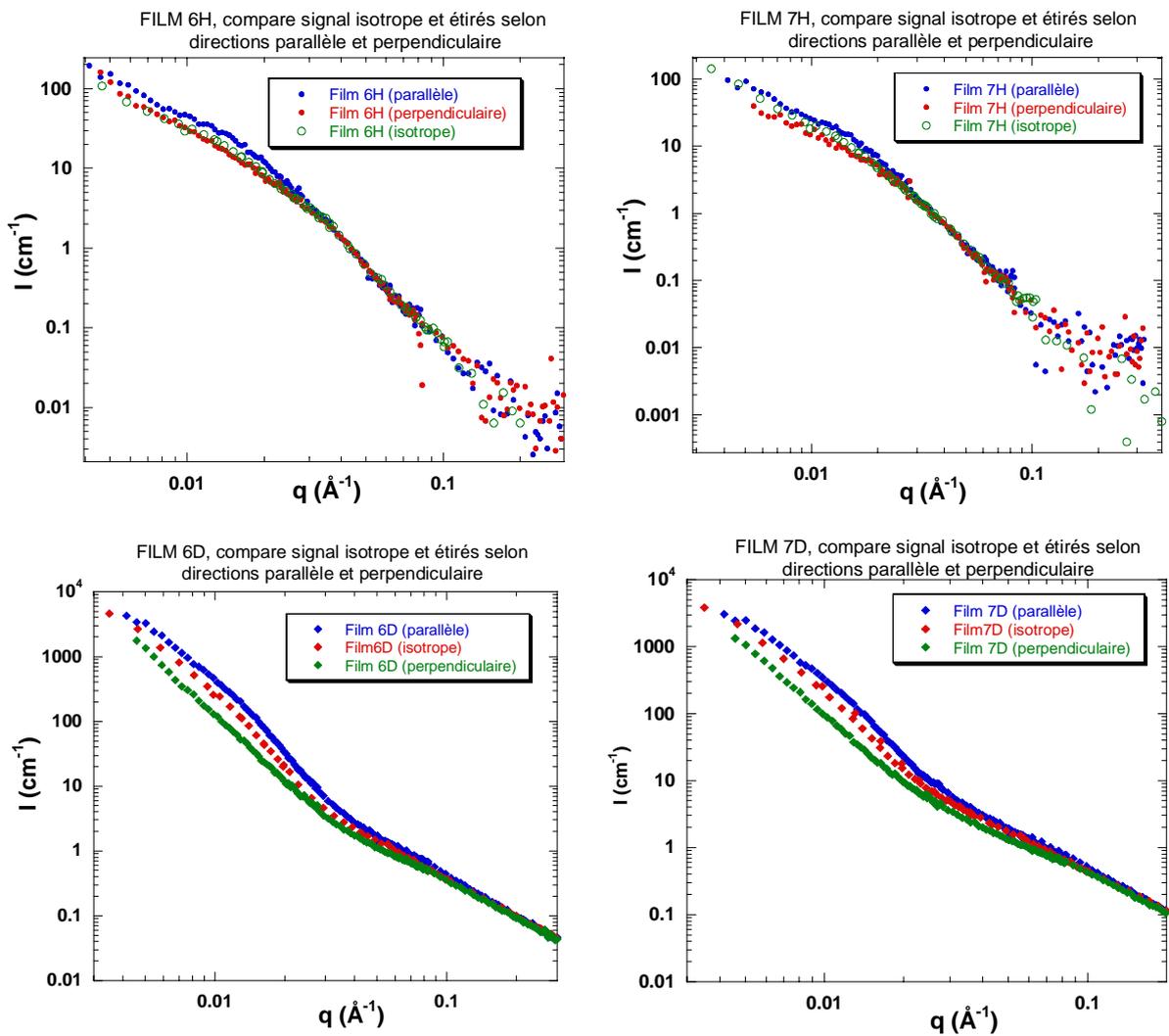


Figure V-10 : Spectres de diffusion en matrice H (polymère éteint) et en matrice D, regroupés par secteurs

V.2.5.2.1.1 Modèle de couronne déformée.

Dans le cas simple de la déformation d'une chaîne gaussienne, on peut définir un nouveau rayon de giration R_g tenant compte de la déformation de la chaîne en fonction de l'angle de regroupement et le rayon de giration initial des chaînes $R_{g_{\text{iso}}}$ [Ramzi]. On pose ψ l'angle entre le

vecteur de diffusion et le sens d'étirement du polymère. Et on définit $Rg_{déformé}$ le rayon de giration de la chaîne après déformation selon l'angle de regroupement ψ [2].

On peut ainsi écrire :

$$Rg_{déformé}^2 = \left[\frac{(\lambda^2 \cdot \cos^2 \psi + (1/\lambda) \cdot \sin^2 \psi + 1)}{2} \right] \cdot Rg_{iso}^2 \quad (V.7)$$

Cette formule du rayon de giration d'une chaîne déformée affinement peut être injectée dans le modèle de "Pedersen" décrit au chapitre I. Nous considérons dans ce cas que le cœur de silice est sphérique et bien défini. La couronne greffée de polymère est homogène, et elle seule subit la déformation. Comme schématisé ci-dessous, après déformation, on obtient un objet qui n'est plus isotrope. L'orientation de l'anisotropie est celle de la déformation. La forme globale de la couronne devient elliptique ; on a un étirement des chaînes dans le sens parallèle à la déformation, et une compression des chaînes dans le sens perpendiculaire à la déformation.

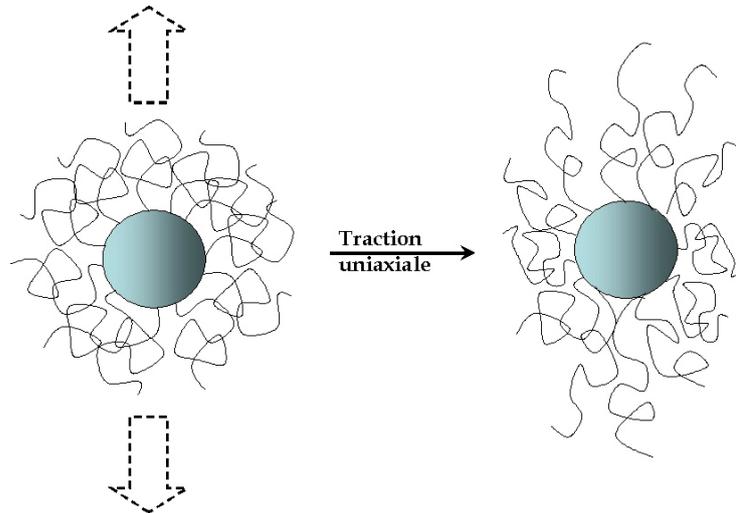


Schéma V-4 : déformation d'une particule hybride idéale.

Le signal de diffusion de cet objet, présenté Figure V-11 a été calculé, après déformation à $\lambda=2$, pour les directions parallèles et perpendiculaires au sens d'étirement.

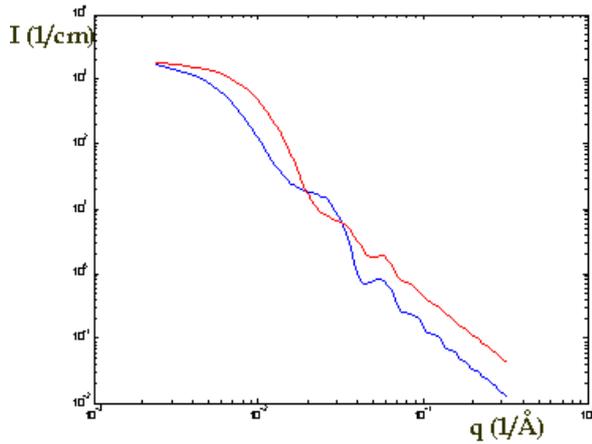


Figure V-11 : Représentation log-log du signal de diffusion lors de la déformation affine, de particules constituées d'un cœur dur indéformable, greffées de chaînes de polymère déformées à $\lambda=2$, et regroupé selon l'axe d'étirement (bleu), et perpendiculairement à celui-ci (rouge).

On reprend dans le Tableau V-5 les données utilisées pour le calcul des courbes théoriques. Nous avons choisi d'imposer les valeurs de contraste entre le cœur et la matrice ($3.04 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), ainsi que les chaînes de la couronne et la matrice ($5.04 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), de façon à être dans des conditions semblables à celles des mesures expérimentales. Toujours pour une vision réaliste de cette simulation du signal de diffusion, nous avons imposé un rayon de giration des chaînes de l'ordre de 70 \AA , correspondant au rayon de giration d'une chaîne de $DP=790$ en solvant Θ .

Tableau V-5 : Paramètres des modèles théoriques calculés dans les figures V12 et V13

Type de calcul	Nombre de particules par unité de volume	Taille des chaînes	Taille du coeur	Elongation λ	Nb chaînes par particule
Chaînes greffées "gaussiennes", déformées affinement	$1 \cdot 10^{16}$	$R_g = 70 \text{ \AA}$	$R^\circ = 51 \text{ \AA}$ $\sigma = 0.313$	2	100
Chaînes greffées "Fantômes", jonctions déformées affinement	$1 \cdot 10^{16}$	$DP = 790$ $p = 180$	$R^\circ = 51 \text{ \AA}$ $\sigma = 0.313$	2	100

Avec p le nombre d'unités de répétition entre deux points de jonction, et DP le degré de polymérisation des chaînes

L'analyse de cette modélisation, en Figure V-11, nous montre que le signal est constitué d'une zone en régime de "Guinier" aux petits vecteurs de diffusion, dont l'intensité à vecteur nul converge, vers une même valeur, car la masse de la particule ne change pas dans l'axe parallèle ou perpendiculaire. Dans le sens parallèle à l'axe de déformation (bleu), le régime de "Guinier" présente un signal d'objets plus grand que dans le sens perpendiculaire (rouge), ce qui est en accord avec le Schéma V-4 ci-dessus. On note également que la position de la première oscillation est déplacée suivant l'axe de déformation. En parallèle (bleu) cette oscillation est décalée vers les

petits vecteurs de diffusion (dimension plus grande), ce qui nous permet de réitérer les conclusions des chapitres précédents, qui relie la position de cette oscillation à l'épaisseur de la couronne. On observe une diminution de l'intensité à grands q_s pour la courbe bleue, qui est reliée à une diminution de la densité locale des chaînes, lorsqu'elles sont étirées, alors que dans le sens perpendiculaire la densité augmente.

Ces observations permettent de mieux décrire le signal expérimental, dans lequel les oscillations ne sont pas visibles, mais on retrouve les pentes aux différentes échelles. Cependant, on peut voir sur les courbes de la Figure V-10 que le signal de diffusion expérimental se rejoint à grands q_s . Il peut y avoir plusieurs raisons à cela.

D'une part, si les chaînes greffées sont à l'état fondu comme la matrice, il peut y avoir perte d'affinité à grands q_s si la déformation relaxe comme prédit par le modèle de Rouse, jusqu'à l'échelle des enchevêtrements.

Par ailleurs, aux temps plus longs, dans le cas où la masse des chaînes est plus grande que M_e , les chaînes greffées à l'état fondu devraient se désengager par leur extrémité libre du « tube » (diamètre environ 50 Å) dans lequel elles sont confinées. Ceci amènerait une relaxation supplémentaire, qui pourrait également être modélisée, mais ne sera pas abordé ici. Ce type de relaxation conduirait au désenchevêtrement de la couronne et de la matrice, ce qui provoquerait la désolidarisation de la charge et de la matrice.

Il est possible de décrire différemment les chaînes de la couronne en se référant à la déformation des "réseaux Fantômes" de polymères, en considérant un chemin marqué, dont les points de jonctions sont déformés affinement. Ce type de chaînes sont décrites en détaille au Chapitre I.

Nous choisissons, toujours selon les modèles de "Pedersen", de décrire ces objets originaux, où la contribution au signal théorique des chaînes gaussiennes est remplacée par celui des "chaînes Fantômes", comme décrit au chapitre I.

Ici encore, nous n'ajustons pas les courbes expérimentales, mais nous étudions l'allure générale du signal de diffusion, pour mieux comprendre le signal de diffusion expérimentale.

La Figure V-12, décrit le signal de diffusion de particules greffées de chaînes que l'on déformerait comme des chaînes Fantômes. Ainsi, nous montrons que la valeur du λ effectif pour des particules greffées de polymère sous sollicitation uniaxiale, est plus faible que l'élongation macroscopique. Cette valeur devrait être voisine de celle obtenue par la méthode d'ajustement des ellipses ci-dessus. Cependant, des expériences de déformation plus précises seraient néanmoins nécessaires pour quantifier précisément la perte d'affinité aux faibles échelles.

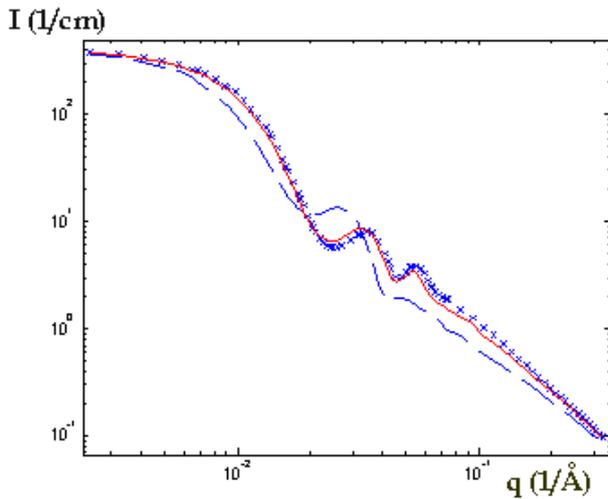


Figure V-12 : Représentation log-log du signal de diffusion lors de la déformation affine des nœud d'un réseau Fantôme, de particules constituées d'un cœur dur indéformable, greffées de chaînes de polymère, déformées ($\lambda=2$), regroupées selon l'axe d'étirement (\times), perpendiculairement à celui-ci ($-$), comparé au signal à $\lambda=1$ théorique (rouge).

D'autres raisons peuvent réduire la déformation des chaînes. Tout d'abord, les chaînes greffées ont déjà une conformation étirée (cf. paramètre (d) , décrit en début de ce chapitre), par conséquent, leur déformabilité, leur extensibilité, se trouvent déjà réduites. Enfin, la description des films isotropes nous a permis de mettre en évidence la présence d'agrégats, dont la structure est plutôt fractale (faible pente aux petits q s, dans l'analyse de la silice, avec couronne éteinte). La déformation de ces agrégats conduit probablement à leur réorientation. Ceci peut entraîner la réorientation des chaînes greffées, ce qui réduit également leur déformation locale.

En conclusion, l'étude d'échantillons à matrice deutériée, à faible fraction en particules, permet d'observer la déformation du facteur de forme de la particule greffée au sein du polymère. Les mesures rapportées ici ne sont que préliminaires. Elles donnent cependant de premières indications intéressantes :

- *la couronne est déformée (la couronne n'est donc pas complètement gelée, comme le proposent certains modèles de renforcement) [3,4].*
- *Les chaînes greffées sont donc soumises à une déformation globale ; elles relaxent aux petites distances, d'une manière analogue aux chaînes dans un polymère fondu ou un élastomère ce qui est également en faveur d'un état fondu et non gelé. L'observation de la réponse de leur facteur de forme à la déformation conforte également l'idée qu'elles sont interpénétrées avec les chaînes de la matrice.*

V.3 Etude des propriétés des films chargés de silice greffée PMABu

L'intérêt du PMABu en tant que matrice est sa température de transition vitreuse ($T_g=30^\circ\text{C}$, selon nos propres mesures de calorimétrie, la valeur donnée généralement dans les catalogues de fournisseurs étant de $T_g=15^\circ\text{C}$). On se trouve donc proche d'un « élastomère » (en assimilant réseau d'enchevêtrements et réseau de ponts chimiques). Son intérêt pour le greffage est le contrôle plus aisé de la polymérisation et la stabilité des particules qui nous ont permis de caractériser plus finement les nanoparticules greffées PMABu. Ces caractérisations ont montré une densité de greffage beaucoup plus importante que pour le PS, de l'ordre de 100 chaînes par particule, avec une silice peu agrégée en solution, et une couronne bien définie, constituée de chaînes de masse molaire de l'ordre de 20Kg/mol.

V.3.1 Caractérisation des particules en solution

Pour la fabrication des films décrits dans ce chapitre, nous avons utilisé des particules issues de deux synthèses différentes, et purifiées dans les deux cas par centrifugation ou ultrafiltration. Les spectres DNPA leur correspondant ont été présentés au chapitre IV au moment de la description des particules purifiées.

Les particules SiP40 présentaient une faible agrégation moyenne (environ une dizaine de particules par agrégat) avec des agrégats de faible dimension fractale, alors que les particules SiP46 présentent un nombre d'agrégation moyen beaucoup plus important (de l'ordre de 100 particules par agrégat, à fraction volumique de silice équivalente), avec des agrégats beaucoup plus denses.

Ces spectres ont été analysés en détail au Chapitre IV ; en particulier, la représentation de "Porod" ($q^4I(q)$) nous a permis de déterminer les épaisseurs de la couronne de polymère : 130\AA pour la silice Si P40 et 85\AA pour les particules SiP46.

A partir de ces nanoparticules hybrides bien caractérisées, nous avons fabriqué des films selon le procédé décrit pour les films de PS, la seule différence étant les solvants et les températures utilisés. Les particules sont dispersées dans du THF, et le polyméthacrylate de butyle industriel utilisé comme matrice a été mis en solution dans le cyclohexane.

Ce polymère matrice, de masse molaire en poids de 200 000 g/mol (déterminée par SEC), est très polydispersé ($I_p = 2.06$). Il contient beaucoup de monomère résiduel, donnant un pic intense aux

grands temps d'éluions, correspondant aux volumes d'exclusion des petites masses. Les filmifications ont été effectuées à 40°C, suivies d'un recuit à 70°C pendant 3 jours. A la présence de monomère résiduel, il faut ajouter celle de solvant résiduel, le DMAc apporté par les particules, bien moins volatil que le THF. Comme nous l'avons vu dans le cas des films de PS, il est difficile d'éliminer complètement ce solvant à des températures raisonnables en quelques jours.

La première série de films bien transparents obtenus était donc très probablement gonflée de molécules de solvant, qui jouent le rôle de plastifiant. Leurs propriétés mécaniques sont difficiles à analyser (et ne montrent pas de renforcement important).

Par la suite, nous avons effectué un second recuit des mêmes films à 110°C, durant 5 jours. Les films, toujours parfaitement transparents, sont légèrement jauniss (probablement par oxydation à l'air, réaction favorisée à ces températures). Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont cette fois, remarquables, alors que la structure de la silice à l'état isotrope est strictement la même pour les films recuits et non recuits. Le renforcement observé est important, et l'on conserve une grande transparence.

V.3.2 Diffusion aux Petits Angles: dispersion et structure de la charge dans les films isotropes

Puisque nous avons incorporé des particules de silice greffées de PMABu non deutérié (H) dans une matrice de PMABu industriel, également non deutérié, nous sommes dans les conditions du "matching" du polymère. Le signal de diffusion mesuré est celui de la silice, caractérisant en particulier son état de dispersion au sein de la matrice.

V.3.2.1.1.1 Signal de diffusion après séchage prolongé

Afin d'affiner les mesures mécaniques effectuées sur les films, nous avons séché les films plus efficacement (à 110°C pendant 5 jours). Une nouvelle mesure du signal de diffusion de la silice dans le film isotrope a été effectuée. En comparant les spectres de diffusion (Figure V-13) des films avant et après recuit poussé, nous observons que la structure de la dispersion de silice des films isotropes reste inchangée au cours de cette deuxième étape de séchage, dans le domaine $q > 4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ (notons toutefois que les mesures aux très petits angles n'ont pas été faites après le second séchage).

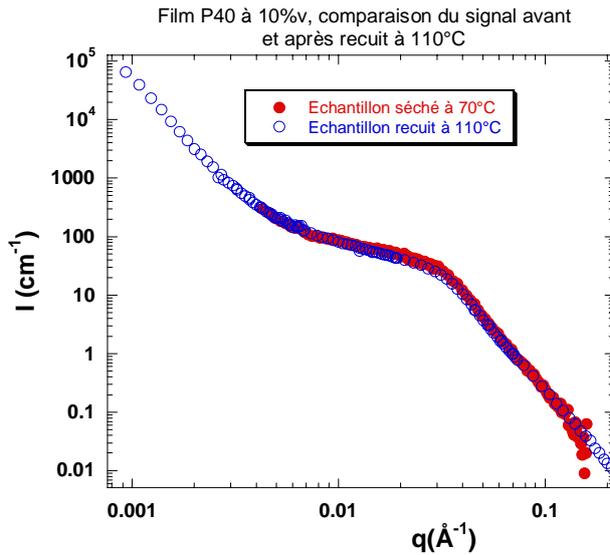


Figure V-13 : Comparaison des spectres de diffusion avant et après recuit à 110°C, effet du séchage forcé sur la structure du signal

Les mesures effectuées nous amènent à supposer que le comportement de la charge au cours de la déformation est suffisamment peu perturbé par la présence d'une faible fraction volumique de solvant. N'ayant pu bénéficier d'un temps suffisant pour renouveler l'ensemble des mesures DNPA sur les films secs, nous associerons les propriétés mécaniques des films recuits à 110°C à la structure sous déformation de la silice des films présentant une fraction (faible) de solvant résiduel.

V.3.2.1.1.2 Signal de diffusion des films chargés de silice.

Nous présentons d'abord (Figure V-14) les spectres obtenus pour les films imparfaitement séchés (recuit à 70°C), mais nous avons vu précédemment que la structure de la silice n'est pas influencée par la présence de solvant résiduel dans les films, aussi tous les commentaires ci-dessous seront considérés comme universels.

Le signal de diffusion présente trois zones :

- à grands q s, dans le domaine de "Porod", avec une pente en q^{-4} caractérisant la diffusion de l'interface sphérique silice-polymère, on retrouve le signal de diffusion de la silice nue.
- aux vecteurs de diffusions intermédiaires, la courbe présente un « épaulement », que l'on pourrait associer au passage à un régime de Guinier caractéristique de la particule individuelle, mais qui correspond à un changement de pente, vers une variation douce ; la pente est d'environ -1.5 pour le P46F12%, mais plus faible pour les deux autres échantillons, voire égale à seulement -1 pour le P40F10%.
- à plus petits q , l'agrégation semble très importante, avec des agrégats plus compacts, puisque la pente est de -3.5, voire -4, valeur voisine ou égale à celle d'une loi de Porod.

Nous pouvons interpréter cet ensemble de deux pentes apparentes de deux manières :

- (i) elle peut traduire la présence de petits agrégats de faible dimension fractale, comme ceux dessinés dans le Schéma V-5, pour une valeur $D_f \sim 1.5$ agrégés à leur tour en amas compacts (Schéma V-5 de gauche).
- (ii) il est également possible d'interpréter ce signal de faible pente, aux moyens q s, comme une zone intermédiaire constituée du signal des deux contributions : celle de particules individuelles et celle d'agrégats compacts de grandes dimensions (Schéma V-5 de droite).

Dans tous les cas, l'agrégation après filmification est plus importante qu'en solution, l'étape de séchage en présence de polymère a quelque peu déstabilisé la dispersion.

Dans le cas (i) d'amas eux-mêmes constitués d'agrégats fractals, la faible dimension observée correspond plutôt à des agrégats sans interpénétration (celle-ci conduirait à un signal de pente plus importante).

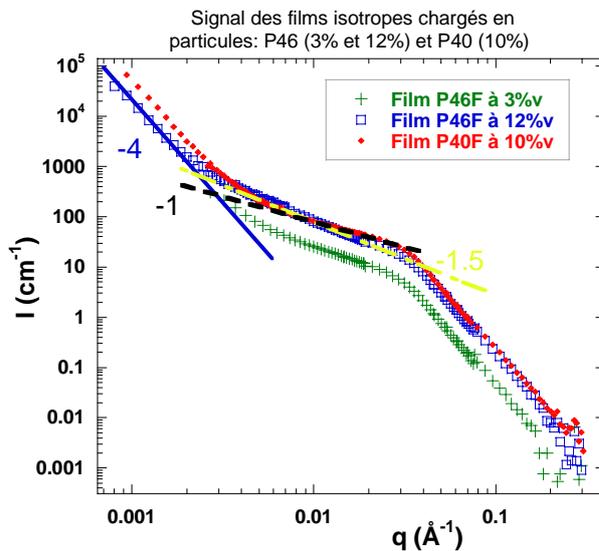
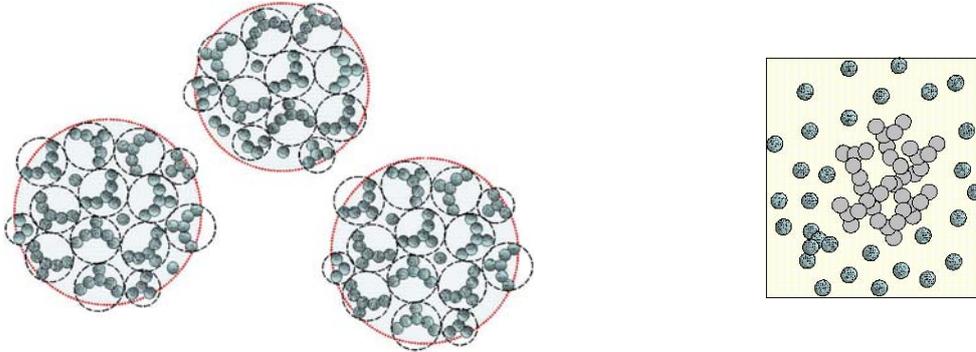


Figure V-14: Spectre de films (séchage partiel) chargés de nanoparticules hybrides (SiP46 et SiP40) à différentes concentrations

Bien qu'à l'échelle locale les agrégats soient peu compacts, les amas de ces agrégats peuvent présenter un aspect compact à plus grande distance. Cette compacité pourrait correspondre à un empilement compact entre agrégats, et donc à un pic inter-agrégats, qui n'est pas observé. Il n'y a donc pas de distance privilégiée. Enfin, pour les grands agrégats compacts, nous n'observons pas non plus de pic ; celui-ci peut être décalé vers les très petits vecteurs de diffusion (à fraction volumique constante, si le volume des amas est grand, la distance entre amas est également plus importante). Dans ce schéma, l'agrégation concerne l'ensemble des particules : elle peut être due à un affaiblissement des répulsions électrostatiques ou mêmes stériques, ainsi qu'à une augmentation des forces de Van der Waals, au fur et à mesure de la disparition du solvant. Elle

peut également être due à un phénomène de déplétion : la présence d'une surface d'une particule limite les configurations accessibles aux chaînes voisines, et la séparation des deux espèces est alors entropiquement favorable.



(i) Amas compacts de petits agrégats fractals (ii) Mélange d'agrégats de particules individuelles

Schéma V-5 : image possible de la dispersion de silice au sein de la matrice de PMABu, d'après le signal de diffusion des films isotropes.

Par contre, le modèle (ii) d'un mélange de particules individuelles et d'agrégats denses (où il est difficile de déterminer les proportions respectives) ne peut s'expliquer par des phénomènes de déplétion, qui concerne toutes les particules. L'obtention de deux populations s'explique mieux par la présence de deux types de particules initialement différentes. Après filtration, le taux d'agrégats est assez faible. Il a auparavant, été réduit au cours de la polymérisation. Nous avons interprété ce phénomène par une augmentation du volume entropique de la couronne, conduisant au détachement des particules. Cet effet devrait se maintenir, même s'il est réduit. Cependant, il était difficile de distinguer par DNPA, le cas où la croissance de la couronne est uniforme, de celui où il subsiste des surfaces dépourvues de polymère (cf. Schéma V-6 ci-dessous), car la moyenne des orientations des particules greffées conduit à un signal DNPA parfaitement isotrope.

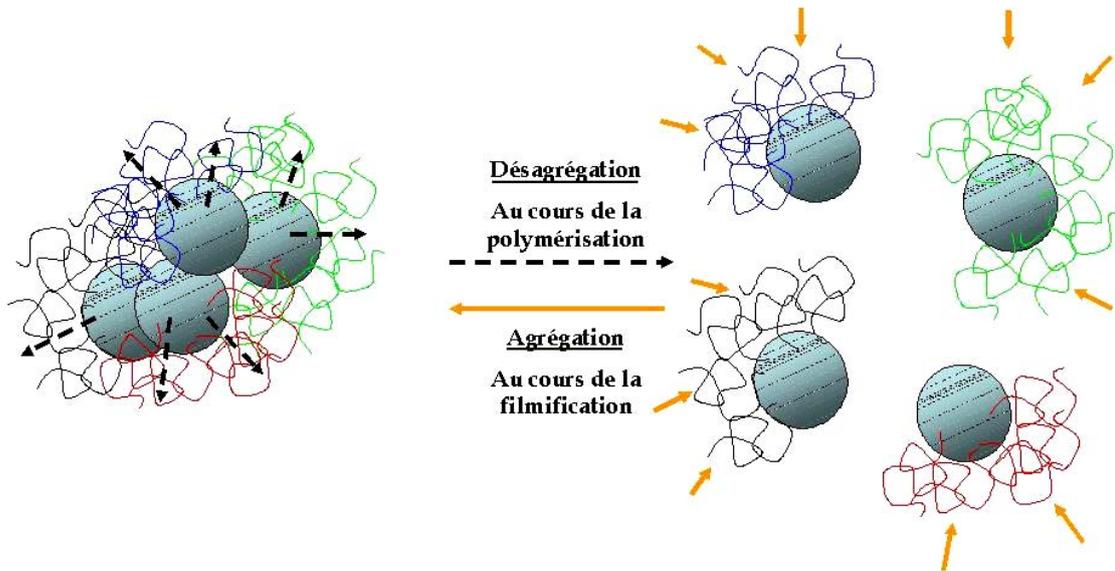


Schéma V-6 : Illustration de la désagrégation et de l'agrégation des particules suivant le processus de fabrication des objets

En admettant la présence de particules partiellement greffées de polymère, il est possible d'expliquer l'agrégation partielle des particules au cours de la filmification, car seules les particules insuffisamment compatibles avec la matrice subissent des forces de déplétion (flèches orange dans le Schéma V-6), qui conduisent à leur agrégation.

V.3.3 Mesures mécaniques sur les films : contrainte et module de déformation

Les mesures mécaniques ont été effectuées sur le banc de traction uniaxiale décrit ci-dessus pour les films de PS. Comme pour le PS, la première série d'étirements a permis à la fois de fabriquer des films étirés pour la DNPA (étude de la structure) et de mesurer la contrainte (étude des propriétés). Les films concernés sont chargés à différentes fractions volumiques de particules, pour les deux solutions mères de silice greffée PMABu (SiP40 et SiP46).

Les mesures rapportées ici concernent les films à séchage approfondi. Une première série faite à 35°C a révélé un matériau de haut module élastique, mais très cassant. C'est pourquoi nous avons cherché à nous éloigner de la région "vitreuse" ($T_g=30^\circ\text{C}$) en étirant les films à 53°C. Le gradient de vitesse appliqué au cours de la déformation, pour tous les échantillons présentés est de 0.007s^{-1} .

Avant de comparer les différents films chargés de particules hybrides, il est important d'observer le comportement mécanique de la matrice, aux deux températures de travail. La matrice étudiée, obtenue par séchage d'une solution de polymère industriel dans le cyclohexane, a subi les mêmes recuits que les films chargés, de manière que l'histoire des échantillons soit la même.

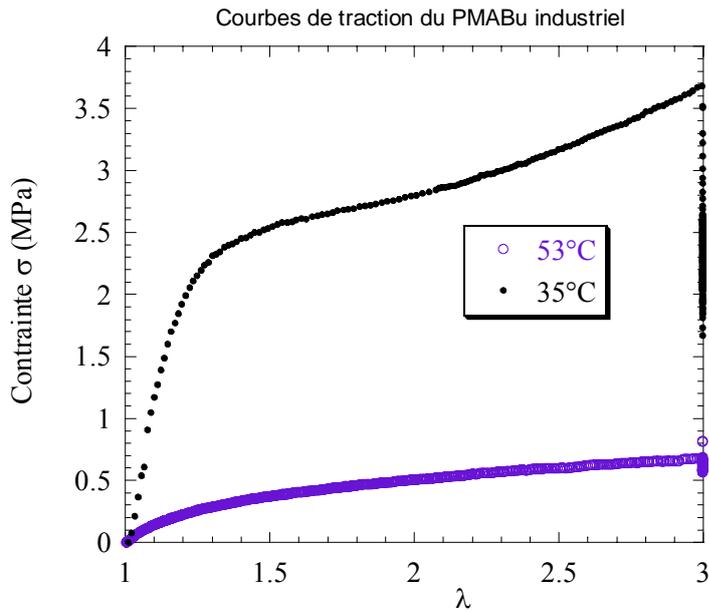


Figure V-15 : Courbes de traction du PMABu seul à 53°C et 35°C

On note en Figure V-15 que la matrice possède un comportement différent aux deux températures. A 35°C, on observe un comportement classique de polymère fondu étiré au voisinage de T_g . La courbe montre d'abord une augmentation rapide, due à une composante d'écoulement visqueux : cette contrainte proportionnelle au gradient via la viscosité, qui est très élevée à cette température, mais reste constante au cours de l'élongation. La courbe s'adoucit donc à plus grande déformation ; puis la contrainte de déformation élastique emmagasinée dans le matériau devient importante, d'où le point d'inflexion observé. Les courbes de traction effectuées à 53°C sont différentes : elles ne présentent pas cette montée rapide initiale, mais seulement une augmentation progressive caractéristique d'une déformation élastique, typique d'un élastomère ; ici l'élastomère est en fait non réticulé, il s'agit de polymères linéaires, dont les propriétés caoutchoutiques sont uniquement liées aux enchevêtrements.

Nous nous intéressons maintenant aux propriétés des films chargés de particules hydrides.

Nous avons étudié des films chargés en particules hydrides à différentes fractions volumiques de silice (conc 1=2.5%v, conc 2=5%v, conc 3=7.5%v, et conc 4= 10%v pour les films SiP40 ; de la même manière les films SiP46, sont préparés à deux fractions volumiques : conc1= 4%v et conc 2=12%v). Les films nommés SiP40 sont étudiés à deux températures : 35°C et 53 °C.

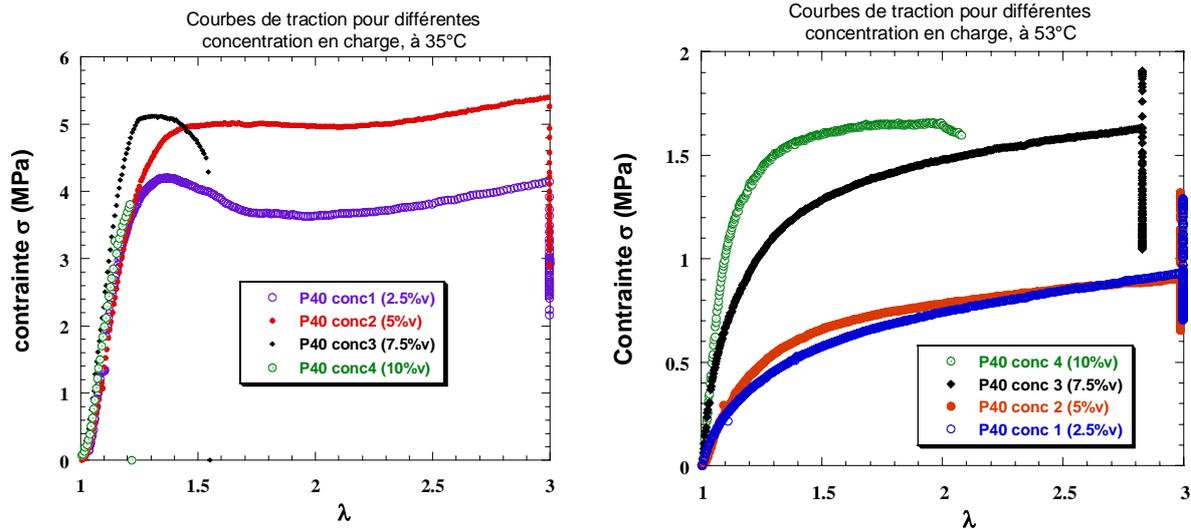


Figure V-16: Courbes de traction des films SiP40 à différentes fractions volumiques de silice, étudiés à 35°C (gauche) et 53°C (droite)

À 35°C on retrouve les caractéristiques observées pour la matrice, combinées à des effets de renforcement de la contribution élastique. Cependant, il est plus facile d'interpréter les courbes de traction à 53°C, car la contribution visqueuse est bien plus faible. On en extrait le module d'élasticité (G) aux faibles déformations, que l'on relie au module de Young (E) par $G=3xE$ (voir ci-dessus). Le Tableau V-6 reprend les valeurs obtenues pour les échantillons étirés à 53°C.

Tableau V-6 : Récapitulatif des modules de Young à 53°C, en fonction de la concentration en particules.

Nom de l'échantillon	Module élastique (MPa) à 53°C	Taux de renforcement à 53°C
Matrice seule	1.85	1
P40 conc 1 (2.5%v)	3.3	1.8
P40 conc 2 (5%v)	2.8	1.5
P40 conc 3 (7.5%v)	9.9	5.4
P40 conc 4 (10%v)	12.7	6.9

On constate que le module de Young est influencé par la présence des charges dès les faibles fractions volumiques de celle-ci. Lorsque l'on atteint 7,5%v de silice, le module de Young augmente pour atteindre 5 à 7 fois le module de la matrice. Le renforcement du module élastique, a déjà été observé à de nombreuses reprises pour des systèmes d'inclusion de charges dures au sein d'une matrice caoutchoutique. Nous pouvons citer les inclusions de charges de silice dans des latex [5-10].

L'étude expérimentale effectuée sur notre système ne permettra pas l'ajustement de modèles théoriques sur les propriétés macroscopiques des matériaux, d'autant plus que les auteurs cités au chapitre I.2.2 étudient les composites sur des rhéomètres en cisaillement, alors que nous travaillons en traction uniaxiale. Par contre, nous nous attacherons à étudier le comportement microscopique de la charge par DNPA, au cours de la déformation.

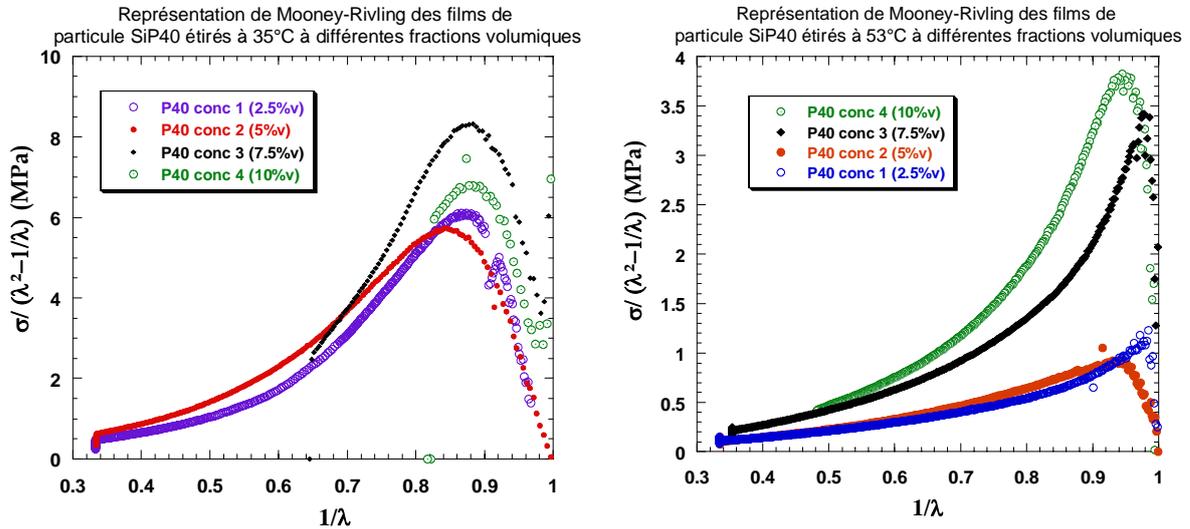


Figure V-17: Représentation de Mooney-Rivling des films étirés à 35°C (gauche) et 53°C (droite)

La représentation de Mooney-Rivling (Figure V-17), couramment utilisée pour les caoutchouc n'est pas adapté pour ces échantillons étudiés n'ont pas un comportement purement caoutchoutique. Dans cette représentation, les courbes de déformation ne permettent pas de remonter aux constantes de Mooney-Rivling, qui sont normalement extraites à partir d'une droite ajustée aux points expérimentaux, ce qui n'est pas possible ici.

Nous pouvons aussi nous focaliser sur l'effet de renforcement via une représentation plus directe de cet effet ; pour cela, effectuons le rapport de la contrainte des films chargés sur la contrainte de la matrice à la même élongation λ (Figure V-18). Différents auteurs [11,8], utilisent déjà ce type de représentation pour décrire des matrices de polymère renforcées.

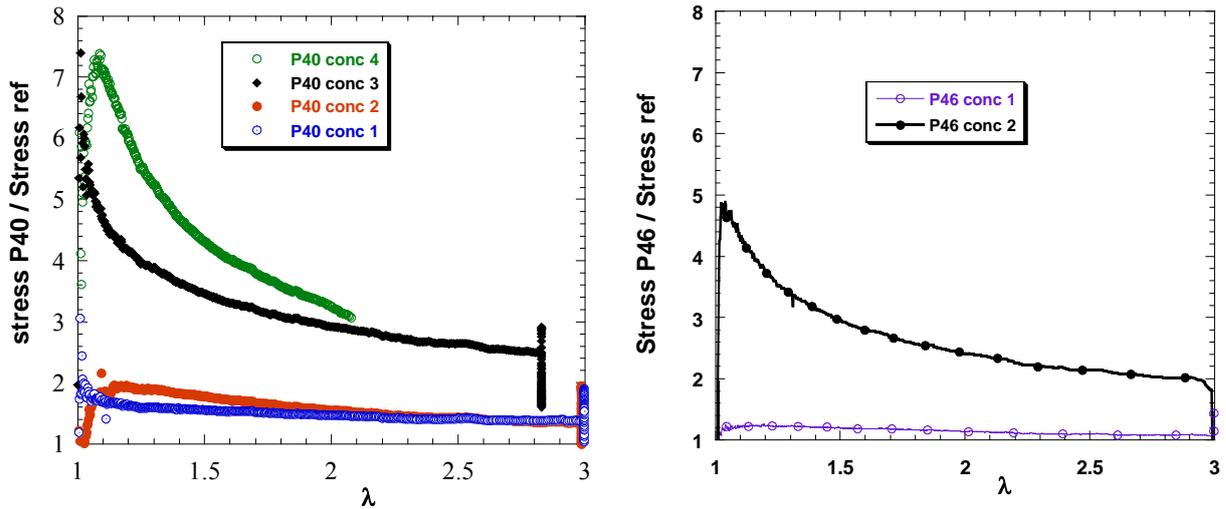


Figure V-18 : Mesure du renforcement de la matrice de PMABu, par différentes fractions volumiques de silice, particules SiP40 à gauche et SiP46 à droite

On constate que le renforcement obtenu pour les films fortement chargés en silice (supérieur à 5%v), est très important, particulièrement aux faibles déformations (renforcement de 5 à 8 fois du module d'élasticité de la matrice). L'originalité de ce système est qu'il subsiste un renforcement important aux grandes déformations, de l'ordre de deux à trois fois le module de la matrice.

Pour les systèmes silice nue/latex évoqués au Chapitre I.2, le renforcement aux faibles déformations a été attribué à l'énergie nécessaire pour casser le réseau de charge que forme la silice comme décrit théoriquement par Witten [12] (Cf. Chapitre I.2.2.3.2) ; une fois ce réseau déconnecté, le module chute violemment jusqu'à retrouver le comportement viscoélastique de la matrice. Ces observations sont valables pour les deux échantillons étudiés ici.

Cependant, il est à noter que l'échantillon SiP46 de fraction volumique en silice 12%v est moins renforcé que l'échantillon SiP40 de fraction volumique 10%v ; il se comporte comme l'échantillon SiP40 de fraction volumique 7,5%v. Cette différence de réponse, peut être expliquée par une couronne de polymère greffé, moins importante dans le cas des échantillons SiP46 (épaisseur = 88Å), comparé aux particules hybrides SiP40 (épaisseur = 130Å). Il semble que plus la couronne sera importante, plus le renforcement sera important.

Cet effet de couronne suggère un meilleur enchevêtrement du polymère greffé avec la matrice, mais aussi un décalage du seuil de percolation (en considérant que la fraction volumique des particules hybrides augmente avec la taille de la couronne, à fraction volumique de silice constante), ce qui est certainement un paramètre important. De ce point de vue, on pourrait rapprocher ce travail des études effectuées sur la présence de polymère vitreux au voisinage de la charge, en particulier par RMN, dans les travaux de Berriot et al. [3].

Nos mesures mécaniques restant préliminaires, faute de temps, une interprétation plus précise des résultats ne semble pas encore possible.

Notons pour finir deux faits :

- les échantillons restent particulièrement transparents dans les conditions de travail.
- cependant, pendant la traction, on voit apparaître de nombreuses et impressionnantes craquelures, conduisant à une déformation inhomogène du film, et finalement à une déchirure localisée.

Le comportement macroscopique étant décrit par ces différentes courbes de traction, nous allons nous intéresser dans le paragraphe suivant, à la structure de la charge après déformation.

V.3.4 Etude structurale des films de PMABu étirés : DNPA Anisotrope

Immédiatement après l'étirement, effectué à un gradient de vitesse de 0.007s^{-1} (à 53°C , au cours duquel est mesuré la contrainte), les films sont conservés dans l'état étiré final pour les observations par DNPA. Pour maintenir les échantillons à la déformation désirée, en empêchant la relaxation de la matrice, ils sont « trempés » rapidement en dessous de T_g en les plongeant dans un bain d'huile refroidi à -30°C , puis stockés au congélateur. Pour les mesures DNPA, les films, maintenus par les extrémités, sont rapidement transférés dans une enceinte porte-échantillon maintenue à -20°C .

Les films étirés ont fait l'objet de deux campagnes de mesures, l'une effectuée dans un premier temps sur des films présentant une fraction de solvant résiduel, mais mesurée aux très petits angles sur le spectromètre D11 à l'ILL, permettant de couvrir une gamme de q s allant de $8\text{E-}4 \text{ \AA}^{-1}$, jusqu'à 0.2 \AA^{-1} . Lors de l'étude des films parfaitement séchés, nous avons effectué des mesures sur le spectromètre PAXY au LLB, sur une fenêtre couvrant $3\text{E-}3 \text{ \AA}^{-1}$ à 0.2 \AA^{-1} . Nous venons de montrer ci-dessus que les spectres isotropes des échantillons séchés par recuit à 110°C présentent le même signal que pour le premier séchage partiel. La distribution spatiale de la charge au sein de la matrice est peu influencée par le taux résiduel de solvant, ni en aucune autre manière par le recuit effectué.

V.3.4.1 Cartes d'intensité de diffusion anisotrope. Formes observées : losanges, ellipses et papillons

Les cartes d'intensité à 2 dimensions (Figure V-19 (a), (b), (c), (d)), présentent une forte anisotropie pour tous les échantillons étirés, particulièrement aux très petits angles. On observe trois formes géométriques différentes :

- aux très petits angles, avec des films fortement chargés et étirés, une forme de losanges fortement allongés, au sein desquels (c'est-à-dire plus près du faisceau directe) les lignes iso-intensités sont plutôt des ellipses. L'existence de ces losanges est liée à la fraction volumique de silice, puisque lorsque celle-ci n'est que de 4%v, seules subsistent les ellipses.
- aux petits vecteurs de diffusion, une forme en huit, avec deux lobes de part et d'autre de l'axe du faisceau, le long de l'axe d'étirement, connue sous le nom de « papillons ».
- à plus grands vecteurs de diffusion, le signal de la silice redevient isotrope, ce qui traduit la conservation de la structure locale de particules dures.

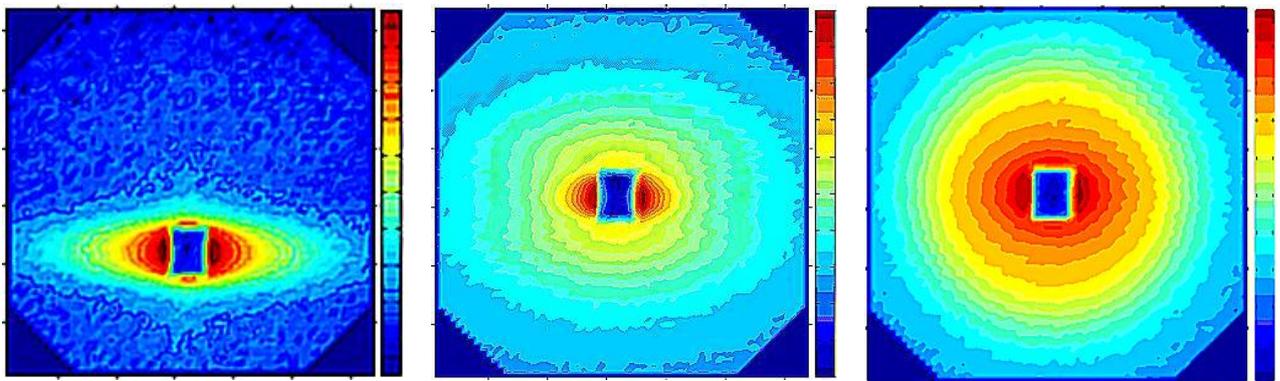


Figure V-19 (a) : Spectres de diffusion du film SiP40 à 10%v de silice, étiré à $\lambda=2.5$

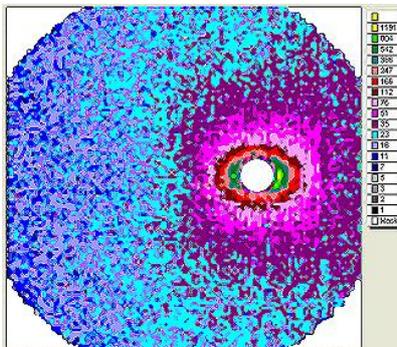


Figure V-20 (b) : Spectres de diffusion du film SiP40 à 7.5%v de silice, étiré à $\lambda=2.8$, film recuit à 110°C, configuration PA

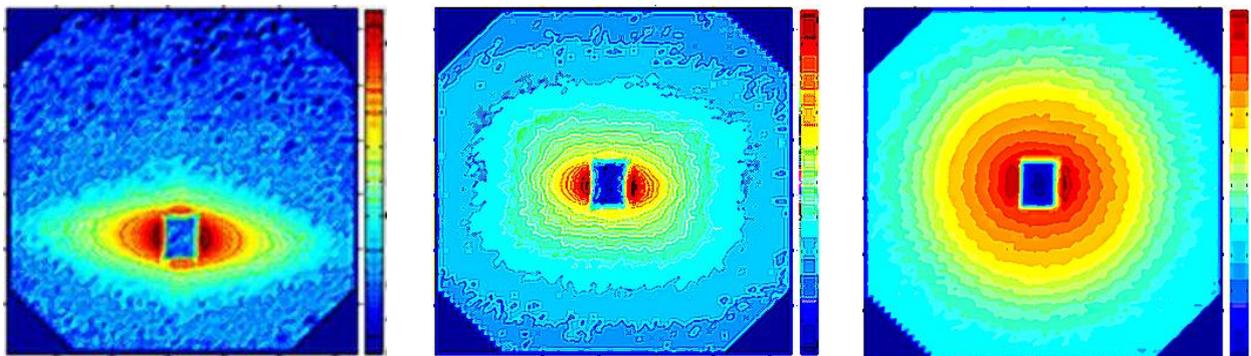


Figure V-21 (c) : Spectres de diffusion du film SiP46 à 12%v de silice, étiré à $\lambda=3$

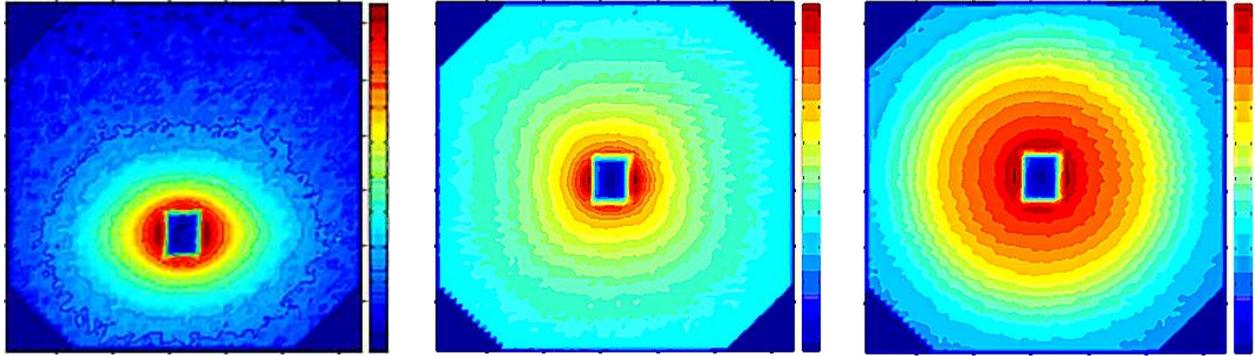


Figure V-22 (d) : Spectres de diffusion du film SiP46 à 4%v de silice, étiré à $\lambda=2$

V.3.4.2 Première interprétation géométrique des formes observées

V.3.4.2.1.1 Ellipses aux très petits angles

Dans ce domaine de q à l'état de repos, nous observons un signal isotrope de « remontée aux petits angles » que nous avons attribué aux agrégats. Les ellipses observées dans la même région de q correspondent à la déformation, ou à l'orientation de ces agrégats.

V.3.4.2.1.2 Papillons

Cette forme de courbe correspond à une augmentation du signal dans la direction d'étirement, sans que les valeurs d'intensité correspondantes existent en direction perpendiculaire. Elle est observée lorsqu'au sein d'une matrice déformée, existent des objets non déformés qui sont éloignés les uns des autres en direction parallèle. L'effet est visible lorsque les corrélations interparticules sont importantes. C'est le cas ici aux fortes fractions volumiques de silice, qui sont bien celles pour lesquelles les papillons sont visibles. Ils peuvent tout à fait correspondre au déplacement des particules de silice.

V.3.4.2.1.3 Losanges

Il a été souvent observé qu'une forme losangique pouvait être liée à la superposition de l'effet papillon et d'une diffusion anisotrope de type elliptique : l'augmentation d'intensité en direction parallèle fait que la courbe isointensité, s'éloigne du centre dans cette direction, ce qui « écarte » l'ellipse et la transforme en losange (cf. Schéma V-7 ci-dessous). C'est effectivement quand les papillons sont suffisamment intenses que sont observés les losanges.

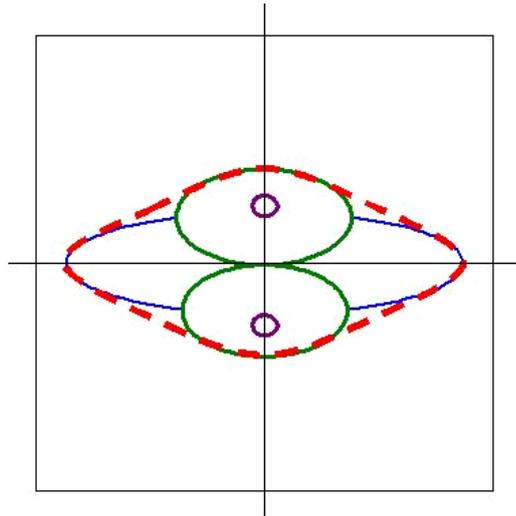


Schéma V-7 : Formation des losanges dans les spectres à deux dimensions

V.3.4.3 Intensité le long d'une direction

Observons maintenant le signal de diffusion regroupé dans des secteurs angulaires centrés sur la direction parallèle ou perpendiculaire à l'étirement, présentés Figure V-23 à Figure V-25 .

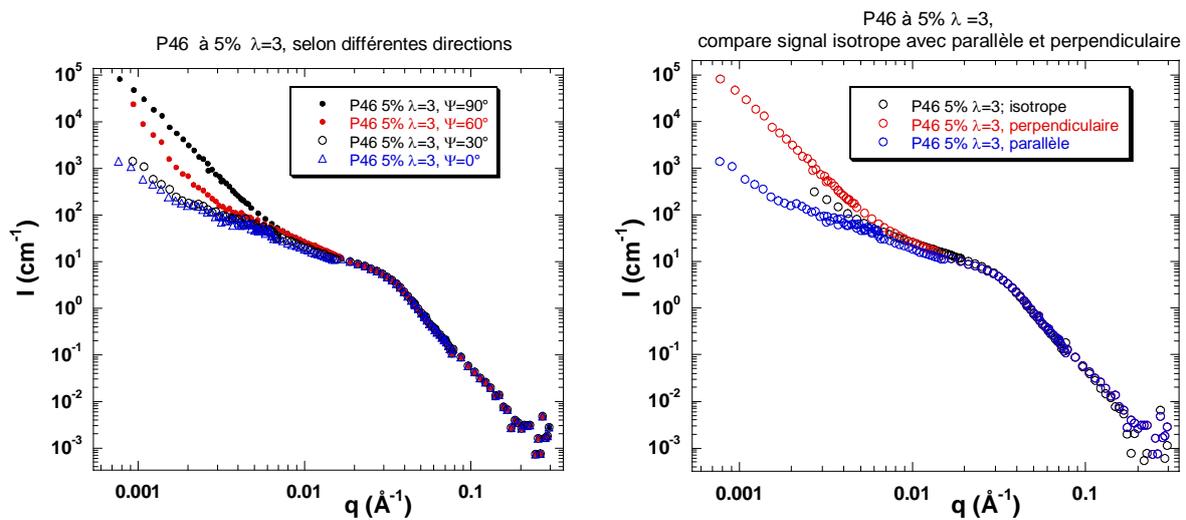


Figure V-23: Diffusion du film étiré à fraction FAIBLE en silice (5%v), non recuit

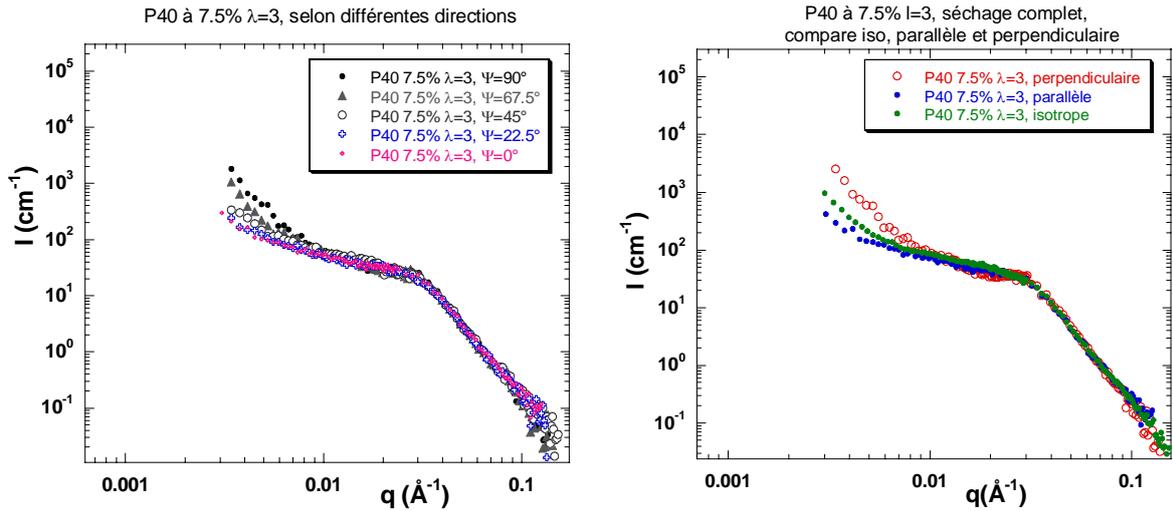


Figure V-24 : Diffusion du film étiré à fraction FAIBLE en silice (7.5%v), après recuit à 110°C.

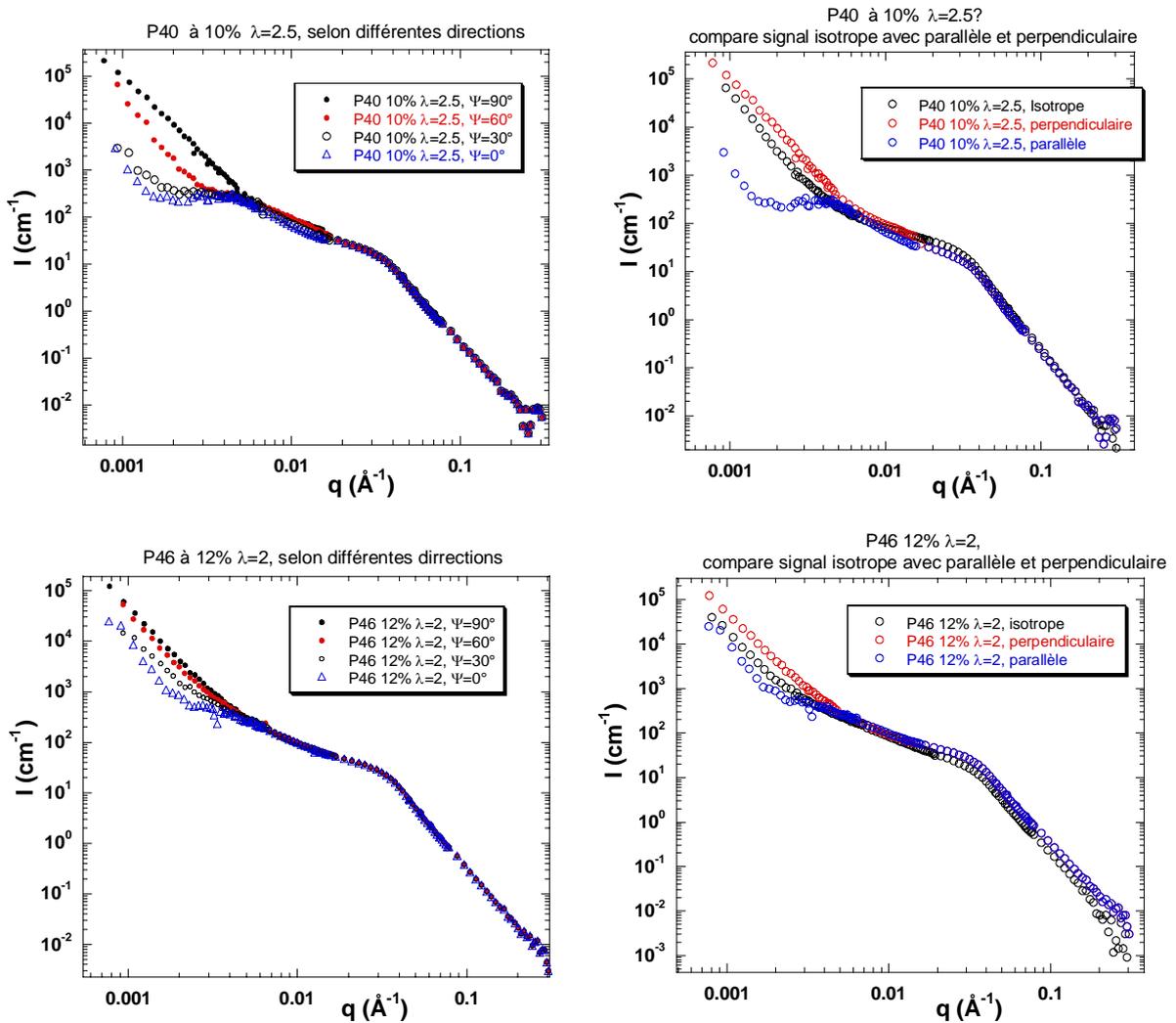


Figure V-25 : Diffusion des films étirés à fraction FORTE en silice (10% et 12%), non recuits.

Les spectres de diffusion obtenus pour les différents films étirés, sont regroupés selon les angles 0, 30, 60 et 90° par rapport à la direction perpendiculaire à la déformation pour la première série (ILL), et 0°, 22.5°, 45°, 67.5° et 90° dans le cas du film étiré après recuit (Paxy). Les spectres ainsi obtenus présentent les mêmes caractéristiques :

- à grands angles, ils se superposent avec le signal de diffusion du film isotrope, et présentent une variation en q^{-4} due à l'interface silice - polymère.
- en se déplaçant vers les petits vecteurs de diffusion, on observe une rupture de cette pente avec un signal de pente plus faible ($1/q^{1.5}$).
- aux plus petits vecteurs de diffusion encore ($<0.01 \text{ \AA}^{-1}$), le signal devient anisotrope, avec une divergence des signaux regroupés aux différents angles.

Dans la zone anisotrope, on constate deux groupes de données :

- les films à faible fraction volumique de silice, 5% ou 7.5% (Figure V-23 et Figure V-24). Dans ce cas, nous voyons essentiellement le signal en direction perpendiculaire ($\psi=90^\circ$) se décaler vers les grands q_s , et le signal parallèle se décaler vers les petits q_s . C'est la traduction dans cette représentation de la forme elliptique des courbes aux très petits q_s , que nous avons déjà interprétée comme une orientation ou une déformation des agrégats de particules. L'effet est faible mais non nul dans la région de 10^{-2} \AA^{-1} , où la variation apparente (au repos) était en $q^{-1.5}$ ou q^{-1} . L'interprétation par un mélange d'agrégats et de petites particules reste valable. L'effet est important aux très petits q_s .
- les films à forte fraction volumique de silice, chargés à 10%v et 12%v de silice, présentent un effet supplémentaire très intéressant : en direction parallèle ($\psi=0^\circ$), apparaît un maximum dans la courbe ! Ce « pic de structure » interparticules est très marqué pour les films SiP40 chargés à 10%v de silice et étirés à $\lambda = 2,5$ ainsi qu'à $\lambda = 3$ fois.

La visibilité de ce pic est due au décalage aux petits q_s du signal des agrégats. Mais son existence est due à l'étirement. C'est la croissance correspondante du signal parallèle qui est responsable des formes en « papillon », ou « losange ».

V.3.4.3.1.1 Modèle d'apparition d'un maximum en direction parallèle

Les variations observées sont voisines de ce que l'on peut prédire pour le déplacement des particules en interaction, en se plaçant dans le cas idéal de particules polydisperses, sans agrégats, présentant de faibles interactions à l'état isotrope. La Figure V-26 illustre les spectres de diffusion obtenus dans les deux directions parallèles et perpendiculaires. On peut voir que le pic d'interaction des particules se déplace lors de la déformation de l'échantillon, vers les petits q_s en parallèle, dans une région où le facteur de forme (qui lui n'est pas déformé) est plat, ce qui le

rend beaucoup plus marqué. Au contraire en direction perpendiculaire le pic est déplacé dans la région où le facteur de forme chute, ce qui l'atténue.

A ce simple effet géométrique s'ajoute le fait que les objets élémentaires peuvent s'interpénétrer : ceci peut mener à un facteur de structure très « doux », sans maximum. En direction parallèle, l'éloignement des objets peut alors les désinterpénétrer et donc accentuer le facteur de structure et faire apparaître un maximum.

Par ailleurs, dans cette interprétation qualitative, nous ne tenons pas compte de la contribution des agrégats aux petits angles.

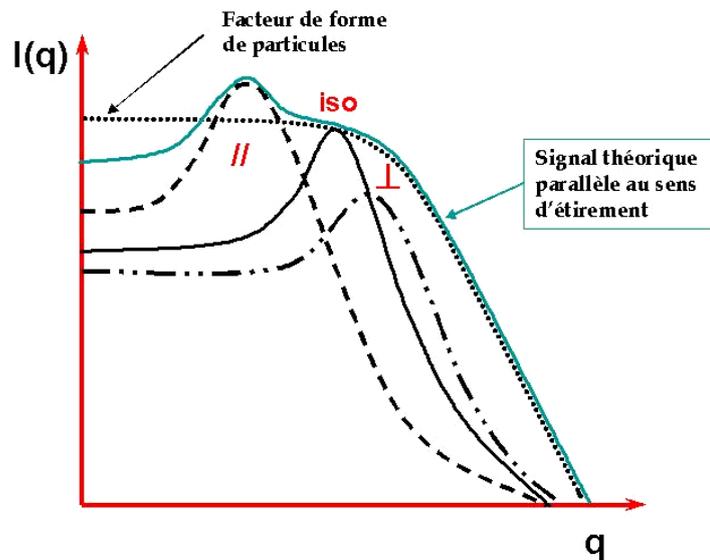


Figure V-26 : Représentation schématique du signal tenant compte de la présence d'un pic de structure en fonction de l'axe de regroupement du signal.

V.3.4.3.1.2 Déformation et déplacement des particules et des amas

Considérons les effets de la déformation sur les deux situations décrites à l'état isotrope, c'est-à-dire un amas d'agrégats (cf. Schéma V-5, figure de gauche), ou bien un mélange d'agrégats et de particules individuelles (cf. Schéma V-5, figure de droite).

Dans le cas d'amas d'agrégats de particules, on peut s'appuyer sur le Schéma V-8 ci-dessous. Les agrégats constituent des blobs, indéformables, mais qu'il est possible de déplacer les uns par rapport aux autres. Ainsi, dans le sens de la déformation ces agrégats s'éloignent les uns des autres, se désinterpénètrent et laissent apparaître des distances caractéristiques inter agrégats. Dans le sens perpendiculaire, par contre, les agrégats s'interpénètrent, ce qui écrante tout pic d'interaction. Au cours de ce déplacement des agrégats, il y a également déformation des amas, qui s'allongent dans le sens de l'étirement et sont écrasés dans le sens perpendiculaire. La partie pentue liée aux amas se déplace vers les petits angles dans le sens parallèle (taille plus grande), alors qu'elle est shiftée vers les grands angles dans le sens perpendiculaire (taille plus petite).

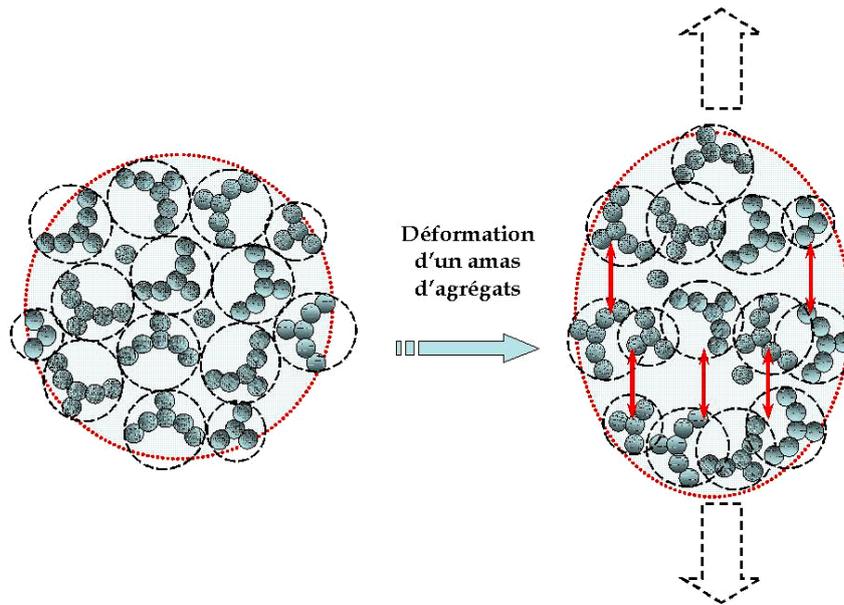


Schéma V-8 : Déformation uniaxiale d'un amas d'agrégats

Si on considère maintenant la deuxième situation, celle d'un mélange d'amas et de particules individuelles, on peut décrire un comportement du signal similaire, avec des objets différents. Au cours de la déformation, les particules individuelles suivent le déplacement de la matrice, en s'éloignant les unes des autres dans l'axe d'étirement, et en se rapprochant dans l'axe perpendiculaire. Il en résulte l'apparition d'un maximum en parallèle, et donc un effet papillon [5]. Les amas subissent également la déformation de la matrice, en minimisant leur énergie par rotation et déformation. Leur déformation peut ne pas être affine, si elle combine les deux types de mouvements.

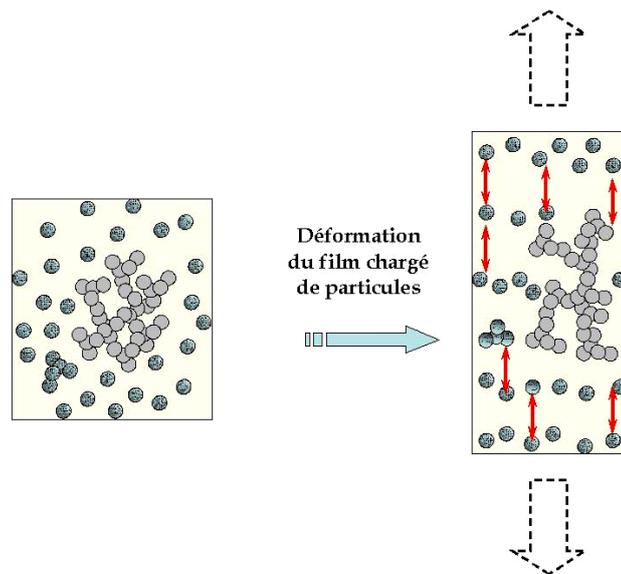


Schéma V-9 : Déformation uniaxiale d'un mélange d'agrégats et de particules individuelles

A partir de la position du pic de structure, pouvons-nous conforter un des modèles ? A partir des valeurs d'environ 0.05 \AA^{-1} à $\lambda = 2.5$ et 0.04 \AA^{-1} à $\lambda = 3$, en supposant un déplacement affine, on obtient une valeur au repos d'environ $0.005 \times 2.5 \sim 0.004 \times 3 \sim 0.01 \text{ \AA}^{-1}$. Cette valeur est plus grande que pour la silice au repos, elle suggère donc que les particules concernées sont moins agrégées qu'au départ. Ceci suggère que le déplacement correspond à une valeur effective de λ plus faible.

On peut également penser que le pic correspond à une distance entre agrégats. Dans ce cas, le pic au repos devrait être à plus petit q , et le déplacement correspond à un λ effectif encore plus petit.

En fait les données sur la position ne permettent pas de décider entre les deux modèles.

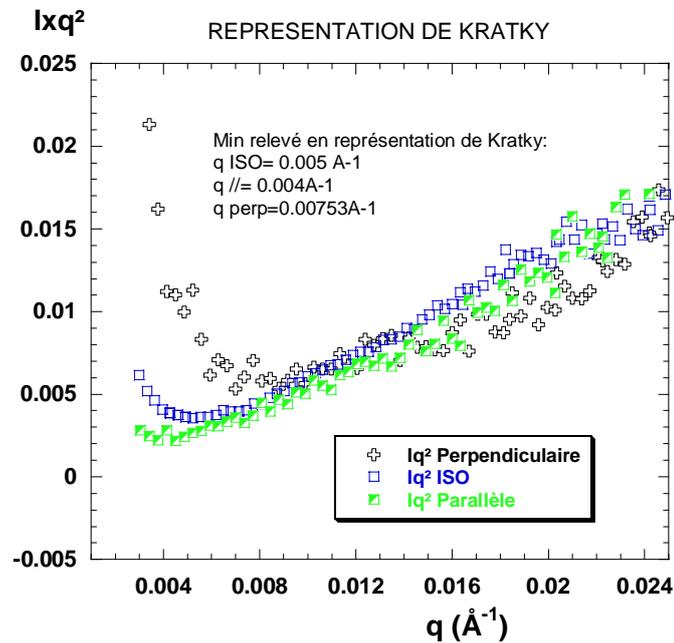


Figure V-27 : Représentation de Kratky du film SiP40 conc 3 (7,5%v de silice), allongé à $\lambda=2.8$ après recuit à 110°C

Que la remontée aux très petits q s soit due à des amas d'agrégats de particules ou à des amas dispersés au milieu de particules individuelles, le sens de déplacement est en accord avec la réduction de la taille des domaines dans le sens perpendiculaire et une augmentation de la taille de ceux-ci dans l'axe parallèle. La représentation de "Kratky" de ces signaux permet de rendre plus visible ce phénomène en repérant la position du minimum d'intensité ainsi obtenu, et en suivant son déplacement en fonction de l'angle de regroupement. Ce minimum est obtenu à la jonction du signal des agrégats et des particules « individuelles » [13]. C'est pourquoi la position de celui-ci est déplacé vers les petits q s dans le sens parallèle à la déformation, traduisant une augmentation de la taille des agrégats, alors que dans le sens parallèle le pic est déplacé vers les grands q s, ce qui est en accord avec un effondrement des agrégats dans cette direction.

V.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons réuni les données sur l'inclusion des nanoparticules greffées dans une matrice de polymère amorphe, polystyrène ($T_g = 100^\circ\text{C}$) ou PMABu ($T_g \sim 30^\circ\text{C}$), qui était sur la deuxième étape prévue de notre travail. Faute de temps, cette étape n'est pas complètement aboutie, mais elle a permis de montrer de nombreux faits intéressants.

- (i) Nous avons d'abord étudié l'évolution de la dispersion après filmification de mélanges polymères particules en solution. Pour cela, nous sommes partis de particules purifiées (c'est-à-dire débarrassées des chaînes libres), afin d'avoir une bonne dispersion au départ, et aussi de ne pas ajouter de chaînes libres de masse molaire différentes de celle de la matrice. La dispersion finale montre une agrégation légèrement plus importante qu'en solution, mais du même ordre de grandeur. La question est de savoir s'il réapparaît des agrégats du même type que dans les prélèvements, ou bien s'ils sont structurellement différents.

Dans le cas du PS, il semble qu'il s'agisse du même type lorsque l'on observe le signal de la silice. Dans le cas du PMABu, deux situations peuvent correspondre au signal. Il peut y avoir coexistence de particules individuelles avec des amas plus gros. Une pente de l'ordre de 1- 1.5 suggère aussi l'existence de petits agrégats fractals eux-mêmes rassemblés en amas plus grands.

- (ii) La caractérisation des films chargés de particules greffées PS au sein d'une matrice deutériée, donne accès au signal de la couronne greffée. Ce signal suggère une couronne sphérique, de cœur identique à la particule Nissan nue ; en même temps que le polymère se trouve au sein d'agrégats d'environ quatre particules par agrégat. Cette valeur reste très faible, ce qui nous permet de dire qu'il y a dispersion nanométrique de la charge au sein de la matrice. Notons au passage que le signal de la couronne montre qu'elle est au moins partiellement interpénétrée avec les chaînes de la matrice. Il est également possible de comparer l'épaisseur de la couronne dans les films avec les résultats des analyses (par chromatographie d'exclusion stérique et DNPA) faites après synthèse pour les particules en solution. Ce qui montre un accord satisfaisant. Il y a également confirmation des observations faites avant filmification, sur les particules purifiées. La partie greffée détectée à cette étape reste bien attachée aux nanoparticules lorsqu'elles sont dispersées dans la matrice, et recuites.

- (iii) Nous avons ensuite effectué quelques mesures de contrainte pendant l'étirement des films.

Dans le cas du PS, les fractions volumiques utilisées sont trop faibles (~1%) pour qu'un renforcement soit observé. Tous les échantillons ont un comportement « normal », très voisin de celui de la matrice.

Dans le cas du PMABu, certains échantillons re-séchés pour mieux éliminer le solvant, de fractions volumiques en silice importantes (jusqu'à 12%), présentent un renforcement important, tout en conservant des valeurs d'élongations maximales élevées également, (2.5, 3). Le taux de renforcement (rapport du module sur celui de la matrice à même déformation), va jusqu'à 7.5 pour $\Phi_{\text{SiO}_2} = 10\%$, et décroît rapidement avec l'élongation. Ceci a déjà été observé pour d'autres composites, mais la ressemblance est forte avec les nanocomposites nanosilice/nanolatex® impliquant les mêmes tailles et fractions volumiques, avec des taux d'agrégations importants.

- (iv) Enfin, l'étude structurale des films étirés a été effectuée par DNPA à des taux d'élongations typiquement de l'ordre de 2, ce qui nous a apporté une moisson d'informations.

Dans le cas du PS, le fait que les fractions volumiques utilisées soient faibles (~1%) nous permet d'analyser le signal en nous affranchissant des corrélations interparticules.

De façon générale, on observe une anisotropie elliptique voisine de celle qu'apporterait une déformation affine, mais avec un taux d'élongation apparent λ^* qui dépend de q , donc de l'échelle observée. Il y a une « perte d'affinité » croissante avec q . Pour ce qui est des agrégats, on observe une anisotropie importante du signal (ellipse correspondant à une élongation « sub-affine » d'environ $\lambda^* = 1.5$ pour une valeur imposée de $\lambda_{\text{macro}} = 2$). Ce qui signifie qu'il y a soit orientation (mais la déformation elliptique des courbes isointensités ne le suggère pas spécialement), soit déformation de ces agrégats, c'est-à-dire que ce sont des agrégats mixtes polymères - silice, qui sont déformables.

Le cas de la matrice deutériée permet d'évaluer la déformation de la couronne, via l'ajustement de modèles basés sur les calculs de "Pedersen", en le combinant avec une déformation des chaînes évaluées dans le cadre du réseau fantôme. Il apparaît clairement que

la couronne est déformée dans sa globalité, mais également que les chaînes sont déformées individuellement, quoiqu'à un taux inférieur à celui imposé.

Dans le cas des films de PMABu, l'utilisation de fractions volumiques petites et grandes (quelques pourcents à 10%) nous permet d'analyser les corrélations interparticules. Le signal des gros amas est à nouveau déformé de façon sub-affine ($\lambda^* \sim 1.4$). Par contre, à l'échelle inter-particule (ou bien inter-petits agrégats selon le modèle que l'on choisit), il apparaît une corrélation nette sous forme de maximum d'intensité. Cette corrélation est souvent observée lorsque la distance entre objets proches est augmentée le long de l'étirement. Elle confirme l'existence de ces petits objets (particules ou petits agrégats) et le fait qu'ils soient séparables au sein de la matrice.

Pour conclure plus avant, on peut se demander quel est le rôle de l'agrégation des particules dans le système. D'un côté, la dispersion des particules doit être suffisante pour donner son intérêt à l'utilisation de nanoparticules, et tout particulièrement quand elles sont greffées. De l'autre, des mesures sur d'autres nanocomposites montre un taux de renforcement plus important lorsqu'il y a agrégation contrôlée, jusqu'à un seuil relativement important. Le problème de situer l'équilibre entre ces deux tendances ne nous semble pas résolu. Dans notre cas, à l'échelle de la DNPA, une agrégation existe, mais elle est plus partielle ; il y a néanmoins un renforcement. Il faudrait également examiner les échelles un peu supérieures (Diffusion aux Très Petits Angles, microscopie électronique) ; plusieurs essais de tels travaux ont été entrepris au cours de ce travail de thèse, que nous ne rapportons pas ici. Le rôle de la déformabilité des amas, et en particulier d'amas mixtes reste aussi à examiner.

L'autre type de question concerne l'influence de la couche greffée. Nous n'avons pas pu examiner en détail l'influence des paramètres, comme la densité de greffage, ou bien le degré de polymérisation des chaînes, sur la même série d'expériences.

Pour finir, comme noté dans le texte, quelque soit le taux de renforcement atteint, les échantillons restent bien transparents, ce qui reste une propriété particulièrement intéressante dans les polymères renforcés.

Références :

- (1) Pedersen, J. S.; Svaneborg, C.; Almdal, K.; Hamley, I. W.; Young, R. N. *Macromolecules* **2003**, *36*, 416.
- (2) Ramzi, A. In *Paris VI*; Université Pierre et Marie Curie Paris VI: Paris, 1994.
- (3) Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F.; Long, D.; Sotta, P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9756.
- (4) Huber, G.; Vilgis, T. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9204.
- (5) Rharbi, Y. In *Paris XI*; Université Paris Sud: Orsay, 1995.
- (6) Bokobza, L.; Garnaud, G.; Mark, J. *Chemical Mater* **2002**, *14*, 162.
- (7) Mélé, P.; Marceau, S.; Brown, D.; Puydt, Y. d.; Albérola, N. D. *Polymer* **2002**, *43*, 5577.
- (8) Oberdisse, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9441.
- (9) Berriot, J.; Montes, H.; Martin, F.; Mauger, M.; Pyckhout-Hintzen, W.; Meier, G.; Frielinghaus, H. *Polymer* **2003**, *44*, 4909.
- (10) Marceau, S.; Université de Savoie, 2003.
- (11) Heinrich, G.; Klüppel, M.; Vilgis, T. A. *Current opinien in Solid State & Material Science* **2002**, *6*, 195.
- (12) Witten, T. A. *Journal de Physique II* **1993**, *3*, 367.
- (13) Ehrburger-Dolle, F.; Hindermann-Bischoff, M.; Livet, F.; Bley, F.; Rochas, C.; Geissler, E. *Langmuir* **2001**, *17*, 329.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été axé sur la synthèse de nanoparticules hybrides de structure et de chimie parfaitement bien maîtrisée, de la mesure de cette structure et de cette forme.

La première étape a été l'étude et le greffage fonctionnel du sol de silice (Nissan), afin de déterminer la taille des particules en suspension et leur état de dispersion. La fabrication des nanobilles de silice greffée de polymère a été effectuée par "grafting from", en faisant croître le polymère par additions successives du monomère sur un radical généré à la surface de la silice par un amorceur de Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome. Le greffage de cet amorceur a été effectué en deux étapes successives, l'une servant à fonctionnaliser la surface (silanisation), puis la seconde à générer la fonction halogénée utilisée comme amorceur (surgreffage). L'enjeu de cette stratégie est d'augmenter la densité de greffage. La caractérisation de l'étape de silanisation est effectuée par RMN du silicium, et les stoechiométries ont été optimisées pour obtenir une monocouche de silane greffé. Ensuite, le surgreffage de la fonction halogénée a permis d'obtenir au mieux 0.4 sites/nm². L'utilisation de la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles pour la caractérisation des solutions diluées de particules silanisées et surgreffées, montre que l'on a peu perturbé la stabilité colloïdale de la silice.

Dans une seconde partie du travail, nous avons entrepris les **polymérisations**.

- ✓ Avant la polymérisation de surface, nous avons déterminé les conditions optimales de polymérisation par PRTA (ratio cuivre(I)/amorceur, température, quantité de ligand...), en solution dans le diméthylacétamide (DMAc), sur le styrène (Sty) et par la suite sur le méthacrylate de n-butyle (MABu). La cinétique de polymérisation est différente pour ces deux monomères.
- ✓ Puis nous avons transposé ces conditions optimales au greffage sur les particules de silice. Ceci nous a permis de montrer la nécessité d'ajouter de l'amorceur non greffé (c'est-à-dire « libre ») en solution, pour le bon contrôle de la polymérisation, ainsi qu'un effet de la concentration en monomère sur les conversions finales des réactions. Il est intéressant également de souligner que nous avons constaté un retard dans la polymérisation à partir de la surface par rapport aux polymérisations en solution, particulièrement visible sur les courbes d'efficacité en fonction de la conversion présentés pour le polystyrène. La polymérisation du styrène à partir des particules nécessite des

temps de polymérisation particulièrement longs (de l'ordre de 20H) pour atteindre des conversions importantes. Nous avons montré une linéarité des courbes semi-logarithmique $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps. Par contre les chaînes fabriquées en solution présentent un écart aux masses théoriques au cours de la polymérisation. Nous avons attribué cet écart à une difficulté d'amorçage des fonctions halogénées greffées, puis des difficultés de propagation des chaînes.

- ✓ Au début de la polymérisation, la stabilité colloïdale peut laisser place à une agrégation des particules assez violente, du fait de l'ajout des différents constituants. Nous avons mis en place un protocole qui s'est montré très efficace pour le MABu.

Une des **originalités de ce travail est le suivi DNPA de la croissance des chaînes**, effectué systématiquement en rendant invisible (contraste nul) soit la couronne de polymère, soit le cœur de silice :

- en éteignant le polymère, cela a permis de mettre en évidence dans le cas du polystyrène, une forte agrégation initiale de la silice dès le début de la polymérisation, suivi d'une redispersion pour des longueurs de chaînes greffées de l'ordre de 100 000 g/mol : on retrouve le signal de particules de silice individuelles en fin de réaction.
- en éteignant la silice, nous suivons le signal de la couronne de polystyrène qui croît avec le temps à des échelles de l'ordre de la taille des particules en d'autres termes, (il n'y a donc pas d'agrégation importante de polymère). La variation de ce signal de diffusion de la couronne a été mesurée avec précision en utilisant un monomère deutérié, ce qui crée un contraste plus important entre le solvant et la couronne. Une analyse plus quantitative, possible grâce au contrôle chimique autant que grâce aux mesures absolues en DNPA, montre que seul un quart des amorceurs a effectivement conduit à une chaîne greffée, ce qui donne en moyenne 34 chaînes par particule.

Cette démarche fait appel à une description et un traitement soigneux du signal, en s'aidant de modèles géométriques simples.

Elle s'est nettement étoffée lors de l'étude de la polymérisation du MABu à partir des particules de silice. En effet l'ajout de ce monomère au solvant porteur de la silice (DMAc) dégrade moins la polarité globale car la polarité du MABu est plus grande que le styrène. Cela, associé à une étude systématique des conditions limites de floculation du sol avant polymérisation, a permis d'obtenir des particules mieux dispersées. Ainsi, le suivi cinétique

de la croissance du polyméthacrylate de n-butyle (PMABu) en extinction du cœur ou de la couronne affine l'interprétation du comportement à la fois des particules et des chaînes de la couronne.

Tout d'abord, en extinction du polymère, nous avons développé un modèle d'agrégation des particules considérant la coexistence de deux populations de particules : l'une constituée d'agrégats de dimension importante, mais de fraction volumique faible, et l'autre constituée de particules individuelles. Nous pouvons décrire la diminution du nombre d'agrégation des amas de particules au cours de la polymérisation.

D'autre part, en extinction du cœur de silice, nous observons la formation d'un épaulement aux moyens vecteurs de diffusion, dont l'intensité augmente avec la conversion et la position se déplace vers les faibles vecteurs de diffusion. Cet épaulement sera corrélé à l'épaisseur de la couronne et une étude en représentation de "Porod" ($q^4 \times I(q) = f(q)$) permettra de montrer l'évolution de l'épaisseur de celle-ci avec la conversion. Mais l'évolution de cette épaisseur n'est pas linéaire, puisque que l'on observe deux régimes, ce qui amène à penser que la cinétique de croissance des chaînes greffées n'est également pas linéaire, et doit tenir compte de l'encombrement stérique et la mobilité des espèces radicalaires qui changent au cours de la polymérisation.

Arrivé à ce deuxième niveau de description, il était intéressant d'en utiliser le potentiel en purifiant les suspensions obtenues, dans deux buts :

- extraire les chaînes libres formées en solution, (et donc éliminer leur signal DNPA)
- isoler des particules individuelles en éliminant les agrégats.

Ceci nous a amené à un troisième niveau de description : nous avons pu ajuster aux données des modèles théoriques de facteurs de forme, en particulier le **modèle de « sphères chevelues » développé par "Pedersen"**. Ce modèle nous a permis de confirmer la densité de greffage de l'ordre de 100 chaînes par particule, avec des polymères de rayon de giration ($R_g = 54 \text{ \AA}$) proche de celui qui serait obtenu pour les polymères greffés dont la masse molaire (15 000g/mol) a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique après dégreffage.

Dans une dernière partie de ce travail, nous avons **incorporé les nanoparticules** hybrides synthétisées dans une **matrice polymère identique** à celles greffée. Deux systèmes ont été étudiés :

- un système à faible fraction en silice, avec possibilité de marquage de la couronne (PS). Tout d'abord, une étude du film isotrope obtenue par évaporation d'une solution homogène de polymère hydrogéné avec une faible fraction volumique de particules hybrides (greffées PS), a montré une faible agrégation de la silice. En incorporant les mêmes nanoparticules greffées de PS hydrogéné dans une matrice de PS non deutérié et une matrice de PS deutérié, nous pouvons jouer sur les contrastes couronne-matrice autant que cœur-matrice, ce qui a conduit à la même conclusion sur l'état d'agrégation des particules, et à l'observation d'une interpénétration entre la couronne de la matrice, en accord avec la description en solution purifiée.
- un système à forte fraction volumique de silice greffée, le polymère étant cette fois le PMABu avec une matrice hydrogénée seulement. Les matériaux sont d'une grande transparence. L'étude structurale de la dispersion de la silice dans le film isotrope nous a conduit à décrire deux modèles pouvant décrire les particules. L'un considère que l'état d'agrégation est homogène est que les particules sont regroupées dans des amas constitués de petits agrégats de faible dimension fractale. Le second modèle privilégie plutôt un mélange de deux populations, avec des particules individuelles et des agrégats fractals de taille relativement importante.

Pour finir, les débuts prometteurs de **l'étude sous sollicitation mécanique unidirectionnelle**, dans les conditions adéquates, ont révélé des propriétés mécaniques très intéressantes en particulier aux faibles déformations, avec des taux de renforcement allant jusqu'à 700% à des fractions volumiques de silice de l'ordre de 10%v.

- Nous avons analysé par DNPA l'évolution de la structure de silice pour ces échantillons après déformation, ce qui a conduit à des images de diffusion anisotropes à plusieurs échelles.
- A faible fraction volumique, aux moyens qs, les isointensités (elliptiques) traduisent essentiellement la déformation de la couronne de polymère. Elle a été particulièrement bien suivie dans le cas des particules greffées de PS, incorporée en matrice deutériée (la faible fraction volumique permettant de s'affranchir du facteur de structure interparticule).
- Nous avons notamment développé un modèle de chaînes fantômes greffées sur une particule, dont les jonctions peuvent être déformées affinement. Ce modèle n'a pas été utilisé pour ajuster directement les spectres de diffusion, mais a permis de décrire plus

précisément la perte d'affinité de la déformation de la couronne aux faibles déformations. Malgré la perte d'affinité aux faibles échelles, cette expérience montre d'une part que les chaînes greffées se déforment, ce qui confirme qu'elles sont interpénétrées avec les chaînes de la matrice, et que l'on conserve une grande mobilité des chaînes même si elles sont attachées à la surface de la silice par une de leurs extrémités.

- A forte fraction volumique (PMABu) apparaissent aux très petits q s d'autres types d'iso-intensité :
 - des formes losangiques caractéristiques, qui peuvent s'interpréter comme une combinaison de la déformation des agrégats de particules greffées, et d'un signal supplémentaire...
 - celui de type papillon, lié au déplacement des centres de masse des particules de silice, indéformables (dures).

En résumé, l'ensemble de ces résultats permet de décrire précisément, à la fois en solution et dans une matrice polymère, la forme et l'arrangement de nanoparticules hybrides. L'utilisation de la diffusion des neutrons pour caractériser ce système s'est montrée particulièrement riche en informations, d'autant plus que c'est une méthode non destructive permettant de sonder la matière dans la masse. Mais les succès obtenus ici auraient été bien moindres sans un travail de synthèse soigné, répondant aux exigences de dispersion et la stabilité colloïdale, et conduisant à un système modèle pouvant permettre de décrire précisément la contribution de chacune des composantes (cœur et couronne) de la particule. Cette description permet effectivement de démontrer la bonne qualité de la synthèse chimique, puisqu'un modèle de couronne d'épaisseur bien définie (« monodisperse ») décrit bien le polymère sur les particules.

Annexe A

Annexe A. Propriétés mécaniques

A.1. Rhéologie et élasticité des polymères fondus.

A.1.1. Rhéologie élongationnelle d'un polymère fondu.

Nous considérons le cas où est imposée à l'échantillon de longueur l une déformation uniaxiale de type « à gradient constant » :

$$1/l \cdot dl/dt = s, \text{ sec}^{-1} \quad (\text{A.1})$$

ou encore $l(t) = l_0 \cdot \exp^{(s.t)}$.

La déformation sollicite donc le matériau sur un temps caractéristique $\tau_{\text{def}} \sim 1/s$. Les modes de déformation de temps caractéristiques plus courts que τ_{def} , relaxent complètement pendant le déroulement de la déformation, et contribuent à une viscosité effective. Les mode de temps plus longs que τ_{def} « n'ont pas le temps » de relaxer, la déformation est donc élastique. En rhéologie linéaire des fondus, des déformations oscillantes d'amplitude « faible » (de l'ordre de quelques %), font apparaître plusieurs groupes de temps :

- les temps les plus courts, dits de la « zone vitreuse » correspondant à des réarrangements à des tailles petites, avec des modules élastiques très élevés.
- les temps moyens de la zone dite de Rouse, $\tau_p = 1/p^2$. T_{Rouse} , $p=1, 2, 3, \text{ etc...}$, avec $T_{\text{Rouse}} \sim M^2$ pour une chaîne de masse M . Ils correspondent à l'agitation Brownienne de segments eux-mêmes attachés entre eux comme par des ressorts qui représentent l'élasticité entropique de la chaîne (modèle de Rouse). La chaîne se comporte comme seule dans l'espace, sans gêne stérique due aux autres chaînes. Une telle liberté correspondant à des tailles de l'ordre de quelques segments jusqu'à une valeur maximum, caractéristique de chaque polymère, dite longueur entre enchevêtrements (correspondant à la taille d'une chaîne de masse M_e), que l'on peut assimiler au diamètre d'un tube dans le lequel se trouve confinée chaque chaîne de par ses interactions avec l'ensemble des autres chaînes.
- les temps de désenchevêtrements, décrits par le modèle dit de reptation hors du tube, qui se caractérise par l'existence d'un temps maximum très long, T^{ter} (variant comme la masse de la chaîne à la puissance 3.4) et des modes plus courts (les valeurs du modèle de reptation, $\tau_p = 1/p^2$. T_{Rep} , $p=1, 3, 5 \text{ etc...}$, en donnent une description acceptable) et de module nettement plus faible. Ceci mène à essentiellement un temps

terminal et donc à une large fenêtre de temps (d'autant plus grande que M/M_e est grand) sans temps caractéristique où le comportement est donc de type élastique, exactement comme pour un polymère réticulé tout les N_e monomères. Cette zone est appelée "plateau caoutchoutique", car la contrainte y montre un "plateau" en représentation logarithmique, quand T_{ter} est suffisamment supérieur à $T_{\text{Rouse}} (M_e) \sim M_e^2$. Le module élastique associé à ce plateau vaut :

$$G_e \sim k_B \cdot T / M_e, \quad (\text{A.2})$$

Nous expliquerons cette formule au paragraphe suivant (élasticité caoutchoutique).

- au-delà de ce temps terminal, l'échantillon se comporte progressivement comme un liquide, de viscosité $\eta = G_e \cdot T_{\text{ter}}$.

A.1.1.1. *Superposition temps-température.*

L'ensemble des temps précédents dépendent de l'écart à la température de transition vitreuse avec un même facteur a_T . En d'autres termes, une augmentation de température de T à T' diminue tous les temps par le même facteur $a_T / a_{T'}$.

A.1.2. **Elasticité d'un caoutchouc idéal.**

Le cas de référence, pour la compréhension des propriétés élastiques des polymères au dessus de T_g , est celui des réseaux caoutchoutiques, c'est-à-dire des chaînes de polymère attachées entre elles par des points de réticulation permanents (liaisons covalentes) en un réseau "chimique". Le système est au-dessus de sa température de transition vitreuse. Nous venons de voir que les polymères linéaires, au dessus d'une certaine masse moléculaire critique M_e ont un comportement très proche de celui d'un caoutchouc dans une certaine gamme de temps. Lorsque la masse moléculaire du polymère est plus de dix fois supérieure à M_e , on peut considérer que l'on est en présence d'un réseau "physique" idéal (plus même que tout réseau chimique) dans lequel les extrémités des chaînes jouent un rôle négligeable. Les caractéristiques générales des courbes de traction présentant un comportement caoutchoutique sont les suivantes :

- elles sont réversibles, en principe même aux grandes déformations,
- elles ne sont pas linéaires mais présentent une concavité vers le bas dans leur partie initiale. La partie finale peut présenter une concavité vers le haut (durcissement).
- les déformations s'effectuent à volume constant.

La Figure A-1, décrit l'allure générale d'une courbe de traction d'un caoutchouc.

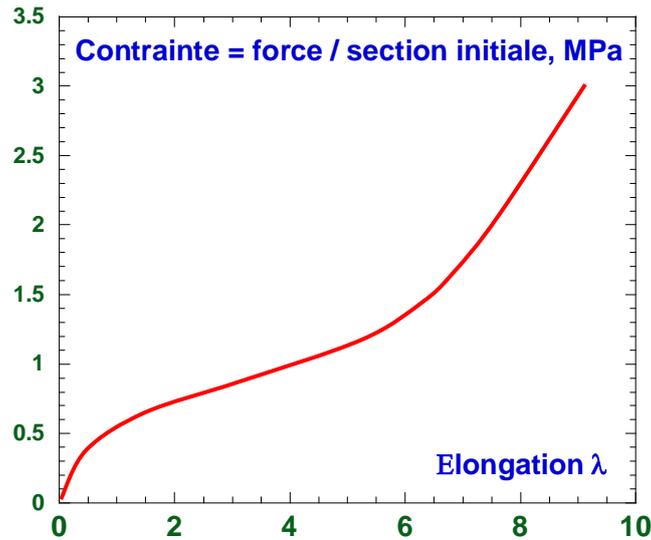


Figure A-1 : Allure générale d'une courbe de traction d'un caoutchouc.

En considérant un processus de déformation isotherme, réversible, sans variation significative du volume, il est possible de décrire, du point de vue thermodynamique, le travail de déformation dW comme étant la variation de l'énergie libre dF :

$$dW = dF = dU - TdS = f \cdot dl, \quad (\text{A.3})$$

où f est la force exercée par unité de volume et dl est la déformation de l'échantillon.

Ici le système est en équilibre avec la force, il n'y a pas de contribution visqueuse.

On en déduit l'expression de f :

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = f_1 + f_2, \quad (\text{A.4})$$

Dans cette expression, f_1 est liée à l'énergie interne et f_2 au terme entropique. Pour un caoutchouc loin de T_g , et toujours à déformation infiniment lente, $f_2 \gg f_1$: dans le cas idéal, on peut négliger f_1 devant f_2 : l'origine de l'élasticité est la modification d'entropie des chaînes

A.1.2.1. Déformation d'une chaîne

Afin de relier cette entropie à la déformation, nous allons considérer le cas d'une chaîne libre, que l'on extrapolera au cas d'un réseau idéal.

Nous plaçons arbitrairement une extrémité de la chaîne à l'origine repère orthonormé x, y, z (Schéma A-1), l'autre extrémité étant au point M, de coordonnées :

$$x_0 = y_0 = z_0 \quad \text{et} \quad r_0^2 = x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 = 3x_0^2 \quad (\text{A.5})$$

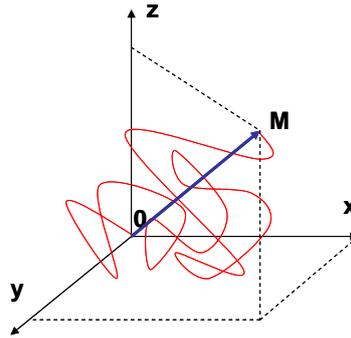


Schéma A-1 : Chaîne gaussienne dans un repère orthonormé (x,y,z) , et distance bout à bout OM

On décrit la chaîne comme une pelote isotrope peu étendue, plus précisément un chemin au hasard à trois dimensions. L'ensemble des réalisations de ce chemin au hasard possède une statistique Gaussienne : la probabilité de présence de M dans un élément de volume dx, dy, dz , s'écrit :

$$\Omega_r \cdot d^3r = \Omega_x \cdot \Omega_y \cdot \Omega_z \cdot dx \, dy \, dz \quad (\text{A.6})$$

$$\text{Où} \quad \Omega_x = \Omega_{ox} \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right) = \Omega_{ox} \exp\left(-\frac{3x^2}{2\langle r_0^2 \rangle}\right), \quad (\text{A.7})$$

Et de même pour Ω_y et Ω_z , soit finalement:

$$\Omega_r = \Omega_o \exp\left(-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2\langle r_0^2 \rangle}\right) = \Omega_o \exp\left(-\frac{3r^2}{2\langle r_0^2 \rangle}\right) \quad (\text{A.8})$$

La loi de Boltzmann lie l'entropie d'un système au nombre de configurations qu'il peut prendre, c'est-à-dire pour la conformation telle que $OM = \vec{r}$, à sa probabilité d'existence Ω_r :

$S(r) = k \ln \Omega_r$ où k est la constante de Boltzmann,

$$\text{soit :} \quad S(r) = S(0) - \frac{3k}{2} \frac{r^2}{\langle r_0^2 \rangle} \quad (\text{A.9})$$

L'énergie libre $F=U-TS$ de la chaîne peut s'écrire en faisant l'hypothèse que U dépend peu de r :

$$F(r) = F(0) + \frac{3kT}{2} \frac{r^2}{\langle r_0^2 \rangle} \quad (\text{A.10})$$

Dans le cas d'une chaîne déformée de λ , r prend la forme :

$$r^2 = \lambda_x^2 x_0^2 + \lambda_y^2 y_0^2 + \lambda_z^2 z_0^2 \quad (\text{A.11})$$

et la variation d'énergie libre due à la déformation est donc

$$\Delta F = F(r) - F(r_0) = \frac{3kT}{2\langle r_0^2 \rangle} \left[(\lambda_x^2 - 1)x_0^2 + (\lambda_y^2 - 1)y_0^2 + (\lambda_z^2 - 1)z_0^2 \right] \quad (\text{A.12})$$

Si l'état de repos est isotrope, alors

$$x_0 = y_0 = z_0 = \frac{\langle r_0^2 \rangle}{3}, \quad (\text{A.13})$$

$$\text{D'où} \quad \Delta F = \frac{3kT}{2} \left[\frac{(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) \cdot \frac{\langle r_0^2 \rangle}{3} - \langle r_0^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \right], \quad (\text{A.14})$$

$$\text{Et donc} \quad \Delta F = \frac{kT}{2} [(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) - 3] \quad (\text{A.15})$$

A.1.2.2. Déformation d'un réseau idéal

Dans le cas de la déformation d'un réseau idéal, nous faisons un certain nombre d'hypothèses. Nous considérons tout d'abord que la distance d'équilibre entre nœuds de réticulation est égale à la distance entre extrémités de la chaîne correspondante. Nous considérons par ailleurs que les déformations microscopiques sont affines aux déformations macroscopiques λ . On peut alors écrire la variation d'énergie libre pour ν chaînes :

$$\Delta F = \frac{\nu kT}{2} [(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) - 3] \quad (\text{A.16})$$

Si l'on considère le cas d'une traction uniaxiale (selon z), que l'on effectue à volume constant, on peut alors écrire :

$$\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1, \quad \lambda_z = \lambda, \quad \lambda_x = \lambda_y = \sqrt{\lambda} \quad (\text{A.17})$$

L'énergie libre s'écrit alors :

$$\Delta F = \frac{\nu kT}{2} \left[\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right] \quad (\text{A.18})$$

Si l_0 est la longueur initiale de l'échantillon, la longueur de l'échantillon au cours de la déformation s'écrit $l = \lambda l_0$ par conséquent dl s'écrit également $dl = l_0 \cdot d\lambda$

On peut alors écrire la force f exercée pendant la traction :

$$f = \frac{dF}{dl} = \frac{dF}{l_0 \cdot d\lambda} = \frac{\nu kT}{l_0} [\lambda - \lambda^{-2}] \quad (\text{A.19})$$

En considérant que le volume v d'échantillon est constant, on peut diviser par la section s de l'échantillon que l'on relie à la section initiale s_0 de l'échantillon par, avec $s = s_0/\lambda$, on peut écrire :

$$\sigma = \frac{f}{s} = \frac{\nu kT}{l_0 \cdot s_0} \left[\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right], \quad \sigma \text{ étant la contrainte} \quad (\text{A.20})$$

$l_0.s_0$ représente le volume initial v de l'échantillon. En posant $\nu k = nR$ (n étant le nombre de mole des chaînes), et $n/v = \rho/M_c$ (M_c étant la masse d'une chaîne entre nœuds et ρ la masse volumique de celle-ci), on peut écrire

$$\sigma = \frac{f}{s} = \frac{\rho RT}{M_c} \left[\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right] \quad (\text{A.21})$$

ce qui amène à définir un module caoutchoutique comme :

$$G = \frac{\sigma}{\left[\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right]} = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (\text{A.22})$$

Remarque : à faible déformation, pour $\lambda = 1 + \varepsilon$, on obtient $G = \sigma/3.\varepsilon = Y/3$, où Y est le module d'Young.

Annexe B

Annexe B. Complément d'introduction à la Diffusion de Neutron aux Petits Angles et traitement du signal

B.1. Introduction à la diffusion des neutrons

Les techniques de diffusion du rayonnement (lumière, rayons x, neutrons) sont des outils puissants pour la caractérisation de solutions colloïdale, de composites ou de la matière molle en générale.

Nous avons essentiellement travaillé avec la diffusion des neutrons aux petits angles, technique permettant de déterminer la forme et l'organisation de particules dispersées dans un milieu homogène.

Ici la description des neutrons, de leurs propriétés et leur usage sera limité à l'expression générale de l'intensité, puis à la description des formules analytique permettant de décrire des formes géométriques simples, puis des modèle théoriques plus élaborés, qui permettrons de décrire plus fidèlement les spectres de diffusion des objets synthétisés. La notion de contraste sera également abordée.

B.1.1. Principe de la technique

L'expérience consiste à envoyer un faisceau de neutrons préalablement collimaté, et de longueur d'onde donné sur l'échantillon à étudier. On mesure alors sur un détecteur plan la variation d'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion. Ce vecteur de diffusion est relié à l'angle de diffusion (θ) et la longueur d'onde λ par :

$$q = (4\pi / \lambda) \sin(\theta), \text{ avec } 2\theta \text{ l'angle de diffusion} \quad (\text{B.1})$$

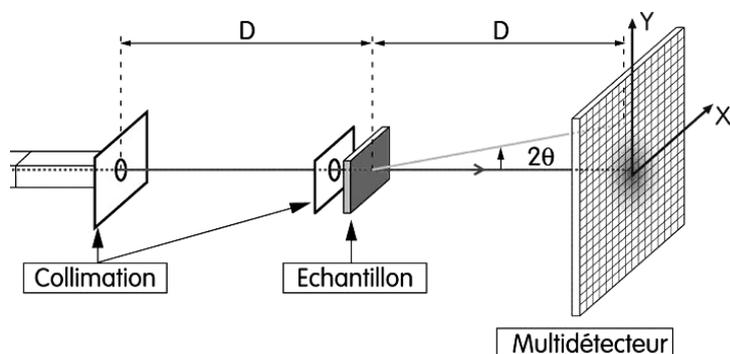


Schéma B-1 : schématisation d'une expérience de DNPA, avec un détecteur à deux dimensions

Ce paramètre q permet de regrouper sur une même courbe d'intensité diffusée $I(q)$, les données acquises avec différentes valeurs de θ ou de λ .

Le vecteur de diffusion permet de superposer des figures d'interférence obtenues à des angles ou à des longueurs d'onde différents. Sa norme est homogène à l'inverse d'une longueur. C'est à cette longueur à laquelle il est fait référence lorsque l'on parle d'échelle d'observation.

Le choix de la technique et des paramètres de réglage du spectromètre doit se faire selon deux critères :

- le domaine de valeurs du vecteur de diffusion q doit être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances mesurées :

$$q = \frac{2\pi}{D}, \quad (\text{B.2})$$

avec une fenêtre neutron pouvant couvrir $5 \cdot 10^{-3}$ à 0.7 \AA^{-1} , voir atteindre $8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ pour certains appareils.

- l'intensité diffusée ne doit pas être négligeable, c'est-à-dire que le contraste de la particule dans son milieu doit être suffisant.

B.2. Théorie de la diffusion

Lors d'une expérience de diffusion de rayonnement, l'échantillon étudié est placé sur le trajet d'une onde plane, monochromatique de longueur d'onde λ .

Lorsque cette onde interagit avec un atome de l'échantillon, elle est diffusée dans toutes les directions. L'onde diffusée est sphérique. On supposera une diffusion élastique, c'est à dire que les ondes incidente et diffusée ont la même longueur d'onde. La probabilité qu'une particule soit diffusée est proportionnelle à l'aire σ d'une surface caractéristique de l'interaction entre l'atome et le rayonnement considéré. Cette aire est la section efficace totale de diffusion : $\sigma = 4\pi \cdot b_{coh}^2$, avec b_{coh} la longueur de diffusion cohérente d'un atome isolé.

Les ondes diffusées par plusieurs atomes interfèrent. Le résultat de ces interférences dépend des différences de phase des ondes diffusées. La section efficace différentielle de diffusion (cohérente), par unité de volume V , à l'angle solide $d\Omega$ est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{V} \left| \int_V (\rho(\vec{r}) - \rho_s) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot d^3\vec{r} \right| \quad (\text{B.3})$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité de longueur de diffusion de la molécule au point \vec{r} , et ρ_s la densité de longueur de diffusion moyenne du solvant. Ces grandeurs sont déterminées à partir des longueurs de diffusions cohérentes (b_{coh}) des atomes constituant les molécules. Renvoie sur Zemb

Rigoureusement, l'intensité diffusée par un échantillon est composée de la somme de cette diffusion cohérente et d'une diffusion incohérente, indépendante de q , qui donne lieu à un bruit de fond plat. La soustraction de ce bruit de fond est discutée dans la suite de cet annexe.

L'intensité diffusée mesurée sur le détecteur est une fonction de cette fonction de diffusion, et d'une fonction d'appareillage :

$$I(q) = I_0 \cdot A \cdot \varepsilon \cdot d\Omega \cdot d \cdot T \cdot \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_V, \quad (\text{B.4})$$

avec I_0 l'intensité du faisceau incident, A l'aire de la cellule de détection, ε l'efficacité de la détection, $d\Omega$ l'angle solide de la cellule du compteur, d l'épaisseur de l'échantillon, T la transmission de l'échantillon, et $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_V$ la fonction de diffusion représentative de l'échantillon.

B.3. Traitement du signal

Afin de remonter au signal de diffusion de notre échantillon, nous avons traité le signal de manière classique, en commençant par soustraire les contributions parasites de la cellule vide quand on travaille avec des solutions. Auparavant, il faut normaliser les spectres mesurés par leur épaisseur, et leur transmission.

Comme Il est également important de tenir compte de la différence d'efficacité des cellules de comptage, pour cela on mesure le spectre de diffusion d'un diffuseur incohérent de référence (le plus souvent 1mm d'eau légère). Après division des spectres par ce signal de référence (également normalisé en épaisseur et transmission, après avoir retranché la cellule vide), on obtient le spectre de diffusion de l'échantillon, en unités d'eau.

Ces différentes opérations sont données par l'équation suivante.

$$I(q) = \frac{\frac{I_{ech}}{T_{ech} \cdot d_{ech}} - \frac{I_{CV}}{T_{CV} \cdot d_{ech}}}{\frac{I_{H_2O}}{T_{H_2O} \cdot d_{H_2O}} - \frac{I_{CV}}{T_{CV} \cdot d_{H_2O}}} = \frac{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_V^{ech}}{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_V^{H_2O}} \quad (\text{B.5})$$

Le spectromètre sera ensuite calibré afin de déterminer le facteur permettant de remonter à la valeur absolue de la section efficace de diffusion du diffuseur incohérent. Ce facteur ($f_{u.a}$) sera utilisé comme un facteur multiplicatif des spectres normalisés par l'eau (dans notre cas).

Dans le cas général de particules dispersées dans un milieu homogène, cette intensité diffusée contient des informations sur la forme (facteur de forme : $P(q)$) et si possible

l'organisation de ces particules (facteur de structure : $S(q)$), ce qui s'écrit pour des objets à symétrie sphérique, identiques : pour n particules colloïdales de volume v :

$$I(q) = \frac{n}{V} \cdot v^2 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \cdot S(q), \quad (\text{B.6})$$

avec $(\Delta\rho)$ le contraste entre la particule et le solvant.

En milieu suffisamment dilué, le facteur de structure devient égale à 1, et le facteur de forme des objets qui contient l'information concernant les corrélations entre les positions des diffuseurs élémentaires d'un même objet domine la diffusion du système.

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (\text{B.7})$$

La diffusion aux petits angles par des objets sans interactions et de taille finie est directement liée à la forme des objets. Différentes formes d'objets sont décrites au Chapitre I, sur lesquelles nous ne reviendrons pas ici.

B.4. Notion de variation de contraste

La diffusion de neutrons peut être indispensable pour déterminer la structure de solutions complexes qui comportent des diffuseurs appartenant à deux espèces chimiques différentes (cœur et couronne). C'est le cas des solutions de copolymères ou de polymères greffés sur une surface solide pour lesquels l'intensité diffusée s'écrit, comme décrit dans le chapitre I, dans le modèle de "Pedersen" :

$$F_{hybride}(q) = v_{cœur}^2 \cdot (\Delta\rho_{cœur})^2 \cdot F_{cœur}(q) + N \cdot (\Delta\rho_{chain})^2 \cdot v_{chain}^2 \cdot F_{chain}(q) + 2 \cdot N \cdot v_{cœur} \cdot v_{chain} \cdot (\Delta\rho_{cœur}) \cdot (\Delta\rho_{chain}) \cdot S_{cœur-chain}(q) + N(N-1) \cdot (\Delta\rho_{chain})^2 \cdot v_{chain}^2 \cdot S_{chain-chain}(q) \quad (\text{B.8})$$

Cette expression mélange les facteurs de structure partiels $F(q)$ et les longueurs de contrastes $(\Delta\rho)$. La détermination de la structure partielle de ce genre d'objets est basée sur la méthode de variation de contraste. Elle consiste à utiliser comme solvant un mélange contenant y molécules D et $(1-y)$ molécules H. La longueur de diffusion cohérente moyenne du solvant $b_s(y)$ et la longueur de contraste d'un diffuseur α deviennent :

$$b_s(y) = y b_{sD} + (1-y) b_{sH}, \text{ et } \Delta\rho(y) = b_\alpha \cdot v_s - b_s(y) \cdot v_\alpha \quad (\text{B.9})$$

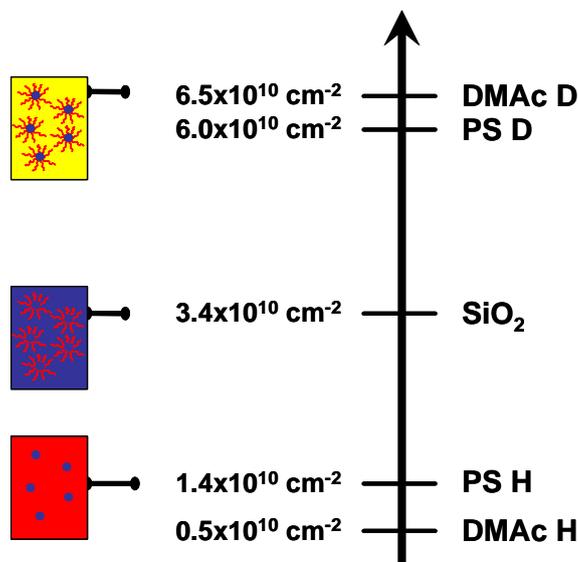


Schéma B-2 : Notion de contraste et extinction des espèces. Cas de particules greffées de PS dans un mélange de DMAc H et D

Deux valeurs particulières de y sont particulièrement intéressantes :

- La composition du solvant à laquelle le cœur de l'objet est éteint donc où $(\Delta\rho_{\text{cœur}})$ devient nul.
- Et la composition du solvant à laquelle les chaînes sont éteintes, donc où $(\Delta\rho_{\text{chaînes}})$ devient nulle.

Cette méthode d'extinction de contraste donne directement un des facteurs de forme partiels de l'objet. Ainsi dans le cas où le cœur est éteint, le facteur de forme de la couronne de polymère (déjà exposé au chapitre I) s'écrit :

$$F_{\text{couronne}}(q) = N \cdot (\Delta\rho_{\text{chain}})^2 \cdot v_{\text{chain}}^2 \cdot F_{\text{chain}}(q) + N(N-1) \cdot (\Delta\rho_{\text{chain}})^2 \cdot v_{\text{chain}}^2 \cdot S_{\text{chain-chain}}(q) \quad (\text{B.10})$$

La description des objets diffusant devient plus simple, en accédant à différentes parties de la structure indépendamment du terme d'interférence cœur/chaînes, souvent difficile à déterminer.

La densité de longueur de diffusion cohérente peut être calculée pour des molécules et des structures connues selon l'équation suivante :

$$\rho = \frac{N_{\text{Av}} \times d}{M} \times \left(\sum a_i \cdot b_i \right), \quad (\text{B.11})$$

avec ρ , la densité de longueur de diffusion du polymère, N_{Av} le nombre d'Avogadro, d la densité du polymère, M la masse molaire de l'unité statistique, b_i la section efficace de

diffusion cohérente en cm^2 donné pour chaque atome i , et a_i la quantité d'atome i présent dans une unité statistique.

Par contre, lorsque la structure est mal connue, il est possible de déterminer la densité de longueur de diffusion par une expérience de variation de contraste. Nous avons choisi d'appliquer cette méthode aux nanoparticules de silice, car si cette dernière est poreuse ou de structure imparfaite, sa densité et donc sa densité de longueur de diffusion seront différentes. Une expérience de variation de contraste consiste à relever le niveau de l'intensité diffusée I en fonction du vecteur de diffusion, pour différents indices du solvant, dont la valeur est ajustée en mélangeant des espèces hydrogénées et deutériées.

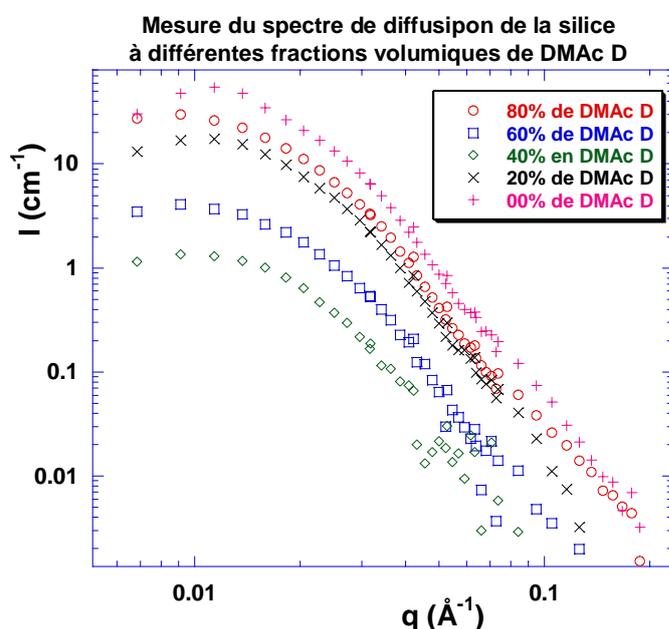


Figure B-1 : Signal de diffusion de la silice pour différents ratios de DMAc H et DMAc D, $\Phi_{\text{SiO}_2} = 2\%_v$

Nous avons fait une série de mesures de la silice nue en mélange de solvant H/D ($\square_d = 0\%$, 20%, 40%, 60%, 78.3%, 90%). Ainsi, pour un mélange contenant y molécules D et $(1-y)$ molécules H, on calcule la longueur de diffusion cohérente moyenne du solvant $b_s(y)$ par l'équation :

$$b_s(y) = y b_{sD} + (1-y) b_{sH} \quad (\text{B.12})$$

L'intensité cohérente étant proportionnelle au carré du contraste entre silice et solvant, nous avons choisi une valeur de q , relevé l'intensité I , et soustrait le bruit incohérent I_b déterminé à grand q où le signal cohérent est manifestement négligeable.

Avec l'expression générale de la diffusion d'objets identiques, sans interactions, de fraction volumique Φ et de volume v , lorsque la symétrie est sphérique, a pour expression :

$$I(q) = \Phi \cdot v \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \quad (\text{B.13})$$

avec $P(q)$ la facteur de forme de l'objet, qui reste identique quel que soit le contraste ($\Delta\rho$) avec le solvant.

Nous avons répété cette opération pour différents vecteurs d'onde, incluant le maximum de l'intensité. Ensuite nous avons représenté la racine carré de $(I-I_b)/\Phi_{si}$ en fonction de la densité de longueur de diffusion du solvant (b_s).

Ainsi, en traçant pour différentes valeurs de q_s :

$$(\Delta\rho) = \sqrt{I_{silice}|_q} = f(b_s(y)|_q) \quad (B.14)$$

on détermine expérimentalement la densité de longueur de diffusion de la silice nanométrique, en relevant le point d'intersection de la famille de droites obtenue pour chaque q qui coupent l'abscisse à la densité de longueur de diffusion de notre silice.

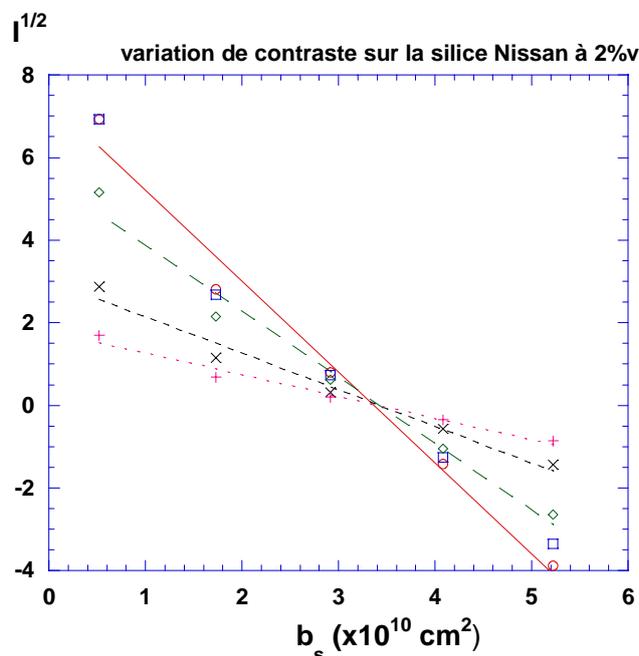


Figure B-2: Expérience de variation de contraste sur silice Nissan Chemical

La valeur obtenue pour les particules Nissan dispersées dans le DiMéthyl Acétamide, à une fraction volumique de 2%v, est de $3.4 \times 10^{10} \text{ cm}^2$.

B.5. Soustraction du bruit de fond

L'intensité diffusée par un échantillon contient souvent deux contributions, la diffusion cohérente et incohérente. La diffusion cohérente est le résultat des interférences entre ondes diffusées par les noyaux, et reflète donc l'agencement spatial ('la structure') de ces derniers. A ce signal s'ajoute la diffusion incohérente, qui ne contient pas d'information spatiale parce qu'elle est due au désordre isotopique ou de spin des noyau. Par conséquent, elle ne dépend pas de q .

La difficulté expérimentale consiste en la soustraction du signal incohérent de l'intensité totale diffusée. Dans certains cas, comme par exemple dans celui des particules de silice nues, on peut soustraire le bruit de fond qu'il faut pour obtenir la loi de Porod en q^{-4} due à l'interface lisse silice-solvant. Dans d'autres cas, on peut employer la méthode dite "de point loin", qui consiste à estimer la diffusion incohérente à partir de l'intensité aux grands q . Cette méthode marche évidemment seulement si la diffusion cohérente est devenue négligeable. Une autre possibilité est la fabrication de témoins, c'est-à-dire d'échantillons homogènes à l'échelle moléculaire (sans structure) qui produisent le même signal incohérent qu'un échantillon dont on cherche à déterminer la structure.

Le solvant-H pur et le solvant-D pur n'ont pas de structure : diffusion plate, indépendante de q , comme on s'attend pour une diffusion incohérente. Par contre les mélanges H/D donnent des intensités qui dépendent de q , il y a donc une contribution cohérente au signal. Lors des campagnes de mesure, nous avons mesuré le signal de diffusion "incohérent" de mélanges de DMAc hydrogéné et deutérié, aux fractions volumiques de solvant D suivantes : $\Phi_D = 0\%$, 42%, 70%, 80% et 100%.

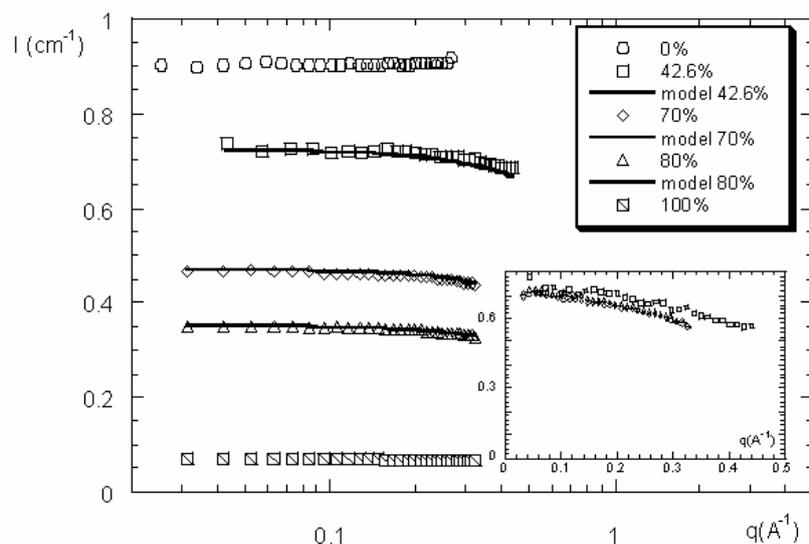


Figure B-3 : Signal expérimental (symboles) et ajustement théorique (trait continu) du bruit de fond d'un mélange de DMAc H et D à différentes proportions. L'insert présente les courbes normalisées par $\Phi_D(1-\Phi_D)$ pour l'ensemble des compositions.

Nous notons que l'intensité de diffusion diminue lorsque la fraction volumique de solvant D, ce qui est en accord avec la diminution de la quantité de protons en solution. Nous avons tenté de déterminer le signal de diffusion théorique de ces échantillons. Pour cela, nous proposons une loi permettant de relier le signal de diffusion du solvant hydrogéné pur (I_H), et du solvant deutérié pur (I_D).

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{\text{incohérent pur}} = \Phi_D I_D + (1 - \Phi_D) I_H \quad (\text{B.15})$$

En ajoutant un troisième terme que l'on appellera "terme de mélange" nous pouvons donner une structure au signal de diffusion à grands qs.

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{\text{mélange}} = \Phi_D (1 - \Phi_D) (b_{c,H} - b_{c,D})^2 \frac{f(q)}{v} \quad (\text{B.16})$$

Pour cela, nous avons choisi d'utiliser une loi de "Guinier" pour la fonction $f(q)$, dont l'ajustement du rayon décrit la taille limite du domaine de mélange des deux espèces deutériées et hydrogénées.

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Bruit de Fond incohérent total}} = \Phi_D I_D + (1 - \Phi_D) I_H + \Phi_D (1 - \Phi_D) \beta e^{\frac{-q^2 R_g^2}{3}} \quad (\text{B.17})$$

Le préfacteur β , en toute rigueur doit tenir compte des hétérogénéités locales de contraste entre espèce H et D comme décrit en équation (B.16). Cependant, expérimentalement ce préfacteur permet d'ajuster le niveau de l'intensité diffusée. On relèvera la valeur expérimentale pour la comparer la valeur théorique obtenue par calcul, pour un mélange de DMAc H et de DMAc D : 0.57 cm^{-1} .

Pour les différents mélanges de solvant pur, nous avons obtenu $\beta = 0.7 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est légèrement supérieur à la valeur théorique, mais en bon accord qualitatif.

Le niveau de l'incohérent du solvant hydrogéné pur est de $I_H = 0.9 \text{ cm}^{-1}$, et de $I_D = 0.069 \text{ cm}^{-1}$ pour le solvant deutérié pur. Ce qui permet de généraliser l'équation pour un mélange de DMAc H et D :

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{\text{BF DMAc}} = \Phi_D \times 0.069 + (1 - \Phi_D) \times 0.9 + \Phi_D (1 - \Phi_D) \times 0.7 \times e^{\frac{-q^2 R_g^2}{3}} \quad (\text{B.18})$$

Le volume d'une molécule de DMAc est déterminé à partir de sa densité ($d = 0.937$) : $v_{\text{DMAc}} = 1.54 \times 10^{22} \text{ cm}^3$. On compare valeur du rayon de giration obtenu par ajustement de la courbe de bruit de fond ($R_g = 2.4 \text{ \AA}$) que l'on ramène à un rayon de sphère dure $R = 3.1 \text{ \AA}$ par $R_g^2 = 3/5 R^2$ au rayon de la molécule calculé à partir de son volume : 3.3 \AA .

On constate que toutes ces valeurs expérimentales sont cohérentes, ce qui conforte dans l'idée que ce solvant particulier présente lors du mélange des espèces deutériées et hydrogénées, une organisation locale, avec des hétérogénéités de contraste conduisant à un signal de bruit de fond non plat.

La soustraction du bruit de fond pour les échantillons contenant du solvant D a été systématiquement effectuée, à l'aide de cette équation semi empirique. Dans les mélanges complexes des prélèvements cinétiques, le niveau du signal du bruit de fond des espèces

hydrogénées (I_H) est mesuré en préparant un témoin contenant le monomère et le solvant aux bonnes proportions de la solution, alors que le niveau de l'incohérent I_D est déterminé par le solvant deutérié pur. Le bruit de fond ainsi calculé par l'équation (B.17), en fonction des valeurs expérimentales de I_H et I_D est retranché au signal de diffusion sur toute la gamme de vecteur de diffusion, en ajustant le rayon de giration à grands q s ($q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) pour obtenir un signal cohérent en loi de puissance pour ces vecteurs de diffusion.

Annexe C

Annexe C. Explicitation des termes employés en RMN du ^{29}Si

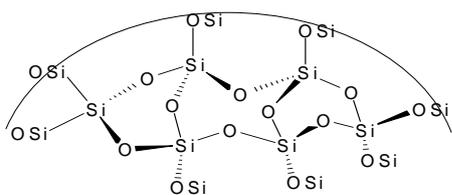
En RMN du silicium une codification spécifique est utilisée suivant le type de liaison que cet atome tétravalent peut effectuer.

En fonction de ce type de liaison, la réponse obtenue en RMN aura un déplacement chimique différent.

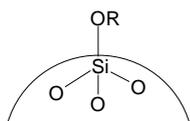
Nous décrivons ici deux notations rencontrées en RMN pour lesquelles nous sommes concernés, mais il existe d'autres types de structure de l'atome de silicium pouvant être décrits par la RMN, mais que nous n'aborderons pas dans cette annexe.

- Cas de l'atome de silicium appartenant à la silice.

Le premier cas est celui d'un atome de silicium appartenant à un « massif » de silice. Il ne possèdera donc que des liaisons Si-O, et il lui correspondra la lettre-code : **Q**. On les caractérise en RMN du silicium avec un déplacement chimique à environ -100 ppm. Ces motifs Q peuvent être de plusieurs types, suivant que l'oxygène lié au silicium relie un autre atome de silicium ou un substituant R (avec R pouvant être un H, un chaîne alkyle ou aryle). Les déplacements chimiques s'en trouvent légèrement modifiés, ce qui permet de compter le nombre d'atomes de silicium de surface. Il leur correspond donc également une codification schématisée ci-dessous :

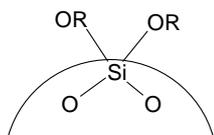


Sur ce schéma sont représentés des atomes de silicium appartenant au réseau de la silice dont les quatre liaisons sont reliées à un autre atome de silicium par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. On les dit **Q4**.



Pour ce schéma, on s'intéresse à un atome de silicium qui se retrouve en surface d'une particule de silice, et dont une liaison ne lie pas, par l'intermédiaire d'un oxygène, un autre atome de silicium, mais un groupement R

qui peut être un hydrogène ou une chaîne carbonée. On les dit **Q3**.



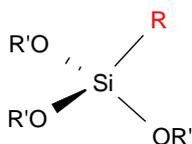
Ici, toujours cet atome de silicium de surface, dont deux liaisons ne participent pas au réseau de silice, et possèdent donc deux substituants OR. Ce sont des siliciums géminaux. On les dit **Q2**.

Il pourrait exister par extension un motif Q1, mais dans notre cas on ne les rencontre pas.

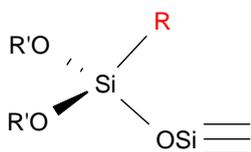
- Cas des atomes de silicium provenant des silanes introduits.

Les silanes introduits pour la fonctionnalisation des particules de silice possédant des atomes de silicium discernables de ceux appartenant à la silice. Ils possèdent un déplacement chimique plus déblindé et sortent à -60 ppm en RMN du silicium. Etant donné que les silanes n'ont que trois liaisons Si-O, on attribue à leur atome de silicium la lettre T.

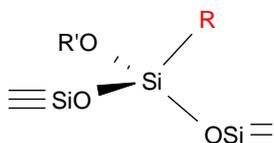
Les silanes peuvent se lier avec un ou plusieurs autres atomes de silicium en se condensant par une ou plusieurs liaisons. En fonction du nombre de liaisons avec un autre atome de silicium, un indice sera donné à cette lettre T.



Ici on représente un silane auquel correspond la lettre T pour son atome de silicium en RMN.

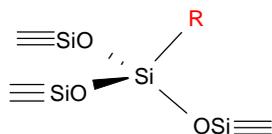


Pour ce schéma de molécules, un des groupements R' a été substitué par un atome de silicium pouvant provenir de la silice ou une autre molécule de silane. On dit que ce sont des motifs **T1**.



Dans ce cas nous avons deux groupements R' qui sont substitués par des

atomes de silicium. C'est pourquoi l'on dit que ce sont des motifs **T2**.



Pour ce silane, ses trois groupements R' sont substitués par des atomes de silicium. Ce silane contient donc un silicium de motif **T3**.

En couplant les renseignements obtenus à partir des motifs Q à ceux issus des motifs T, il est possible de remonter aux proportions de silanes greffés par rapport à ceux polycondensés entre eux, et de savoir ainsi si les silanes sont greffés en monocouche à la surface du silicium ou si ils forment plusieurs niveaux de silanes polycondensés les uns sur les autres. Ces résultats sont présentés au chapitre II

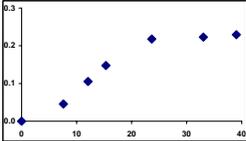
Annexe D

Annexe D. Polymérisation du MABu sur des particules agrégées, influence de la floculation sur le signal de diffusion

D.1. Suivi cinétique par DNPA : cas de particules agrégées

Dans cette Annexe, nous allons décrire les résultats pour la synthèse SiP28, effectuée avant la mise en place de tests préliminaires de gélification. Au cours de cette synthèse, nous avons polymérisé du méthacrylate de n-butyle sur des particules de silice fonctionnalisées avec 0,4 fonctions halogénées par nm² (voir conditions opératoires dans le Tableau D-1). Nous avons travaillé avec 49%_v de monomère en solution, tout le monomère étant introduit en une fois en début de polymérisation. Les stoechiométries utilisées sont 0,62 équivalent de cuivre (I) et de PMDETA par rapport à l'amorceur total.

Tableau D-1 : Conditions opératoire, greffage PMABU, expérience SiP28.

Nom échantillon	Cu/PMDETA/Am	amorceur libre (éq greffés)	Nb de Br/nm ²	Conversion en %	t (min)	$\ln(Mo/M)=f(t^{2/3})$	%w SiO ₂ dans sol de départ	%v MABu	Gélification	Nbs d'additions de monomère
AEH SiP28	0.62/0.63/1	1.52	0.4	22.4	360		3.48	49	OUI	1

La polymérisation a été conduite pendant 6 heures, et permet d'atteindre un plateau de conversion de 22% en 120 min. La courbe cinétique présente une linéarité en début de réaction, puis la concentration en espèces radicalaires baisse, dû certainement à la présence de terminaisons irréversibles se traduisant par l'apparition d'un plateau, et la polymérisation s'arrête.

À partir de chaque prélèvement de cinétique, nous préparons deux échantillons : l'un est placé dans une cellule pour DNPA sans aucune addition de solvant ; il est donc en solvant hydrogéné. Le calcul de la densité de longueur de diffusion du polyméthacrylate de butyle, et de son monomère montre que le polymère peut être considéré comme matché en solvant hydrogéné pur. Donc les prélèvements analysés sans ajout de solvant deutérié permettent d'observer la silice et de déterminer l'état d'agrégation de celle-ci.

Dans l'autre échantillon, on ajoute du DMAc deutérié en bonne proportion, afin d'obtenir l'extinction de la silice.

La difficulté majeure rencontrée pour ces échantillons fut la démixtion observée au bout de quelques heures, dans les cellules de mesure DNPA. Le choix d'analyser la phase décantée ou la phase en suspension a été difficile à prendre : le surnageant pouvait contenir des particules bien dispersées, mais en concentration plus faible, alors que le culot de la cellule pouvait présenter une concentration en matière plus importante, donc un signal plus important, mais avec une moins bonne dispersion des particules. Comme la phase décantée représentait un volume trop faible pour pouvoir occuper toute la largeur du faisceau, il a été choisi d'observer principalement la phase surnageante. Seuls trois culots de cellule ont été observés par DNPA, à une configuration seulement, pour déterminer le rapport de concentration entre le surnageant et la phase démixée.

D.2. Matching du polymère: évolution de la dispersion colloïdale au cours de la polymérisation

Nous nous intéressons tout d'abord à l'état d'agrégation des particules de silice dans la solution. Pour cela, nous travaillons dans les conditions d'extinction du polymère, et pouvons donc observer les particules de silice à différents temps de polymérisation. La Figure D-1 montre que le signal de diffusion de la silice se superpose à grands vecteurs de diffusion, pour les différents prélèvements effectués. Ceci nous permet d'affirmer que, malgré la démixtion, la concentration de la silice dans le surnageant ne change pas au cours de la polymérisation. Aux petits vecteurs de diffusion, nous obtenons un signal caractéristique d'agrégats fractals, peu denses, car la remontée aux petits angles respecte une loi de puissance en q^{-2} . La taille maximale des agrégats n'étant pas observable dans la gamme de vecteurs de diffusion explorée, il n'est pas possible de la déterminer ; nous pouvons seulement dire qu'il s'agit d'un rayon supérieur à $\pi/q=1050\text{\AA}$. Cette valeur est estimée à partir du plus petit vecteur de diffusion mesuré au cours de ces expériences.

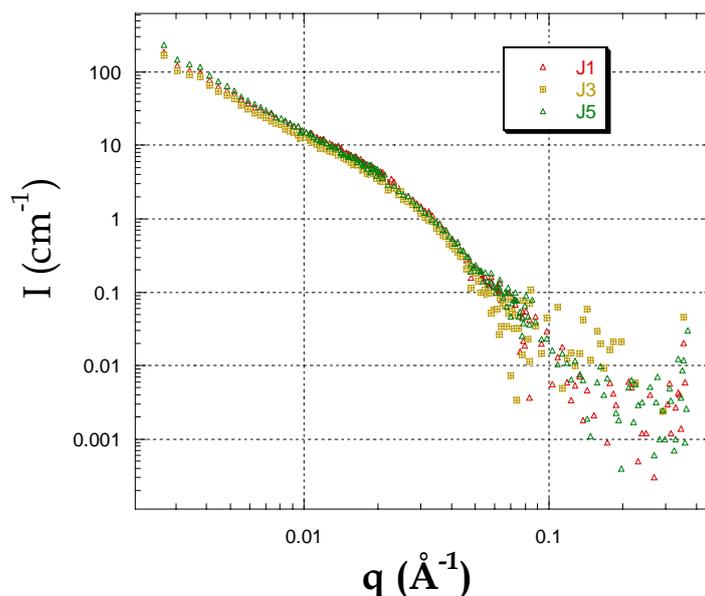


Figure D-1 : Caractérisation de l'état d'agrégation des particules, échantillon SiP28

En conclusion, les agrégats restent de grande taille pour cette synthèse amorcée déjà dans des conditions de forte agrégation, sans évolution importante ni dans le sens d'une agrégation complète, ni dans celle d'une désagrégation notable.

D.3. Matching de la silice : étude de la croissance de la couronne

Toujours dans l'étude du suivi cinétique de cette polymérisation, nous considérons maintenant le cas où la silice est éteinte et on caractérise la couche de polymère.

Dans la Figure D-2 nous avons mesuré le signal de diffusion du polymère à différents temps de polymérisation, en vérifiant au point zéro, avant polymérisation que la silice est bien éteinte (signal plat et d'intensité suffisamment faible)

On observe une augmentation de l'intensité diffusée avec l'avancement de la réaction. Le signal se décompose tout comme pour le polystyrène en trois parties. La première partie correspond aux vecteurs de diffusion compris entre $0,01\text{\AA}^{-1}$ et $0,1\text{\AA}^{-1}$, dans laquelle on observe un épaulement. L'intensité de cet épaulement augmente et sa position se déplace légèrement vers les petits vecteurs de diffusion. Nous avons vu pour le polystyrène que cet épaulement est relié à l'épaisseur de la couronne, et que l'augmentation de l'intensité observée correspond à une augmentation de la masse de la couronne. La seconde partie du spectre pouvant être décrite concerne les grands angles ($q > 0,1\text{\AA}^{-1}$). Le facteur de forme du noyau ou de la couronne, dont la seule taille caractéristique (rayon) est bien plus grande que les tailles sondées, donnent une diffusion de "Porod" en q^{-4} ; avec un préfacteur (permettant de remonter à la surface spécifique) tel que ce signal est négligeable devant celui de la chaîne

aux échelles locales. Pour ces échantillons de suspensions non lavées, le signal peut cependant provenir autant du polymère en solution que du polymère greffé sur les particules. Pour le polymère libre, le signal attendu est en solvant Θ en q^{-2} ($q^{-1.7}$ en bon solvant) proportionnel à sa concentration, pour $q > 1/\xi$, ξ étant la taille du blob. Il varie avec la concentration c comme $c^{-3/4}$, et est de l'ordre de 20 \AA pour $c = 0.1 \text{ g/cm}^3$. Il est donc vraisemblable que nous soyons dans ce régime pour $q > 67 \cdot 10^{-2}$. Sur les courbes de la Figure D-2, nous constatons que le signal respecte une loi de puissance, dont l'exposant change au cours de la polymérisation en passant par la valeur 1 pour aller jusqu'à 2 environ. Ce changement peut s'interpréter par un comportement différent du polymère greffé entre le début de la polymérisation et la fin de la réaction. Lorsque les chaînes greffées sont encore très courtes, elles peuvent former, une brosse de chaînes étirée, à la fois à cause de la forte densité de greffage s'il y a lieu, et de leur rigidité intrinsèque (longueur de persistance). La diffusion à grand q sera analogue à celle de bâtonnets, avec une pente proche de q^{-1} . Lorsque les chaînes deviennent plus longues, elles disposent, plus loin de la surface, de plus d'espace pour adopter une conformation gaussienne. Elles diffuseront alors à grand q avec une pente en q^{-2} . Ce changement d'exposant apparent signifierait alors que le signal des chaînes greffées domine sur celui du polymère libre au moins au début.

La troisième partie pertinente du signal concerne les petits vecteurs de diffusion, dont l'extrapolation à $q \rightarrow 0$ permet normalement de déterminer la taille et la masse de la couronne. Cette extrapolation est possible quand l'intensité tend visiblement vers une valeur finie, ce qui en représentation log-log se traduit par un plateau. Pour ces suspensions, comme déjà observé lorsque le polymère est éteint, nous sommes en présence d'agrégats plus grands que les particules élémentaires c'est pourquoi le signal remonte aux petits vecteurs de diffusion. Les particules isolées, même greffées de polymère constituant une couronne de 300 \AA , génèrent normalement un plateau aux vecteurs de diffusion observable dans la fenêtre de mesure. Il n'est par conséquent, pas possible d'effectuer une étude quantitative sur ces spectres.

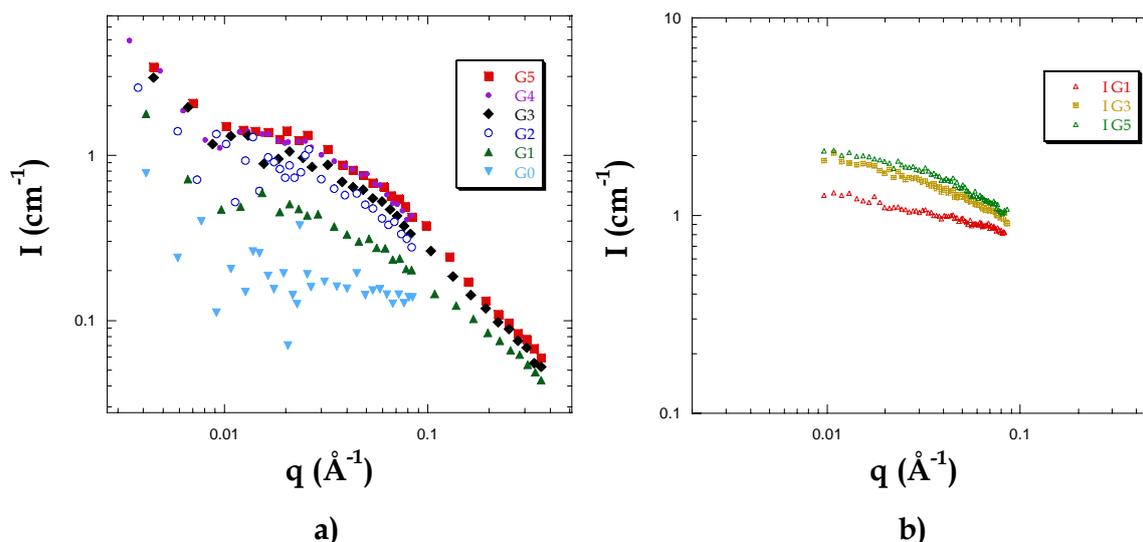


Figure D-2 : Caractérisation de la couronne, au cours du suivi cinétique de la polymérisation, échantillon Si P28 : a) surnageant, b) culot.

Par ailleurs, en comparant les Figure D-2 a) mesuré dans le surnageant et b) mesurée dans le culot des cellules pour le second, quatrième et sixième point cinétique, nous constatons que le signal diffusé par le surnageant lorsque la silice est éteinte, est au minimum divisé par deux, par rapport au signal du culot, ce qui signifie que la fraction volumique de silice dans le culot représente les deux tiers de la silice initialement introduite. Ce facteur de dilution n'est pas très important si l'on se place dans le cadre d'une séparation classique entre une phase "riche" et une phase "pauvre". La phase décantée ne contient donc pas la majorité de la silice; nous ne serions pas très éloignés de la limite de stabilité des agrégats. Il peut aussi y avoir d'autres raisons (qualité de la couche greffée ?) pour laquelle certains agrégats (mais une fraction seulement) auraient démixé.

D.4. Synthèse

Pour cette synthèse initiée dans des conditions de forte agrégation, bien que les agrégats restent de grande taille comme vu aussi bien en extinction du polymère que de la silice, il y a néanmoins des signes forts en faveur d'une croissance de polymère greffé. Ces expériences confortent la possibilité de faire croître des bruns de polymère à la surface des particules, mêmes agrégées, cependant les interactions entre chaînes greffées ne sont pas suffisante pour visualiser une désagrégation des particules. Dans le chapitre IV, nous nous sommes attaché à préserver les particules à l'état dispersé, notamment grâce aux tests de stabilité colloïdale, afin de mieux caractériser la structure des objets ainsi synthétisés.

