

Année 2003

## THESE

Présentée devant **L'UNIVERSITE DE SAVOIE**

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

Formation Doctorale **Matériaux Polymères et Composites**

*Ecole Doctorale de l'Université de Savoie*

Par

**Sandrine Marceau**

*Ingénieur diplômée de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*

---

# ARCHITECTURE MULTIECHELLE ET PROPRIETES MECANIQUES DE NANOCOMPOSITES

---

Soutenue le 26 mai 2003 devant la commission d'examen :

|        |               |                       |
|--------|---------------|-----------------------|
| JURY : | N.D. ALBEROLA | Directeur de thèse    |
|        | D. BROWN      |                       |
|        | Y. CHEVALIER  |                       |
|        | L. LEGER      | Rapporteur            |
|        | F. LEISING    |                       |
|        | P. MELE       |                       |
|        | A. VIDAL      | Président, Rapporteur |

*Thèse préparée au Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés  
Spécifiques, UMR CNRS 5041 de l'Université de Savoie*

# REMERCIEMENTS

---

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS – UMR CNRS 5041, Université de Savoie) au Bourget du Lac.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur N.D. Albérola qui a dirigé cette étude. Ses conseils scientifiques et son enthousiasme m'ont permis de mener à bien ce travail.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Patrice Mélé, Maître de Conférences au LMOPS, qui a assuré le suivi de l'ensemble de la thèse. Ses conseils scientifiques, son enthousiasme, sa disponibilité et son soutien m'ont été très précieux tout au long de ce travail.

Je remercie également David Brown, Professeur au LMOPS, d'avoir encadré toute la modélisation des nanocomposites par dynamique moléculaire.

Je voudrais aussi remercier Yves Chevalier, Directeur de Recherches au LMOPS, qui a effectué la synthèse des latex de PBMA et a assuré le suivi des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Alain Vidal, Directeur de Recherches à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI, Mulhouse), qui a accepté d'être rapporteur de ce travail et de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je le remercie également pour l'accueil qu'il m'a réservé lors de mes visites à Mulhouse.

Je remercie également Liliane Léger, Professeur au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée au Collège de France, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et de participer au jury de la soutenance.

Je tiens aussi à remercier Frédéric Leising, de Rhodia Recherches à Aubervilliers d'avoir accepté de participer à ce jury.

De nombreuses compétences scientifiques et techniques ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Mes remerciements s'adressent à Bassel Haidar, Directeur de Recherches à l'ICSI, pour son aide et pour l'accueil qu'il m'a réservé lors de mes séjours en Alsace.

Je tiens à remercier Gilles Castelein et Francis Muller, de l'ICSI, pour la caractérisation morphologique des nanocomposites par AFM.

A Mulhouse, je tiens également à remercier Luc Delmotte, du Laboratoire des Matériaux Minéraux de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, pour l'étude des nanocomposites par RMN du solide. Je remercie également Séverinne Rigolet pour le temps qu'ils ont passé tous les deux à l'analyse des spectres de RMN.

Je remercie aussi Béatrice Vacher et Jean-Michel Martin, du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, de l'Ecole Centrale de Lyon, pour la caractérisation morphologique des matériaux par microscopie électronique à transmission.

Mes remerciements vont également à Sandrine Lyonnard et Olivier Spalla, du laboratoire des rayons X aux petits angles (SCM-DRECAM, au CEA à Saclay) qui m'ont permis d'effectuer des mesures de SAXS dans leur laboratoire.

Je remercie aussi Michel Paillet et Alain Dufresne, du Centre d'Etudes des Macromolécules Végétales, à Grenoble, où j'ai pu effectuer des expériences de DSC à basse température.

Je tiens aussi à remercier Cathy Marestin, Chargée de Recherches au LMOPS, qui a réalisé les mesures de chromatographie.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres du Laboratoire qui m'ont aidée et soutenue pendant ma thèse.

Je remercie également les doctorants et stagiaires de DEA, passés et actuels, et le personnel de l'IUT de Chambéry pour leur soutien et leur bonne humeur.

Enfin, je remercie , le  et le *blondin* pour leur participation, *la listasse* pour les pauses...

# Sommaire

|                                                                            |           |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCTION</b>                                                        | <b>3</b>  |
| <b>CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE</b>                                           | <b>5</b>  |
| <b>I.1. LES NANOCOMPOSITES</b>                                             | <b>6</b>  |
| I.1.1. DIFFÉRENTS TYPES DE NANOCOMPOSITES .....                            | 6         |
| I.1.2. SYNTHÈSE CHIMIQUE .....                                             | 6         |
| I.1.3. CARACTÉRISATION DE LA SURFACE DE LA SILICE.....                     | 8         |
| I.1.4. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES .....                                | 13        |
| <b>I.2. INTERACTIONS CHARGE-CHARGE ET POLYMERE-CHARGE</b>                  | <b>18</b> |
| I.2.1. INTERACTIONS CHARGE-CHARGE.....                                     | 18        |
| I.2.2. INTERACTIONS POLYMERE-CHARGE.....                                   | 20        |
| I.2.3. PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES DES NANOCOMPOSITES.....                   | 25        |
| <b>I.3. OUTILS PRÉDICTIFS A DIFFERENTES ECHELLES</b>                       | <b>31</b> |
| I.3.1. PRÉDICTIONS A L'ECHELLE MESOSCOPIQUE .....                          | 31        |
| I.3.2. PREDICTIONS A L'ECHELLE MOLECULAIRE DE SYSTÈMES NANOCOMPOSITES..... | 37        |
| I.3.3. CONCLUSION .....                                                    | 40        |
| <b>CHAPITRE II. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES</b>                 | <b>41</b> |
| <b>II.1. MATÉRIAUX</b>                                                     | <b>41</b> |
| II.1.1. MATRICE POLY (MÉTHACRYLATE DE BUTYLE).....                         | 41        |
| II.1.2. SILICE COLLOÏDALE .....                                            | 47        |
| II.1.3. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES .....                               | 49        |
| <b>II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>                                     | <b>51</b> |
| II.2.1. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....                            | 51        |
| II.2.2. ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE DES NANOCOMPOSITES.....                  | 52        |
| II.2.3. ANALYSE DE LA MOBILITÉ MOLÉCULAIRE .....                           | 56        |
| <b>CHAPITRE III. ETUDE EXPÉRIMENTALE</b>                                   | <b>62</b> |
| <b>III.1. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES</b>                           | <b>63</b> |
| III.1.1. COMPOSITION DES ÉCHANTILLONS .....                                | 63        |
| III.1.2. DISCUSSION .....                                                  | 69        |

|                                                                   |            |
|-------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>III.2 ANALYSE MORPHOLOGIQUE DES NANOCOMPOSITES</b>             | <b>70</b>  |
| III.1.3. ETUDE PAR MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE.....              | 70         |
| III.1.4. ÉTUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION .....  | 79         |
| III.1.5. ANALYSE PAR DIFFUSION DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES..... | 86         |
| III.1.6. CONCLUSION .....                                         | 95         |
| <b>III.2. MODIFICATIONS DE MOBILITÉ MOLECULAIRE</b>               | <b>96</b>  |
| III.2.1. ANALYSE CALORIMÉTRIQUE .....                             | 96         |
| III.2.2. RMN DU SOLIDE .....                                      | 97         |
| III.2.3. COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DES NANOCOMPOSITES.....      | 111        |
| III.2.4. CONCLUSION .....                                         | 118        |
| <b>CHAPITRE IV. OUTILS PRÉDICTIFS À DIFFÉRENTES ÉCHELLES</b>      | <b>119</b> |
| <b>IV.1. MODÉLISATION MECANIQUE</b>                               | <b>120</b> |
| IV.1.1. DOMAINE LINÉAIRE.....                                     | 120        |
| IV.1.2. DOMAINE NON-LINEAIRE .....                                | 125        |
| IV.1.3. CONCLUSION .....                                          | 129        |
| <b>IV.2. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE</b>                                | <b>130</b> |
| IV.2.1. METHODE .....                                             | 130        |
| IV.2.2. CONSTRUCTION DU PBMA ET DE LA SILICE .....                | 135        |
| IV.2.3. CONSTRUCTION DES NANOCOMPOSITES .....                     | 145        |
| IV.2.4. PROPRIÉTÉS DES NANOCOMPOSITES .....                       | 150        |
| IV.2.5. PROPRIÉTÉS MECANIQUES DES NANOCOMPOSITES.....             | 173        |
| IV.2.6. CONCLUSION .....                                          | 178        |
| <b>CONCLUSION</b>                                                 | <b>179</b> |
| <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>                                | <b>181</b> |
| <b>ANNEXE</b>                                                     | <b>194</b> |

# INTRODUCTION

# INTRODUCTION

---

L'introduction de charges de taille nanométrique dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées ou nouvelles, comme les propriétés thermiques, mécaniques, électriques, optiques, de retardateur de feu ou barrière.

La particularité des nanocomposites, par rapport aux composites classiques, est de présenter une très grande quantité d'interface (de l'ordre de  $10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) et de faibles distances interparticulaires. Ainsi, les phénomènes physiques mis en jeu à la surface vont jouer un rôle non négligeable sur le comportement mécanique global de ces matériaux. Les forces d'interaction entre les charges, même faibles, peuvent donner lieu à des phénomènes d'agrégation des charges, pouvant aller jusqu'à l'échelle de l'échantillon (percolation). La percolation des renforts peut alors entraîner une augmentation significative des propriétés mécaniques des nanocomposites.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de renforcement dus aux charges, nous avons choisi d'élaborer des systèmes modèles à matrice polymère amorphe renforcée par des nanoparticules sphériques. Le mélange d'un latex de polymère (PBMA) avec une suspension de charges minérales (silice colloïdale) a ainsi permis, après séchage, d'obtenir des nanocomposites modèles.

L'objectif de ce travail consiste à séparer les contributions respectives du couplage mécanique entre phases et les modifications de mobilité moléculaire des chaînes de la matrice polymère, induites par les interactions aux interfaces, sur le comportement mécanique global des nanocomposites. Dans un premier temps, nous analyserons le comportement de la matrice non renforcée, puis, dans un second temps les éventuelles modifications de mobilité moléculaire du polymère induites par la présence des nanoparticules, en tenant compte de la morphologie des nanocomposites. Les résultats obtenus seront ensuite confrontés à ceux issus de modélisations à différentes échelles :

- à l'échelle mésoscopique, afin de différencier les phénomènes d'agrégation et de percolation des charges et de développer un modèle micromécanique permettant de prédire le comportement viscoélastique linéaire des nanocomposites,
- à l'échelle atomique, afin de simuler par dynamique moléculaire un nanocomposite réaliste prenant en compte les principaux résultats issus de l'analyse expérimentale.

Ainsi, le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la présentation des principaux résultats concernant les nanocomposites publiés dans la littérature. Nous présentons leurs différents modes d'élaboration, en détaillant plus particulièrement les mécanismes de synthèse des latex et de la silice utilisés dans le cadre de cette étude. Nous présentons ensuite une synthèse des principaux résultats issus de la littérature concernant l'influence des interactions charge-charge et polymère-charge sur les propriétés macroscopiques des nanocomposites (morphologie, mobilité moléculaire du polymère, propriétés mécaniques). Enfin, les apports des techniques de modélisation, à des échelles mésoscopique et atomique font l'objet du troisième volet de ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre, les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude sont présentées. Les conditions d'élaboration des nanocomposites étudiés sont ensuite décrites.

L'analyse expérimentale des nanocomposites est présentée dans le chapitre trois. Après avoir présenté leurs caractéristiques physico-chimiques, nous nous attacherons à décrire l'état de dispersion ou de connexion des charges. Nous nous intéressons ensuite aux modifications de mobilité moléculaire du polymère induites par l'introduction des nanoparticules.

Le quatrième chapitre présente les résultats issus des modélisations à l'échelle mésoscopique (modélisation mécanique) et atomique (dynamique moléculaire). En s'appuyant sur des données issues de l'analyse expérimentale, nous tenterons de rendre compte du comportement viscoélastique linéaire des matériaux à l'aide de la modélisation mécanique, puis analyserons les modifications structurales du polymère induites par la présence des nanoparticules à l'aide de la dynamique moléculaire.

Enfin, dans la conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail et nous en tracerons quelques perspectives.

# **CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE**

# CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE

---

Les propriétés macroscopiques des matériaux composites dépendent de la nature des constituants, de leur fraction volumique, de leur arrangement spatial et de la qualité de l'adhésion entre constituants. Des modifications supplémentaires de comportement peuvent également apparaître quand on s'intéresse aux particules renforçantes de taille nanométrique. En effet, dans le cas des nanocomposites, les distances interparticulaires deviennent de l'ordre de grandeur du rayon de giration des macromolécules (quelques nm). De plus, les valeurs importantes du rapport surface/volume des charges induisent des augmentations de l'intensité des interactions entre charge et polymère. Différents travaux ont montré qu'il existe au voisinage des charges une zone où la mobilité des chaînes macromoléculaires est réduite, généralement désignée par interphase. La formation, puis le développement de cette zone vont être liés à la compétition des interactions entre charges et polymère-charge, éventuellement favorisée par la présence d'agent de couplage ou de recouvrement.

Ce chapitre est destiné à présenter les principaux résultats issus de la littérature sur les nanocomposites. Il est divisé en trois parties :

- dans un premier temps, les différents modes d'élaboration des nanocomposites sont présentés, en s'attardant sur celui que nous utiliserons expérimentalement : le mélange et séchage de deux suspensions colloïdales,
- la deuxième partie est consacrée à l'analyse de l'influence des interactions charge-charge et polymère-charge sur la morphologie et sur le comportement macroscopique des nanocomposites,
- enfin, nous présenterons les différents outils développés dans la littérature pour prédire les propriétés des nanocomposites à différentes échelles d'analyse.

## I.1. LES NANOCOMPOSITES

### I.1.1. DIFFERENTS TYPES DE NANOCOMPOSITES

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour élaborer des nanocomposites. Elles résultent de la combinaison des différents modes d'introduction de chacune des deux phases [1]. Par ces méthodes, on peut obtenir des nanocomposites par :

- mélange physique : la phase organique est introduite sous forme de polymère et les renforts sont préformés,
- voie sol-gel : les phases organique et inorganique sont mélangées sous forme de monomère polymérisable. La synthèse des deux phases se fait alors simultanément.

Dans le cadre de cette étude, les nanocomposites sont formés à partir du mélange d'un polymère sous forme de latex et de nanoparticules minérales sphériques préformées. C'est donc l'élaboration de ce type de matériau que nous allons étudier plus en détail.

### I.1.2. SYNTHÈSE CHIMIQUE

#### I.1.2.a. Polymérisation organique : polymérisation en émulsion

Le milieu réactionnel d'une polymérisation en émulsion [2-5] est généralement constitué par de l'eau, un ou plusieurs monomères peu solubles dans l'eau, un émulsifiant et un générateur de radicaux (par exemple le persulfate de potassium  $K_2S_2O_8$ ).

Il se forme alors trois phases :

- $H_2O$  dans laquelle est dissoute une faible quantité de monomère et d'émulsifiant,
- des gouttelettes de monomère, dont la taille est de l'ordre de  $1\ \mu m$ ,
- des micelles de monomère et d'agent tensioactif dont le diamètre est de l'ordre de  $100\ \text{\AA}$ .

Le partage du monomère entre ces trois phases est contrôlé par l'équilibre thermodynamique et dépend de nombreuses variables telles que la structure chimique du monomère, sa solubilité dans l'eau et la structure et les propriétés de l'émulsifiant employé.

Le générateur de radicaux est soluble dans l'eau exclusivement où il se décompose en radicaux libres. Ceux-ci attaquent le monomère dissous dans l'eau à faible concentration, ce qui forme des oligomères actifs.

On a donc les réactions suivantes dans l'eau avec le persulfate de potassium :





Dès qu'ils atteignent une certaine taille, ces oligomères deviennent insolubles dans l'eau et précipitent en formant une particule de polymère (nucléation homogène) ou sont captés par une micelle, qui devient active (nucléation micellaire).

La croissance des particules de polymère continue ensuite grâce à la diffusion du monomère. Pour assurer leur stabilisation, les particules de polymère captent l'émulsifiant disponible au détriment des micelles inactives qui disparaissent. Quand tout l'émulsifiant a été consommé, il n'y a plus formation de nouvelles particules. Elles croissent jusqu'à épuisement des gouttelettes de monomère.

On obtient donc un latex constitué des particules de polymère entourées par l'émulsifiant. On retrouve l'amorceur aux extrémités des chaînes de polymère.

Le nombre et la taille des particules peuvent être contrôlés en agissant sur les concentrations en émulsifiant, en amorceur et les conditions de synthèse.

#### I.1.2.b. Polymérisation inorganique : procédé "sol-gel"

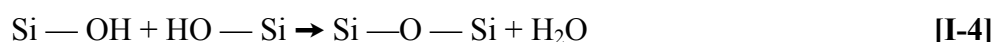
La silice, qu'elle soit introduite dans la matrice sous forme de monomère ou de solide préformé, est généralement synthétisée par voie sol-gel (sauf pour les silices fumées) [6, 7].

Cette synthèse se fait à partir d'un précurseur moléculaire inorganique (alcoxysilane  $\text{Si}(\text{OR})_n$ ), hydrolysé, puis polymérisé par oxolation (polycondensation avec formation d'eau ou d'alcool) :

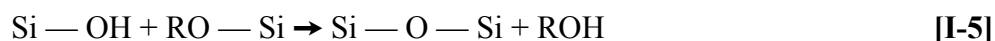
##### Hydrolyse :



##### Oxolation : formation de ponts oxygène par condensation :



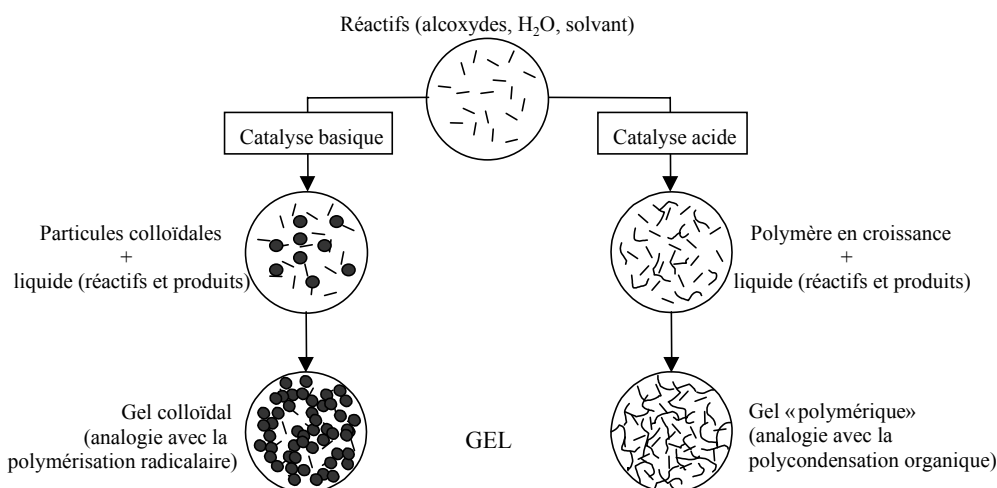
et/ou



La nature de l'alcoxysilane choisi, et plus précisément l'encombrement stérique des groupements alcoxydes, joue un rôle prépondérant sur leur stabilité hydrolytique. Ainsi, le TMOS (tétraméthoxysilane)  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  s'hydrolyse plus vite que le TEOS (tétraéthoxysilane)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

La texture et la morphologie des silices formées dépendent de l'équilibre entre les mécanismes de croissance (polymérisation – polycondensation) et d'agrégation (floculation), équilibre conditionné par de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la température, le pH ou la force ionique. L'illustration de ceci est donnée sur la figure I-1 d'après Iler [6].

Afin d'obtenir la silice colloïdale, on arrête la condensation lorsque les particules colloïdales sont formées, et on stabilise la suspension par l'ajout d'électrolytes, comme par exemple les ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ .



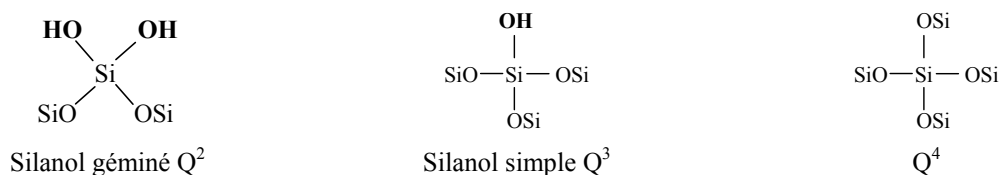
**Figure I-1.** Influence du type de catalyse sur la formation du gel inorganique

### I.1.3. CARACTERISATION DE LA SURFACE DE LA SILICE

#### I.1.3.a. Hydroxyles

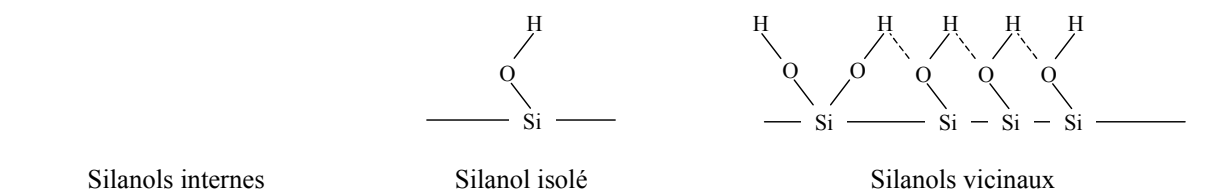
Un des paramètres essentiels dans le renforcement des polymères par des particules de silice est la connaissance de la nature des fonctions chimiques présentes sur leur surface et leur concentration. Ces groupements chimiques sont essentiellement constitués de groupes hydroxyles  $-\text{OH}$  en association avec de l'eau physisorbée. D'apparence simple, la chimie de surface des silices est en fait assez complexe, de par la grande diversité d'environnements rencontrés et les types d'interactions : la compréhension globale de la réactivité chimique des silices nécessite l'emploi d'un grand nombre de techniques de caractérisation. Du point de vue chimique, on sait que la coordinence du silicium est tétraédrique. De plus, en ce qui concerne les hydroxyles de surface, trois classifications sont décrites dans la littérature :

- une classification basée sur la multiplicité du site (Figure I-2). Les espèces ne possédant pas de groupes hydroxyle ( $\text{Q}^4$ ) sont présentes en surface mais elles constituent surtout la charpente tétraédrique du cœur des silices,



**Figure I-2.** Différents types de silanols en fonction de la multiplicité du site

- une classification basée sur le type d'association : les hydroxyles de surface peuvent s'associer par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, entre eux ou avec l'eau de surface (Figure I-3),

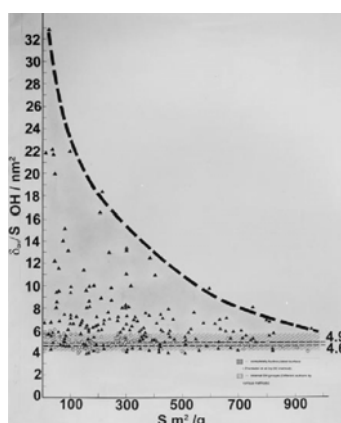


**Figure I-3.** Différents types de silanols selon le type d'associations

- une classification basée sur l'état de l'eau physisorbée : on sait que l'eau s'adsorbe préférentiellement par liaison hydrogène sur les silanols (isolés, terminaux et vicinaux). On peut également trouver en surface de petits clusters d'eau à proximité des silanols. L'eau peut donc se trouver dans des environnements très différents et présenter des dynamiques contrastées.

Pour une silice donnée, le nombre maximum de groupements silanols dépend du nombre d'atomes de silicium et du nombre de groupes OH portés par atome de silicium.

Selon un calcul théorique effectué par Iler [6], ce nombre ne devrait pas dépasser 8 OH/nm<sup>2</sup> mais le modèle choisi est celui d'une surface d'une face cristalline de cristobalite pour les silanols simples. Selon le type de silice, Zhuravlev [8] a montré que ce nombre pouvait atteindre 30 OH/nm<sup>2</sup> (Figure I-4), en prenant en compte la présence de silanols internes à la particule de silice.



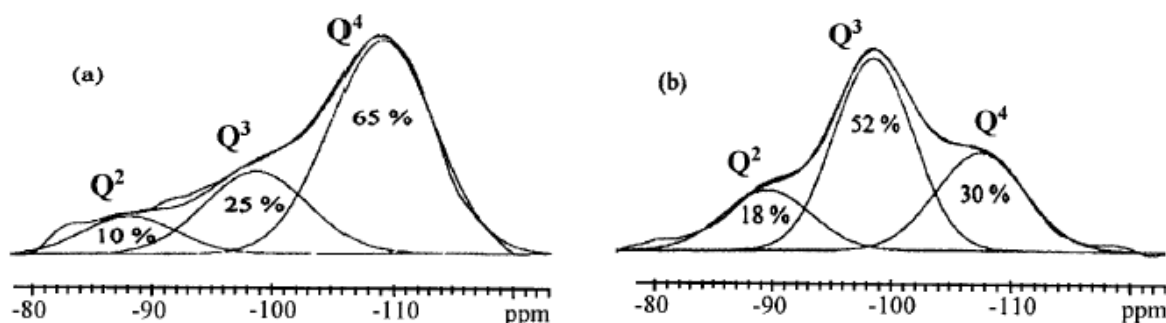
**Figure I-4.** Nombre d'hydroxyles par nm<sup>2</sup> en fonction de la surface spécifique pour plus de 170 silices rapportées dans la littérature [8]

Au niveau de la quantification du nombre d'OH/nm<sup>2</sup>, deux types de méthodes sont utilisés : les méthodes dites globales (méthodes chimiques ou thermogravimétriques) et les méthodes de spectroscopie (Infra-rouge, résonance magnétique nucléaire ou spectrométrie

électronique ESCA). Parmi ces différentes techniques, nous nous intéressons essentiellement à la RMN du  $^{29}\text{Si}$  et aux mesures thermogravimétriques.

### i. Taux d'hydroxyles par RMN du $^{29}\text{Si}$

La figure I-5 montre l'allure typique de spectres RMN de silices de synthèse préformées (a) et d'une silice obtenue par voie sol-gel (b) réalisés par RMN du  $^{29}\text{Si}$ . On peut distinguer trois résonances : les silanols géminés  $\text{Q}^2$  vers -90 ppm, les silanols simples  $\text{Q}^3$  vers -100 ppm et les ponts siloxanes  $\text{Q}^4$  vers -110 ppm. On peut voir que les particules de silice préformées sont largement plus avancées dans leur condensation que la silice de type sol-gel, car les espèces  $\text{Q}^4$  sont majoritaires.



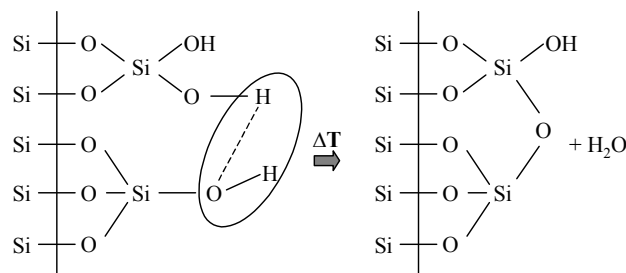
**Figure I-5.** Spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  pour (a) des particules de silice préformées et (b) une silice sol-gel dans le PHEMA (poly (hydroxyéthyl méthacrylate)) [9]

Cette technique permet donc de différencier les silanols simples des silanols géminés, contrairement à la spectrométrie infra-rouge. En revanche, à l'intérieur du groupe de silanols simples, il n'est pas possible de distinguer ceux qui sont appariés de ceux qui sont isolés. Les populations respectives des espèces  $\text{Q}^i$ , déduites des intensités intégrées des signaux RMN correspondants, permettent alors de déterminer la densité surfacique en hydroxyles. Il s'agit d'une densité totale en fonctions silanols car on ne peut pas séparer les silanols de surface majoritaires des silanols éventuellement contenus dans le cœur de la particule de silice [7, 10].

### ii. Analyse thermogravimétrique

Plusieurs auteurs (Ek *et al.* [11], Peussa *et al.* [12], de Farias *et al.* [13]) ont déterminé le taux d'hydroxyles à la surface de particules de silice par analyse thermogravimétrique (ATG, figure I-7-a). En effet, grâce à cette méthode, on peut suivre la perte de masse des particules de silice en fonction de la température. Cette perte de masse est attribuée à deux phénomènes :

- l'évacuation de l'eau adsorbée en surface par augmentation de la température jusqu'à 150 à 200°C selon les auteurs,
- la condensation des silanols de surface, donnant lieu au dégagement d'une molécule d'eau pour le départ de deux - OH (Figure I-6).

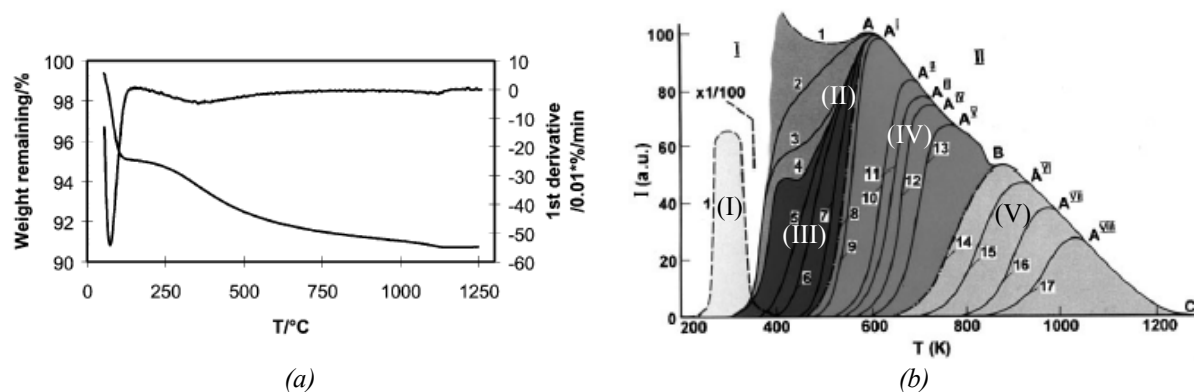


**Figure I-6.** Déshydroxylation thermique d'une silice

Une étude plus systématique a été effectuée par Zhuravlev [8], pour une même silice, sur les pertes de masses par ATG en fonction du traitement sous-vide préalable à l'essai (Figure I-7-b). Il a ainsi pu montrer le départ successif de chaque espèce en fonction de la température :

- zone (I) : départ de l'eau libre,
- zone (II) : départ de multicouches d'eau adsorbées à la surface de la silice,
- zone (III) : départ de la monocouche adsorbée à la surface de la silice,
- zone (IV) : condensation des groupes OH vicinaux,
- zone (V) : condensation des groupes OH isolés.

La difficulté liée à l'utilisation de cette technique est donc de réussir à distinguer la perte de masse provenant de l'eau adsorbée à la surface de la silice de celle issue de la condensation des silanols.



**Figure I-7.** (a) Courbe obtenue par ATG sur un gel de silice (Kieselgel40, d'après Ek *et al.* [11]), et (b) thermogrammes pour une silice S-79 sous différentes conditions expérimentales [8]

Le nombre de silanols détectés par RMN sur les silices est généralement plus élevé que le nombre déduit par ATG. En effet, par RMN, on détecte tous les silanols, y compris les silanols internes, alors que par ATG, les silanols de surface sont principalement révélés.

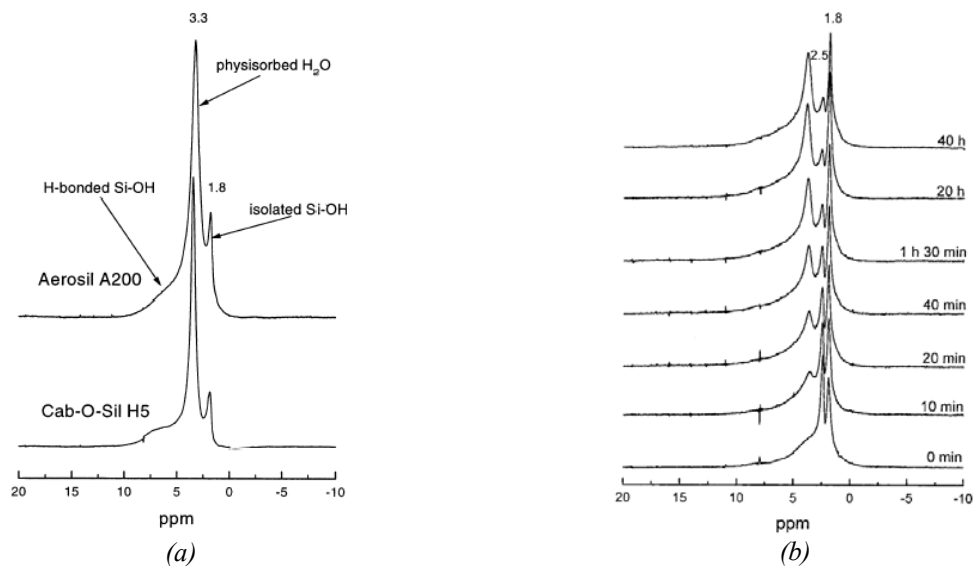
### I.1.3.b. Eau adsorbée à la surface des particules de silice

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent, la surface des particules de silice est toujours recouverte de molécules d'eau fortement adsorbées par liaison hydrogène aux silanols présents en surface. Elle peut être mise en évidence par analyse thermogravimétrique [11] (Figure I-7-a), mais il est là encore difficile de distinguer l'eau adsorbée de la condensation des silanols.

Legrand *et al.* [14] et d'Espinose de la Caillerie *et al.* [15] ont analysé la présence d'eau sur des silices pyrogénées par RMN du proton (Figure I-8). Sur la figure I-8-a, la présence d'eau se distingue par la présence d'un pic à 3,3 ppm sur les deux silices analysées.

Sur la figure I-8-b, on observe que la position de ce pic est décalée vers des déplacements chimiques plus élevés quand le temps d'exposition en atmosphère humide augmente. Son intensité, quant à elle, augmente avec le taux d'humidité. Les auteurs observent trois types de silanols, selon leur temps de relaxation  $T_2$  :

- les silanols internes, inaccessibles à l'eau et isolés à 1,8 ppm,
- les silanols faiblement couplés à la surface de la silice à 2,7 ppm,
- les silanols interagissant fortement avec l'eau, caractérisés par un pic dont la position change avec le taux d'humidité entre 3 et 7 ppm.



**Figure I-8.** (a) Spectres RMN du  $^1\text{H}$  de différentes silices pyrogénées et (b) évolution des spectres en fonction du temps d'exposition à l'humidité ambiante [14, 15]

La résonance de l'eau, située entre 2,6 et 4,6 ppm selon sa quantité, se superpose à la contribution des silanols.

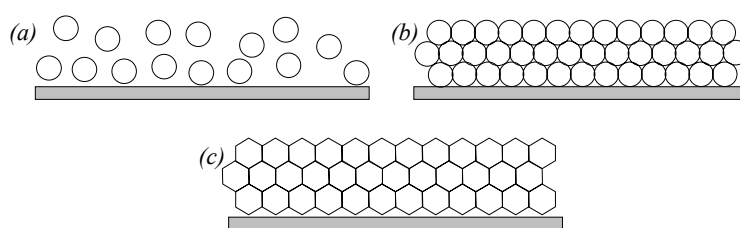
### I.1.4. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES

#### I.1.4.a. Filmification d'un latex

##### i. Principe

La coalescence des latex a été largement étudiée, et a fait l'objet d'un grand nombre d'articles, dont celui de revue de J.L. Keddie [16]. Ce mécanisme est divisé en différentes étapes schématisées sur la figure I-9 :

- On observe tout d'abord une phase de concentration du latex (a), induite par l'évaporation progressive de l'eau,
- Les particules atteignent ensuite leur compacité maximale (b),
- Lorsque le système est suffisamment concentré, les particules se déforment progressivement (c) et coalescent avec les particules adjacentes pour former un film continu de polymère.



**Figure I-9.** Principe de la filmification d'un latex

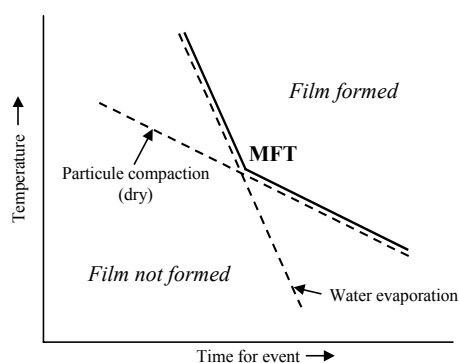
Le phénomène de coalescence est déclenché par l'action de forces capillaires qui naissent lorsque le système est très concentré et qu'une fine pellicule d'eau interstitielle subsiste autour et entre les particules. Ces forces, qui sont liées à la tension interfaciale (phase aqueuse/air), au rayon des particules et au rayon de courbure des interfaces, sont parfois suffisantes pour déstabiliser le système et pour favoriser le rapprochement des particules. Si le polymère n'est pas trop rigide (c'est à dire si la température de filmification est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère), les particules se déforment sous la pression des forces capillaires et coalescent par interdiffusion.

##### ii. Contrôle de la coalescence des latex

Deux paramètres sont essentiels pour la filmification des latex [17] :

- la température : la filmification ne peut avoir lieu que si les particules sont suffisamment déformables. Cette température minimale, qui est de l'ordre de  $T_g$ , est appelée température minimale de filmification (MFT),
- le temps : selon la température de filmification, les particules doivent avoir suffisamment de temps avant l'évaporation de l'eau pour former un réseau compact.

Ces conditions sont résumées sur la figure I-10.



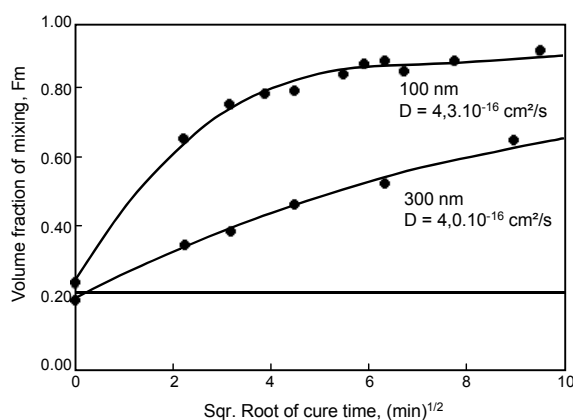
**Figure I-10.** Influence du temps et de la température sur la formation des films de latex [17]

Afin de contrôler la coalescence des particules de latex, différentes techniques expérimentales sont utilisées. Certains auteurs suivent ainsi l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires par transfert direct d'énergie non radiatif (D.E.T.) [18-31], diffusion de neutrons aux petits angles [32-37], par microscopie à force atomique [31, 38-51] ou microscopie électronique à transmission [52].

#### a. Etudes par D.E.T.

Cette technique a été appliquée [29] à des latex de poly(méthacrylate de butyle) et de poly(méthacrylate de méthyle). Elle nécessite le marquage préalable des particules avec une molécule de type donneur (phénanthrène) ou accepteur (anthracène) d'électrons.

Les résultats montrent que l'interdiffusion est bien un phénomène qui a lieu aux interfaces interparticulaires. Des coefficients de diffusion des chaînes macromoléculaires peuvent alors être calculés en appliquant un modèle de Fick pour décrire la diffusion [29, 53] des chaînes de faible masse molaire ( $< 7,6 \cdot 10^4$  g/mol). Lorsque les masses augmentent, les macromolécules sont alors à même de former des enchevêtrements, il en résulte une déviation des prédictions par rapport aux expériences. De plus, Boczar *et al.* [18] ont montré que l'interdiffusion était plus rapide pour des particules de petite taille (Figure I-11).



**Figure I-11.** Influence de la taille du latex sur l'interdiffusion (PBMA [18])

Enfin, Winnick [54] montre que le film de latex coalescé a atteint ses propriétés optimales lorsque les macromolécules ont diffusé d'une distance équivalente à la taille de la pelote statistique.

#### b. Etudes par diffusion de neutrons aux petits angles

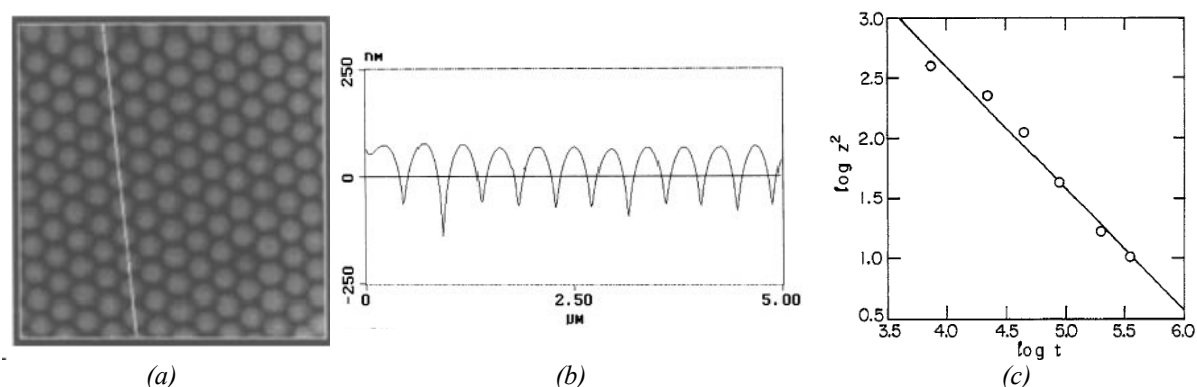
Chevalier *et al.* [32] ont utilisé la diffusion de neutrons aux petits angles afin de caractériser l'organisation des particules de latex puis leur filmification. Pour obtenir un contraste suffisant entre la phase aqueuse et les particules hydrophobes, les latex ont été initialement marqués par de l'eau deutérée. En suivant l'évolution des spectres SANS en fonction du taux de solide, ils observent que les particules s'arrangent d'abord en une structure cubique à faces centrées pour des taux de solides proches de 50%. Ensuite, pour des taux de latex proches de 74%, les particules sont déformées en structures dodécaédriques.

#### c. Etudes par microscopie à force atomique

L'AFM est une technique très utilisée pour suivre la filmification des latex en étudiant l'évolution de la distance "pic-vallée" en surface des films. Un exemple est présenté sur la figure I-12. On peut ainsi visualiser directement l'arrangement des particules en fonction du temps de coalescence. De nombreux auteurs ont ainsi montré :

- le rôle prépondérant joué par les surfactants présents à la surface des particules de latex [42-44, 49]
- la réticulation des latex par des acides carboxyliques [47]
- que l'augmentation du temps de recuit engendre une diminution de la rugosité de surface induite par les particules de latex [38, 39, 52, 55]

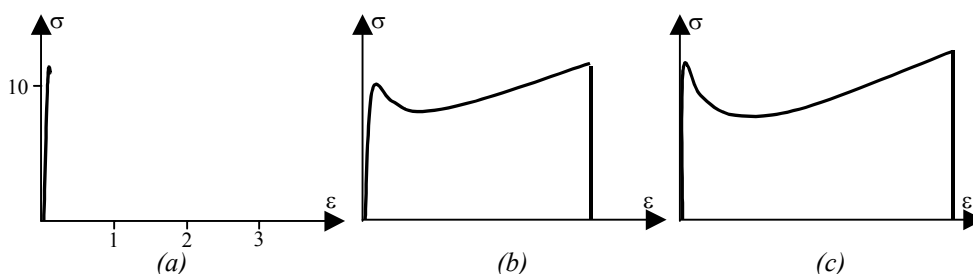
Des études similaires ont également été effectuées en utilisant la microscopie électronique à transmission [49, 52].



**Figure I-12.** (a) Observation de l'arrangement des particules de PBMA par microscopie à force atomique, (b) tracé du profil correspondant à la ligne blanche et (c) évolution de  $z$  en fonction du temps de coalescence à 70°C (d'après Goh *et al.* [38] et Park *et al.* [48])

#### d. Comportement mécanique

Zosel *et al.*[51] ont analysé l'influence du temps de recuit à 90°C sur le comportement mécanique de films de PBMA (Figure I-13). Le film non recuit (Figure I-13-a) a un comportement fragile caractérisé par un faible allongement à la rupture. Ce comportement est totalement modifié après un recuit de 5 minutes, où le film montre une déformation plastique et un fort allongement à la rupture (Figure I-13-b). Il y a donc une transition brutale de comportement fragile à ductile pour de faibles temps de recuit. Ensuite, l'augmentation du temps de recuit n'induit que de faibles modifications du comportement mécanique, et en particulier une augmentation de la déformation plastique du polymère (Figure I-13-c). Les auteurs montrent ainsi que la coalescence du latex s'est produite après 5 minutes de recuit à 90°C.



**Figure I-13.** Courbes de traction pour des films de PBMA en fonction du temps de recuit à 90°C : (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 360 min (d'après Zosel *et al.*[51])

#### I.1.4.b. Elaboration de nanocomposites

Différents types de nanocomposites peuvent être élaborés à partir de latex. Le principe consiste à mélanger deux suspensions colloïdales, l'une contenant le latex et l'autre les charges, sous forme de particules minérales colloïdales ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ...) ou de latex de haute  $T_g$  qui ne filmifiera pas en même temps que la matrice. Les charges (particules minérales ou latex de haute  $T_g$ ) peuvent également être enrobées par la matrice. On a soit des particules de latex "core-shell" constituées d'un cœur rigide entouré d'une couche de polymère à basse  $T_g$ , soit des particules minérales "encapsulées" dans la matrice polymère.

Pour obtenir ce type de nanocomposites, on fait donc évaporer le solvant de ces suspensions, comme dans le cas des latex seuls [56].

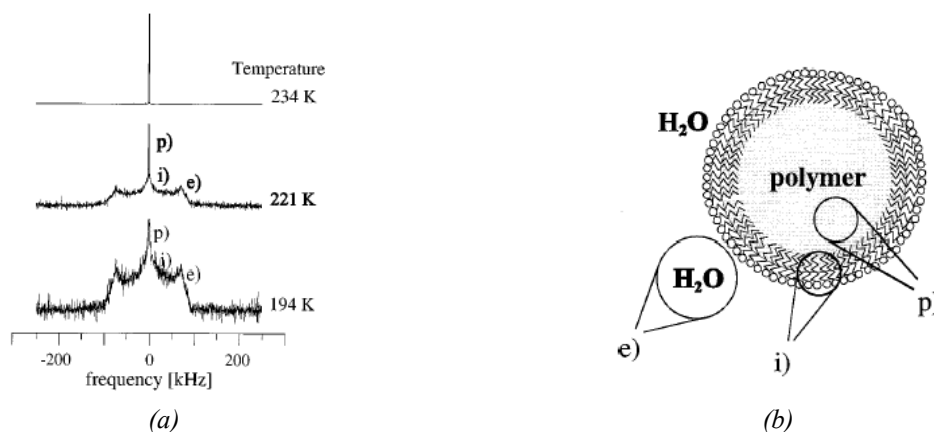
#### I.1.4.c. Présence d'eau dans les nanocomposites

Nous avons déjà rapporté la présence d'eau à la surface des particules de silice. Quand le polymère contient des fonctions polaires, il est également possible d'observer la formation de liaisons fortes entre les molécules d'eau et ces groupes par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dans le cas des polymères peu polaires, les molécules d'eau ont plutôt tendance à se regrouper pour former des agrégats isolés.

Afin d'étudier la présence d'eau dans les composites, deux techniques sont généralement utilisées : la RMN du  $^1\text{H}$  ou du  $^2\text{H}$  et la spectrométrie proche infra-rouge.

En effet, le deutérium présente la particularité de donner des signaux RMN différents selon sa mobilité (Figure I-14) : lorsque l'eau est figée dans le matériau, le signal du deutérium est un signal symétrique composé de deux pics. Quand l'eau est mobile, le spectre est caractérisé par un pic unique et fin situé à mi-distance des deux précédents. Si l'eau dans le nanocomposite présente différentes mobilités, il y a alors superposition des pics précédents.

Rottstegge *et al.* [57] ont ainsi pu mettre en évidence différents types d'eau liées dans les films issus de latex : outre l'eau libre à l'extérieur des particules, des molécules d'eau sont présentes à l'intérieur des particules et à l'interface, leur nombre dépendant de la polarité du polymère et leur mobilité de celle du polymère.



**Figure I-14.** (a) Spectres RMN en fonction de la température observée par RMN du  $^2\text{H}$  et (b) les différents types d'eau mis en évidence dans les latex (d'après Rottstegge *et al.* [57])

Les protons de l'eau sont également détectés en RMN du  $^1\text{H}$  [58-60]. Leur mobilité a pu être étudiée en suivant l'évolution des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  en fonction de la température ou du taux de charges.

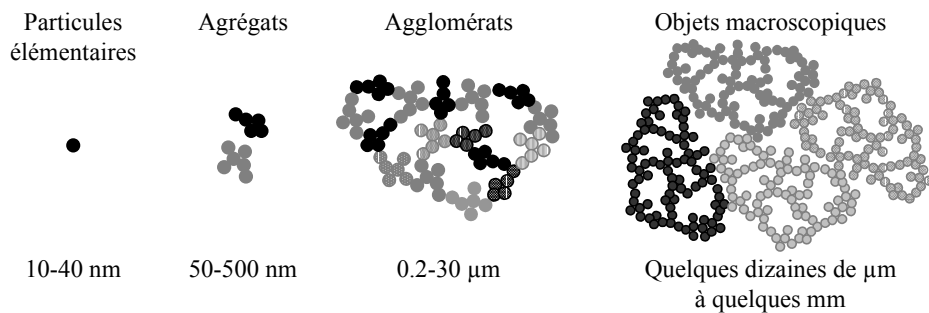
Enfin, la spectrométrie proche infra-rouge (NIR) a permis de révéler la présence d'eau dans les composites [61, 62]. En effet, l'eau présente un pic généralement isolé, situé entre 5100 et 5250  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la combinaison ( $\delta_{\text{OH}} - \nu_{\text{OH}}$ ). L'aire de ce pic est proportionnelle à la quantité d'eau adsorbée. Si on effectue un étalonnage de l'aire des pics NIR en fonction de la quantité d'eau adsorbée, cette technique permet de quantifier l'eau dans les nanocomposites.

## I.2. INTERACTIONS CHARGE-CHARGE ET POLYMERE-CHARGE

### I.2.1. INTERACTIONS CHARGE-CHARGE

Les propriétés et la structure des silices dépendent directement de leur voie de synthèse. Les différentes formes rencontrées sont les suivantes (Figure I-15) :

- les particules élémentaires, dont la taille est comprise entre 10 et 40 nm,
- les agrégats, ou amas insécables, constitués de particules élémentaires,
- les agglomérats, de taille importante, correspondant à des associations d'agrégats, pouvant être fractionnés lors du malaxage.



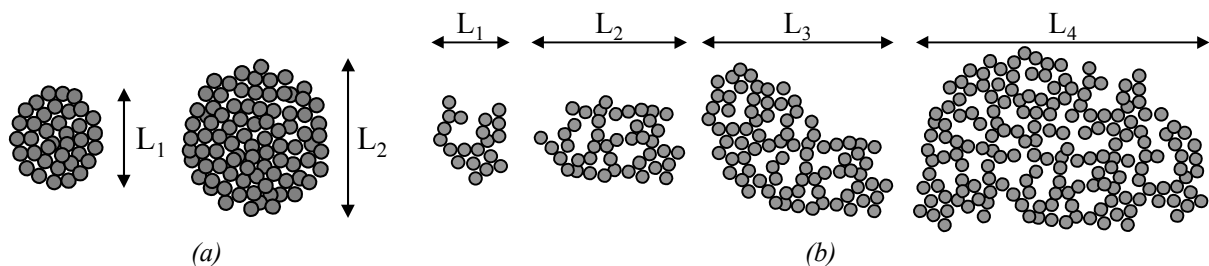
**Figure I-15.** Les différentes échelles de taille de la silice

Ce sont généralement des objets fractals [7], c'est-à-dire que l'évolution des propriétés  $P$ , comme la surface spécifique ou la masse volumique apparente, obéit à une loi de puissance de la taille  $L$  de l'objet :

$$P \propto L^m \quad [\text{I-6}]$$

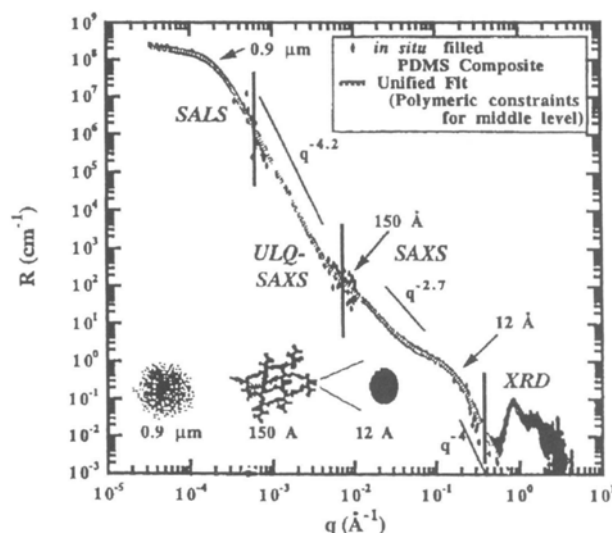
où  $m$  est sa dimension fractale.

La figure I-16 schématise la différence entre un objet fractal, que constitue par exemple un agrégat de silice et un objet homogène quelle que soit l'échelle d'analyse.



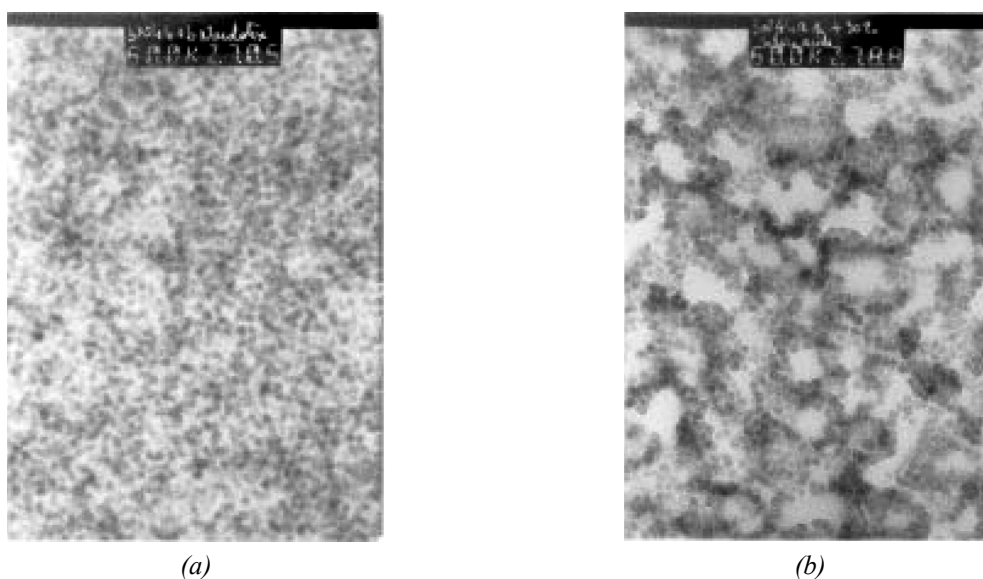
**Figure I-16.** (a) Matériau homogène à toutes les échelles, (b) Objet fractal

Beaucage *et al.* [63] ont mis en évidence l'existence de ces différentes structures dans le cas des matériaux hybrides PDMS-silice. Les auteurs ont utilisé pour cela la combinaison de différentes techniques : diffusion de rayons X aux petits angles et très petits angles, diffusion de lumière et diffraction de rayons X aux grands angles (Figure I-17).



**Figure I-17.** Spectre de diffusion d'un nanocomposite hybride PDMS – silice [63]

Dans le cas des silices colloïdales, l'agrégation des particules peut être liée au pH ou à la force ionique de la suspension [6]. Par exemple, Rharbi *et al.* obtiennent des morphologies totalement différentes selon le pH du mélange latex-silice pour des latex de copolymère P(BA-co-MMA) renforcés par 13,6% de silice (Figure I-18).



**Figure I-18.** Observations par MET. de films de P(BA-co-MMA)+13,6% SiO<sub>2</sub> élaborés en solution (a) basique ou (b) acide [64]

Pour un pH basique, les particules sont dispersées de manière homogène dans la matrice. Pour un pH acide, les particules de silice se sont agrégées et semblent former un réseau percolant de charges. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'agrégation du latex qui a lieu à pH acide. Si la silice ne s'agrège pas, elle vient occuper les espaces vides laissés par les particules de latex pendant le séchage.

### **I.2.2. INTERACTIONS POLYMER-CHARGE**

Les interactions polymère-charge peuvent être de nature physique (liaisons hydrogène, van der Waals) ou chimique (liaison covalente) en fonction de la nature des constituants et des additifs introduits dans le réacteur.

Dans le cas des élastomères renforcés par de la silice précipitée présentant certains agents de couplage, il a été montré qu'une couche de polymère lié, ou immobilisé, se développait à la surface des charges. Les propriétés finales du composite dépendront de celles de ses constituants (nature de la matrice, forme et dimensions du renfort) mais également de cette interphase.

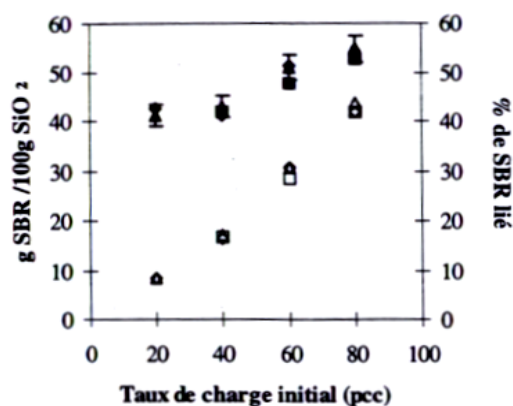
Selon le type d'interactions entre polymère et charge, on peut obtenir du polymère :

- chimiquement lié, ou chimisorbé : le polymère n'est alors pas extractible par un bon solvant.
- physisorbé : bien que présentant des interactions importantes avec les charges, ce polymère reste soluble.

#### **I.2.2.a. Extraction**

La technique la plus simple permettant de mettre en évidence le polymère lié est la technique d'extraction [65, 66]. Elle consiste à immerger les échantillons (non vulcanisés dans le cas des élastomères) dans un bon solvant afin d'éliminer tout le polymère extractible. Le taux de polymère lié est ensuite déterminé par thermogravimétrie sur les résidus séchés.

La figure I-19 montre l'influence du taux de silice sur la quantité de polymère lié [65]. Si on considère le taux de polymère lié dans la matrice, on voit que celui-ci augmente nettement avec le taux de silice, de 10 à 40% environ pour des taux de charges de 8,8 à 26,4 % vol. de silice. Cependant, il reste constant pour des silices ayant des chimies de surface différentes, à surface spécifique constante (environ 150 m<sup>2</sup>/g). L'auteur remarque également qu'il n'y a pas de polymère lié quand un agent de recouvrement est utilisé autour de la silice, et qu'il augmente fortement quand les échantillons contiennent un agent de couplage.



**Figure I-19.** Taux de polymère lié dans des composites SBR-silice pour des fractions volumiques de charges de 8,8, 16,2, 21,9 et 26,4 %<sup>[65]</sup>

Ono *et al.* <sup>[67]</sup> ont observé par microscopie électronique à transmission des nanocomposites à matrice élastomère polyisoprène renforcée par de la silice fumée et précipitée après extraction du polymère libre dans le toluène. Ils ont constaté que dans le cas de la silice précipitée, les particules de renfort formaient des agglomérats, emprisonnant une grande partie de polymère lié. Dans le cas de la silice fumée, les charges sont sous forme d'agrégats entourés de polymère lié. Ils observent alors que la quantité de polymère lié est associée au degré d'agrégation des particules de silice, et donc du nombre de fonctions silanols à la surface des charges. Le nombre de silanols étant plus important à la surface de la silice précipitée, son degré d'agglomération est plus élevé, ainsi que le taux de polymère lié.

#### I.2.2.b. Spectrométrie mécanique dynamique

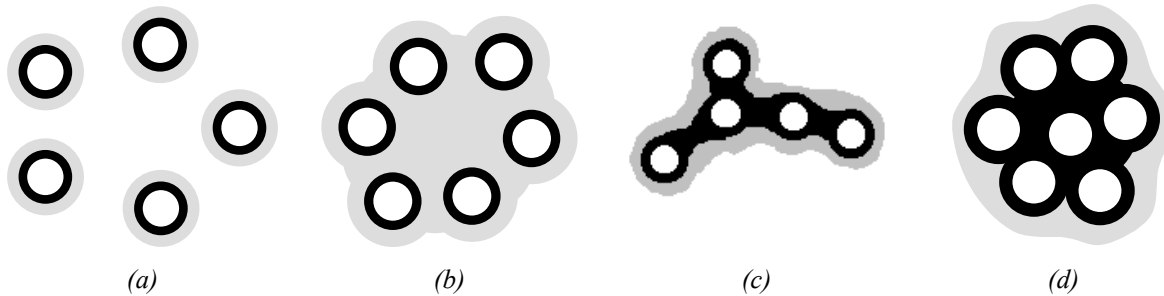
Tsagaropoulos et Eisenberg <sup>[68]</sup> ont étudié différents polymères (PVAc, PDMS, PMMA...) renforcés par des nanoparticules de silice de 7 nm de diamètre. Deux relaxations ont été mises en évidence par spectrométrie mécanique dynamique :

- la première est associée à la relaxation principale de la matrice. Sa position en température ne varie pas alors que l'aire du pic diminue lorsque le taux de renfort croît.
- la deuxième, plus large, est située à plus haute température. Elle est attribuée à la présence de polymère immobilisé dans ces matériaux. Son amplitude diminue également avec le taux de charge.

L'origine de cette deuxième relaxation est représentée sur la figure I-20 :

- pour de faibles fractions volumiques, les charges sont entourées d'une couche de polymère liée et sont bien dispersées au sein de la matrice (Figure I-20-a),
- pour une fraction volumique de charges critique, ces zones immobilisées se superposent, piégeant une partie du polymère, à l'origine d'après ces auteurs de la seconde relaxation (Figure I-20-b),

- quand  $V_F$  augmente, les régions de mobilité réduite ont tendance à se rapprocher, puis à se lier (Figure I-20-c et d). Il y a alors dans le matériau une zone immobilisée, expliquant d'après les auteurs la diminution de l'amplitude de la deuxième relaxation avec  $V_F$ .



**Figure I-20.** Origine de la deuxième relaxation proposée par Tsagaropoulos *et al.* [68]

Afin de déterminer l'épaisseur de polymère lié, Boluk et Schreiber [69] utilisent les résultats de DMA : ils ont évalué les variations du maximum du pic de  $\tan\delta$  associé à la transition vitreuse du polymère en fonction du taux de charges et proposent la loi empirique suivante :

$$\tan \delta_c = \tan \delta_p (1 - BV_F) \quad [\text{I-7}]$$

$$\text{avec } B = (1 + \Delta R/R)^3 \quad [\text{I-8}]$$

où  $\tan\delta_c$  et  $\tan\delta_p$  sont les maxima de  $\tan\delta$  respectivement du composite et du polymère pur  
 $R$  est le rayon des charges et  $\Delta R$  l'épaisseur de polymère immobilisé autour d'elles.

En utilisant ce modèle sur des composites à matrice polyéthylène chloré (CPE) renforcée par des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , les auteurs obtiennent des épaisseurs allant de 1 à 20 nm. Ce modèle a été également utilisé par Ou [70] sur des systèmes SBR/ $\text{SiO}_2$ , et Mukhopadhyay [71] sur des composites EVA/ $\text{SiO}_2$ . Ainsi, ces auteurs ont déterminé des épaisseurs de polymère immobilisé respectivement de l'ordre de 40 et 27 Å.

### I.2.2.c. RMN du solide

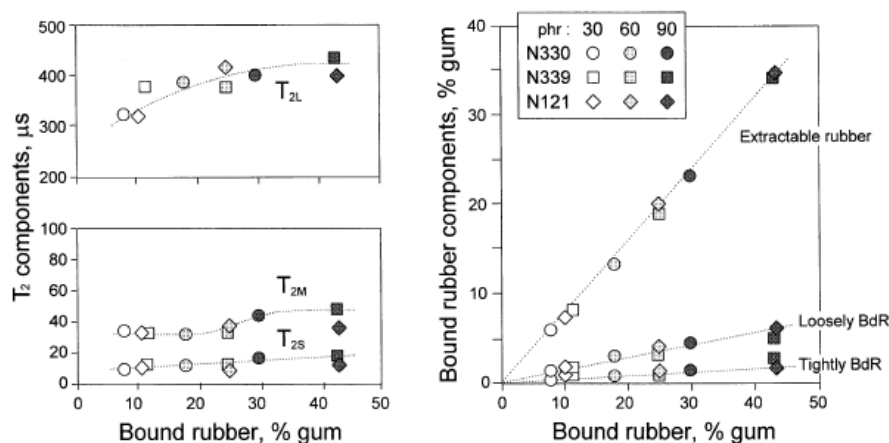
Ono *et al.* [67] ont utilisé la RMN du proton pour mettre en évidence le polymère lié dans des systèmes polyisoprène (PIR)/silice. Les résultats montrent que ce polymère présente deux composantes, l'une mobile et l'autre rigide, caractérisées par des temps de relaxation spin-spin respectivement élevés et faibles. Ces temps de relaxation et la fraction de chacune de ces composantes sont déterminés en assimilant les signaux d'écho solide à des fonctions de Weibull. Au-dessus de 30°C, les valeurs de  $T_2$  ( $T_{2\text{long}}$  et  $T_{2\text{court}}$ ), ainsi que la fraction de polymère associée ( $F_{\text{long}}$  et  $F_{\text{court}}$ ), dépendent peu de la température. Les temps de relaxation  $T_2$  sont plus faibles pour l'échantillon PIR-silice précipitée par rapport à la silice fumée, ce qui montre que la mobilité moléculaire est plus faible dans ce système (Tableau I-1).

| Echantillon           | $T_{2\text{long}}$ ( $\mu\text{s}$ ) | $T_{2\text{court}}$ ( $\mu\text{s}$ ) | $F_{\text{long}}$ | $F_{\text{court}}$ |
|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------|
| PIR                   | 1790                                 | -                                     | 1,0               | -                  |
| PIR+silice précipitée | 1060                                 | 136                                   | 0,86              | 0,14               |
| PIR + silice fumée    | 1280                                 | 201                                   | 0,96              | 0,04               |

**Tableau I-1.** Valeurs de  $T_2$  et de la fraction associée à  $T_2$  pour le PIR pur et le PIR renforcé par deux types de silices [67]

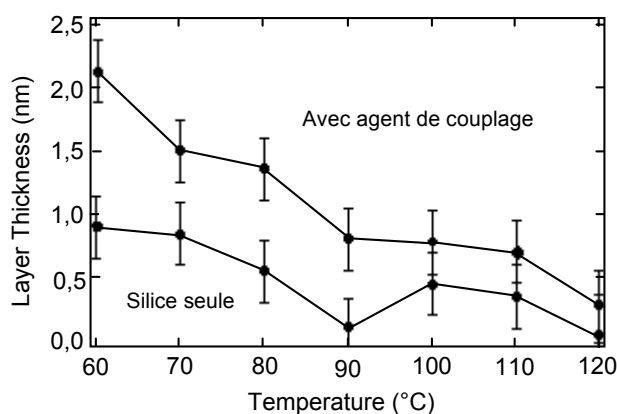
Ce résultat est donc en accord avec les observations précédentes concernant le polymère lié à la surface des charges.

Dans le cas des systèmes SBR renforcés par du noir de carbone, Yatsuyanagi [72] montre que trois composantes peuvent être distinguées par RMN du proton (Figure I-21) : une composante longue,  $T_{2L}$ , correspondant à une couche de polymère extractible par un bon solvant (toluène), une composante intermédiaire,  $T_{2M}$ , faiblement liée aux charges, et une composante courte,  $T_{2S}$ , caractéristique d'une couche de polymère fortement liée aux charges. Il existe donc dans ce système deux types de polymère lié.



**Figure I-21.** Evolution des trois temps de relaxation  $T_2$  dans des systèmes SBR-noir de carbone [72]

L'influence d'un agent de couplage sur l'interphase charge-élastomère a été étudiée en RMN du proton par Berriot *et al.* [73]. Ces auteurs observent la présence d'une épaisseur de polymère autour des particules de silice dont les propriétés sont proches de celles du polymère à l'état vitreux. Ils ont montré que la présence d'un agent de couplage favoriserait le développement de cette interphase, dont l'épaisseur reste constante quelle que soit la température (Figure I-22).

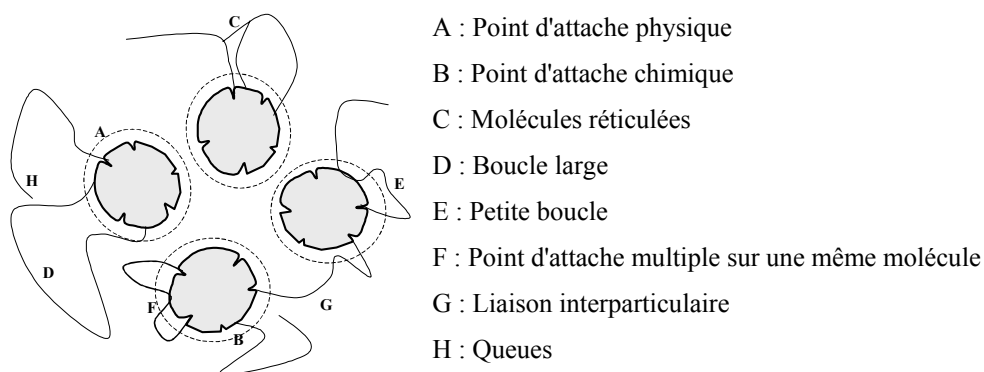


**Figure I-22.** Evolution de l'épaisseur de polymère vitreux autour des particules de silice en fonction de la température et de la présence d'un agent de couplage [73]

La RMN du solide est une technique largement utilisée pour la mise en évidence de la présence de polymère lié, particulièrement dans le cas des élastomères renforcés par des nanoparticules de silice ou des noirs de carbone (Leisen et Breidt [74], Simonutti *et al.* [75], Litvinov et Steeman [76]).

N.K. Dutta [77] et R. Mansencal [78] ont utilisé cette technique pour évaluer l'intensité des interactions polybutadiène ou SBR / noir de carbone. Grâce à cette technique, ils peuvent étudier la dynamique de chaque proton du polymère en fonction du taux de charges. Ils en déduisent ainsi que, dans le polymère lié, c'est la partie "oléfine" du SBR, ou les 1-2 du polybutadiène qui sont les plus affectés par la présence des charges.

O'Brien *et al.* [79] ont proposé un modèle pour décrire les interactions noir de carbone-élastomère en accord avec les résultats de RMN (Figure I-23).



**Figure I-23.** Modèle de polymère chargé d'après O'Brien *et al.* [79]

Les études sont moins nombreuses dans le cas de thermoplastiques renforcés. Citons toutefois les travaux suivants :

- F.D. Blum *et al.* [80, 81] étudient les interfaces silice – PMA ou silice - silane par RMN du deutérium et observent une augmentation de la mobilité des chaînes du polymère avec la distance par rapport à la surface de silice.

- Soltani *et al.* [82] observent la présence d'interphases dans des copolymères (méthacrylate)-b-(n-butylacrylate) par RMN du proton statique et RMN du  $^{13}\text{C}$  haute résolution.

Ces deux techniques directes de mise en évidence de polymère modifié autour des charges sont utilisées majoritairement dans le cas des élastomères chargés, plus rarement dans le cas des polymères thermoplastiques renforcés.

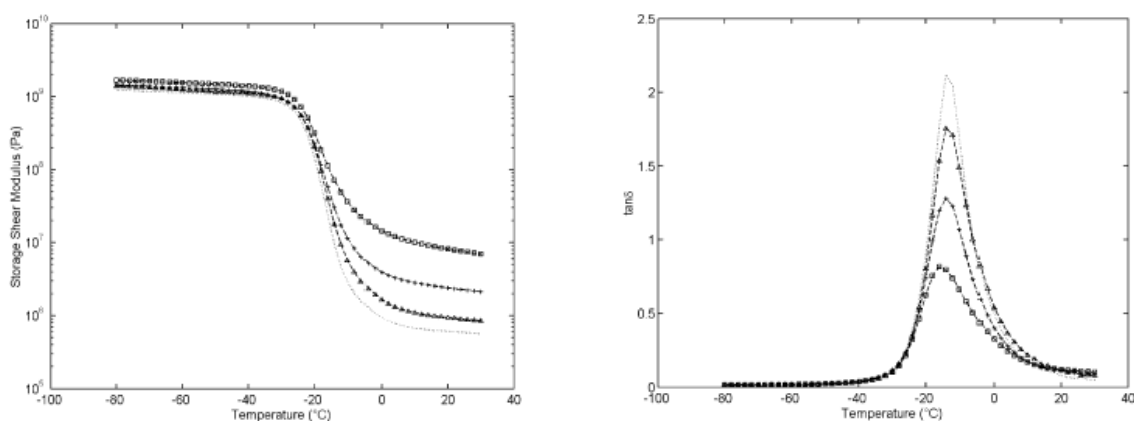
### I.2.3. PROPRIETES MACROSCOPIQUES DES NANOCOMPOSITES

#### I.2.3.a. Influence du taux de charges

##### i. Comportement linéaire

L'influence du taux de charges sur le comportement mécanique dynamique de nanocomposites SBR-silice est présentée sur la figure I-24 [83]. Dans ce cas, l'augmentation de  $V_F$  entraîne :

- une augmentation de la partie réelle du module de cisaillement sur toute la gamme de température analysée, ainsi qu'une diminution de l'amplitude de la relaxation principale associée à la transition vitreuse,
- un faible décalage du maximum de cette relaxation vers les basses températures quand  $V_F = 15\%$ .

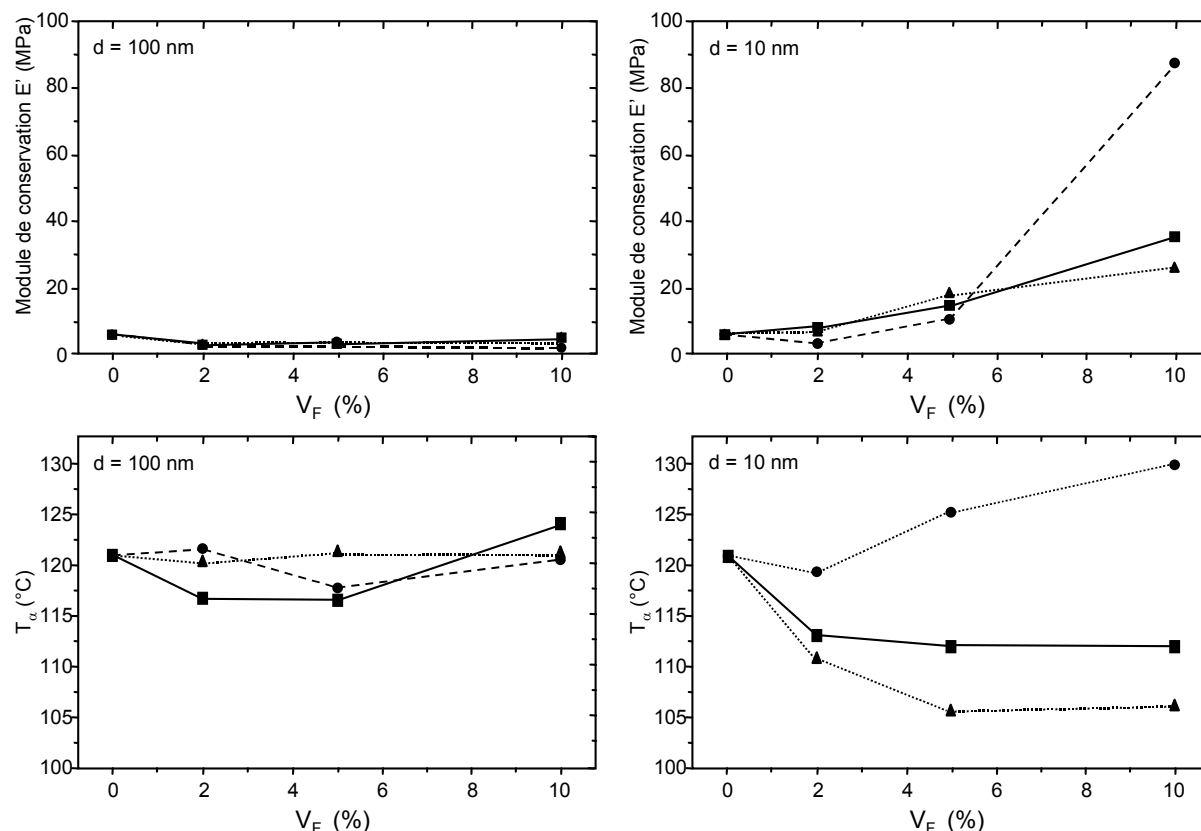


**Figure I-24.** Influence du taux de charges sur les propriétés mécaniques dynamiques de nanocomposites SBR-Silice [83],  $V_F = 5, 10, 15\%$

Les auteurs associent ce comportement aux variations de morphologie des nanocomposites en fonction de  $V_F$  : pour de faibles taux de charges, les renforts sont sous formes d'agrégats dispersés dans la matrice. Pour  $V_F > 10\%$ , un réseau percolant, formé

d'agrégats de silice et de polymère immobilisé, se formerait et jouerait le rôle de phase continue, entraînant une inversion de phases macroscopique.

Becker [84] a étudié l'influence du taux de charges sur les propriétés mécaniques dynamiques du poly (MMA-co-HEMA). Il a utilisé pour cela des renforts de différents diamètres (compris entre 10 et 100 nm) présentant un traitement de surface ou non. La figure I-25 présente l'évolution du module caoutchoutique à 170°C et de  $T_\alpha$  avec  $V_F$  en fonction de ces différents paramètres.



**Figure I-25.** Influence du taux de charges, de la taille des particules et de la surface de la silice sur  $E'$  et  $T_\alpha$  (■ : silice brute, ● : MPTS, ▲ : APTS) [84]

D'après cet auteur, l'incorporation de charges de 100 nm a une très faible influence sur les propriétés mécaniques des composites. Au contraire, pour les charges de 10 nm de diamètre, l'augmentation du module caoutchoutique avec  $V_F$  est notable, en particulier en présence de l'agent de couplage MPTS (MéthacryloxyPropylTriméthoxySilane). Becker attribue ce comportement à l'immobilisation des chaînes à proximité des renforts, augmentant la fraction volumique de charges apparente. De plus, on observe des variations différentes de  $T_\alpha$  avec  $V_F$  dans le cas des particules de 10 nm : le traitement APTS (Acétoxy-PropylTriméthoxySilane) a induit une diminution de  $T_\alpha$  alors que le MPTS entraîne son augmentation par rapport au polymère non renforcé. Cela est attribué à la présence de polymère rigide à la surface des charges dans le cas du MPTS, alors que la compatibilisation

assurée par l'APTS provoquerait d'après cet auteur une augmentation de la mobilité des chaînes.

## ii. Comportement non-linéaire

De nombreuses études sur les élastomères chargés ont mis en évidence le comportement fortement non linéaire de ce type de matériaux. Cette non linéarité a été décrite pour la première fois par Payne [85]. Lorsque l'amplitude de la déformation appliquée  $\gamma_0$  augmente, le module de conservation  $G'$  diminue fortement, passant de  $G'_0$  à  $G'_\infty$ . Parallèlement, le module de perte  $G''$  passe par un maximum, dont la position coïncide avec le point d'inflexion de la courbe de  $G'$ .

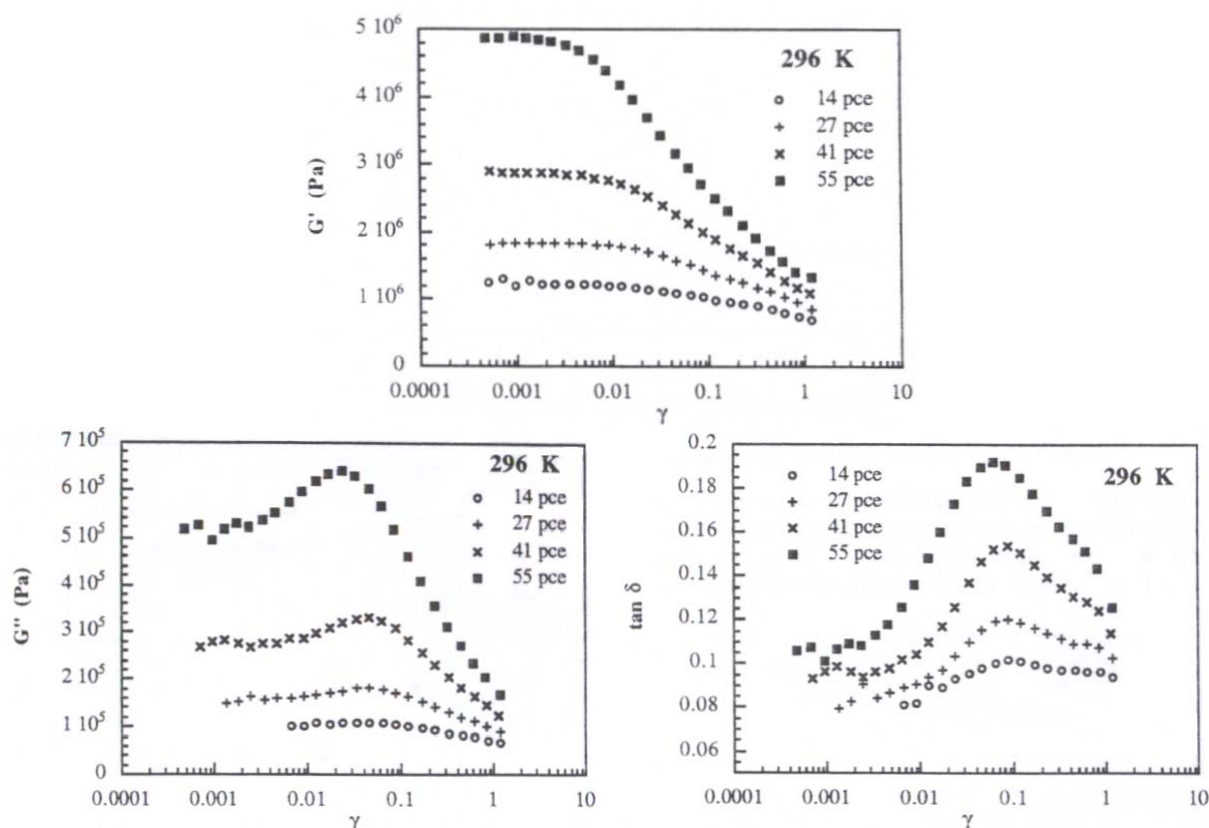
Kraus [86] et Maier et Göritz [87] ont proposé des modèles permettant de prédire le comportement non-linéaire d'élastomères renforcés.

Kraus [86] montre que l'effet Payne, dans les composites à matrice élastomère renforcée par des noirs de carbone, est lié à la destruction, puis la reformation du réseau de charges. Ce modèle ne prend toutefois pas en compte les interactions existantes entre les charges (ou agrégats) et le polymère. L'adhésion entre les différentes phases est supposée parfaite.

Dans le modèle développé par Maier et Göritz [87], l'augmentation du module aux faibles déformations est due à l'adsorption de chaînes de polymère à la surface de la charge. Une chaîne peut se lier à la surface par adsorption d'un segment sur un site isolé de la surface ou par adsorption de plusieurs segments consécutifs sur une série de sites contigus. Dans le premier cas, la liaison polymère-charge est relativement instable : il suffira d'apporter une faible quantité d'énergie (mécanique ou thermique) pour désorber la chaîne. Dans le second cas, l'adsorption de segments consécutifs a pour effet de stabiliser la liaison. Pour tenir compte de l'adhésion entre les charges et le polymère, et en particulier de l'adsorption puis de la désorption des chaînes à la surface des charges, Maier et Göritz ont proposé de relier la chute des propriétés élastiques observée avec le taux de déformation à la quantité de liens stables (ou instables) existant entre le polymère et les charges.

Gauthier *et al.* [88] ont montré que ce phénomène était réversible. En effet, la recouvrance du module  $G'_0$  s'effectue au bout d'un temps de repos d'autant plus court que la température est élevée.

A. Lapra [89] a étudié l'influence de la quantité de charges sur les propriétés élastiques non-linéaires d'élastomères renforcés SBR-silice. Il observe que l'amplitude de l'effet Payne augmente fortement avec la teneur en silice.



**Figure I-26.** Influence du taux de charges sur les propriétés mécaniques dynamiques non-linéaires de nanocomposites SBR-silice [89]

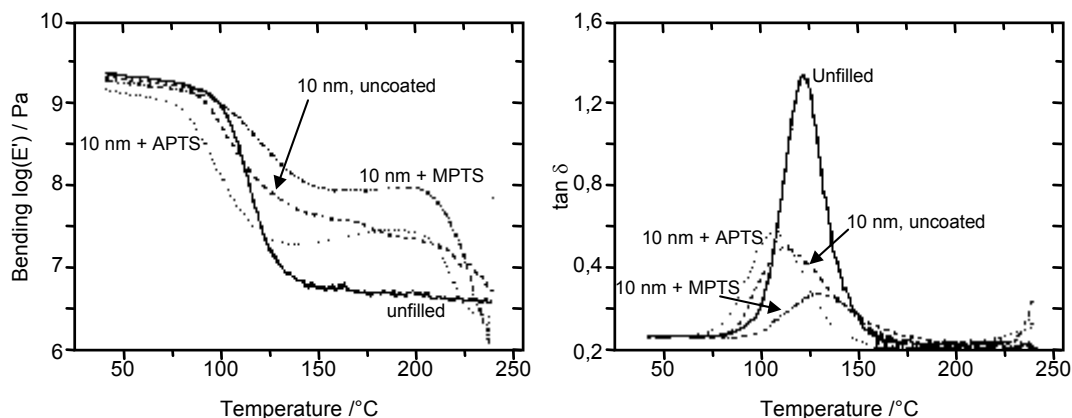
### I.2.3.b. Conséquences de la fonctionnalisation des charges sur le comportement mécanique dynamique

Le renforcement des polymères ou des élastomères par de la silice nécessite l'addition d'agents de couplage afin de limiter le caractère hydrophile de ce type de charges. Ainsi de nombreux travaux se sont intéressés à optimiser l'agent de couplage ou de recouvrement en fonction de la nature du polymère utilisé.

A titre d'exemple, Becker *et al.* [90] ont montré l'influence de la fonctionnalisation des charges sur la morphologie et les propriétés mécaniques dynamiques de nanocomposites (copolymère PMMA-PHEMA renforcé par de la silice) en modifiant la nature des interactions entre silice et matrice (Figure I-27). En effet, ils ont analysé les effets de l'agent de couplage l'APTS pour améliorer la compatibilité polymère-silice, et du MPTS, pour créer des liaisons covalentes entre polymère et silice.

Ils ont observé une amélioration de la dispersion des charges en utilisant ces agents de couplage par rapport à la silice non traitée, particulièrement lorsque les liaisons silice-polymère sont de type covalent. De plus, ils ont remarqué une forte amélioration des propriétés mécaniques dynamiques, accompagnée d'une diminution importante du maximum de  $\tan \delta$  associé à la relaxation principale du polymère avec l'augmentation du taux de silice.

Ils ont conclu que la présence de l'agent de couplage MPTS induisait la formation d'une structure similaire aux réseaux interpénétrés avec une forte immobilisation des chaînes macromoléculaires à la surface des charges.



**Figure I-27.** Spectres isochrones pour un nanocomposite en fonction de l'agent de couplage [84]

Albérola *et al.* [91] ont étudié les conséquences de l'addition de différents agents de couplage sur le comportement viscoélastique linéaire de composites SBR-silice précipitée. Ces auteurs ont montré que selon le type d'agent de couplage (couplage chimique ou agents de recouvrement de différentes longueurs), le comportement viscoélastique de la matrice SBR pouvait être modifié soit globalement, soit localement à l'interface SBR-silice, la longueur des chaînes alkyle jouant un rôle important.

Pour améliorer la dispersion des charges dans une matrice poly(éthyl acrylate) (PEA), Espiard *et al.* [92] ont utilisé la technique d'encapsulation des particules de silice par des particules de latex [4, 93-96]. Pour cela, les auteurs ont fonctionnalisé la silice avec du PropylThiolTriéthoxySilane (PTTS). Ils ont observé une amélioration de la dispersion des charges, ainsi qu'une augmentation de l'allongement à rupture avec l'augmentation du taux de charges. Les propriétés élastiques à l'état caoutchoutique sont également plus élevées dans le cas des charges fonctionnalisées.

### I.2.3.c. Conclusion

Les travaux que nous avons rapportés ont permis de mettre en évidence l'influence de l'introduction de nanoparticules dans des matrices polymère sur les propriétés macroscopiques de composites.

A l'aide de mesures de RMN, il a été possible de montrer la présence d'une épaisseur de polymère lié autour des charges. La majorité des études utilisant cette technique concernent des matrices élastomères. Nous avons observé qu'elles sont largement moins nombreuses dans le cas des matrices thermoplastiques.

Des variations du comportement mécanique dynamique des nanocomposites, dans le domaine linéaire et non-linéaire, ont été mises en évidence en fonction de la quantité de charges ou de la modification de la chimie de surface de ces renforts. La plupart des auteurs expliquent ces phénomènes par la présence d'une épaisseur de polymère dont la mobilité est modifiée à la surface des charges.

Cependant, nous pouvons nous demander si la morphologie, c'est-à-dire l'état de dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère, ne peut pas également jouer un rôle sur le comportement mécanique global des nanocomposites. En effet, différents travaux ont montré que la diminution de la taille des renforts favorisait l'aggrégation, l'agglomération, voire la percolation des charges. Par exemple, Pu *et al.* [97, 98] ont montré que le module d'Young et la contrainte à la rupture augmentaient considérablement avec l'aggrégation de la silice dans une matrice PMA, par rapport à de la silice distribuée aléatoirement ou régulièrement.

Les contributions respectives des effets de couplage mécanique et des effets d'interface devraient ainsi être séparées afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le renforcement des nanocomposites à matrice thermoplastique.

### I.3. OUTILS PREDICTIFS A DIFFERENTES ECHELLES

#### I.3.1. PREDICTIONS A L'ECHELLE MESOSCOPIQUE

La prédiction du comportement viscoélastique d'un matériau hétérogène à partir des propriétés de ses constituants, de leur fraction volumique et de la morphologie développée, est un sujet largement étudié dans la littérature. L'intérêt d'une telle approche est double :

- au niveau d'un calcul de structure, il est intéressant de pouvoir prendre en compte le comportement réel des matériaux pour prédire le comportement de pièces composites,
- au niveau fondamental, elle permet de confronter les résultats expérimentaux à des modèles micro-macromécaniques, en vue de valider certaines hypothèses faites par exemple sur la morphologie (agrégation, percolation...).

Les modèles développés s'appuient sur des approches mécaniques classiques, telles que les méthodes variationnelles, phénoménologiques ou auto-cohérentes, étendues à la description des modules complexes des systèmes hétérophasés selon le principe de correspondance énoncé par Hashin [99, 100] et Dickie [101]. Selon ce principe, les expressions des modules complexes des matériaux hétérophasés peuvent être obtenues en remplaçant les modules d'élasticité des différentes phases par leurs homologues complexes.

##### I.3.1.a. Modèles phénoménologiques

La technique la plus simple pour évaluer l'effet de la phase renforçante sur les propriétés élastiques du composite est d'utiliser différentes moyennes pondérées par les fractions respectives des différentes phases. Les plus simples sont les lois séries ou parallèles.

Ces lois traduisent des hypothèses fortes sur l'uniformité des contraintes ou des déformations. Elles correspondent à configurations extrêmes :

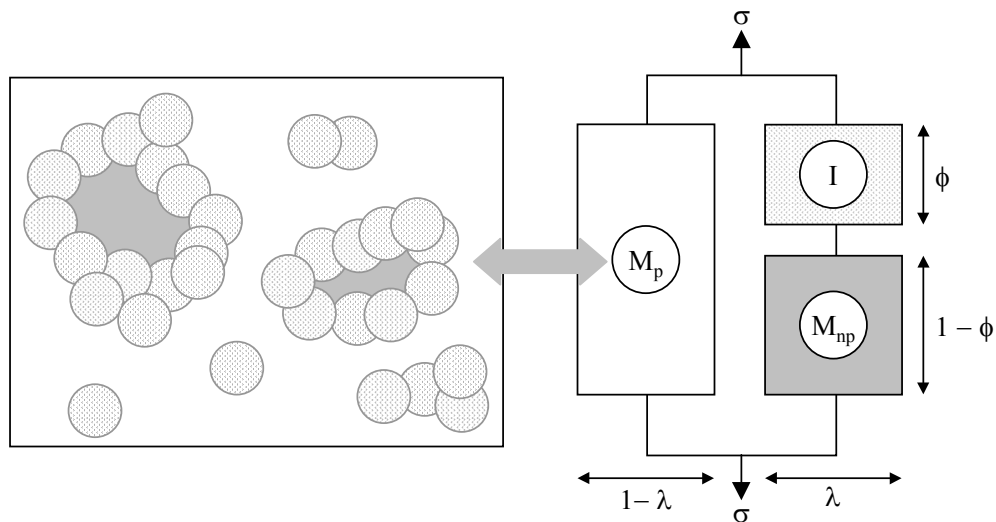
- la loi série est basée sur l'uniformité des contraintes. Toute la déformation est supportée par la matrice, le module du composite est faible et représente la borne inférieure de Reuss [102],
- dans la loi parallèle, les déformations sont uniformes et toute la contrainte est supportée par le renfort, le module du composite est élevé et représente la borne supérieure de Voigt [103].

Hirsch [104] et Takayanagi [105, 106] ont proposé des améliorations de ces bornes en les associant. Le modèle de Hirsch correspond à la moyenne pondérée des bornes de Voigt et

de Reuss, via l'introduction d'un paramètre ajustable. Le modèle de Takayanagi, plus élaboré, se base sur une association série-parallèle ou parallèle-série des deux phases.

L'inconvénient de ces modèles est la présence de paramètres ajustables dont la signification physique est difficile à déterminer. Selon Takayanagi, elle dépendrait du degré d'homogénéité du matériau.

Ouali *et al.* [107, 108] ont utilisé ce modèle dans le cas de mélanges de polymères, en utilisant le concept de percolation. Ils ont proposé une signification physique à ces paramètres ajustables. A l'aide de ce concept, les auteurs ont distingué deux types de matrice au sein de composites particulières à matrice poly (méthacrylate de méthyle) : l'une non percolante ( $M_{np}$ ) piégée au sein des inclusions et ne participant pas ou peu à la déformation du matériau, et l'autre percolante ( $M_p$ ), répartissant la sollicitation externe à l'ensemble du matériau. Comme cela est illustré sur la figure I-28, les paramètres  $\lambda$  et  $\phi$  sont ainsi reliés aux fractions volumiques de différentes phases du matériau.



**Figure I-28.** Modèle série-parallèle de Takayanagi assorti du concept de percolation par Ouali

Le modèle de Takayanagi assorti du concept de percolation a été appliqué avec succès à la description du comportement élastique et viscoélastique de mélanges de polymères [107, 108]. Albérola et Mélé [109] ont ensuite montré que ce modèle n'était toutefois pas approprié à la description du comportement viscoélastique de polymères renforcés par des charges minérales rigides, c'est-à-dire pour les matériaux où le rapport du module d'élasticité des constituants est très différent de 1.

### I.3.1.b. Méthodes d'homogénéisation

A partir des années 20 et des travaux de Voigt et Reuss, des approches basées sur la mécanique des milieux continus se sont développées. L'objectif était alors de relier les propriétés mécaniques des matériaux hétérogènes à celles de leurs constituants et de leur

morphologie. Ces méthodes, dites d'homogénéisation [110, 111], visaient à définir un milieu homogénéisé équivalent (MHE) au matériau composite.

### **i. Approches variationnelles**

Les méthodes variationnelles, par le biais de la minimisation d'une fonction représentant l'énergie de déformation, ont permis d'obtenir un encadrement des constantes d'élasticité (module de compressibilité  $K$ , d'Young  $E$ , de cisaillement  $G$  ou coefficient de Poisson  $\nu$ ) dans les systèmes hétérophasés.

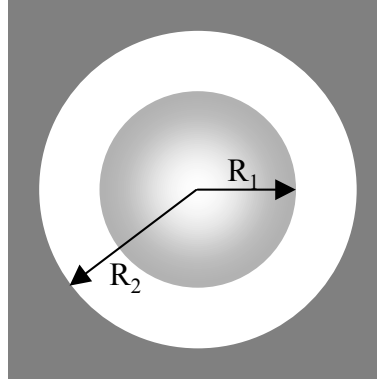
Hashin et Shtrickman [110, 111] ont donné un encadrement plus resserré des modules élastiques des matériaux isotropes à partir de l'"assemblage composite de sphères" proposé par Hashin. Ces bornes sont directement dépendantes du rapport des propriétés élastiques des différents constituants. Elles sont particulièrement précises lorsque le rapport des modules inclusion/matrice est faible.

Hervé *et al.* [112] ont proposé au début des années 90 de nouvelles bornes pour déterminer les propriétés élastiques des systèmes hétérogènes particulières en resserrant les bornes proposées par Hashin et Shtrickman à l'aide de la théorie du désordre gradué.

### **ii. Méthodes auto-cohérentes**

Ces méthodes ont permis d'obtenir l'estimation des modules élastiques en prenant comme milieu de référence le milieu homogène équivalent que l'on cherche à déterminer. Les méthodes auto-cohérentes sont basées sur les travaux d'Eshelby [113], initialement développées pour prédire le comportement élastique de matériaux polycristallins. L'extension de cette approche aux matériaux composites particulières a été réalisée par Hill [114, 115] puis Budiansky [116] et a permis, quelques années plus tard, à Kerner [117] puis Hashin [99] de proposer des expressions des modules de compressibilité  $K$  et de cisaillement  $G$  de matériaux quasi-isotropes.

L'utilisation de cette méthode repose, dans un premier temps, sur la définition d'un Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R.) du matériau utilisé. Ainsi, dans le cas d'un matériau composite isotrope à matrice polymère continue et renforts dispersés, Hashin [99] a conçu l'assemblage de sphères concentriques constituant un noyau sphérique (renfort) de rayon  $R_1$  entouré d'une écorce sphérique (matrice) de rayon extérieur  $R_2$ , telle que la fraction volumique de renfort soit égale à  $(R_1/R_2)^3$ . Cet assemblage (Figure I-29) est noyé dans un milieu homogène équivalent, c'est-à-dire un milieu fictif homogène aux propriétés mécaniques équivalentes à celle du matériau multiphasé hétérogène étudié.



**Figure I-29** Exemple de volume élémentaire représentatif

La détermination du module de compressibilité  $K$  du matériau est réalisée en appliquant un champ de pression hydrostatique  $P$  sur la surface externe du V.E.R. L'hypothèse, classique des modèles mécaniques, d'interfaces parfaites, assurant la continuité des contraintes et des déplacements aux différentes interfaces, permet d'évaluer les différentes constantes d'intégration nécessaires à l'expression du module de compressibilité du matériau multiphasé, en fonction des modules et des fractions volumiques de chacune des deux phases (renfort et matrice).

A l'aide d'un formalisme identique, Christensen et Lo [118] ont déterminé le module de cisaillement  $G$  d'un composite particulière, corrigeant l'expression proposée par Kerner [117] et l'étendant ainsi aux systèmes non dilués. Pour cela, Christensen et Lo ont utilisé les travaux d'Eshelby pour supposer qu'un renfort au sein d'un matériau composite se comporte comme s'il était placé dans un milieu infini, possédant les caractéristiques élastiques de la matrice. Cette hypothèse se traduit par l'expression suivante :

$$U = U_0 - \frac{1}{2} \int_S (T_i^0 \cdot u_{ie} - T_{ie} \cdot u_i^0) \cdot dS \quad [I-9]$$

où :  $S$  est la surface de l'inclusion

$U_0$  est l'énergie de déformation du milieu homogène

$T_{ie}$ ,  $u_{ie}$  sont les contrainte et déplacement dans le milieu perturbé par la présence d'inclusions

$T_i^0$ ,  $u_i^0$  sont les contrainte et déplacement dans le milieu homogène sans inclusion.

Le module de cisaillement  $G$  des systèmes hétérophasés est alors donné par la solution de l'équation quadratique suivante :

$$A \left[ \frac{G}{G_m} \right]^2 + B \left[ \frac{G}{G_m} \right] + C = 0 \quad [I-10]$$

où :  $G_m$  est le module de cisaillement de la matrice

$A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes [118].

Le modèle auto-cohérent à trois phases, développé successivement par Kerner [117] et Christensen et Lo, a ensuite été étendu dans les années 90 à la description du comportement élastique de composites particuliers à  $n$  phases [119], noyées dans un milieu homogène équivalent. Une telle approche a permis notamment la prise en compte d'une interphase dans les modèles mécaniques [119]. Tous ces modèles ont ensuite été étendus à la description du comportement viscoélastique des composites selon le principe de correspondance [100, 101, 120].

Mélé *et al.* [121] ont observé que les modèles auto-cohérents à deux phases rendaient bien compte du comportement mécanique dynamique de polymères faiblement chargés ( $V_F < 20\%$ ) par des renforts microniques distribués.

### iii. Prise en compte des interactions entre particules de renfort

Les modèles présentés ci-dessus supposent une distribution aléatoire des particules de renfort. Cependant, lors de la mise en forme des nanocomposites, la surface développée est si grande que les forces d'interaction ne sont plus négligeables devant les forces hydrodynamiques : les nanoparticules se retrouvent généralement agrégées dans la matrice. Plusieurs auteurs ont mis en évidence que ce phénomène d'agrégation conduit à une augmentation du module [64, 91, 121-123].

Les agrégats de renfort conduisent à deux phénomènes :

- ils piègent une certaine quantité de matrice qui ne participe plus à la déformation. Tout se passe alors comme si la fraction de renfort était supérieure à sa valeur effective,
- lorsque le renfort percole, on constate une forte augmentation du module (percolation mécanique).

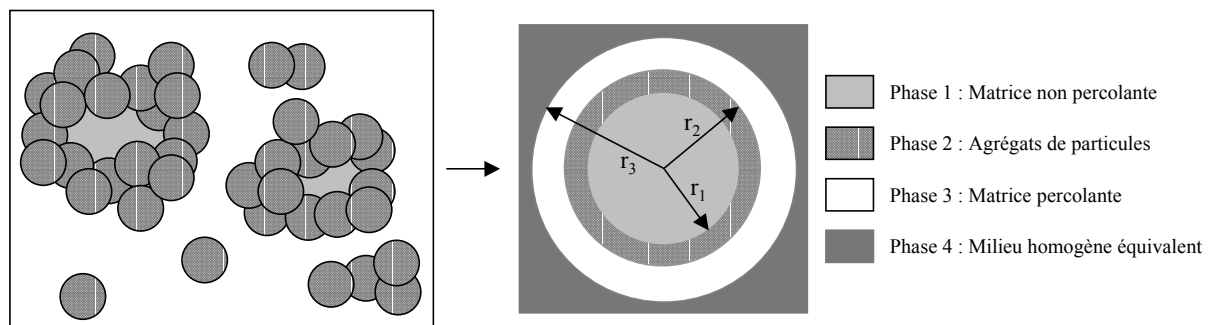
Ces deux notions de polymère occlus et de percolation des charges vont être développées dans les paragraphes suivants.

#### a. Polymère occlus

Le concept de polymère occlus, lié à l'agrégation des particules de renfort, a été utilisé par plusieurs auteurs. Il est très répandu dans le domaine des élastomères chargés [124] et a été récemment étendu au domaine des suspensions [125]. La fraction volumique  $V_F$  de renfort est alors remplacée par la fraction volumique efficace  $V_{EFF}$  qui intègre la fraction de polymère ne participant plus à la déformation.

Parmi les méthodes auto-cohérentes, l'utilisation du modèle à (3+1) phases proposé par Hervé et Zaoui [119], assorti du concept de percolation par Albérola et Mélé [109, 121], a permis de prendre en compte la formation d'agrégats de particules conduisant à la présence d'inversions de phases locales. Les auteurs ont défini un motif morphologique représentatif

constitué de trois sphères concentriques noyées dans le milieu homogène équivalent (Figure I-30).



**Figure I-30.** Illustration du modèle à  $(n+1)$  phases utilisé par Albérola et Mélé [109, 121]

La sphère centrale du motif morphologique correspond à la matrice non-percolante, la phase 2 est constituée des inclusions et la couronne extérieure représente la matrice percolante. Les rayons de chacune des sphères sont reliées aux fractions volumiques des différentes phases. Ce modèle auto-cohérent a permis de décrire efficacement le comportement viscoélastique de composites (modules complexes  $G^*$ ,  $K^*$  et  $E^*$ ) sur une large gamme de fractions volumiques (de 5 à 50%).

Récemment, Hajji [9, 126] et Reynaud [123] ont également utilisé un modèle auto-cohérent à quatre phases pour modéliser le comportement de nanocomposites, la fraction de matrice occluse étant alors ajustée dans le domaine caoutchoutique pour chaque taux de renfort. Ce modèle conduit cependant à une surestimation de l'effet de renforcement dans le domaine vitreux.

#### **b. Percolation des charges**

Lorsque la fraction volumique de renfort dépasse un certain seuil (seuil de percolation géométrique), il s'établit un chemin continu de particules d'un bout à l'autre de l'échantillon. La contribution de l'effet de renforcement mécanique apporté par ce réseau de charges dépendrait des interactions entre charges :

- si ces interactions sont fortes, la continuité de la phase renforçante va conduire à une augmentation notable de la rigidité,
- si elles sont faibles, l'augmentation du module associée sera plus faible.

Argawal [127] a illustré ce phénomène en observant une augmentation significative du module au-delà de 20% de charges pour des films issus de mélanges de latex recuits à une température supérieure à la  $T_g$  de la phase rigide.

Favier [128-131] a étudié deux nanocomposites de même composition (whiskers de cellulose dans une matrice P(S-ABu)) mis en forme différemment : par voie latex, les

whiskers de cellulose sont liés par liaison hydrogène, contrairement au cas d'une mise en forme sans eau (lyophilisation/extrusion/compression). On observe que dans le cas des renforts liés, la percolation géométrique coïncide avec la percolation mécanique.

Pour une distribution aléatoire de particules de renfort, la théorie de la percolation [132-134] donne la fraction volumique  $P$  de renfort percolant. C'est le rapport de volume de renfort percolant sur le volume total.  $P$  s'exprime en fonction de la fraction volumique  $V_F$  de renfort :

$$P(V_F) = 0 \quad \text{pour } V_F < V_C \quad [\text{I-11}]$$

$$P(V_F) \propto \left( \frac{V_F - V_C}{1 - V_C} \right)^\beta \quad \text{pour } V_F > V_C \quad [\text{I-12}]$$

où  $\beta = 0,4$  (en 3D) et  $V_C$  est la fraction volumique de charges au seuil de percolation.

Cette équation permet de connaître la fraction volumique globale de charge percolante. De Gennes [135] a souligné, en étudiant les propriétés élastiques des gels, que les branches mortes de l'amas percolant ne participent pas activement à la transmission des efforts. Seul le "squelette" du réseau serait à prendre en compte : l'exposant de percolation mécanique serait donc supérieur à 0,4. En montrant une analogie entre élasticité et conductivité électrique, De Gennes a suggéré que le module élastique des gels suit une loi de puissance dont l'exposant  $t$  serait compris entre 1,7 et 1,8 [134]. Ces lois ont été vérifiées par plusieurs travaux dans le domaine des mélanges de polymères [136, 137].

Dans le cas de polymères renforcés par des particules minérales, la connexité de la phase renforçante n'est possible que par l'intermédiaire de contacts "liants" entre particules. Les conséquences de la percolation géométrique sont difficiles à mettre en évidence sur les propriétés mécaniques.

Les différents travaux issus de la littérature montrent que percolation géométrique et mécanique coïncident lorsque les interactions entre les particules de renfort sont élevées. Dans ce cas, d'après ces auteurs [138], les méthodes d'homogénéisation classiques, basées sur des inclusions concentriques, ne seraient pas adaptées, car le renfort est connexe.

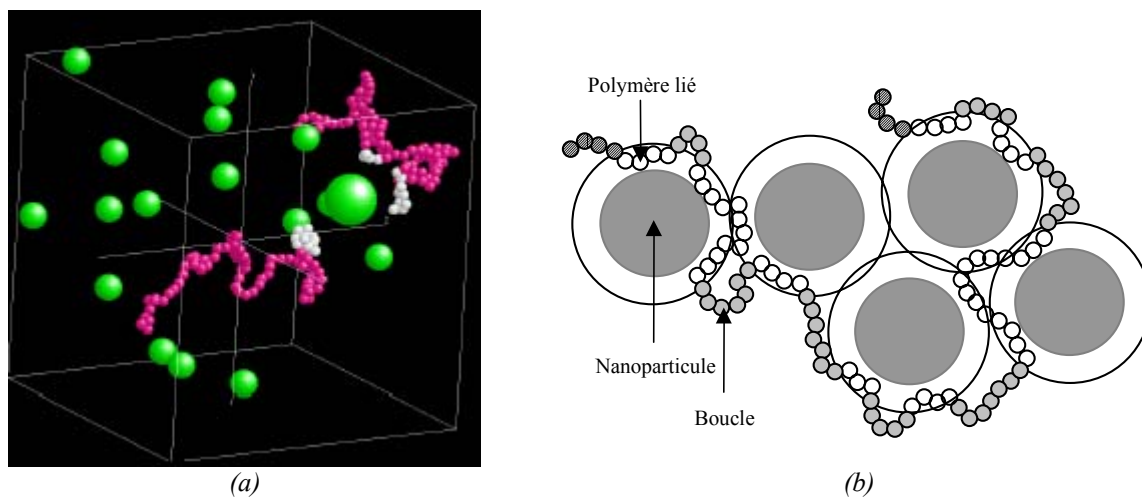
### I.3.2. PREDICTIONS A L'ECHELLE MOLECULAIRE DE SYSTEMES NANOCOMPOSITES

La simulation de systèmes nanocomposites à l'échelle moléculaire fait l'objet de peu d'études dans la littérature, car la modélisation de systèmes réalistes impose l'utilisation d'un grand nombre d'unités monomères et donc des temps de calculs très importants. Des systèmes modèles sont donc généralement décrits, constitués de chaînes de polymère modèles très courtes, en interaction avec une surface plane ou des nanoparticules. Le principe de la modélisation par dynamique moléculaire sera décrit dans le chapitre IV. Nous nous contentons ici de rapporter les résultats des principales études par DM sur des systèmes nanocomposites.

Certaines études publiées récemment [139-146] rapportent des résultats concernant l'influence d'une nanoparticule sur les propriétés d'une chaîne polymère. Elles concernent en général des particules lisses ou modèles et des chaînes de polymère courtes et très flexibles. D'autres travaux concernent les interactions entre un polymère et une surface plane [147-150].

Par exemple, Vacatello [143-146] a étudié des systèmes modèles constitués de nanoparticules lisses, dont le rayon et la fraction volumique varient, dans un polymère modèle aux chaînes courtes et flexibles (Figure I-31-a). Les simulations effectuées sont de type Monte Carlo. En étudiant les interactions entre ce polymère et la surface de la nanoparticule, cet auteur a mis en évidence trois régions de polymère selon la distance avec la particule de renfort (Figure I-31-b) : la région correspondant au polymère lié à la surface des particules, les boucles situées entre deux zones de polymère lié (à la même particule ou non) et les extrémités de chaînes.

Vacatello a également déterminé, en fonction du rayon et du taux de charges, la fraction volumique occupée par ces différentes régions, ainsi que le nombre moyen d'unités monomères concernées. Par exemple, pour un taux volumique de charges de 30% (Figure I-31-b), chaque chaîne est en contact avec 5,2 particules différentes. Les portions de chaînes entre deux particules sont en moyenne constituées de 7,4 monomères, et les extrémités de chaînes de 4 monomères.



**Figure I-31.** Modèle construit par Vacatello (a) Système contenant 10% de charges. Les unités en interaction avec la surface sont représentées en blanc. (b) Arrangement schématique des nanoparticules et des chaînes de polymère pour  $V_F = 30\%$

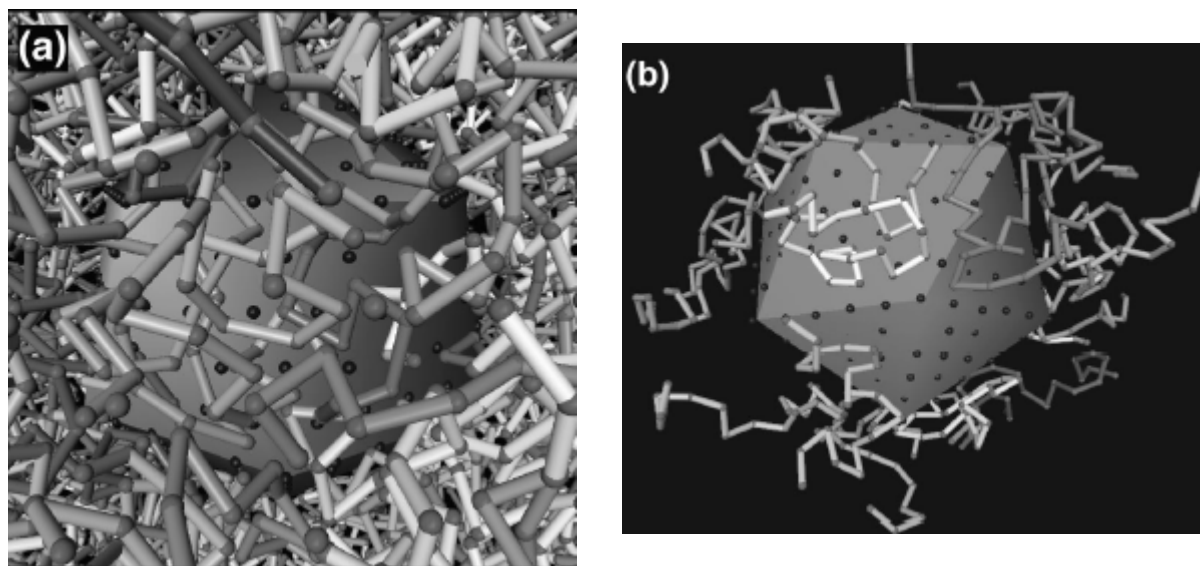
Des observations similaires sont faites dans le cas de polymère à l'interface avec un plan [147].

F. Starr *et al.* [142, 151] ont modélisé un système constitué d'un polymère entourant une particule nanométrique. Ce modèle est constitué de 100 à 400 chaînes courtes de

polymère (20 unités monomères), et d'un renfort icosaédrique de 10 nm de diamètre (Figure I-32).

Dans ces systèmes, les auteurs ont fait varier le type d'interaction entre la charge et le polymère en introduisant, en plus du volume exclu autour de la nanoparticule, des interactions attractives entre polymère et charge pour un système.

Starr *et al.* montrent ainsi que la température de transition vitreuse du polymère dans les nanocomposites peut être décalée vers les basses ou les hautes températures par rapport à celle du polymère non renforcé, selon le type d'interactions entre renfort et polymère. Dans le cas du système attractif, la cinétique de relaxation des chaînes situées au voisinage de la charge est ralentie, ce qui induit une augmentation de  $T_g$ . La couche de polymère concernée correspondrait à environ deux fois le rayon de giration des chaînes de polymère. A l'inverse, dans le cas d'un système non attractif, la cinétique de relaxation des chaînes à proximité du renfort est plus rapide que dans le polymère pur, entraînant un décalage de  $T_g$  vers les basses températures. De plus, les auteurs ont constaté les chaînes localisées au voisinage de la nanoparticule avaient tendance à s'aligner autour d'elle.



**Figure I-32.** Système modélisé par Starr *et al.* (a) répartition des chaînes autour de la nanoparticule isocaédrique, (b) Seules les chaînes en interaction avec la nanoparticule sont représentées

Sharaf [140] et Zhang [152] ont étudié, avec des simulations de type Monte Carlo, le renforcement induit par des nanoparticules sur un réseau élastomère. Les particules sont alors situées sur les nœuds d'un réseau cubique à trois dimensions et incluses dans une matrice de polyéthylène ou de polyméthylène.

Hanson [149] a modélisé l'interface entre la silice et une chaîne de PDMS, la surface de la silice portant 5,5 groupes silanol par  $\text{nm}^2$  afin de calculer la force nécessaire pour détacher une bande de PDMS de la surface de la silice.

Enfin, l'étude que nous désirons réaliser par dynamique moléculaire sur un système "réaliste" constitué d'une nanoparticule de silice dans une matrice de PBMA se basera sur une publication de Brown *et al.* [153]. Les auteurs ont étudié les modifications structurales et dynamiques d'un système constitué une nanoparticule de silice dans une matrice polymère modèle. Une structuration des chaînes de polymère apparaît au voisinage de la nanoparticule, associée à une orientation des chaînes le long de sa surface. La probabilité de conformères *trans* augmente au voisinage de la charge. Les auteurs ont également observé une diminution de mobilité des chaînes à proximité de la surface de la silice.

### I.3.3. CONCLUSION

Nous avons pu observer que les principaux résultats publiés sur les nanocomposites mettent en avant le rôle de l'interphase autour des renforts pour expliquer les modifications des propriétés macroscopiques observées expérimentalement.

En complément de ce paramètre, il nous paraît intéressant d'analyser également l'influence de la morphologie des nanoparticules, et donc d'étudier la contribution du couplage mécanique sur le comportement viscoélastique mécanique dynamique des nanocomposites, que ce soit dans le domaine linéaire et non linéaire.

Pour cela, l'étude expérimentale de nanocomposites modèles renforcés par de la silice colloïdale sera complétée par une modélisation à différentes échelles. Le développement d'un modèle micro-macromécanique devra nous renseigner sur le rôle joué par les différentes phases sur le comportement macroscopique global. La modélisation par dynamique moléculaire, c'est-à-dire la construction d'un modèle atomistique de PBMA renforcé par une nanoparticule de silice nous permettra de plus de mettre en évidence les éventuelles modifications structurales et de mobilité des chaînes du polymère à l'interface PBMA-silice.

## **CHAPITRE II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

# CHAPITRE II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

## II.1. MATERIAUX

---

### II.1.1. MATRICE POLY (METHACRYLATE DE BUTYLE)

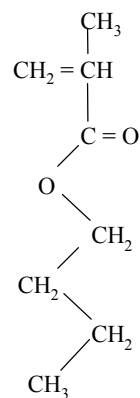
Afin d'obtenir des nanocomposites modèles quasi isotropes renforcés par de la silice colloïdale, plusieurs paramètres nous ont permis de choisir le type de polymère à utiliser, la matrice devant être amorphe, en solution aqueuse et de  $T_g$  proche de l'ambiante afin de faciliter la filmification. Nous avons choisi le poly (méthacrylate de butyle) (PBMA), dont les propriétés satisfont toutes ces conditions.

La matrice poly (méthacrylate de butyle) (PBMA) a été synthétisée par polymérisation en émulsion afin d'obtenir des particules de latex de diamètre voisin de celui des particules élémentaires de silice.

#### II.1.1.a. Synthèse du PBMA

Le mélange réactif suivant est introduit dans un réacteur de deux litres :

- 1350 ml d'eau distillée
- 135 ml de monomère méthacrylate de butyle (Figure II-1)
- 1 g de bicarbonate de potassium ( $\text{KHCO}_3$ )
- 3 g de peroxydisulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )
- 10 g de dodécyle sulfate de sodium (SDS, tensio-actif),  $\text{Na}^+\text{SO}_4^-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$



---

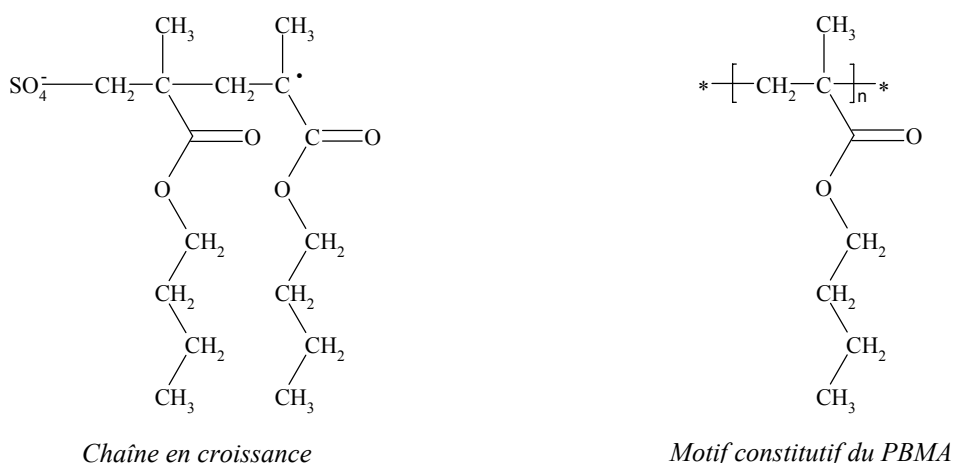
**Figure II-1.** Monomère méthacrylate de butyle

Le réacteur est équipé d'une entrée d'azote et d'un système de condensation des vapeurs constitué d'un réfrigérant raccordé à l'eau du robinet. Il comporte aussi une enveloppe en verre à l'intérieur de laquelle on fait circuler de l'eau provenant d'un bain thermostaté afin de contrôler la température de réaction. Un agitateur de type "ancree" tournant à une vitesse de 250 tours par minute assure l'homogénéisation du mélange réactif. Le monomère a d'abord été distillé à 38°C sous 10 mmHg afin d'éliminer les inhibiteurs.

On introduit dans un premier temps l'eau distillée, que l'on fait dégazer pendant une heure sous argon à 80°C afin d'éliminer l'oxygène dissous. On ajoute ensuite le bicarbonate de potassium  $\text{KHCO}_3$  et le monomère, que l'on fait à nouveau dégazer pendant 15 min. Enfin, on introduit l'amorceur.

La polymérisation s'effectue ensuite à 80°C pendant trois heures en maintenant le mélange sous agitation.

L'amorceur  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  se décompose dans l'eau en radicaux sulfate  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ . Ces radicaux provoquent l'ouverture de la double liaison du méthacrylate de butyle, amorçant la polymérisation. On a alors des chaînes de PBMA en croissance (Figure II-2).



**Figure II-2.** Exemple de la chaîne PBMA étudiée

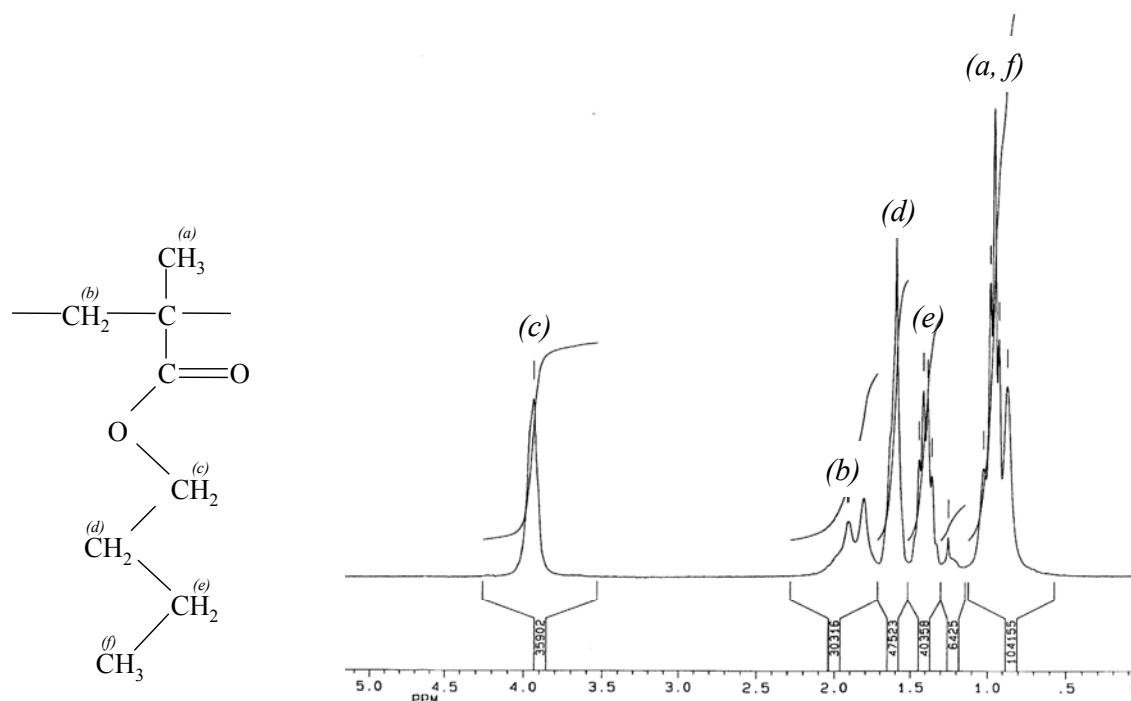
Le bicarbonate de potassium  $\text{KHCO}_3$  sert de tampon afin d'éviter l'acidité du latex en fin de polymérisation, provenant de la décomposition de l'amorceur, et permet ainsi d'obtenir un latex en solution basique. On limite la concentration en PBMA à 10% en masse afin d'éviter la floculation du latex.

Le latex est ensuite lavé dans des résines échangeuses d'ions afin de retirer au maximum les résidus de polymérisation, c'est-à-dire le tensioactif SDS et les amorceurs [154, 155].

### II.1.1.b. Caractérisation du PBMA obtenu

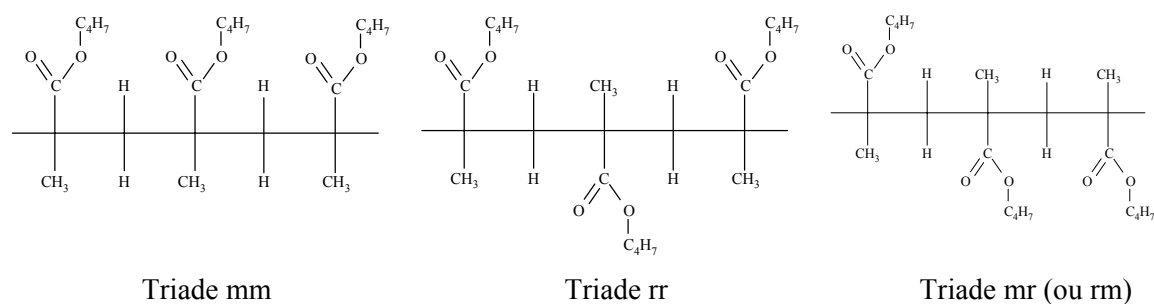
#### i. Structure chimique

La structure chimique du PBMA a été contrôlée par RMN du  $^1\text{H}$  liquide. Pour cela, le polymère a été auparavant dissous dans le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ . Le spectre obtenu et l'attribution des différents pics sont présentés sur la figure II-3. Ce spectre est similaire à celui obtenu par Odrobina *et al.* [155].



**Figure II-3.** Spectre RMN du  $^1\text{H}$  du PBMA dans  $\text{CDCl}_3$

Une analyse complémentaire en RMN du  $^{13}\text{C}$  a permis de connaître la tacticité des chaînes de PBMA. En effet, la présence dans la chaîne principale du polymère d'un atome de carbone asymétrique conduit à l'existence de deux configurations "droite" et "gauche". De plus, l'étude des intensités relatives des pics mm, mr et rr (correspondant à des enchaînements méso-méso, méso-racémique et racémique-racémique, figures II-4 et II-5) a permis de définir les pourcentages des différentes triades présentes dans la chaîne polymère [156].



**Figure II-4.** Les différentes triades du PBMA

Soit  $P_m$  la probabilité pour qu'une unité monomère s'ajoute avec la même configuration que celle de l'unité qui la précède, formant une diade de type m. Si  $P_m$  est indépendant de la configuration des chaînes en croissance (processus de type Bernoulli), alors les probabilités d'existence des différentes triades sont :

$$[mm] = P_m^2 \quad [mr + rm] = 2 P_m (1-P_m) \quad [rr] = (1-P_m)^2$$

Dans le cas du PBMA, on obtient :

$$[mm] = 0,04 = 4\% \quad [mr + rm] = 0,32 = 32\% \quad [rr] = 0,64 = 64\%$$

Les chaînes de PBMA sont donc essentiellement atactiques. La chaîne de PBMA simulée par dynamique moléculaire respectera ces propriétés de tacticité (Chap. IV.2.2).

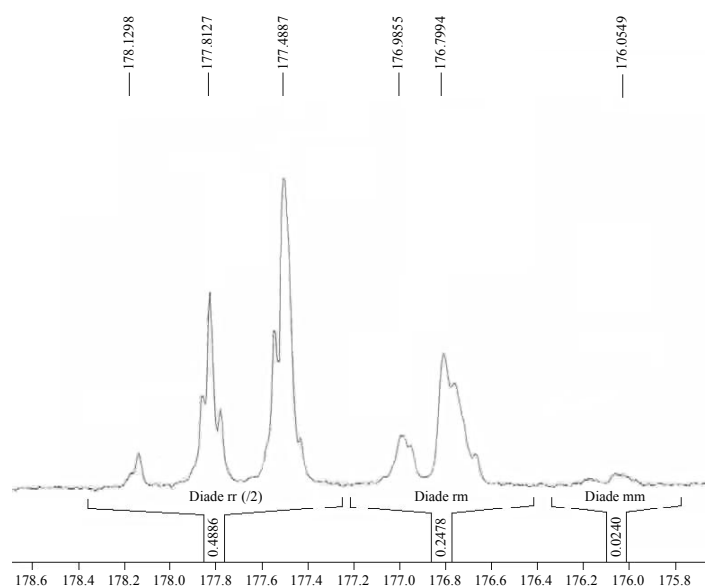
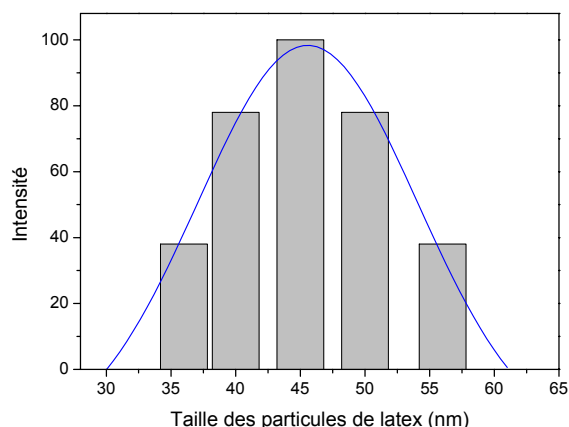


Figure II-5. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du carbone du groupe carbonyle

### II.1.1.c. Taille des particules

La taille des particules de latex a été déterminée à l'aide de mesures de diffusion quasi-élastique de la lumière. En supposant que les particules ont une forme sphérique, leur diamètre moyen est de  $45 \pm 10$  nm (Figure II-6). Nous avons également constaté que le lavage du latex n'a aucune influence sur la taille de ces particules, en accord avec les travaux d'Odrobina et de Wilkinson [154, 155].



**Figure II-6.** Distribution des diamètres des particules de latex par diffusion quasi-élastique de la lumière

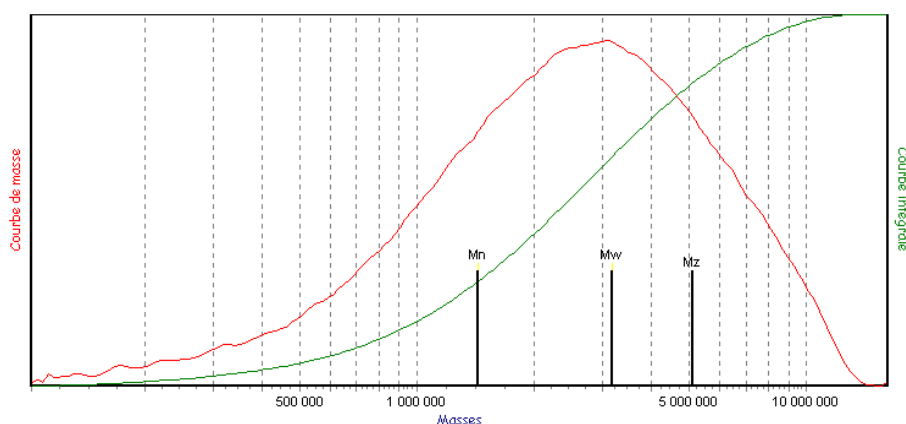
#### II.1.1.d. Masse molaire

Les masses molaires du polymère ont été mesurées au moyen de deux techniques expérimentales : la chromatographie d'exclusion stérique et la diffusion de la lumière.

##### i. Chromatographie d'exclusion stérique

L'analyse a été réalisée sur une colonne de 600x8 mm (SDV-gel linear 10 microns) avec du tétrahydrofurane (THF) en solvant et un débit de 1 ml/min à température ambiante. L'étalonnage a été préalablement effectué sur des échantillons de polystyrène. Les mesures ont été faites sur deux latex synthétisés séparément afin de vérifier la répétabilité de la méthode de synthèse.

La masse molaire moyenne en nombre du polymère est de l'ordre de  $1\,334\,000 \pm 105\,000$  g/mol avec un indice de polymolécularité de  $2,2 \pm 0,1$  (Figure II-7).



**Figure II-7.** Distribution des masses moléculaires du PBMA

## ii. Diffusion de lumière

Les masses molaires du polymère ont également été mesurées à partir de la diffusion statique de la lumière du polymère en solution dans l'acétone. Le latex, après lavage, est séché puis dissous dans l'acétone à différentes concentrations.

L'intensité diffusée est exprimée par le rapport de Rayleigh  $\Delta R(C, \theta)$  qui est mesuré en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  et de la concentration de polymère  $C$ .

$$\Delta R(C, \theta) = R_{\text{ech}} - R_{\text{solv}} = \frac{4\pi^2 n^2}{N_A \lambda^4} \left( \frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 C \frac{1 - \frac{16\pi^2 n^2 R_g^2}{3\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \dots}{\frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2 C + \dots} \quad [\text{II- 1}]$$

$$\frac{KC}{\Delta R(C, \theta)} = \left[ \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2 C + \dots \right] \left[ 1 + 16\pi^2 n^2 R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \dots \right] \quad [\text{II- 2}]$$

$$\frac{1}{\overline{M}_w} = \lim_{C \rightarrow 0} \left[ \lim_{\theta \rightarrow 0} \left( \frac{KC}{\Delta R(C, \theta)} \right) \right] = \lim_{\theta \rightarrow 0} \left[ \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{KC}{\Delta R(C, \theta)} \right) \right] \quad [\text{II- 3}]$$

avec  $K = \frac{4\pi^2 n^2}{N_A \lambda^4} \left( \frac{\partial n}{\partial C} \right)^2$  [II- 4]

- $R_{\text{ech}}$  et  $R_{\text{solv}}$  sont les intensités diffusées respectivement par l'échantillon et le solvant,
- $n$  est l'indice optique de la solution,
- $N_A$  est le nombre d'Avogadro,
- $\lambda$  est la longueur d'onde incidente,
- $C$  est la concentration en soluté
- $R_g$  est le rayon de giration du polymère dans le solvant,
- $\theta$  est l'angle de diffusion,
- $\overline{M}_w$  est la masse moyenne en masse du polymère,
- $A_2$  est le second coefficient du viriel,
- $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ .

Pour obtenir la masse molaire moyenne en poids,  $\overline{M}_w$ , on extrapole à angle nul la courbe  $KC/\Delta R$  en fonction de  $q^2$  à angle nul (Figure II-8).

On obtient par cette méthode une masse molaire moyenne en masse de  $2,1 \cdot 10^6$  g/mol (soit  $\overline{M}_n \sim 1 \cdot 10^6$  g/mol), en accord avec les mesures réalisées précédemment par GPC.

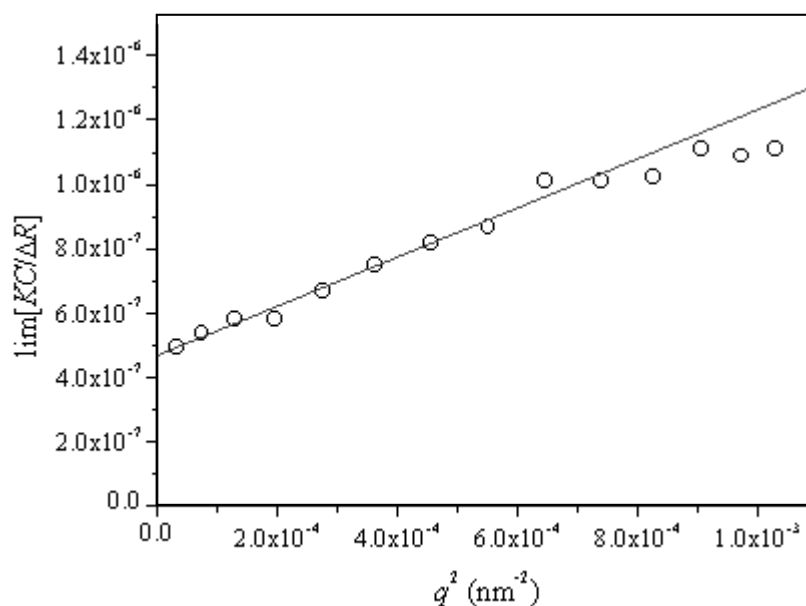


Figure II-8. Tracé de Guinier

## II.1.2. SILICE COLLOÏDALE

### II.1.2.a. Caractéristiques de la silice

La silice utilisée comme renfort dans cette étude est une silice colloïdale commercialisée sous la référence LUDOX<sup>TM</sup> par Dupont. Cette silice, non fonctionnalisée, est en suspension dans l'eau à pH basique 9,1 et stabilisée par des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  (Figure II-9).

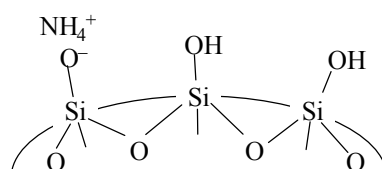
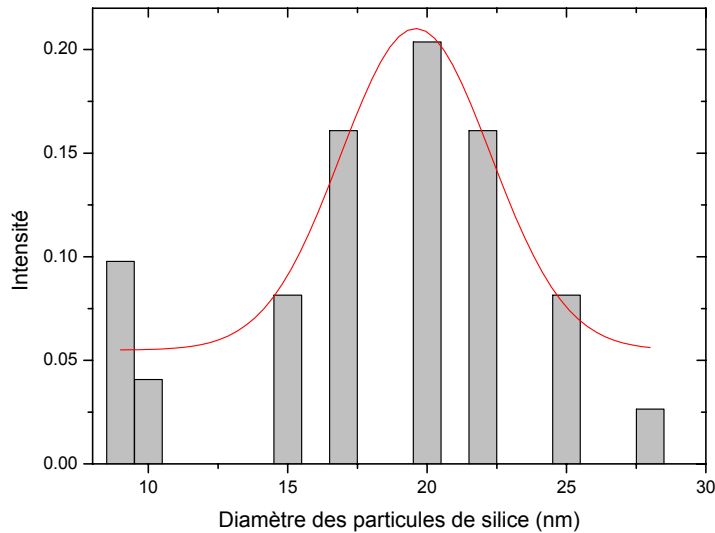


Figure II-9. Représentation schématique de la surface de la silice LUDOX

La surface spécifique de ces charges indiquée par DUPONT est de  $135 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### II.1.2.b. Dimension des particules de silice

La taille et la forme des particules de silice ont été analysées grâce à des mesures de diffusion quasi-élastique de la lumière. Elles ont montré que les particules de silice ont un diamètre moyen de  $18 \pm 5 \text{ nm}$  (Figure II-10).



**Figure II-10** Distribution des diamètres des particules de silice (DQEL)

La surface spécifique,  $S_{spé}$ , des particules de silice a été déterminée à partir de ces résultats de deux manières différentes : d'une part en prenant en compte les résultats expérimentaux (histogramme de la figure II-10), et d'autre part en considérant cette distribution comme une gaussienne (courbe de la figure II-10).

En considérant une distribution gaussienne  $\omega(R)$  des rayons des particules, il est possible de calculer la surface spécifique équivalente.

La surface et le volume moyens des particules sont donnés par :

$$\bar{S} = \int_0^{\infty} \omega(R) 4\pi R^2 dR = 2400 \text{ nm}^2, \quad \bar{V} = \int_0^{\infty} \omega(R) \frac{4}{3} \pi R^3 dR = 8440 \text{ nm}^3,$$

soit une surface spécifique  $S_{spé}$  de l'ordre de celle fournie par Dupont :

$$S_{spé} = \frac{\bar{S}}{\rho \bar{V}} = 129 \text{ m}^2/\text{g}$$

En prenant en compte les résultats expérimentaux de diffusion de lumière, la surface spécifique est de  $132 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ces mesures de surface spécifique sont donc en accord avec les résultats donnés par DUPONT.

### II.1.2.c. Taux d'hydroxyles

Afin de connaître le taux d'hydroxyles global, des mesures de RMN du  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisées (Figure II-11). Les proportions relatives des différents types de silicium nous permettent de retrouver le taux d'hydroxyles [6, 7]:

$$Q^2 : x \sim 0 \%$$

$$Q^3 : y = 20,6 \%$$

$$Q^4 : z = 79,4 \%$$

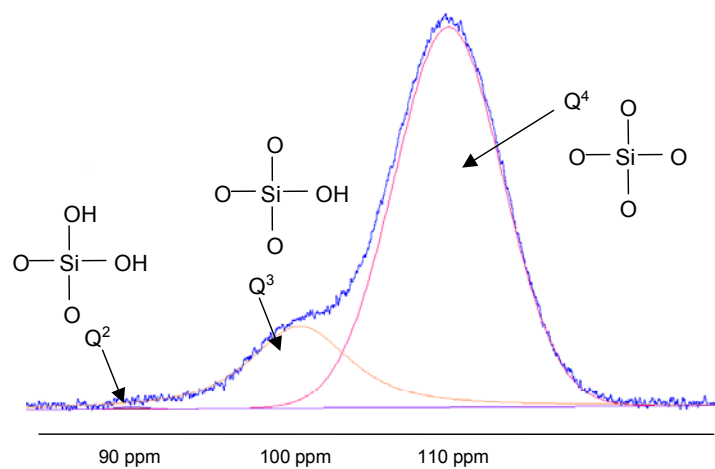
Le taux d'hydroxyles par nm<sup>2</sup> à la surface de la silice est alors déterminé à l'aide de la relation suivante [7] :

$$\gamma_{OH} (OH / nm^2) = \frac{N_A (2x + y)}{S_{spé} (60 + 9(2x + y))} * 10^{-18} \quad [II- 5]$$

où :  $N_A$  est le nombre d'Avogadro

Le facteur  $(60 + 9(2x+y))$  correspond à la masse molaire de la silice en tenant compte du taux d'hydroxyles.

Le taux d'hydroxyles obtenu pour la silice analysée est de 14,8 OH/nm<sup>2</sup>.



**Figure II-11.** Spectre RMN du <sup>29</sup>Si de la silice pure

### II.1.3. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES

Les films nanocomposites, d'une épaisseur finale d'environ 400 μm, ont été élaborés à partir du mélange physique des deux suspensions : le latex concentré à environ 10% en masse et la silice en solution à 30% en masse dans l'eau.

Le mélange étant réalisé à fraction massique en silice donnée, la suspension est maintenue cinq minutes sous vide puis versée dans un moule en téflon. La  $T_g$  du PBMA étant de l'ordre de 30°C, le séchage s'effectue à 60°C sous humidité contrôlée (proche de 100%) (Chap. I.1.3.). Dans ces conditions, l'évaporation de l'eau s'effectue avec une cinétique lente (4 à 5 jours), ce qui limite la présence de défauts (fissures) dans les films, favorisée par une évaporation trop rapide. Afin de compléter la maturation des films coalescés, les nanocomposites sont ensuite "recuits" pendant douze heures à 90°C.

Ce mode de mise en œuvre nous a permis d'obtenir des films transparents et homogènes pour des taux de renfort inférieurs à 32 % vol. Pour des fractions supérieures, la

présence de fissures et de porosités a été détectée dans tous les échantillons, quelles que soient leurs conditions d'élaboration. Nous avons également pu réaliser un film de silice pure, dont la cohésion est assurée par les liaisons hydrogène entre les silanols et/ou l'eau adsorbée à la surface des particules. Etant donné le mode d'élaboration de ce film, nous avons considéré que les particules de silice s'organisaient sous forme d'un arrangement aléatoire de sphères, avec une compacité maximale de 64 % vol. [73, 157]. Cette valeur de la compacité maximale  $V_{\max}$  des particules de silice est en accord avec les travaux de Caquot [158]:

$$V_{\max} = 1 - 0,47 \left( \frac{d}{D} \right)^{0,2} \quad \text{[II- 6]}$$

où d et D sont respectivement les diamètres minimum et maximum des nanoparticules.

Comme la valeur minimale et maximale du diamètre des nanoparticules déterminée expérimentalement est égale respectivement à 9 et 28 nm,  $V_{\max}$  serait égale à 0,64.

Nous avons reporté dans le tableau II-1 la composition des nanocomposites que nous allons étudier expérimentalement, désignés par Si suivi de leur fraction volumique de silice. Nous avons tenu compte dans ces résultats de la présence d'eau et de porosités, mesurées par différentes techniques expérimentales (Chap. III).

| Echantillon | Si0 | Si5,1         | Si10,8         | Si17,2         | Si24,5         | Si32,7         | Si45       | Si64       |
|-------------|-----|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|------------|
| $M_F$ (%)   | 0   | 10            | 20             | 30             | 40             | 50             | 70         | 100        |
| $V_F$ (%)   | 0   | $5,1 \pm 0,5$ | $10,8 \pm 0,5$ | $17,2 \pm 0,5$ | $24,5 \pm 0,5$ | $32,7 \pm 0,5$ | $45 \pm 1$ | $64 \pm 1$ |

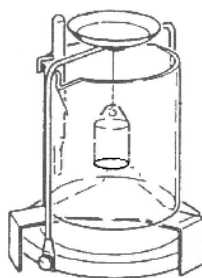
**Tableau II-1.** Composition des nanocomposites en fonction de leur fraction volumique de silice

## II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II.2.1. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

#### II.2.1.a. Mesures de masse volumique

Les mesures de masse volumique ont été effectuées dans le dodécane à température ambiante sur une balance METTLER (Figure II-12).



**Figure II-12.** Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de densité

La masse volumique  $\rho$  des différents nanocomposites est calculée en mesurant leur masse dans l'air ( $M_1$ ) et dans le dodécane ( $M_2$ ), et à partir de la relation d'Archimède :

$$\rho = \frac{M_1 \rho_{\text{dodécane}} - M_2 \rho_{\text{air}}}{M_1 - M_2} \quad [\text{II- 7}]$$

avec  $\rho_{\text{dodécane}} = 0,7487 \text{ g/cm}^3$

$\rho_{\text{air}} = 6.10^{-4} \text{ g/cm}^3$

#### II.2.1.b. Analyse Thermique Gravimétrique et pertes au feu

La quantité de charges effectivement présente dans les échantillons, ainsi que la température de dégradation des nanocomposites a été contrôlée par analyse thermogravimétrique (ATG) sur un appareil *METTLER TA2500*. Des échantillons de 30 mg environ ont été analysés de 20 à 900°C à 10°C/min sous atmosphère inerte afin d'éviter les réactions secondaires.

Afin de déterminer le taux de charges sur des échantillons macroscopiques, des pertes au feu ont également été effectuées. Des échantillons de 1 à 2 g ont été portés dans un creuset à 650°C pendant 45 min afin de ne garder que le résidu de charges. Les échantillons, refroidis dans un dessiccateur afin d'éviter l'adsorption d'eau par la silice, sont ensuite pesés. Le rapport entre la masse après combustion et la masse initiale de l'échantillon permet d'obtenir le taux de cendres.

## II.2.2. ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE DES NANOCOMPOSITES

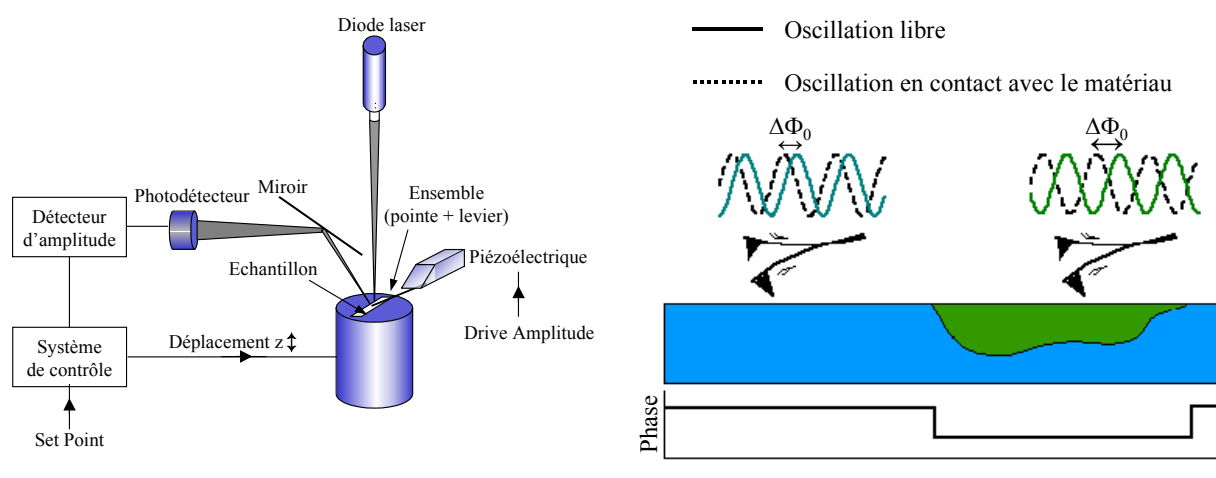
### II.2.2.a. Microscopie à Force Atomique

Cette technique est basée sur l'interaction entre les atomes présents à l'extrémité de la pointe de l'AFM et ceux de la surface de l'échantillon. La nature des forces mises en jeu dépend de la distance entre atomes. L'AFM nécessite l'utilisation d'une pointe très fine, placée à l'extrémité d'un levier qui vient balayer la surface de l'échantillon. Le levier se courbe en réponse aux forces s'exerçant entre les atomes présents à l'extrémité de la pointe et ceux situés sur la surface analysée. Différents modes de fonctionnement existent en microscopie à force atomique, correspondant à des interactions pointe – échantillon de nature différente.

Nous avons choisi d'utiliser le mode "intermittent" ("tapping mode", figure II-13). Le levier oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance avec une grande amplitude (30 à 100 nm) lorsqu'il n'est pas en contact avec la surface. La pointe oscillante est amenée en contact intermittent avec la surface, l'amplitude d'oscillation est donc réduite par rapport à l'amplitude libre, et sa phase modifiée.

Afin de maintenir l'amplitude d'oscillation de la pointe constante, un système d'asservissement ajuste la distance pointe - surface. L'image de la topographie de la surface de l'échantillon est relative aux variations d'amplitude selon  $z$  du balayage par la pointe de la surface à analyser.

Le mode d'analyse "contraste de phases" mesure la différence  $\Delta\Phi_0$  entre la phase des oscillations libres de la pointe et celle des oscillations détectées lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon. Le contraste observé sur cette image révèle des variations des propriétés viscoélastiques du matériau. L'utilisation de ce mode est donc particulièrement adaptée à l'étude de composites chargés à matrice polymère [89, 159-161].



**Figure II-13.** Principe du mode contraste de phase

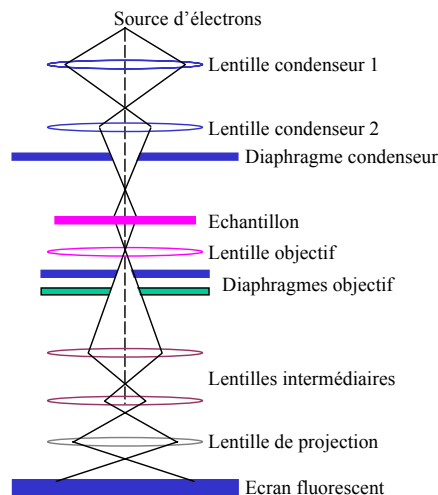
Le microscope utilisé est un microscope de type Multimode™ Nanoscope III fabriqué par Digital Instruments® (Gilles Castelein, ICSI, Mulhouse), équipé d'un mode tapping et d'un module de détection de type Extender™ Electronics pour obtenir l'image de phase.

La surface étudiée avec ce mode devant être parfaitement lisse, nous avons utilisé les blocs de coupe des échantillons passés au microtome, conservés dans le porte échantillon du microtome.

### II.2.2.b. Microscopie électronique en Transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) a été utilisée pour compléter l'analyse morphologique des nanocomposites. Les échantillons ont été préparés sous forme de lames minces d'environ 72 nm d'épaisseur, par ultra-microtomie à température ambiante (ULTRACUT E, Reichert-Jung). Les observations ensuite ont été réalisées par B. Vacher et J.-M. Martin au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de Ecole Centrale de Lyon.

Un canon à électrons fournit un faisceau monochromatique d'électrons, focalisé grâce à une série de lentilles et un diaphragme (Figure II-14). Le faisceau transmis à travers l'échantillon est agrandi par une nouvelle série de lentilles pour former l'image sur un écran fluorescent. Les parties sombres de l'image correspondent aux zones de l'échantillon les plus denses ou épaisses, et les parties les plus claires aux zones fines ou peu denses de l'échantillon.



**Figure II-14.** Principe du microscope électronique à transmission

### II.2.2.c. Diffusion de Rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles [162] est une technique fréquemment utilisée pour étudier des structures colloïdales. Elle permet d'obtenir des informations quantitatives sur la morphologie à différentes échelles d'analyse.

#### i. Principe de la diffusion des rayons X aux petits angles

Cette technique est particulièrement adaptée à la caractérisation des nanostructures. Le domaine de taille accessible varie de 1 à 100 nm. Etant donné que les rayons X sont diffusés par les électrons, la diffusion de rayons X n'est observée que s'il existe une variation de densité électronique dans l'échantillon étudié.

L'utilisation de modèles théoriques ou semi-empiriques permet alors d'extraire des profils de diffusion, les caractéristiques fondamentales moyennes de la morphologie du matériau comme le rayon de Guinier  $R_g$  de la phase dispersée.

L'intensité  $I$  diffusée par l'échantillon est obtenue en fonction du vecteur de diffusion  $q$ , qui varie entre  $4.10^{-4}$  et  $0,6 \text{ \AA}^{-1}$  selon l'expression :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad \text{où } 2\theta \text{ est l'angle de diffusion.}$$

Dans le cas général d'une structure biphasique, cette intensité diffusée contient des informations sur la structure de la phase dispersée. Si cette structure a une taille caractéristique  $A$  (par exemple le diamètre d'une inclusion sphérique), la majeure partie de l'information morphologique sera contenue dans un intervalle de  $q$  tel que :

$$0,1 < qA < 20$$

L'analyse des résultats est basée sur l'ajustement des profils de diffusion selon deux lois s'appliquant à deux domaines de  $q$  différents.

#### a. Aux petits angles : Loi de Guinier ( $qR_g \ll 1$ )

$$I(q) = I_0 e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad [\text{II- 8}]$$

où  $R_g$  est le rayon de Guinier (ou de giration) des particules diffusantes.

Si les domaines diffusants sont des particules sphériques de densité uniforme, leur diamètre  $R$  est donné par :

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad [\text{II- 9}]$$

#### b. Aux grands angles : Loi de Porod ( $qR_g \gg 1$ )

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad [\text{II- 10}]$$

où  $\alpha$  est une constante positive.

Selon la valeur de  $\alpha$ , on peut déterminer la dimension fractale de l'entité diffusante.

Dans les différentes échelles analysées, la morphologie étudiée peut posséder une, deux, ou plusieurs dimensions caractéristiques. Par exemple, le renfort peut posséder plusieurs tailles de particules, et/ou des agrégats et agglomérats. Le profil de diffusion correspond alors à la superposition de plusieurs profils contenant chacun un régime de Guinier et un régime de Porod.

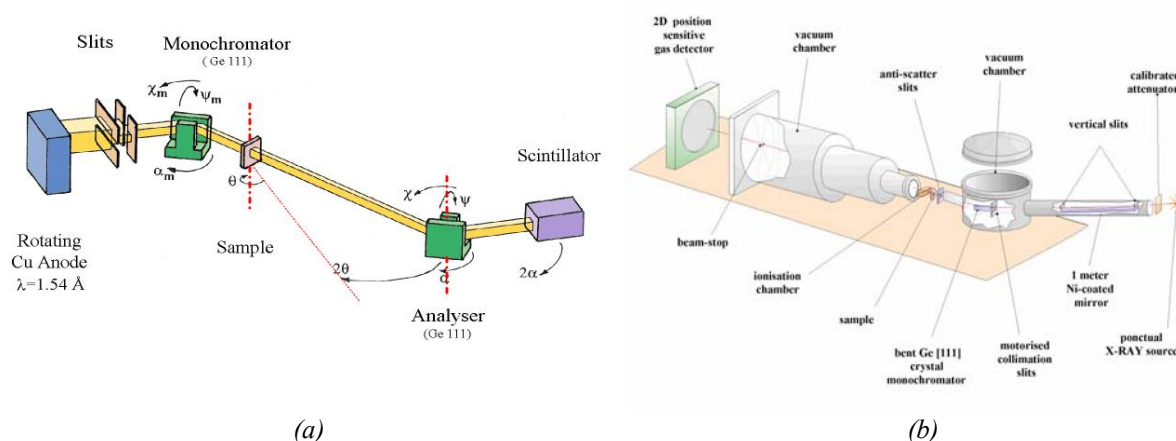
## ii. Appareillage utilisé

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de diffusion des Rayons X aux Petits Angles (O. Spalla, S. Lyonnard, SCM/DRECAM, CEA de Saclay) au moyen de deux appareillages complémentaires afin de faire une analyse aux très petits angles (USAXS, de  $4 \cdot 10^{-4}$  à  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ ), et aux petits angles (SAXS, de  $10^{-2}$  à  $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ ). L'utilisation de ces deux techniques complémentaires permet d'accéder à une grande gamme d'échelles allant de  $15 \text{ \AA}$  à  $6 \text{ }\mu\text{m}$ .

Pour ces deux dispositifs, la source émettrice de rayons X est une anode tournante de cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

### a. Diffusion des rayons X aux très petits angles : Caméra Bonse/Hart

Cette caméra (Figure II-15-a) permet de mesurer la diffusion des rayons X aux très petits angles. Un miroir installé entre la source et les premières fentes augmente le flux incident sur le monochromateur. Deux cristaux en germanium sont utilisés pour orienter le faisceau, afin d'obtenir une très haute résolution en  $q$ . Le premier joue le rôle d'un monochromateur, le deuxième d'un analyseur. L'ensemble analyseur-détecteur est placé sous vide et peut tourner autour de l'échantillon.



**Figure II-15.** Dispositifs expérimentaux : (a) Caméra Bonse-Hart (USAXS) et (b) caméra haut-flux (SAXS)

### b. Diffusion de rayons X aux petits angles : Caméra haut-flux

Cette caméra (Figure II-15-b) est très sensible, grâce à la disposition de ses éléments d'optique. Un miroir plan recouvert de nickel est situé au plus proche de la source, et un monochromateur courbe en germanium se trouve environ à égale distance de la source et du détecteur. Cette géométrie permet d'obtenir l'image de la source dans le plan détecteur, et donne donc un excellent rapport entre le flux mesuré au bord du piège et le flux mesuré au centre du faisceau.

Le tableau II-2 résume les caractéristiques principales de ces deux montages.

| Instrument | Flux<br>(photons/s) | Taille du faisceau (mm <sup>2</sup> ) au niveau |              | $q_{\min}$ (Å <sup>-1</sup> ) | $q_{\max}$ (Å <sup>-1</sup> ) |
|------------|---------------------|-------------------------------------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|
|            |                     | de l'échantillon                                | du détecteur |                               |                               |
| USAXS      | $5 \cdot 10^8$      | 3 x 12                                          | 3,5 x 14     | $4 \cdot 10^{-4}$             | 0,4                           |
| SAXS       | $> 10^7$            | 2 x 3                                           | 3 x 1        | $10^{-2}$                     | 0,6                           |

**Tableau II-2.** Caractéristiques de l'USAXS et du SAXS

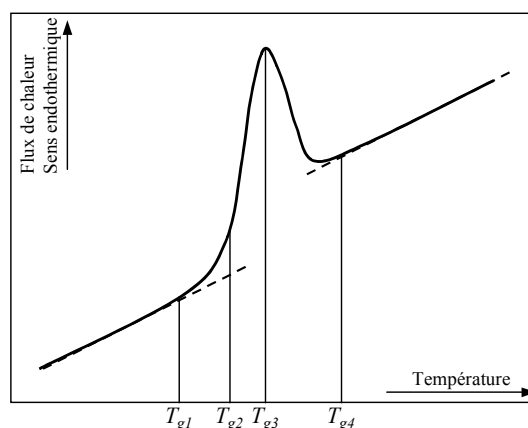
## II.2.3. ANALYSE DE LA MOBILITE MOLECULAIRE

### II.2.3.a. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique.

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer, dans le cas des polymères amorphes, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ainsi que la variation de chaleur spécifique qui lui est associée ( $\Delta C_p$ ).

$\Delta C_p$  est déterminée à partir des points de décrochement de la ligne de base avant et après la transition vitreuse ( $T_{g1}$  et  $T_{g4}$ ). La température de transition vitreuse  $T_g$  a été prise au point d'inflexion du saut de chaleur spécifique, correspondant à  $T_{g2}$  sur la figure II-16.



**Figure II-16.** Thermogramme DSC dans une zone de transition vitreuse et définition de  $T_g$  :

$T_{g1}$  : début de la transition

$T_{g2}$  : zone d'inflexion de la courbe  $C_p(T)$

$T_{g3}$  : température pour laquelle la vitesse de modification structurale est maximale

$T_{g4}$  : température de retour à l'état métastable

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre PERKIN ELMER DSC7 au Centre de Recherche sur les Molécules Végétales (CERMAV, Grenoble), sur une gamme de températures allant de  $-50$  à  $120^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère inerte. Après avoir enregistré la ligne de base et calibré l'appareil à l'aide d'un échantillon étalon d'octadécane aux caractéristiques connues ( $T_f = 27,29^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{\text{fusion}} = 238,76 \text{ J/g}$ ), l'histoire thermique du polymère est effacée lors d'un premier cycle. Ensuite, après un refroidissement à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $-50^\circ\text{C}$ , la différence de chaleur fournie à l'échantillon par rapport à la référence est enregistrée pendant la remontée. Le thermogramme propre à l'échantillon est alors obtenu par soustraction de la ligne de base au signal précédent.

### II.2.3.b. Résonance Magnétique Nucléaire du Solide

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire permet la caractérisation des structures chimiques. La RMN du liquide est limitée aux polymères liquides ou solubles alors qu'un grand nombre de polymères sont insolubles et non gonflables par des solvants. On utilise alors la RMN du solide.

La RMN est une technique spectroscopique qui permet de suivre les interactions des moments magnétiques de spin de certains noyaux ( $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$  par exemple) avec des champs magnétiques extérieurs.

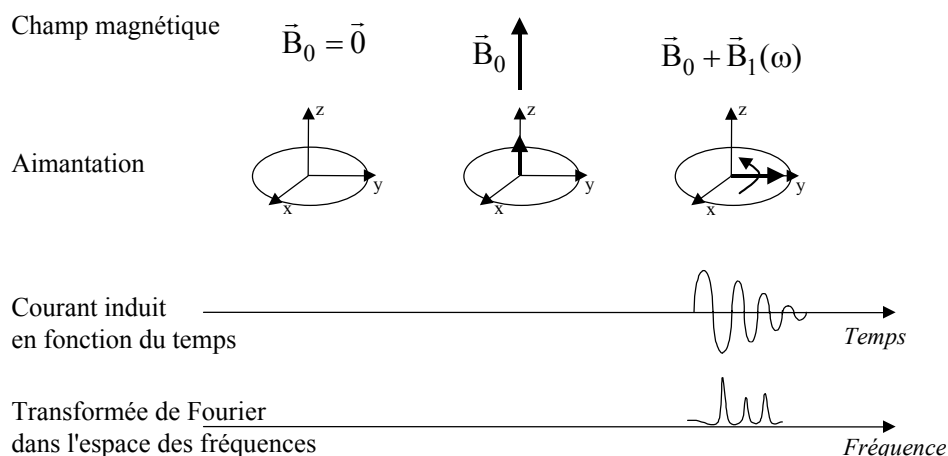
#### i. Principe de la résonance magnétique nucléaire

Lorsque l'échantillon est soumis à un champ magnétique extérieur  $\vec{B}_0$ , il en résulte un couplage entre ce champ et les moments magnétiques de spin (Effet Zeeman). D'autres

interactions, avec des champs magnétiques locaux beaucoup plus petits que  $\vec{B}_0$  modifient également ces états d'énergie. Ces interactions conduisent aux deux phénomènes suivants :

- Le déplacement chimique : il est dû à un écrantage du champ extérieur créé par les électrons des atomes proches du noyau considéré. Deux noyaux ayant des environnements différents n'auront pas exactement la même fréquence de précession. Cette interaction résulte de deux contributions, une isotrope et l'autre dépendant de l'orientation de la molécule dans le champ  $\vec{B}_0$ .
- Le couplage dipolaire : c'est l'interaction entre deux moments magnétiques de spins suffisamment proches. Il dépend de l'orientation et de la norme du vecteur internucléaire par rapport à  $\vec{B}_0$ .

Lors d'une expérience de RMN, on applique sur l'échantillon un champ statique  $\vec{B}_0$ , colinéaire au vecteur d'aimantation  $\vec{M}$  du matériau (Figure II-17). Ce champ  $\vec{M}$  est ensuite dévié de sa position d'équilibre par un champ  $\vec{B}_1$ , oscillant dans le plan perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ . L'angle  $\theta$  que fait  $\vec{M}$  avec  $\vec{B}_0$  est directement proportionnel au temps pendant lequel on applique la perturbation (temps d'impulsion).



**Figure II-17.** Principe d'une expérience de RMN

L'aimantation  $\vec{M}$  subit un couple qui sera la cause d'un mouvement de précession autour de  $\vec{B}_0$  à la fréquence  $\gamma(1-\sigma)B_0$ ,  $\sigma$  étant la constante d'écran dépendant de l'environnement chimique du noyau et  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du noyau considéré.

Lorsqu'on supprime le champ  $\vec{B}_1$  le système retourne vers son état d'équilibre. Le signal est alors enregistré (signal de précession libre : FID : Free Induction Decay). La résultante, après transformée de Fourier, donne le spectre RMN.

## ii. RMN du liquide – RMN du solide

En solution ou dans un liquide, les mouvements browniens très rapides moyennent les interactions qui possèdent une dépendance spatiale. Le spectre comporte donc des pics fins à différentes fréquences de résonance selon l'environnement chimique des noyaux.

Dans un solide, la rigidité de la structure est telle que les pics sont considérablement plus larges car les interactions à dépendance spatiale ne sont plus moyennées. On étudie alors globalement l'ensemble des noyaux : c'est la RMN large bande ou RMN statique.

Si on souhaite obtenir des informations spécifiques à un noyau de déplacement chimique donné, on fait tourner l'échantillon à grande vitesse à un angle de  $54,44^\circ$  par rapport à la verticale. Cette technique de rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) permet en théorie d'annuler les interactions qui ont une dépendance spatiale en  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  comme l'interaction dipolaire et le déplacement chimique.

En pratique, les vitesses nécessaires pour cette annulation varient selon l'interaction et ne peuvent pas toujours être atteintes.

## iii. Phénomènes de relaxation

La relaxation, après la suppression du champ  $\vec{B}_1$ , est essentiellement due aux fluctuations des champs magnétiques élémentaires. On distingue deux relaxations en décomposant  $\vec{M}$  en un champ  $M_z$  (aimantation longitudinale) parallèle à l'axe Oz et  $M_{xy}$  (aimantation transverse) dans le plan Oxy orthogonal à  $\vec{B}_0$ .

Le retour à l'équilibre de  $M_z$  s'accompagne d'un échange d'énergie entre le système de spins et l'extérieur avec un temps caractéristique  $T_1$ . C'est la relaxation spin-réseau (ou longitudinale). Le retour à l'équilibre de  $M_{xy}$  ne nécessite aucun échange d'énergie. C'est la relaxation spin-spin (ou transversale), avec un temps caractéristique  $T_2$ .

Dans les polymères, les deux types de relaxation permettent d'étudier des mouvements se produisant à différentes fréquences. Le temps  $T_1$  est sensible aux mouvements qui se font à la fréquence d'observation du noyau (quelques dizaines à quelques centaines de MHz) alors que le temps  $T_2$  est sensible aux mouvements dont la fréquence est proche de celle de l'interaction dipolaire (quelques dizaines de kHz).

### II.2.3.c. Analyse Mécanique Dynamique

L'étude du comportement viscoélastique des nanocomposites a été réalisée à l'aide de deux appareils complémentaires de spectrométrie mécanique.

Dans les deux cas, l'échantillon est soumis à une déformation dynamique de forme sinusoïdale. La réponse du matériau, déphasée par rapport à la déformation, permet de mesurer le module complexe  $M^* = M' + j M''$  (avec  $M = E$  ou  $G$ ) et le facteur d'amortissement

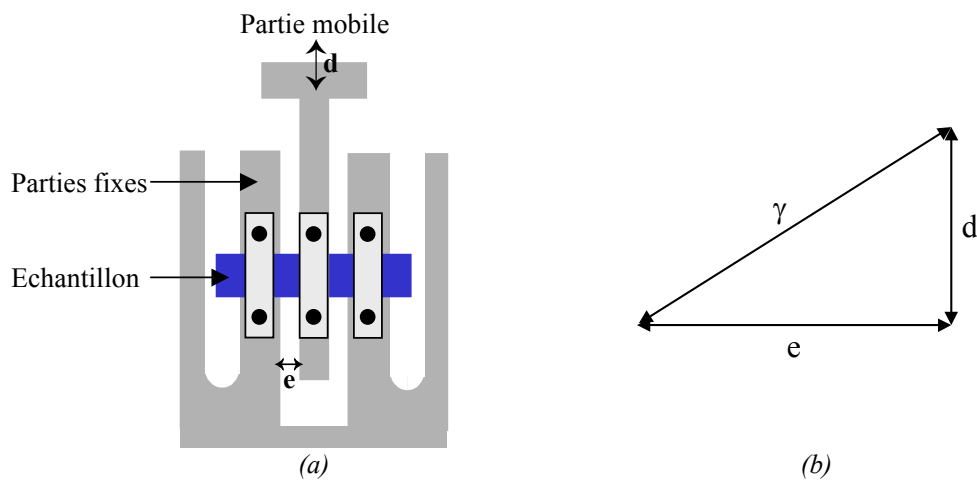
$\tan \delta = M''/M'$ . Ces appareils permettent ainsi l'étude des propriétés viscoélastiques soit en fonction de la température pour une ou plusieurs fréquences (condition isochrone), soit en fonction de la fréquence pour différentes températures (condition isotherme).

### i. Spectromètre DMTA (MK-III, Polymer Laboratories)

Cet appareil permet de solliciter en traction des matériaux de faible rigidité. Les échantillons de dimensions  $0,4 \times 10 \times 10$  mm, sont placés entre deux mors et soumis à une prétension (environ 2 N) puis à un déplacement dynamique autour de ce point fixe. Les mesures sont effectuées sous balayage d'azote sec, dans une gamme de températures allant de  $-100$  à  $150^\circ\text{C}$  avec une vitesse de montée en température de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  pour deux fréquences (5 et 10 Hz).

### ii. Viscoanalyseur Metravib RDS VA4000

L'utilisation de cet appareil permet de compléter l'analyse précédente car la déformation dynamique imposée à l'échantillon (en cisaillement) reste constante sur tout l'intervalle de température considéré. Il permet également de travailler avec des niveaux de déformations plus importants que ceux du DMTA, permettant des mesures dans le domaine non linéaire.



**Figure II-18.** (a) Schéma du mors de cisaillement pour films du viscoanalyseur VA4000, (b) définition du taux de cisaillement

Les échantillons, de hauteur 10 mm et d'épaisseur 0,4 mm, sont fixés par leurs extrémités au mors inférieur, solidaire du bâti (Figure II-18-a). La déformation dynamique est imposée à l'échantillon à l'aide du mors supérieur. Le taux de cisaillement  $\gamma$  est alors défini comme le rapport entre déplacement dynamique  $d$  et l'épaisseur de l'échantillon  $e$  (Figure II-18-b).

Deux types de mesures ont été réalisés à l'aide de cette technique expérimentale :

- des spectres isochrones à 1 Hz pour des températures allant de  $-80$  à  $150^{\circ}\text{C}$  à  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La déformation dynamique imposée à l'échantillon est de 0,1 et 2,5% respectivement dans les domaines vitreux et caoutchoutique. L'augmentation du déplacement dynamique aux températures supérieures à  $T_{\alpha}$  est nécessaire afin d'accroître l'amplitude du signal force par rapport au bruit des mesures.
- La seconde série de mesures a consisté à analyser l'influence du taux de déformation dynamique, compris entre  $10^{-3}$  et 0,4, sur les propriétés viscoélastiques des nanocomposites à  $110^{\circ}\text{C}$  et 1 Hz.

## **CHAPITRE III. ETUDE EXPERIMENTALE**

## CHAPITRE III. ETUDE EXPERIMENTALE

---

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale des propriétés physiques des nanocomposites PBMA-silice.

Dans la première partie, les caractéristiques intrinsèques des nanocomposites, telles que le taux ou la taille des particules élémentaires seront évaluées.

En nous appuyant sur une analyse morphologique quantitative, nous nous attacherons ensuite à définir l'état de dispersion ou de connexité des nanoparticules à l'aide de mesures directes comme la microscopie électronique à transmission ou des mesures indirectes, telles que la spectrométrie mécanique dynamique. L'analyse des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles nous permettra de compléter cette analyse morphologique en révélant à titre d'exemple le caractère fractal des agrégats primaires de charges.

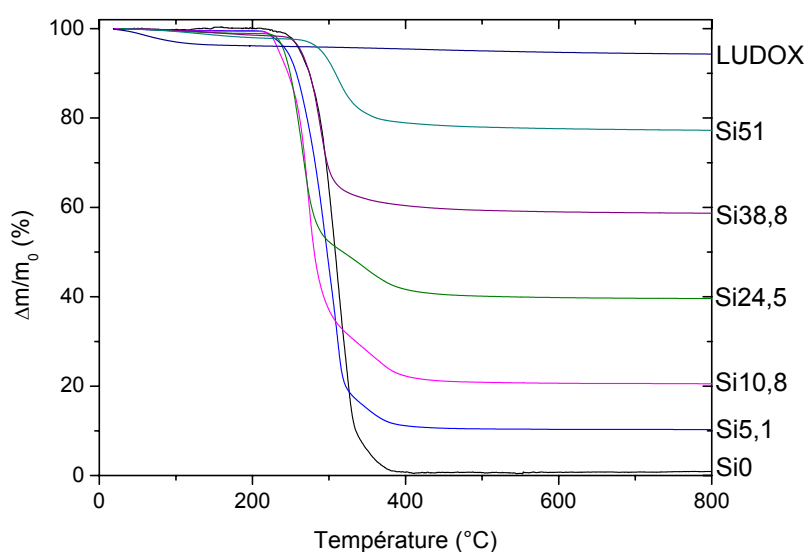
La dernière partie de cette étude expérimentale sera consacrée à détecter la présence éventuelle d'une couche de polymère lié ou immobilisé à proximité de la surface des charges. Pour cela, des techniques de spectrométrie complémentaires, telles que la RMN du solide ou la spectrométrie mécanique dynamique ont été utilisées afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications de mobilité moléculaire des chaînes induites par l'addition de nanoparticules.

En conclusion, cette analyse expérimentale devra nous servir de base dans la compréhension des mécanismes impliqués lors de la déformation macroscopique de ces matériaux hétérophasés, en définissant les différentes architectures du matériau en fonction du taux de charges et en révélant éventuellement la présence d'une couche de polymère lié à la surface des charges.

## III.1. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

### III.1.1. COMPOSITION DES ECHANTILLONS

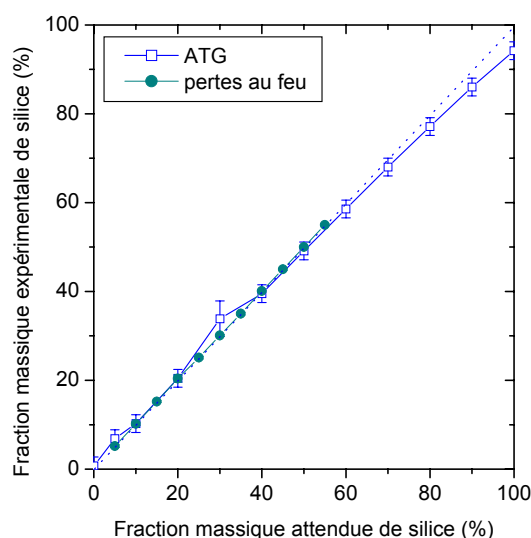
Des mesures couplées d'analyse thermogravimétrique et de pertes au feu ont été réalisées sur les différents matériaux analysés afin de vérifier la teneur effective de charges dans des échantillons, de masse comprise entre plusieurs milligrammes et plusieurs grammes. A titre d'exemple, nous avons rapporté sur la figure III-1 l'évolution relative de la perte de masse des différents nanocomposites, obtenue par ATG, en fonction de la température.



**Figure III-1.** Thermogrammes ATG des différents nanocomposites étudiés

Deux phénomènes peuvent être clairement distingués, en accord avec Ek *et al.*[11] :

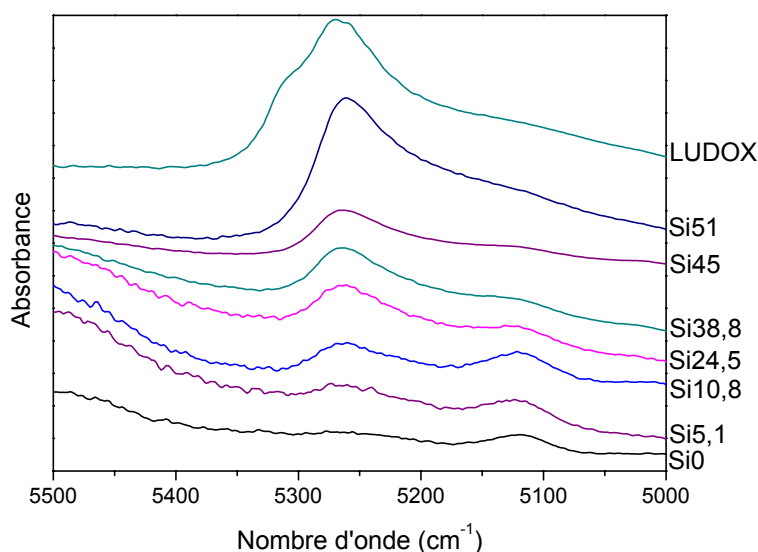
- La principale perte de masse des différents nanocomposites étudiés se produit entre 250 et 400°C, et correspond à la décomposition de la matrice organique. Afin de vérifier la teneur en charges des nanocomposites, nous avons reporté sur la figure III-2 la fraction massique réelle de silice, évaluée soit par ATG, soit par perte au feu, en fonction de la teneur théorique de renfort. Nous pouvons observer, aux incertitudes de mesures près, un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques pour des taux massiques de charges inférieurs ou égaux à 50%. Pour des fractions massiques supérieures, la fraction réelle des nanoparticules semble légèrement sous-estimée. La présence d'une phase additionnelle, augmentant avec la teneur en particules, pourrait expliquer ce résultat.



**Figure III-2.** Fraction massique de silice déterminée par ATG ou par perte au feu

- Entre 50 et 200°C, une faible perte de masse des composites peut également être observée, proportionnelle à la quantité de silice présente dans l'échantillon. Différents travaux [11] ont montré que cette diminution de masse provenait de l'évaporation de l'eau physiquement adsorbée à la surface des particules de silice, expliquant ainsi la différence entre la fraction massique de charges réelle et attendue observée précédemment (Figure III-2).

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures par spectroscopie en proche IR, en nous focalisant sur des nombres d'ondes compris entre 5000 et 5500  $\text{cm}^{-1}$  (Figure III-3). Lachenal et Schulz [61, 62] ont montré que la présence de molécules d'eau dans différents polymères pouvait être révélée par la présence de raies d'absorption dans l'intervalle 5100 - 5250  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la combinaison de  $\delta_{\text{OH}}$  (vibration de la liaison OH) et  $\nu_{\text{OH}}$  (vibration du groupe OH).



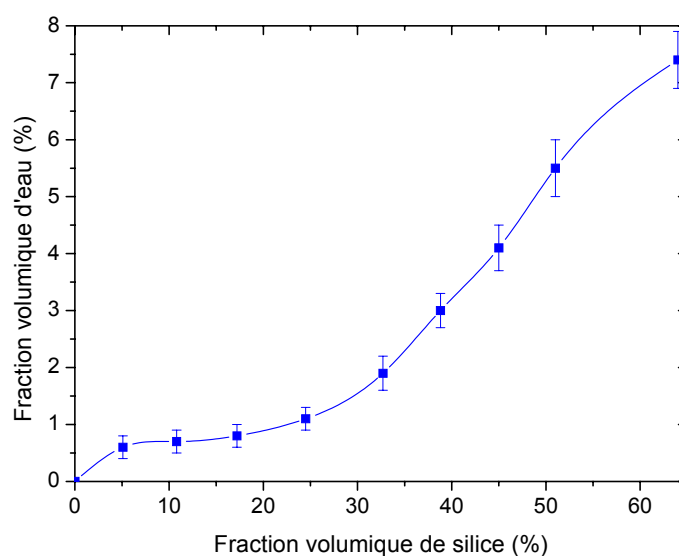
**Figure III-3.** Spectres en proche IR des nanocomposites

Les spectres des nanocomposites montrent la présence d'un ou deux pics en fonction du taux de charges :

- Pour le PBMA, un seul pic de faible intensité est détecté vers  $5100\text{ cm}^{-1}$ . Il pourrait correspondre à de l'eau résiduelle qui ne s'est pas évaporée lors de la filmification.
- Pour les composites contenant de 5 à 45 %vol. de silice, deux pics peuvent être distingués, situés à des nombres d'onde de  $5100$  et  $5250\text{ cm}^{-1}$ , l'intensité du premier pic diminuant avec la teneur en particules au profit du second.
- Pour des fractions volumiques supérieures à 45%, un pic très large est observé entre  $5050$  et  $5300\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas des nanocomposites contenant entre 5,1 et 45 % vol. de silice, l'existence de deux pics situés à des nombres d'onde différents montre qu'il existe différents types d'interactions entre l'eau et les constituants présents dans les nanocomposites. Le pic observé à  $5100\text{ cm}^{-1}$  pour les faibles taux de charges serait dû aux interactions entre l'eau et le PBMA, alors que les interactions entre les molécules d'eau et la surface de la silice seraient à l'origine du pic observé vers  $5300\text{ cm}^{-1}$ .

Compte tenu de la superposition des différents pics observés en proche IR, nous avons préféré évaluer la quantité d'eau présente dans les différents nanocomposites à partir de résultats obtenus par ATG, et en particulier à partir de la perte de masse observée entre 30 et  $200^\circ\text{C}$  (Figure III-4).



**Figure III-4.** Fraction volumique d'eau dans les nanocomposites en fonction de leur teneur en silice

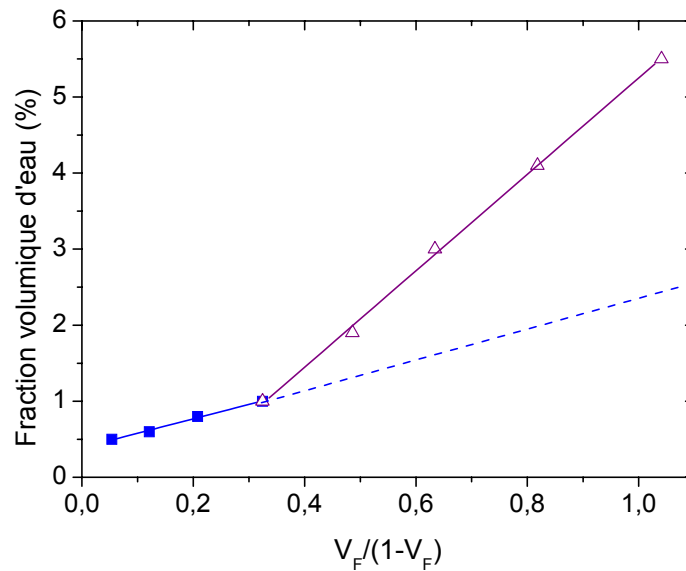
On peut observer une augmentation de la quantité d'eau en fonction du taux de charges, en particulier pour des fractions volumiques supérieures à 24,5%. Afin de vérifier si cette quantité d'eau est proportionnelle à l'augmentation de la surface d'échange entre charges et polymère, nous avons reporté, sur la figure III-5, l'évolution de  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  en fonction de

$V_F/(1-V_F)$ . On peut en effet montrer que cette surface d'échange  $S_{éch}$  par unité de volume de PBMA est égale à :

$$S_{éch} = S_{spé} \rho_F \frac{V_F}{1 - V_F} \quad [III-1]$$

où  $S_{spé}$  et  $\rho_F$  sont respectivement la surface spécifique et la masse volumique de la silice.

On remarque que l'évolution de  $V_{H_2O}$  est toujours proportionnelle au rapport  $V_F/(1-V_F)$ , mais qu'une transition intervient pour  $V_F/(1-V_F)$  compris entre 0,3 et 0,4, correspondant à des taux de charges compris entre 24,5 et 32 %vol. de silice. La droite présente alors une rupture de pente, qui devient plus élevée pour les fortes fractions de silice. Cela est en accord avec une présence d'eau plus importante, comme illustré sur la figure III-4.



**Figure III-5.** Evolution de  $V_{H_2O}$  en fonction de  $V_F / (1-V_F)$

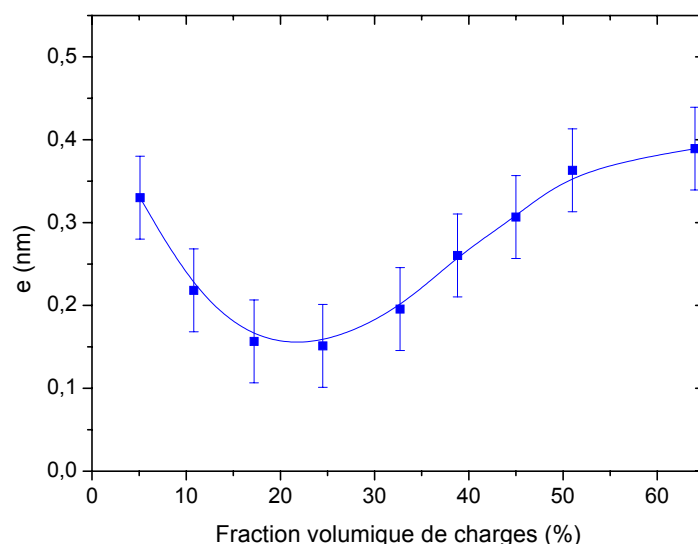
A partir de la quantité d'eau présente dans les différents échantillons, nous avons estimé son épaisseur moyenne  $e$ , à l'aide de la relation suivante :

$$e = \frac{V_{H_2O}}{S_{spé} \rho_F V_F} \quad [III-2]$$

où  $V_{H_2O}$  est la fraction volumique d'eau,

$S_{spé}$  et  $\rho_F$  sont respectivement la surface spécifique et la masse volumique de la silice.

La figure III-6 montre l'évolution de  $e$  en fonction de  $V_F$ . Nous pouvons observer une diminution de cette épaisseur jusqu'à 24,5 %vol. de silice, puis une augmentation pour des taux de charges supérieurs. Compte tenu des dimensions d'une molécule d'eau, cela correspondrait, selon le taux de charges, à une ou deux couches d'eau adsorbées à la surface des particules.



**Figure III-6.** Epaisseur d'eau autour des particules de silice en fonction de  $V_F$

Afin de dégager les mécanismes à l'origine de l'évolution de la quantité d'eau et de son épaisseur avec le taux de charges, des mesures de masse volumique ont été réalisées sur les différents nanocomposites. De plus, ces mesures ont permis d'évaluer la fraction de porosité  $V_P$  présente dans les différents nanocomposites à partir de la relation suivante :

$$V_P = 1 - \rho \left( \frac{M_M}{\rho_M} + \frac{M_F}{\rho_F} + \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \right) \quad \text{[III- 3]}$$

où :  $\rho$  est la masse volumique du nanocomposite mesurée expérimentalement,

$M_M$ ,  $M_F$ ,  $M_{H_2O}$  sont respectivement les fractions massiques de PBMA, de silice et d'eau, mesurées par ATG,

$\rho_M$ ,  $\rho_F$ , et  $\rho_{H_2O}$  sont les masses volumiques respectives du PBMA, de la silice et de l'eau.

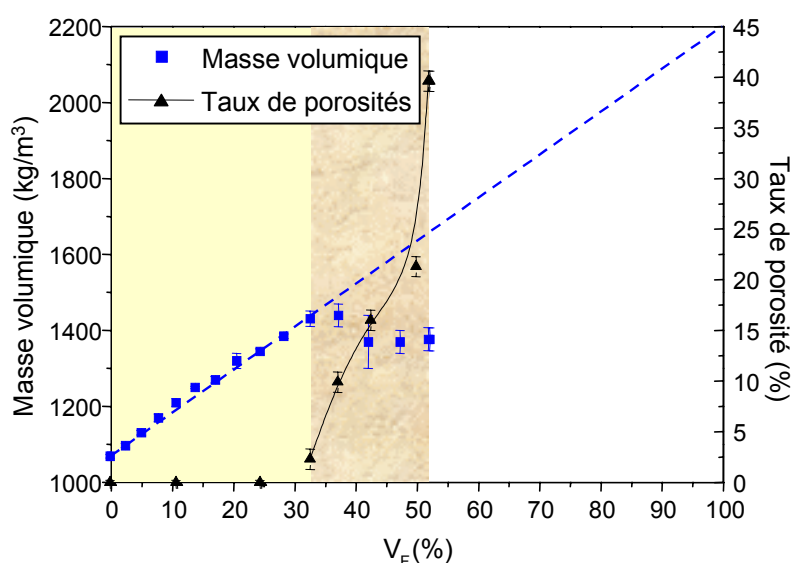
Les résultats sont regroupés dans le tableau III-1 et illustrés sur la figure III-7.

| Echantillon                 | Si0             | Si5,1           | Si10,8           | Si17,2          | Si24,5          | Si32,7           | Si45             | Si64          |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|---------------|
| $M_F$ (%)                   | 0               | 10              | 20               | 30              | 40              | 50               | 70               | 100           |
| $V_F$ (%)                   | 0               | $5,1 \pm 0,5$   | $10,8 \pm 0,5$   | $17,2 \pm 0,5$  | $24,5 \pm 0,5$  | $32,7 \pm 0,5$   | $45 \pm 1$       | $64 \pm 1$    |
| $V_P$ (%)                   | $0 \pm 0,1$     | $0 \pm 0,2$     | $0 \pm 0,2$      | $0 \pm 0,2$     | $0 \pm 0,2$     | $2,3 \pm 0,3$    | $16 \pm 0,5$     | $28,6 \pm 1$  |
| $V_{H_2O}$ (%)              | $0 \pm 0,1$     | $0,5 \pm 0,2$   | $0,6 \pm 0,2$    | $0,8 \pm 0,2$   | $1,1 \pm 0,2$   | $1,9 \pm 0,3$    | $4,1 \pm 0,4$    | $7,4 \pm 0,5$ |
| $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) | 1069<br>$\pm 5$ | 1131<br>$\pm 6$ | 1210<br>$\pm 10$ | 1270<br>$\pm 8$ | 1345<br>$\pm 6$ | 1431<br>$\pm 20$ | 1377<br>$\pm 30$ | -             |

**Tableau III-1.** Composition des nanocomposites

Nous pouvons observer une évolution linéaire de la masse volumique des nanocomposites pour des taux de charges inférieurs à 32 %vol.. Pour des fractions supérieures, les valeurs expérimentales chutent de manière drastique. On remarque également qu'à partir de 32 %vol., des porosités apparaissent dans les matériaux.

La filmification du latex ne serait donc que partielle pour les composites fortement renforcés, compte tenu en particulier des faibles distances entre nanoparticules. Lorsque le taux de silice croît, le développement de porosités est favorisé. Celles-ci piègeraient une quantité d'eau croissante, en accord avec les mesures effectuées par ATG ou proche IR



**Figure III-7.** Masse volumique et taux de porosité des nanocomposites en fonction de  $V_F$

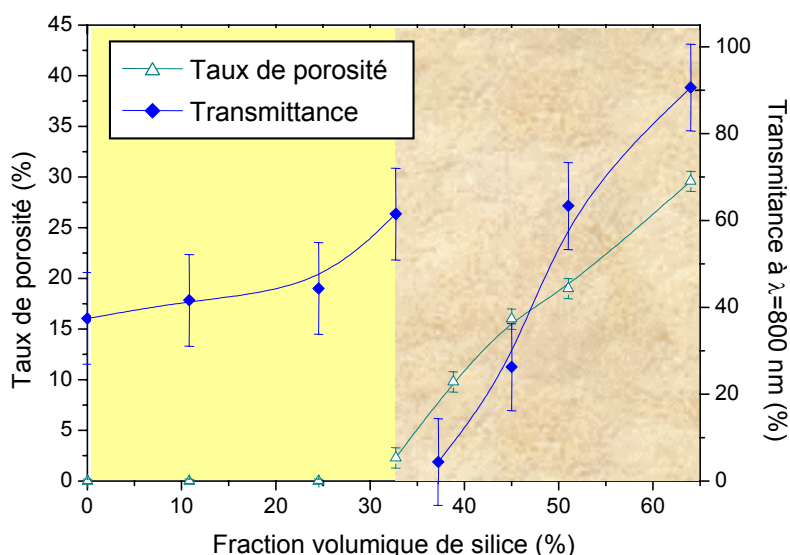
Le développement de porosités dans les nanocomposites fortement renforcés entraîne également des modifications de propriétés optiques des échantillons. En effet, en fonction du taux de charges, les nanocomposites, transparents jusqu'à 32 %vol., deviennent opaques et prennent une couleur blanchâtre pour les composites renforcés entre 32 et 50 %vol. de silice environ. Ce phénomène est dû aux différences d'indice de réfraction des pores et des constituants présents dans l'échantillon (Tableau III-2).

| Constituant          | PBMA | Silice | Eau  | Air  |
|----------------------|------|--------|------|------|
| Indice de réfraction | 1,48 | 1,46   | 1,33 | 1,00 |

**Tableau III-2.** Indice de réfraction des différents constituants de nanocomposites

Afin de quantifier ces variations de propriétés optiques, des mesures de spectrométrie dans le domaine du visible ont été réalisées ( $\lambda = 800$  nm). Les valeurs expérimentales obtenues sont reportées sur la figure III-8.

Ces mesures ont confirmé les résultats précédents, à savoir que la chute de transparence observée pour les nanocomposites renforcés par des taux de charges supérieurs à 32 %vol. de silice correspond au développement de porosités dans les échantillons. Ces mesures permettent également de confirmer que les composites, transparents pour de faibles taux de charges, sont renforcés par des nanoobjets, de taille au moins inférieure à 400 nm.



**Figure III-8.** Evolution du taux de porosité et de la transmittance à 800 nm en fonction de  $V_F$

### III.1.2. DISCUSSION

L'analyse des propriétés optiques et thermiques des nanocomposites a permis de mettre en évidence l'existence de trois domaines distincts :

- Pour  $V_F < 32\%$ , les composites sont renforcés par des nanoobjets, dont la taille est inférieure à 400 nm. Des interactions importantes entre la silice et l'eau ont été mises en évidence par les mesures de spectroscopie proche IR ou d'ATG.
- Pour  $32 \leq V_F < 64\%$ , une quantité croissante de vacuoles ou de porosités a été révélée avec le taux de charges, entraînant la quantité d'eau croissante dans les échantillons. Ceux-ci ne présentent alors plus aucune tenue mécanique et ne seront pas retenus dans la suite de cette étude.
- Pour  $V_F \sim 64\%$ , un film "pur" de silice a pu être réalisé, correspondant à un empilement compact de sphères dont la cohésion est assurée par les liaisons hydrogène entre silanols de surface et/ou entre silanols et molécules d'eau.

Dans la suite de cette étude expérimentale, nous allons nous focaliser sur l'état de dispersion des charges et tenter de quantifier des paramètres morphologiques des nanocomposites renforcés par des taux de silice inférieurs à 32 %vol., à partir d'observations réalisées par AFM ou MET.

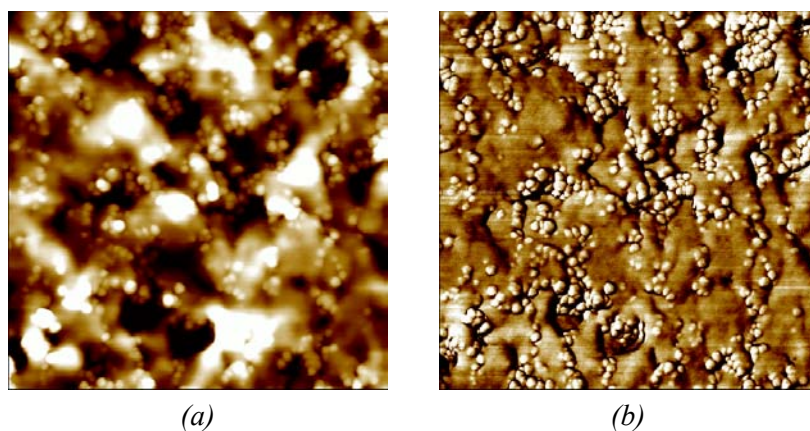
## III.2 ANALYSE MORPHOLOGIQUE DES NANOCOMPOSITES

Cette partie de l'étude a pour objectif de définir l'état de dispersion ou de révéler d'éventuelles connexités des charges dans les différents nanocomposites analysés. Des mesures complémentaires de microscopie à force atomique (ICSI, Mulhouse) et de microscopie électronique à transmission (LTDS, Ecole Centrale de Lyon) ont été réalisées afin de définir l'architecture des matériaux à différentes échelles. Nous comparerons les résultats obtenus par ces deux voies d'investigation, afin d'évaluer les performances de chacune d'entre elles vis-à-vis du problème posé. Des expériences de diffusion des rayons X viendront compléter cette analyse. Elles sont en effet très bien adaptées aux problèmes de détermination des caractéristiques géométriques présentées par exemple par des agrégats fractals de particules [9, 64, 163].

### III.1.3. ETUDE PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE

#### III.1.3.a. Présentation des images obtenues

La figure III-9 présente deux exemples d'images obtenues en mode intermittent (hauteur et phase) pour le composite renforcé par 17,2 %vol. de silice.

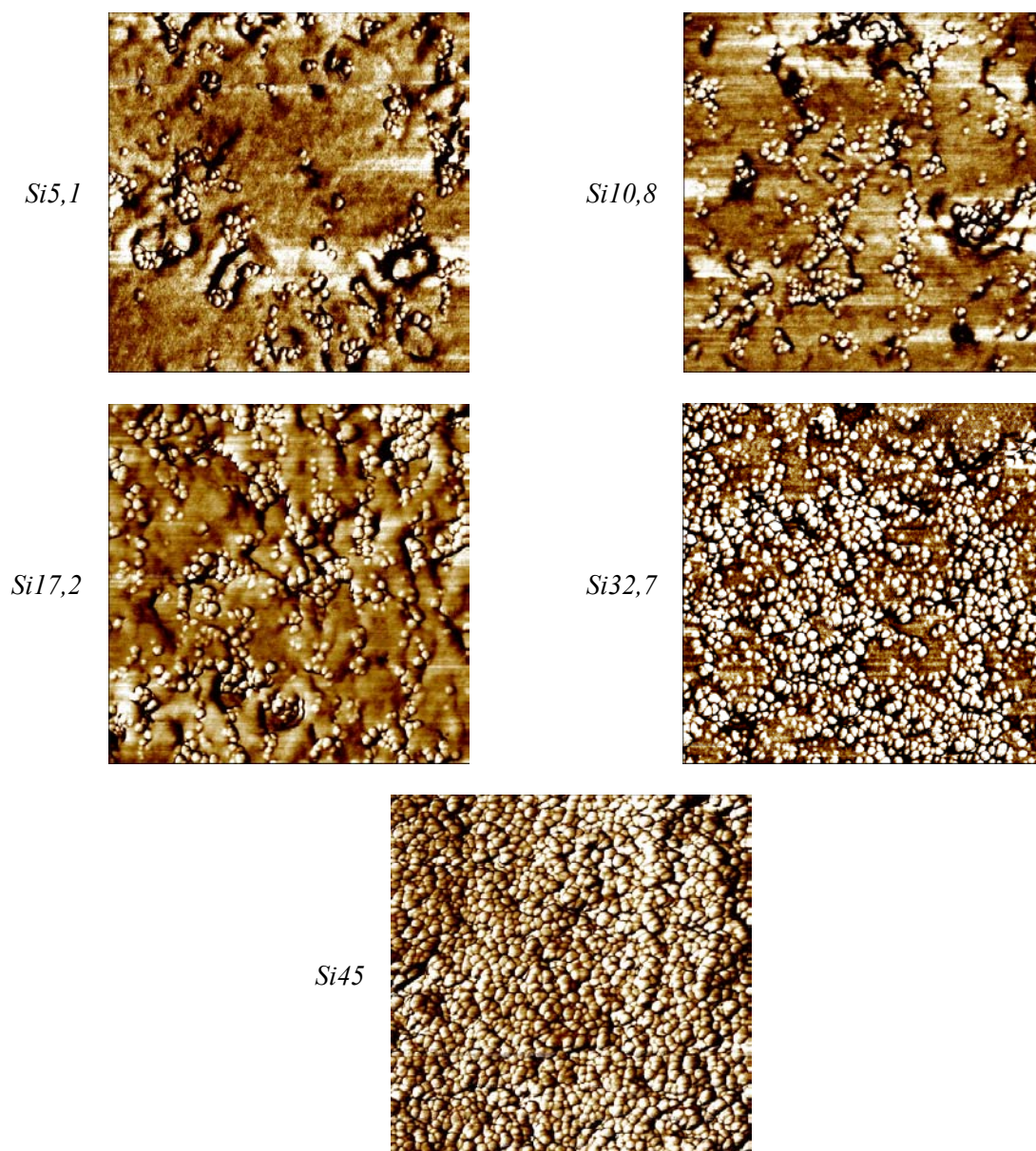


**Figure III-9.** Images obtenues en AFM en mode topographique (a) et en mode contraste de phase (b) pour l'échantillon Si17,2 (1 x 1  $\mu$ m)

Une certaine correspondance entre les images en mode "topographie" et phase (chap. II. 2.2.a) peut être obtenue, les réglages des différents paramètres de la pointe ayant été fixés pour optimiser la qualité de l'image en phase. Cette dernière offre donc un meilleur contraste entre le polymère et les particules de silice, correspondant respectivement aux zones sombres et aux zones claires. Pour cette raison, dans la suite de cette étude, l'analyse morphologique des différents nanocomposites se fera principalement à partir des images en contraste de phase, qui présentent également l'avantage d'être peu sensibles aux accidents topographiques dus à des défauts de planéité de la surface des blocs de coupe utilisés pour cette analyse.

Par rapport aux observations effectuées sur des élastomères renforcés par Clément et Lapra [89, 159], on peut également noter que les interfaces entre les charges et le polymère sont plus nettes dans nos systèmes.

Les images présentées sur la figure III-10 ont été obtenues à partir des films renforcés par des taux de charges compris entre 5,1 et 45 %vol.



**Figure III-10.** Images obtenues par AFM en mode contraste de phases (1 x 1  $\mu\text{m}$ )

Quel que soit le nanocomposite analysé et à la résolution des images près (2 nm), nous pouvons distinguer les particules élémentaires de silice de forme circulaire, présentant un diamètre moyen compris entre 8 et 30 nm, la polydispersité de taille des particules étant faible. Nous pouvons également distinguer la présence d'agrégats de petite taille, dispersés dans le PBMA, pour les composites renforcés par 5,1, 10,8 et 17,2 %vol. de silice. Pour des

taux de charges supérieurs, les agrégats de silice deviennent très grands et tendent vers la formation d'un réseau de particules lorsque  $V_F$  tend vers la compacité maximale.

Dans le cas du nanocomposite renforcé par 32,7 %vol., des différences de forme et de taille des particules peuvent être observées, induites en particulier par des variations de paramètres expérimentaux, comme l'état de la pointe, lors du contact du réseau de silice au cours de la réalisation de l'image.

A ce stade de l'étude, il est important de souligner que les images obtenues en contraste de phase permettent d'observer les nanoparticules élémentaires présentes sur une épaisseur  $t$  de la surface de l'échantillon. Le développement d'un réseau de particules selon les trois dimensions dans les différents échantillons est alors impossible à mettre en évidence à l'aide de ce mode intermittent.

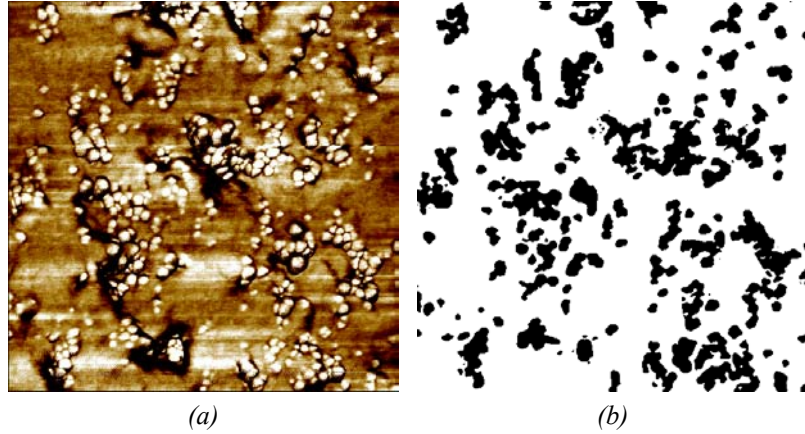
### III.1.3.b. Analyse quantitative

Afin de réaliser une étude quantitative sur les images de microscopie à force atomique, nous avons utilisé le logiciel SCION IMAGE.

Un seuillage en niveaux de gris a d'abord été réalisé sur les images de format 512 x 512 pixels, qui ont ensuite été binarisées. Cette opération de binarisation consiste à transformer tous les pixels ayant un niveau de gris inférieur au niveau de seuil en pixels de niveau 0 (blancs) et tous les pixels de niveau supérieur au seuil en pixels de niveau 255 (noirs). Enfin, pour enlever les pixels isolés des images, une opération d'ouverture a été réalisée [164].

La binarisation a posé certains problèmes, car on observe sur certaines images un déphasage identique pour la matrice et les charges en surface (zones claires). Il est alors difficile de les distinguer à l'aide d'une technique de traitement fondée sur la binarisation de l'image. Des retouches sur les images initiales ont donc dû être réalisées. De plus, il faut noter la subjectivité de l'interprétation de l'image, en particulier due à la position du seuil de binarisation. Nous avons pu vérifier, en accord avec les remarques faites par Clément [159], que la fraction apparente de silice  $\Phi_{2D}$  est la grandeur la plus sensible à la valeur du seuil de binarisation, la taille moyenne des objets étant peu affectée.

A titre d'exemple, la figure III-11 présente les images initiale et finale avant analyse.



**Figure III-11.** Images du nanocomposite Si10,8 obtenue en AFM : (a) image initiale, (b) image binarisée après une opération d'ouverture

Les différents paramètres que nous avons quantifiés sur les images sont :

- la fraction surfacique de charges  $V_{2D}$  :

$$V_{2D} = \frac{\text{nombre de pixels noirs}}{\text{nombre total de pixels}} \quad [\text{III- 4}]$$

- la fraction de particules agrégées  $S_{\text{agreg}}$  :

$$S_{\text{agreg}} = \frac{\text{aire des agrégats}}{\text{aire totale des particules}} \quad [\text{III- 5}]$$

- l'aire  $A$  et le diamètre compact équivalent  $D_{\text{comp}}$  des agrégats :

$$D_{\text{comp}} = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad [\text{III- 6}]$$

- la circularité  $C$  des agrégats, correspondant au rapport de la surface totale  $A$  de l'objet sur la surface du disque ayant le même périmètre  $P$  :

$$C = \frac{A}{\pi \left( \frac{P}{2\pi} \right)^2} = \frac{4\pi A}{P^2} \quad [\text{III- 7}]$$

Le paramètre  $C$  vaut 1 lorsque l'objet est circulaire, et est d'autant plus faible que l'objet possède une forme concave ou allongée. Nous présentons sur la figure III-12 trois exemples de particules virtuelles. Leur diamètre et leur circularité sont rapportées dans le tableau III-3.



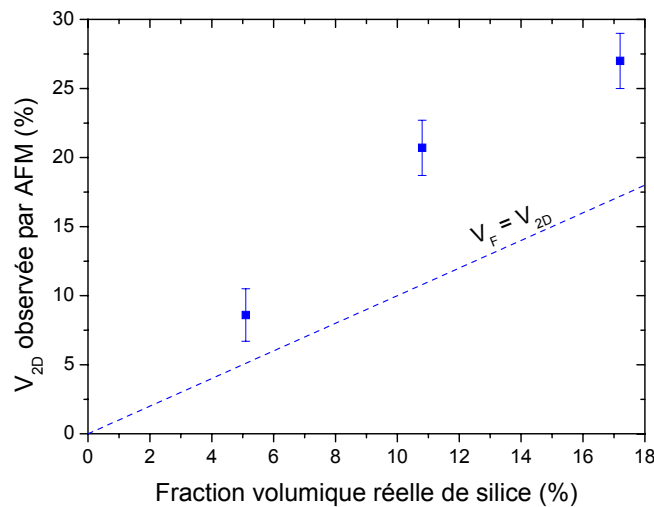
**Figure III-12.** Influence de la structuration des particules sur leur circularité

| Particule | Diamètre compact équivalent (cm) | Circularité |
|-----------|----------------------------------|-------------|
| 1         | 1,34                             | 1           |
| 2         | 1,34                             | 0,76        |
| 3         | 1,34                             | 0,18        |

**Tableau III-3.** Valeurs des paramètres granulométriques issus de la figure III-12

#### i. Quantité de silice visible et épaisseur analysée

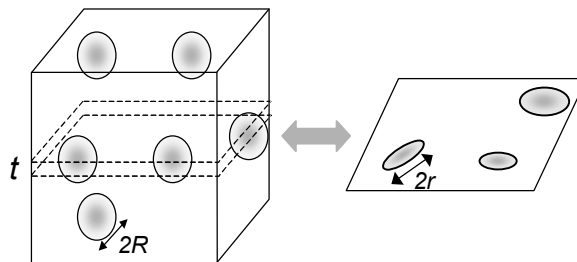
La figure III-13 montre l'évolution de  $V_{2D}$  obtenue à partir des images AFM des nanocomposites en fonction de la fraction volumique de silice.



**Figure III-13.** Evolution de  $V_{2D}$  en fonction  $V_F$

On peut remarquer que les valeurs des fractions  $V_{2D}$  sont toujours supérieures à la fraction volumique effectivement présente dans les échantillons.

Selon le principe de Delesse-Rossival, la fraction volumique  $V_F$  d'une phase secondaire (ici, la silice) dans une structure est égale à sa fraction surfacique  $V_{2D}$  obtenue sur une section idéale, c'est à dire d'épaisseur nulle [165] (Figure III-14). En pratique, la section considérée a une épaisseur finie. On détecte donc non seulement les charges en surface, mais aussi des charges à une certaine profondeur. Par conséquent, on observe une fraction de charges apparente  $V_{2D}$  supérieure à  $V_F$ .



**Figure III-14.** Réalisation d'une coupe d'épaisseur  $t$  et image projetée de cette coupe

Dans le cas d'une distribution monomodale de sphères de rayon  $R$ ,  $V_{2D}$  et  $V_F$  sont reliées par la relation suivante [165] :

$$V_{2D} = \frac{4R + 3t}{4R} V_F \quad \text{[III- 8]}$$

où  $t$  est l'épaisseur de la section considérée.

Les valeurs de  $t$  obtenues sont reportées dans le tableau III-4.

| Echantillon | Si5,1     | Si7,9      | Si10,8    |
|-------------|-----------|------------|-----------|
| $t$ (nm)    | $8 \pm 4$ | $11 \pm 1$ | $7 \pm 1$ |

**Tableau III-4.** Epaisseur de la section analysée selon la relation de Delesse-Rossival

Les valeurs calculées sont légèrement plus faibles que celles rapportées par Clément [159] dans le cas de nanocomposites PDMS renforcés par de la silice pyrogénée (de 17 à 26 nm). Cette différence peut provenir des différentes conditions expérimentales utilisées lors de la réalisation des images, ou de l'erreur commise en assimilant nos objets à des sphères parfaites monodisperses.

## ii. Analyse granulométrique

Après les traitements de binarisation et d'ouverture effectués sur les images, nous constatons que si les particules de silice sont majoritairement regroupées en agrégats, quelques particules isolées restent présentes. Nous avons donc cherché à quantifier l'état d'agrégation des particules en calculant le pourcentage de particules agrégées par rapport à la quantité totale de charges.

Les valeurs de  $S_{\text{agreg}}$  obtenues sont reportées dans le tableau III-5.

| Echantillon            | Si5,1      | Si10,8     | Si17,2     |
|------------------------|------------|------------|------------|
| $S_{\text{agreg}}$ (%) | $92 \pm 2$ | $99 \pm 1$ | $97 \pm 2$ |

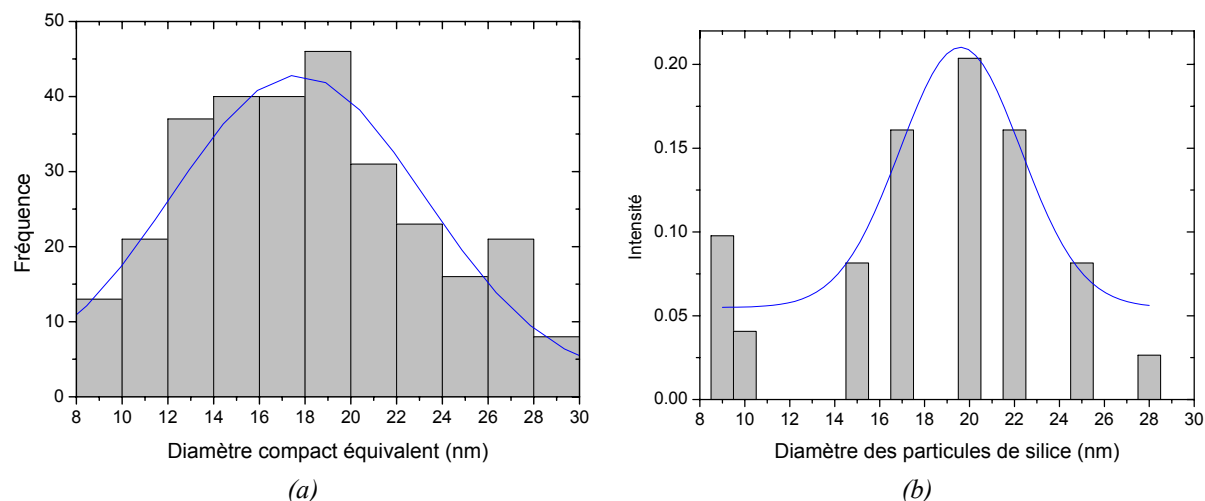
**Tableau III-5.** Evolution de la quantité de silice agrégée en fonction de  $V_F$

Ces résultats confirment bien les premières observations : dès les plus faibles taux de charges, la silice est majoritairement présente à l'état agrégé. Quelques particules élémentaires subsistent pour l'échantillon Si5,1, mais elles deviennent quasiment inexistantes pour des fractions volumiques de silice supérieures ou égales à 10,8 %.

## a. Analyse des particules élémentaires

Nous nous sommes intéressés aux caractéristiques géométriques des particules élémentaires, afin de confirmer le diamètre des particules élémentaires mesuré par diffusion quasi-élastique de la lumière (Chap. II.1.2.b.). Pour cela, nous avons considéré comme

particule élémentaire toute particule dont le diamètre compact équivalent est compris entre 8 et 30 nm, conformément aux mesures de diffusion de la lumière. L'histogramme des diamètres compacts équivalents obtenus pour les particules élémentaires du nanocomposite Si5,1 est présenté sur la figure III-15-*a* et comparé aux résultats obtenus par les mesures de diffusion (Figure III-15-*b*).



**Figure III-15.** (a) Distribution des diamètres compacts équivalents des particules individuelles pour l'échantillon Si5,1 (b) histogramme obtenu par diffusion de la lumière

Nous retrouvons bien une distribution centrée autour de 19 nm, diamètre préalablement déterminé par diffusion quasi-élastique de la lumière. Cependant, le chevauchement partiel de deux particules élémentaires de faible diamètre peut également être assimilé à une charge de fort diamètre (30 nm). Ainsi, dans la suite de cette étude, nous supposons que les diamètres des particules élémentaires sont compris entre 8 et 30 nm, et que les agrégats présentent des tailles supérieures.

#### b. Analyse des agrégats

L'aire,  $A_{\text{agreg}}$ , et le périmètre des agrégats ont été déterminés pour les nanocomposites renforcés par 5,1, 10,8 et 17,2 %vol. de silice. A partir de ces résultats, nous avons calculé la circularité, ainsi que le diamètre moyen compact des agrégats, en assimilant ceux-ci à des objets de forme sphérique.

Deux moyennes ont alors été calculées pour le diamètre compact équivalent, en accord avec les travaux de Clément [159] :

$$\text{- une moyenne en nombre : } \langle D_{\text{comp}} \rangle_n = \frac{\sum_{i=1}^n (D_{\text{comp}})_i}{n} \quad \text{[III- 9]}$$

$$\text{- une moyenne en aire : } \langle D_{\text{comp}} \rangle_a = \frac{\sum_{i=1}^n A_i (D_{\text{comp}})_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \quad \text{[III- 10]}$$

où :  $n$  est le nombre total de particules

$(D_{\text{comp}})_i$  et  $A_i$  sont respectivement le diamètre compact équivalent et l'aire de l'agrégat  $i$ .

Par analogie avec l'indice de polymolécularité pour les masses molaires de polymères, on peut définir un indice de polydispersité pour les tailles d'agrégats, traduisant la distribution en taille des agrégats, défini par le rapport :

$$I_c = \frac{\langle D_{\text{comp}} \rangle_a}{\langle D_{\text{comp}} \rangle_n} \quad \text{[III- 11]}$$

Lorsque la distribution en taille est étroite,  $I_c$  est proche de 1. Plus la distribution est large, plus  $I_c$  est élevé.

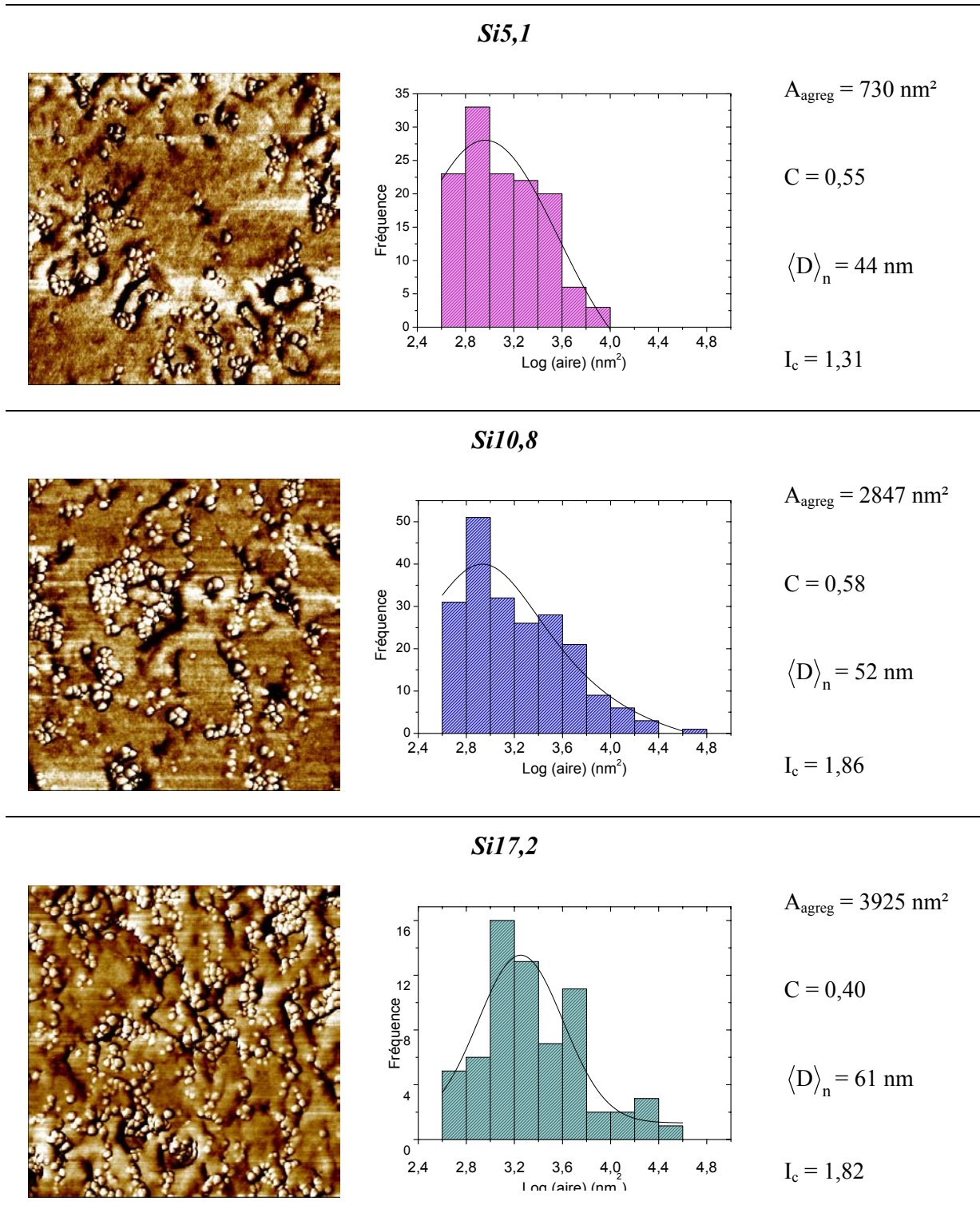
La moyenne des résultats obtenus, ainsi que les histogrammes illustrant la distribution de l'aire des agrégats, représenté en échelle logarithmique compte tenu de la forte dispersion des tailles, sont reportés sur la figure III-16.

Nous pouvons observer une forte dispersion de l'aire ou du diamètre compact équivalent des agrégats, quelle que soit la fraction volumique de charges analysée. On peut remarquer en particulier, à fraction de silice croissante, un élargissement et un décalage de la distribution des aires (de type log-normale) vers les grandes valeurs, correspondant à la présence d'agrégats de grande taille, pour les composites renforcés par 10,8 et 17,2% de silice. La valeur maximale du diamètre compact équivalent des agrégats passe ainsi de 100 nm pour l'échantillon Si5,1 à environ 220 nm pour les nanocomposites Si10,8 et Si17,2. Cet élargissement de la distribution se manifeste également par l'augmentation du facteur  $I_c$  de 1,3 à 1,8 environ lorsque  $V_F$  augmente de 5,1 à 10,8 %vol.. Enfin, nous pouvons noter une diminution de la circularité des agrégats entre 10,8 et 17,2 %vol., montrant la présence d'agrégats de plus en plus structurés.

### III.1.3.c. Discussion

L'analyse de l'état de dispersion des particules élémentaires de silice dans la matrice PBMA, réalisée à partir d'images de microscopie à force atomique, nous a permis de confirmer la valeur du diamètre moyen des particules élémentaires, ainsi que leur distribution, en accord avec les résultats obtenus préalablement par des mesures de diffusion de la lumière.

A une échelle supérieure, cette étude nous a permis de montrer que pour tous les taux de charges étudiés, la silice était présente à l'état agrégé, la taille des agrégats augmentant avec  $V_F$ . De plus, la circularité des agrégats diminue avec  $V_F$ , ce qui montre que les agrégats sont de plus en plus structurés.



**Figure III-16.** Bilan de l'analyse granulométrique réalisée à partir des images 1 x 1  $\mu\text{m}$  obtenues par AFM

#### III.1.4. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

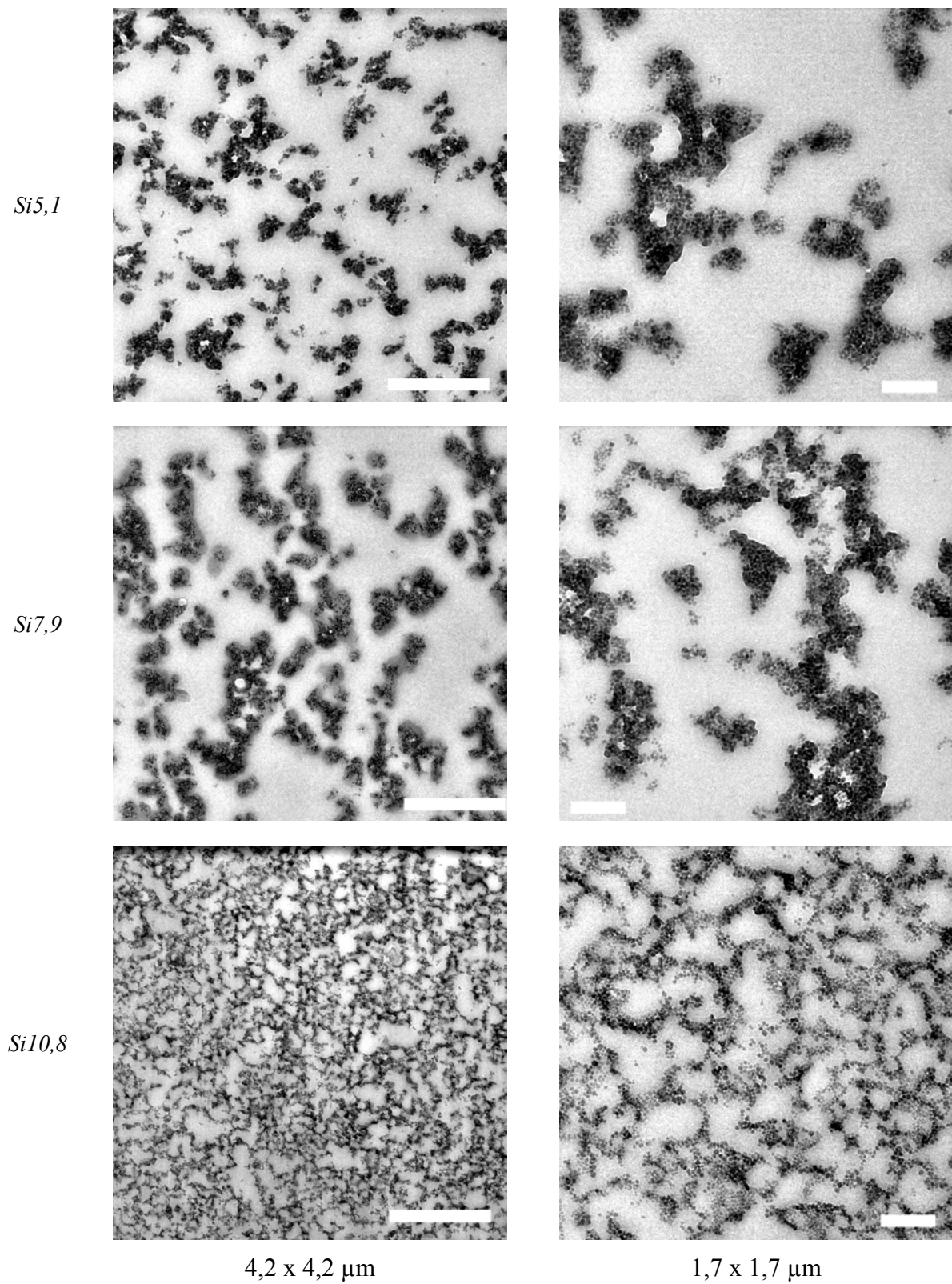
Cette étude expérimentale a été réalisée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'Ecole Centrale de Lyon sur les nanocomposites renforcés par 5,7, 7,9 et 10,8 %vol. de silice. Différents grossissements ont été utilisés afin d'observer la zone interfaciale entre polymère et charge et la dispersion des charges au sein de la matrice polymère.

A titre d'exemple, les images obtenues sur ces trois types de nanocomposites sont reportées sur la figure III-17 pour deux grossissements modérés.

La morphologie des différents nanocomposites révélée par MET complète l'analyse précédente effectuée par AFM. En effet, la présence d'agrégats dès les plus faibles taux de charges est observée sur les images obtenues par MET. De plus, un réseau percolant de silice se développe selon les trois dimensions pour les échantillons renforcés par 10,8 %vol. de silice au moins. Une inversion de phases macroscopique interviendrait alors dans tout l'échantillon, le renfort participant activement à la transmission des efforts. Des résultats similaires ont été mis en évidence dans les systèmes colloïdaux d'or et de silice où un gel se développe pour des fractions volumiques supérieures au seuil de percolation [135, 166]. Sur l'échantillon Si7,9, nous avons observé localement le développement d'un chemin percolant de charges.

Cette transition d'architecture révélée par MET à haute résolution en fonction du taux de charges est directement liée à la compétition entre les interactions se développant entre charges et entre charges et polymère.

Les agrégats de silice visibles sur la figure III-17 sont compacts. Ils ne possèdent pas d'échelle de longueur autre que la taille d'une particule et la taille de l'amas à un instant donné, signature d'une structure fractale. La dimension fractale de l'agrégat de silice n'a pu être estimée par numérisation d'une image bidimensionnelle, car elle est supérieure à deux. Cette analyse sera donc menée ultérieurement au moyen de mesures par diffusion des rayons X.

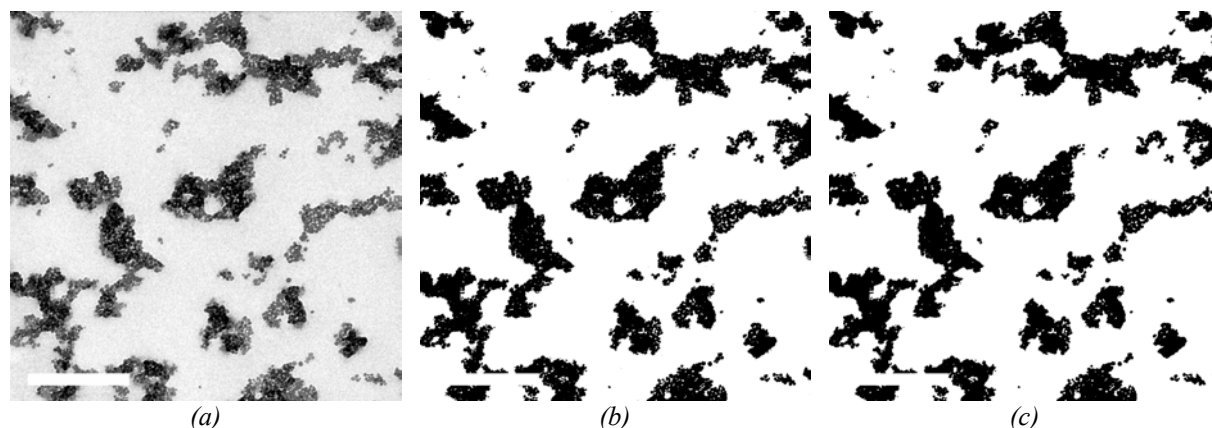


**Figure III-17.** Observations par MET des échantillons *Si5,4*, *Si7,9* et *Si10,8* à deux grossissements

### III.1.4.a. Analyse morphologique quantitative

Différents paramètres ont également été quantifiés à partir des images obtenues par microscopie électronique à transmission.

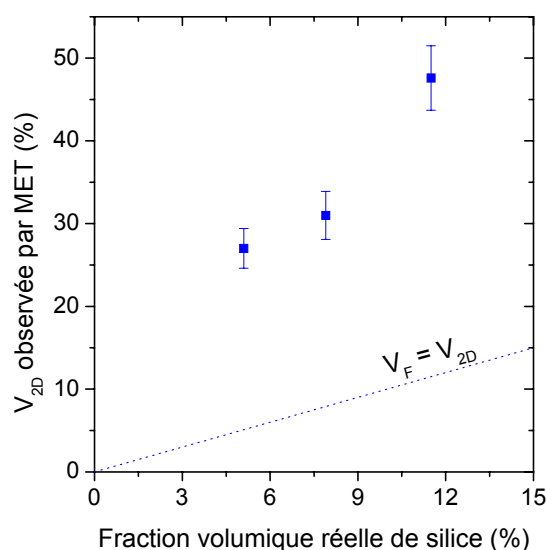
Les images ont été traitées selon la même procédure que celle développée précédemment, c'est-à-dire, à l'aide du logiciel SCION IMAGE, par une binarisation, suivie d'une opération d'ouverture. La figure III-18 présente un exemple des différentes étapes du traitement utilisé pour quantifier les différents paramètres morphologiques.



**Figure III-18.** Micrographie de Si5,1 (2,1 x 2,1  $\mu\text{m}$ ) : (a) Image initiale, (b) Image après binarisation, (c) image après binarisation – ouverture

#### i. Quantité de silice visible et épaisseur analysée

A partir des images binaires, nous avons mesuré la fraction surfacique de silice  $V_{2D}$  (Figure III-19). Compte tenu de la nature fractale des agrégats, les dimensions évaluées dans cette partie devront être considérées comme relatives, car elles dépendent de l'échelle d'observation.



**Figure III-19.** Variation de  $V_{2D}$  calculée à partir des images MET en fonction de  $V_F$

Les fractions surfaciques mesurées sont nettement supérieures à la fraction volumique réelle de silice présente dans l'échantillon.

Selon le principe de Delesse-Rosival, on peut évaluer l'épaisseur  $t$  de l'échantillon analysée, en supposant que les charges sont sphériques et monodisperses de rayon  $R$  :

$$t = \frac{4R}{3} \left( \frac{V_{2D}}{V_F} - 1 \right) \quad \text{[III-12]}$$

Les résultats obtenus grâce à cette relation sont reportés dans le tableau III-6.

| Echantillon | Si5,1      | Si7,9      | Si10,8     |
|-------------|------------|------------|------------|
| $t$ (nm)    | $51 \pm 3$ | $35 \pm 3$ | $38 \pm 4$ |

**Tableau III-6.** Epaisseur de la section analysée selon la relation III-13

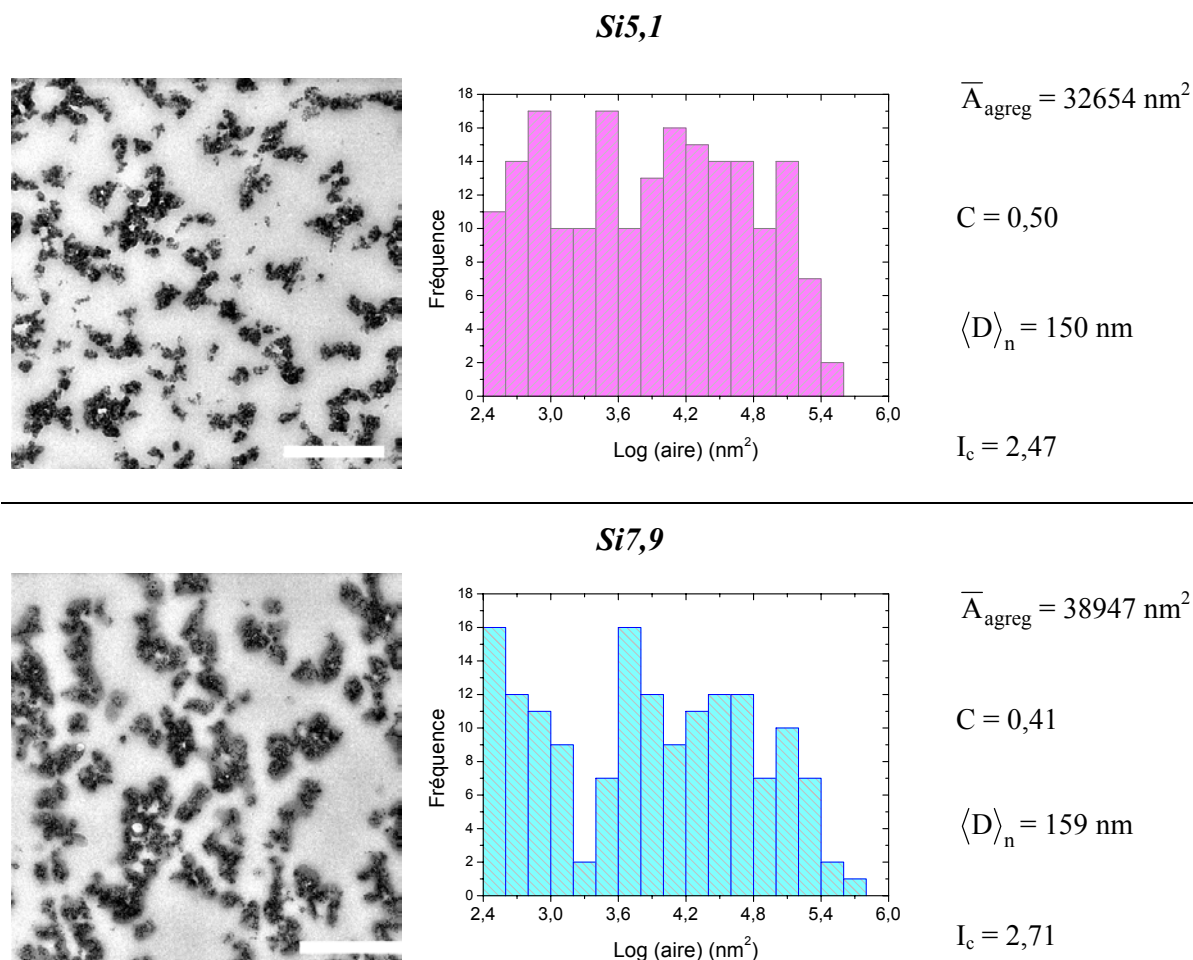
On observe une diminution de l'épaisseur analysée, qui passe de 51 à 35 nm pour les nanocomposites renforcés par 5,1 et 7,9 %vol. de silice.

On peut également noter que les valeurs de  $V_{2D}$  et de  $t$  déterminées par MET sont significativement supérieures à celles obtenues par microscopie à force atomique, confirmant le fait que cette dernière technique permet une analyse de surface de l'échantillon.

## ii. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique, réalisée à partir des images obtenues en microscopie électronique à transmission, permet de révéler que (Figure III-20) :

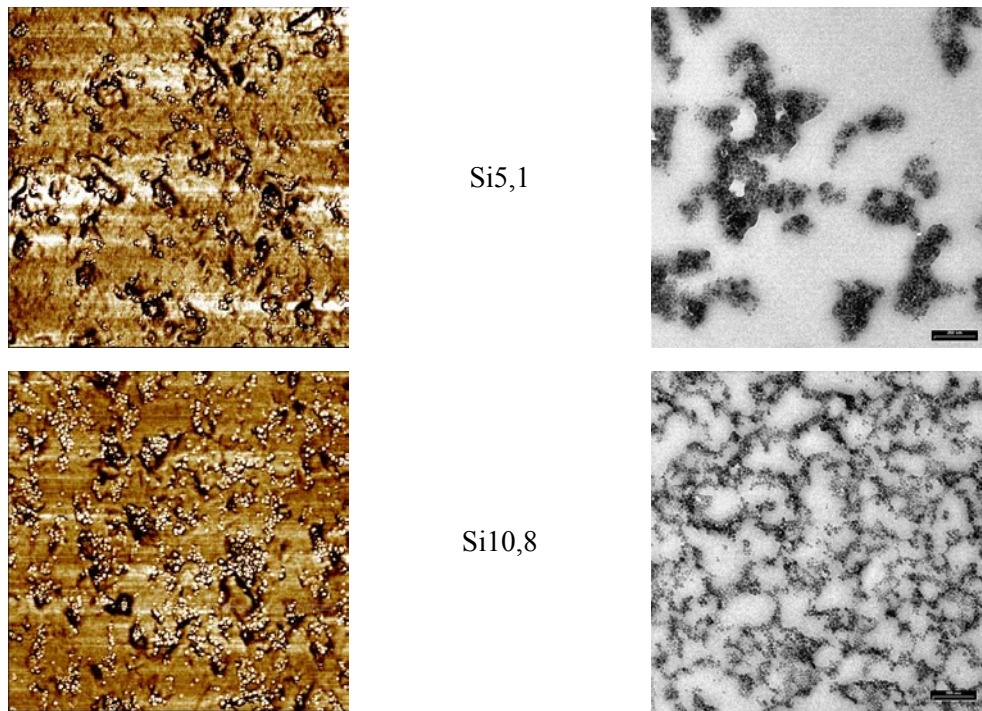
- la fraction de particules agrégées correspond à environ 99% des charges dans les composites renforcés par 5,1 et 7,9% de silice, résultat en accord avec les mesures précédentes effectuées par AFM,
- une forte distribution en taille des agrégats peut être observée, le diamètre compact équivalent des agrégats allant de 30 nm (agrégat constitué de deux particules) jusqu'à 600 nm (Si5,1), voire 800 nm (Si7,9) ce qui correspond à environ un millier de particules élémentaires,
- les diamètres moyens des agrégats en nombre et l'indice  $I_c$  varient peu pour les composites 5,1 et 7,9 %vol..



**Figure III-20.** Bilan de l'analyse granulométrique réalisée sur les images de microscopie électronique à transmission

La comparaison entre les valeurs obtenues par AFM et par MET montre de grandes différences au niveau de la taille des agrégats (aire et diamètre compacts moyens) pour des grossissements similaires. Ces différences sont clairement visibles lorsqu'on compare les images obtenues par ces deux techniques (Figure III-21 et tableau III-7).

Sur ces images, la morphologie des nanocomposites semble varier selon la technique d'obtention de l'image. En AFM, seule la surface des échantillons est cartographiée : comme la profondeur sondée est faible par rapport à la taille des agrégats ( $t \sim 10 \text{ nm}$ ), on ne peut voir que les sommets de ceux-ci. D'autre part, il est possible que ce qui nous semble être des agrégats dissociés soit un ensemble de sous-structures d'un seul et même agrégat de taille importante. En revanche, en microscopie électronique à transmission, on projette dans un plan les agrégats situés dans une tranche dont l'épaisseur est plus grande que la taille des objets ( $t \sim 40\text{-}50 \text{ nm}$ ). Afin de mettre en évidence les agrégats de forte taille par AFM, il faudrait tenter de modifier les conditions opératoires et accroître la force appliquée par la pointe pour augmenter la profondeur sondée [89].



**Figure III-21.** Comparaison des images obtenues par AFM (à gauche, 2 x 2  $\mu\text{m}$ ) et par MET (à droite, 1,7 x 1,7  $\mu\text{m}$ )

|                                                 | Si5,1 |       | Si7,9 |       | Si10,8 |     | Si17,2 |     |
|-------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-----|--------|-----|
|                                                 | AFM   | MET   | AFM   | MET   | AFM    | MET | AFM    | MET |
| $\overline{A}_{\text{agreg}}$ ( $\text{nm}^2$ ) | 730   | 32654 | -     | 28947 | 2847   | -   | 3925   | -   |
| C                                               | 0,55  | 0,50  | -     | 0,41  | 0,41   | -   | 0,40   | -   |
| $\langle D \rangle_n$ (nm)                      | 44    | 150   | -     | 159   | 159    | -   | 61     | -   |
| $I_c$                                           | 1,31  | 2,47  | -     | 2,71  | 2,71   | -   | 1,82   | -   |

**Tableau III-7.** Comparaison des résultats issus de l'analyse granulométrique par AFM et par MET

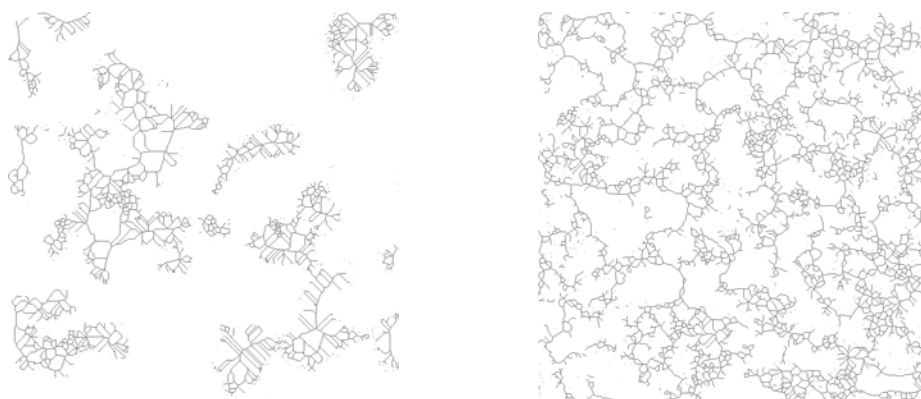
Des comparaisons entre les observations effectuées par AFM et MET ont déjà été effectuées par Clément et Lapra [89, 159, 160] sur des systèmes PDMS et SBR/silice précipitée. S'ils avaient également soulevé le problème de différence d'épaisseur sondée par chacune de ces deux techniques, ils ont obtenu des résultats quantitatifs similaires, malgré une résolution plus faible en AFM.

#### III.1.4.b. Réseau percolant

L'opération morphologique de squelettisation nous a permis de mettre en évidence, à partir des images binarisées, la présence d'un réseau percolant de charges pour les composites renforcés par un taux de charges supérieur au seuil de percolation. L'opération de squelettisation consiste à effectuer une série d'érosions des particules ou agrégats afin de les

réduire à un squelette d'un pixel de large [164]. Les régions où la densité de particules est la plus élevée correspondent aux zones les plus petites sur l'image (Figure III-22) :

- Pour l'échantillon Si5,1, on peut distinguer le squelette des agrégats structurés et dispersés dans la matrice.
- Pour l'échantillon Si10,8, le squelette du réseau percolant de charges fortement ramifié est mis en évidence.



**Figure III-22.** Images après squelettisation des micrographies des échantillons Si5,1 et Si10,8

Sur les images obtenues après une opération de squelettisation de l'échantillon contenant un taux de charges intermédiaire (Si7,9), on observe, au même grossissement et selon les zones analysées, la présence d'agrégats dispersés dans la matrice ou un chemin percolant de charges.

#### III.1.4.c. Discussion

Les deux techniques d'observation directe que nous avons utilisées pour étudier la dispersion des nanoparticules de silice nous ont permis de montrer que ces charges avaient tendance à s'agréger dès les plus faibles fractions volumiques. En effet, quel que soit le taux de charges, 96 à 99% des particules de silice sont présentes sous forme d'agrégats. La structuration de ces agrégats a été mise en évidence par des valeurs de circularité largement inférieures à un. L'analyse des images par transformée de Fourier montre que les agrégats ne présentent aucune orientation préférentielle.

La présence d'un réseau percolant de charges a été mise en évidence par microscopie électronique à transmission pour des fractions volumiques de charges supérieures à 5,1 %.

Nous avons également pu observer des différences de taille des agrégats en fonction du grossissement utilisé. Ce phénomène révèle le comportement fractal des agrégats. Pour quantifier ce caractère, des mesures par diffusion des rayons X aux petits angles ont été réalisées.

### III.1.5. ANALYSE PAR DIFFUSION DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES

Afin de compléter l'analyse morphologique précédente, et préciser la structure des agrégats dans les différents nanocomposites, des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles ont été réalisées au Laboratoire de Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (SCM-DRECAM, CEA de Saclay).

Pour un matériau possédant une structure fractale, l'intensité diffusée  $I$  dépend de l'état de la structuration.

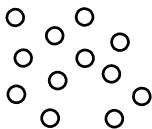
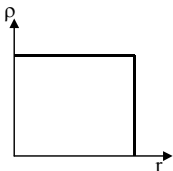
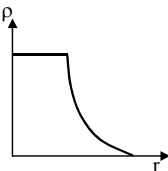
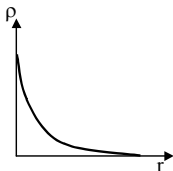
Dans le cas général d'une structure fractale présentant un volume de dimension fractale  $D$ , limité par une surface de dimension fractale  $D_f$ , l'intensité  $I$  prend la forme:

$$I \propto q^{-2D-D_f} \quad \text{[III- 13]}$$

En 3D, cette expression s'écrit :

$$I \propto q^{-\alpha}, \alpha = 6 - D_f \quad \text{[III- 14]}$$

où  $\alpha$  est une constante positive. Selon la valeur de  $\alpha$ , trois types de fractales peuvent être différenciées, résumées dans le tableau III-8 [166].

| Valeur de $\alpha$                                                      | $\alpha = 4$<br><i>Interfaces nettes</i><br>$D_f = 2$                               | $3 < \alpha < 4$<br><i>Fractales de surface</i><br>$D_s = 6 - \alpha$               | $\alpha < 3$<br><i>Fractales de masse</i><br>$D_m = \alpha$                           |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Particule diffusante</i>                                             |  |  |  |
| <i>Distribution radiale de matière autour du centre de la particule</i> |  |  |  |

**Tableau III-8.** Les 3 types de fractales

Gouyet [166] a regroupé les différentes dimensions fractales théoriques associées aux divers modes de croissance des agrégats pour différents champs d'investigation (Tableau III-9) : colloïdes, aérosols, dépôt, sédimentation, rupture diélectrique, feux de forêts. Deux principaux modes de croissance des agrégats sont généralement différenciés :

- processus amas-amas, où l'aggrégation intervient entre amas de taille comparable,
- processus particule-amas, où la croissance est dissymétrique.

| Processus d'agrégation | Particule-amas            | Amas-amas                                |
|------------------------|---------------------------|------------------------------------------|
| Diffusion              | Electrodéposition         | Colloïdes, aérosols (écranés)            |
| D                      | 1,72 (2D), 2,50 (3D)      | 1,44 (2D), 1,75 (3D)                     |
| Ballistique            | Déposition, sédimentation | Aérosols dans le vide                    |
| D                      | 2 (2D), 3 (3D)            | 1,55 (2D), 1,91 (3D)                     |
| Réaction               | Tumeurs, feux de forêts   | Colloïdes, aérosols (faiblement écranés) |
| D                      | 2 (2D), 3 (3D)            | 1,59 (2D), 2,11 (3D)                     |

**Tableau III-9.** Récapitulatif des différents modes de croissance

### III.1.5.a. Résultats

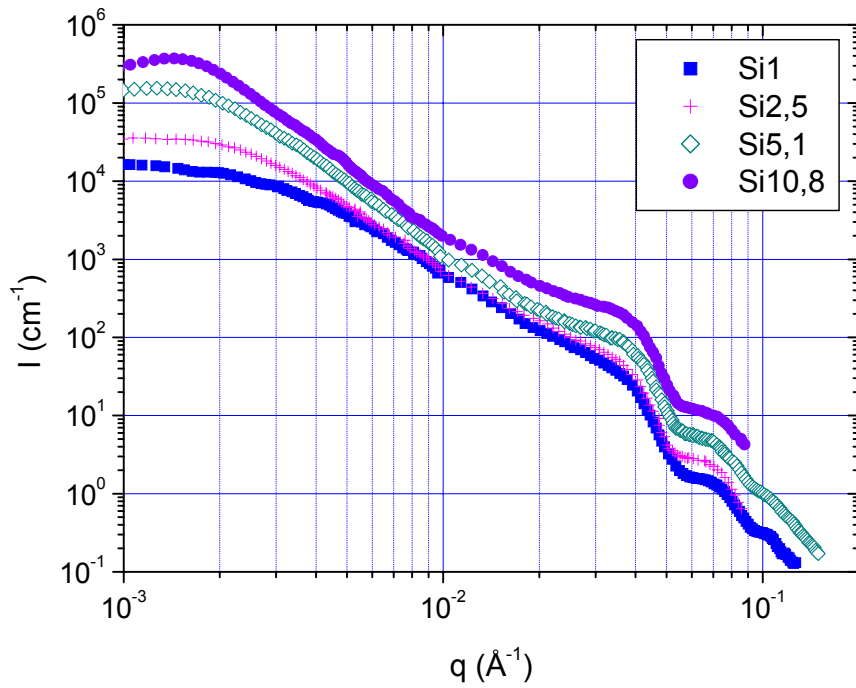
Les spectres obtenus par diffusion des rayons X des nanocomposites renforcés sont rapportés sur les figures III-23 et III-24 pour des vecteurs d'onde  $q$  allant de  $10^{-3}$  à  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ , correspondant respectivement à des distances de  $0,6 \text{ \mu m}$  à  $3 \text{ nm}$ .

Sur tous les spectres présentés, on peut remarquer :

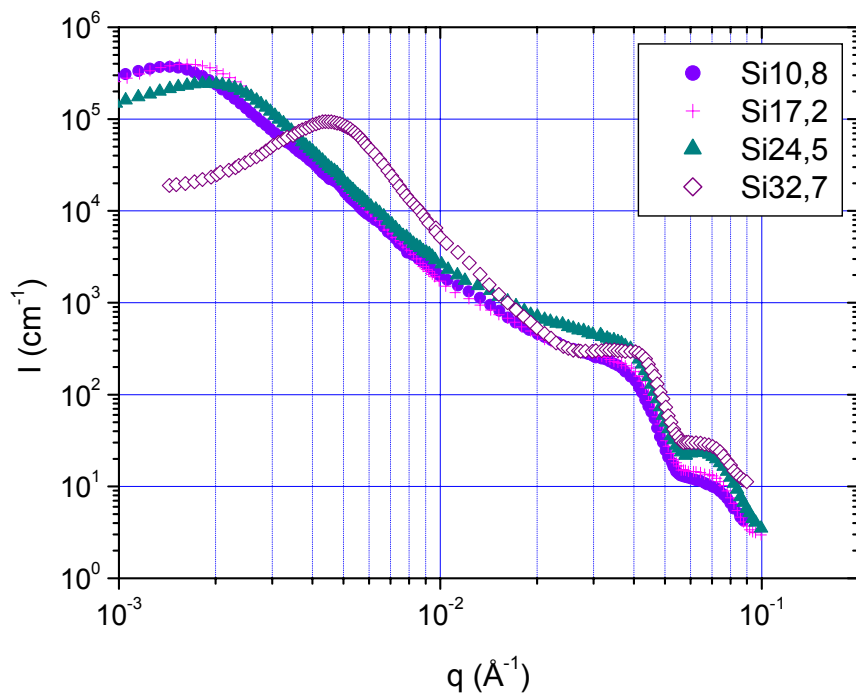
- un signal caractéristique du facteur de forme des particules élémentaires de silice (Equation III-15) à partir de  $0,03 \text{ \AA}^{-1}$  correspondant à une distance d'environ  $20 \text{ nm}$ , c'est-à-dire au diamètre des particules élémentaires de silice,
- de  $3.10^{-3}$  à  $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ , une zone linéaire donc la longueur et la pente varient en fonction du taux de charges.

Aux petits angles, c'est à dire pour des valeurs de  $q$  inférieures à  $3.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  (environ  $210 \text{ nm}$ ), on distingue trois types de spectres, selon le taux de charges :

- pour des taux volumiques de silice inférieurs à  $10,8\%$  (Figure III-23), l'intensité diffusée tend vers un plateau jusqu'à la limite de résolution en  $q$ ,
- entre  $10,8$  et  $24,5 \text{ \%vol.}$  de charges (Figure III-24), l'intensité diffusée présente un maximum dont la largeur et la position varient peu en fonction du taux de charges,
- pour  $V_F > 24,5\%$  (Figure III-24), ce maximum est mieux défini et sa position varie vers des valeurs de  $q$  plus élevées.



**Figure III-23.** Spectre SAXS des nanocomposites faiblement chargés



**Figure III-24.** Spectres SAXS des nanocomposites fortement chargés

Dans les paragraphes suivants, l'analyse de ces spectres sera précisée dans ces différentes zones.

### III.1.5.b. Analyse aux grands angles

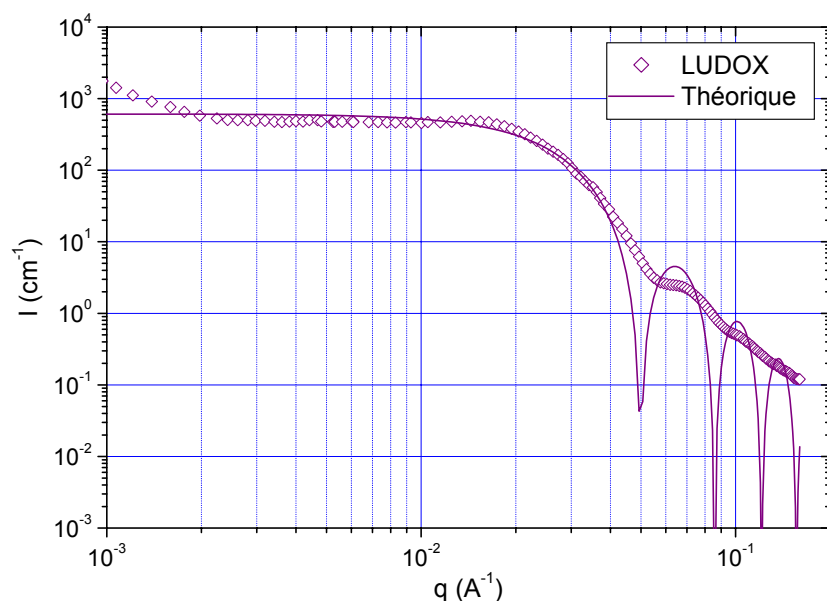
#### i. Facteur de forme des particules élémentaires de silice

Le spectre expérimental obtenu pour la silice pure en suspension diluée dans l'eau est présenté sur la figure III-25, superposé au spectre théorique de sphères monodisperses de rayon 9 nm :

$$I(q) = A_e^2 V_F (\Delta\rho)^2 v \left( 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad [\text{III-15}]$$

où :  $A_e$  est l'intensité diffusée par un électron,  
 $(\Delta\rho)$  est la différence de densité électronique entre PBMA et silice,  
 $v$  et  $R$  sont respectivement le volume et le rayon d'une particule élémentaire de silice

Les deux spectres se superposent aux petits angles, des différences apparaissant aux plus grands angles, les minima du spectre expérimental étant moins marqués. Cela peut provenir de la polydispersité des diamètres des particules élémentaires, ou de leur forme imparfaitement sphérique.

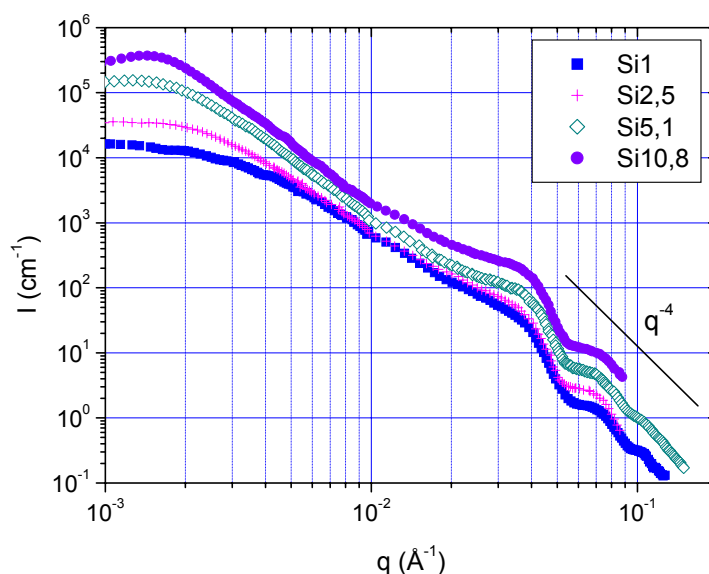


**Figure III-25.** Spectre expérimental de la silice pure utilisée et spectre théorique de sphères de rayon 9 nm

Cette mesure nous permet de confirmer, en accord avec les mesures réalisées par diffusion quasi-élastique de la lumière, que la silice est présente en solution sous forme de particules élémentaires, et non sous forme d'agrégats, l'agrégation intervenant vraisemblablement lors de l'évaporation de l'eau pendant la filmification.

## ii. Loi de Porod aux grands angles

En appliquant la loi de Porod aux spectres expérimentaux aux grands angles (Chap. II.2.c), la dimension fractale des particules élémentaires peut être évaluée. Quelle que soit la fraction volumique en silice, la pente est constante et l'intensité varie en  $q^{-4}$  (Figure III-26). Cela correspond donc à une dimension fractale égale à deux, aux incertitudes de mesures près. Les particules élémentaires présentent donc une surface lisse et nette, les porosités ou aspérités de surface des nanoparticules de silice étant faibles, en accord avec les travaux publiés par Hajji ou Espiard [4, 9] sur des silices colloïdales.



**Figure III-26.** Spectres SAXS des nanocomposites faiblement renforcés

On peut retrouver la fraction volumique de charges effectivement présente dans l'échantillon à partir de cette décroissance en  $q^{-4}$ . En effet, l'intensité diffusée par des particules sphériques monodisperses s'exprime selon la relation :

$$I = 2\pi A_e^2 (\Delta\rho)^2 \frac{A}{V} q^{-4} = 2\pi A_e^2 (\Delta\rho)^2 \frac{3}{R} V_F q^{-4} \quad \text{[III- 16]}$$

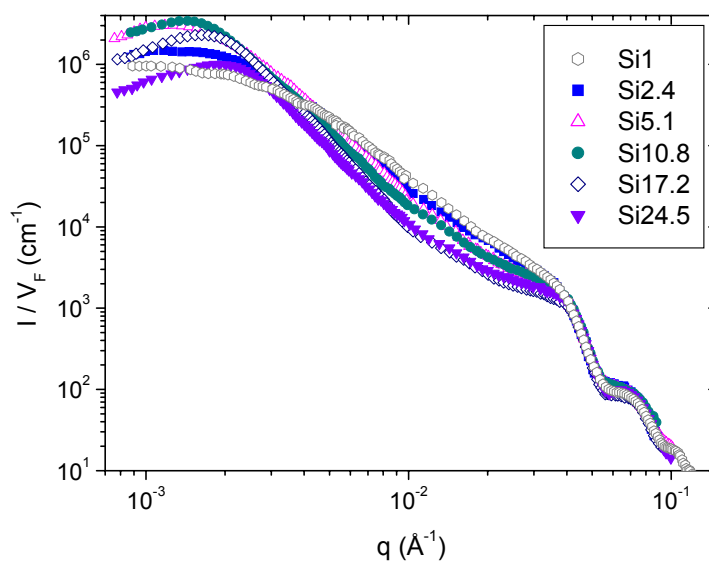
où :  $A_e$  est l'amplitude diffusée par un électron

$\Delta\rho$  est la différence de densité électronique entre la silice et le PBMA

$R$  est le rayon d'une particule élémentaire de silice

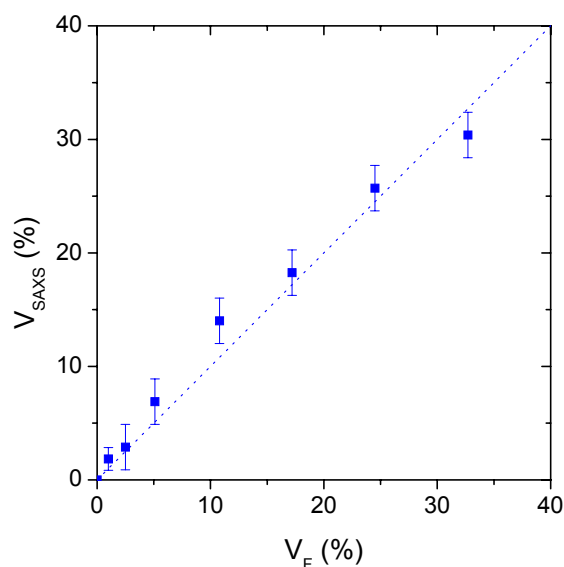
$A$  est la quantité d'interface silice/PBMA dans un nanocomposite de volume  $V$ .

Cette relation est vérifiée pour les nanocomposites (Figure III-27). On peut en effet observer la superposition aux grands angles de toutes les courbes  $I(q)/V_F$  quel que soit le taux de charges analysé.



**Figure III-27.** Spectres SAXS normalisés par la fraction volumique de silice

La fraction volumique de charges  $V_{\text{SAXS}}$  peut être déduite à partir du signal  $I(q)$  aux grands angles. Un excellent accord entre  $V_{\text{SAXS}}$  et  $V_F$  est illustré sur la figure III-28.



**Figure III-28.** Variation de la fraction volumique de charges déterminée par SAXS ( $V_{\text{SAXS}}$ ) en fonction de  $V_F$

### III.1.5.c. Caractérisation des agrégats

#### i. Dimension fractale

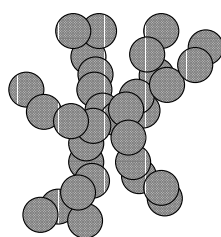
On peut observer sur tous les spectres expérimentaux (Figure III-27) la présence d'une zone linéaire entre  $3.10^{-3}$  et  $10^{-2} \text{ Å}^{-1}$ , correspondant à des dimensions comprises entre 60 et 200 nm. Ce résultat montre qu'à cette échelle d'analyse, tous les échantillons présentent une morphologie similaire.

A partir des pentes de ces zones linéaires, nous avons déterminé les dimensions fractales  $D_f$  des agrégats des nanocomposites contenant 1 à 5,1 %vol. de silice, correspondant aux agrégats de silice (Tableau III-10).

| Echantillon | Si1           | Si2,5         | Si5,1         |
|-------------|---------------|---------------|---------------|
| $D_f$       | $2,6 \pm 0,2$ | $2,6 \pm 0,2$ | $2,9 \pm 0,1$ |

**Tableau III-10.** Dimension fractale des agrégats pour les échantillons non percolants

Les dimensions fractales obtenues pour ces agrégats montrent que ce sont des fractales de masse, la pente  $\alpha$  des zones linéaires étant inférieure à 3. Ce résultat est en accord avec l'analyse morphologique précédente, et montre que les agrégats sont structurés (Figure III-29).



**Figure III-29.** Représentation schématisée des agrégats de silice

Les fractales de masse sont des géométries fréquemment observées dans la littérature. A titre d'exemple, dans le cas d'une matrice élastomère renforcée par 1% de silice fumée, Beaucage *et al.* [63] obtiennent des agrégats de dimension fractale 2,3. En combinant ces mesures à de la diffusion de la lumière, les auteurs déterminent également la dimension fractale des agglomérats, qui sont des fractales de surface avec  $D_f = 2,7$ .

Des résultats différents ont été obtenus par Hajji [9] sur des nanocomposites PHEMA/silice (30% en masse). Les agrégats présentent également une géométrie fractale de masse mais leur dimension fractale est plus faible ( $D_f = 1,6$ ).

## ii. Rayon de giration

A partir de l'intensité diffusée aux petits angles ( $qR_g < 1$ ), on peut estimer le rayon de giration des particules diffusantes (charges élémentaires ou agrégats) à partir de la relation :

$$I(q) = I_0 e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad \text{[III-17]}$$

et retrouver leur rayon  $R$  lorsqu'elles sont sphériques :  $R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g$  [III-18]

La valeur du rayon de giration des particules élémentaires et des agrégats a ainsi pu être estimée (Tableau III-11) :

- dans le cas des particules élémentaires, le rayon de giration est de l'ordre de 7 nm, correspondant à des particules sphériques de 18 nm de diamètre, en accord avec les valeurs obtenues par diffusion de la lumière, AFM ou MET,
- un deuxième rayon de giration peut être déterminé pour de plus faibles valeurs de  $q$ . Il pourrait correspondre au rayon de giration des agrégats de silice. A partir de cette valeur et de l'équation III-19, leur diamètre compact équivalent peut être estimé.

| Echantillon | Si1        |             | Si2,5      |              | Si5,1       |              |
|-------------|------------|-------------|------------|--------------|-------------|--------------|
| $R_g$ (nm)  | $7 \pm 1$  | $29 \pm 6$  | $7 \pm 1$  | 56           | $6,5 \pm 1$ | 57           |
| D (nm)      | $18 \pm 2$ | $75 \pm 10$ | $18 \pm 2$ | $144 \pm 17$ | $17 \pm 2$  | $147 \pm 24$ |

**Tableau III- 11.** Valeur du rayon de giration et du diamètre compact équivalent des particules élémentaires et des agrégats de silice

La valeur du diamètre compact équivalent des agrégats de l'échantillon Si5,1 est cohérente avec celle mesurée par MET (150 nm). Cependant, si ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus avec les autres techniques utilisées (Diffusion de la lumière, MET), l'hypothèse  $qR_g < 1$  n'est pas vérifiée. En effet, selon les spectres,  $qR_g$  varie de 0,6 à 3 environ.

#### III.1.5.d. Analyse du maximum de corrélation

Pour des fractions volumiques supérieures ou égales à 10,8% (Figure III-25), un maximum est détecté sur les spectres aux faibles  $q$ , traduisant la présence d'une périodicité dans les nanocomposites. La largeur de ce maximum montre que cette distance caractéristique présente une certaine dispersion.

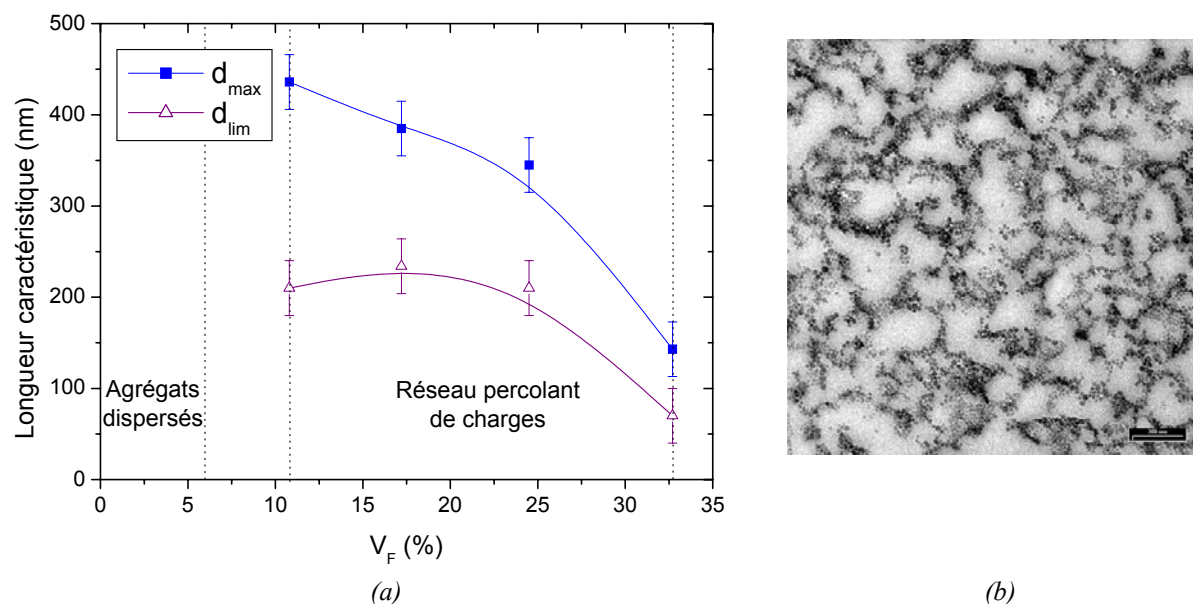
Ainsi, à partir de la position du maximum ( $q_{\max}$ ) et de sa limite supérieure ( $q_{\lim}$ ), nous avons évalué la longueur correspondant à cette périodicité (Tableau III-12).

| Echantillon                      | Si10,8  | Si17,2  | Si24,5  | Si32,7  |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| $q_{\max}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | 0,00144 | 0,00163 | 0,00182 | 0,00439 |
| $2\pi/q_{\max}$ (nm)             | 436     | 385     | 345     | 143     |
| $q_{\lim}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | 0,003   | 0,00268 | 0,003   | 0,009   |
| $2\pi/q_{\lim}$ (nm)             | 210     | 234     | 210     | 70      |

**Tableau III-12.** Caractéristiques des maximums observés pour les composites renforcés par  $V_F > 5,1\%$

La présence de ce maximum peut être liée à la distance entre les différentes parties du squelette révélée par MET, ou à la taille des zones de polymère piégé dans le réseau de

charges. En comparant les résultats obtenus à partir des images de MET à ces résultats expérimentaux (Figure III-30), on constate que la taille moyenne de ces domaines, variant entre 150 et 400 nm, est en accord avec la distance déterminée entre les différentes parties du squelette de silice évaluée par MET.



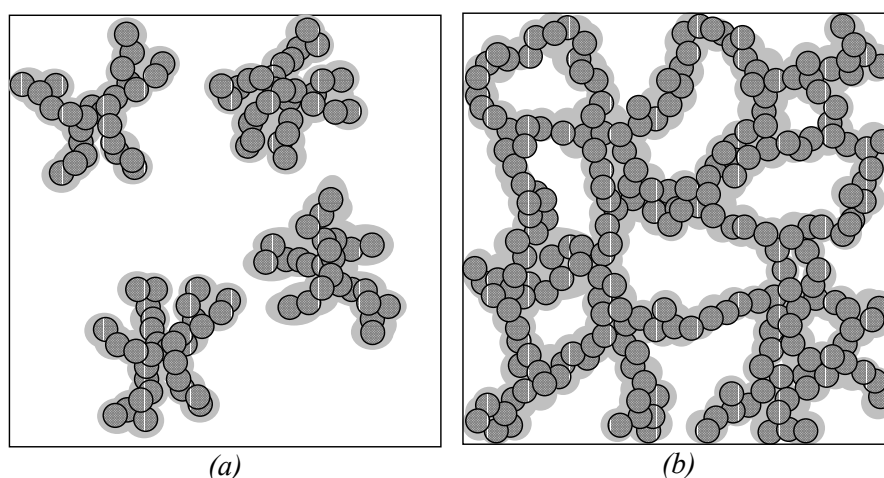
**Figure III-30.** (a) Evolution de la longueur caractéristique des périodicités en fonction de  $V_F$ , (b) Observation du nanocomposites Si10,8 par MET ( $1,7 \times 1,7 \mu\text{m}$ )

### III.1.6. CONCLUSION

L'analyse morphologique réalisée sur les nanocomposites nous a permis de mettre en évidence les différents états de dispersion ou de connexion des charges en fonction du taux de silice.

Nous avons pu constater que les particules élémentaires ont tendance à s'agréger lors de la filmification du latex. Ce phénomène serait favorisé par les fortes interactions physiques de type liaison hydrogène se développant entre les silanols de surface associés ou non à des molécules d'eau.

Pour des taux de charges supérieurs à 5 %vol., la formation d'un réseau percolant de charges a été révélée à l'aide d'observations par MET et confirmée lors de mesures de diffusion de rayonnement par l'existence d'un maximum de corrélation, caractéristique d'une périodicité dans l'échantillon. Cette technique expérimentale nous a également permis de montrer le caractère fractal des agrégats, dont la dimension est comprise entre 2,6 et 2,9, caractéristique d'une fractale de masse. Ce résultat, en accord avec les observations faites par MET, confirme la structuration des agrégats, qui participent au réseau de charges, pour des taux de silice supérieurs au seuil de percolation.



**Figure III-31.** Représentation schématique de la morphologie des nanocomposites pour des taux de charges (a) inférieurs ou (b) supérieurs au seuil de percolation

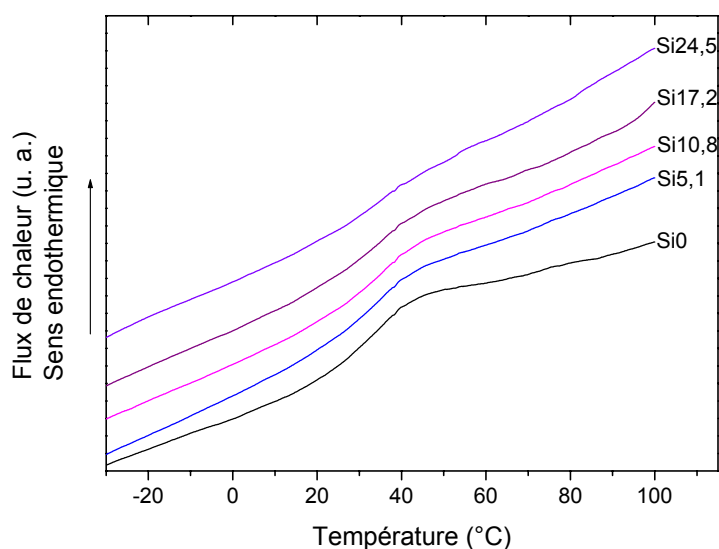
Après s'être focalisé sur la distribution spatiale des charges dans le polymère, conditionnée principalement par les interactions entre charges, nous allons maintenant nous intéresser aux éventuelles modifications des chaînes de polymère induites par les charges, et tenter de révéler le développement d'une interphase.

## III.2. MODIFICATIONS DE MOBILITE MOLECULAIRE

L'objectif de cette troisième partie est de mettre en évidence l'influence de la présence des nanoparticules sur la mobilité des chaînes de PBMA. Ainsi, des mesures complémentaires, effectuées par DSC, RMN et DMA ont été réalisées afin de révéler d'éventuelles variations de mobilité moléculaire des chaînes à proximité de la surface des charges, que ce soit à une échelle locale (interphase) ou globale (polymère modifié).

### III.2.1. ANALYSE CALORIMETRIQUE

Les propriétés thermiques des nanocomposites ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage à 20°C/min afin d'observer l'influence de l'addition des charges sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et sur le saut de chaleur spécifique associé à la transition vitreuse du polymère. Les thermogrammes obtenus, ainsi que les valeurs de  $T_g$  et  $\Delta C_p^*$  (ramenée à la masse de polymère) correspondantes sont reportés sur la figure III-32 et dans le tableau III-13.



**Figure III-32.** Thermogrammes de DSC des nanocomposites en fonction de  $V_F$

| Echantillon                       | Si0             | Si5,1           | Si10,8          | Si17,2          | Si24,5          |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $T_g$ (°C)<br>(point d'inflexion) | $30 \pm 1$      | $29 \pm 1$      | $29 \pm 1$      | $28 \pm 1$      | $31 \pm 2$      |
| $\Delta C_p^*$ (J/g/K)            | $0,16 \pm 0,02$ | $0,12 \pm 0,02$ | $0,11 \pm 0,02$ | $0,13 \pm 0,02$ | $0,08 \pm 0,03$ |

**Tableau III-13.** Valeurs de  $T_g$  et  $\Delta C_p^*$  en fonction de  $V_F$ ,  $\Delta C_p^* = \frac{\Delta C_p}{1 - M_F}$  où  $\Delta C_p$  est la variation de chaleur spécifique du nanocomposite et  $M_F$  la fraction massique de silice

On constate que le saut de chaleur spécifique associé à la transition vitreuse n'est pratiquement plus décelable pour des fractions volumiques de silice supérieures à 17,2 %vol.. De plus, aux incertitudes de mesures près, l'augmentation du taux de charges ne semble modifier ni la position en température de  $T_g$ , ni la valeur de  $\Delta C_p^*$  associée, quel que soit le taux de charges considéré.

Selon certains auteurs [167, 168], la transition vitreuse ne serait plus décelable dans les nanocomposites lorsque la taille des domaines de polymère est inférieure à 15 nm. Dans le cas de matériaux hybrides sol-gel, Novak *et al.* [1] ne détectent plus la transition vitreuse pour des fractions volumiques de silice supérieures à 6%. Ce phénomène est attribué, d'après ces auteurs, au confinement du polymère qui limite les mouvements des chaînes macromoléculaires à grande distance.

A ce stade de l'étude, l'addition de nanoparticules de silice ne semble donc pas influencer sur la mobilité moléculaire des chaînes de PBMA. Toutefois, la résolution de cette technique n'est peut être pas suffisante pour mettre en évidence une variation éventuelle locale de mobilité moléculaire des chaînes de PBMA au voisinage des renforts.

Des mesures complémentaires par RMN du solide ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) ont alors été effectuées afin de répondre à cette question. De nombreux travaux par RMN du solide ont permis en effet de révéler le développement d'une interphase (ou polymère lié) dans le cas des élastomères renforcés. En accord avec les mesures d'extraction effectuées sur ce type de matériau, mettant en évidence la présence de polymère libre et de polymère lié, deux temps de relaxation  $T_2$  coexistent en RMN, caractérisant les mobilités de ces deux types de polymère [77, 78].

### III.2.2. RMN DU SOLIDE

Deux types d'expériences de RMN du solide (la RMN du proton statique et la RMN CP/MAS  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$ ) ont été réalisés afin de mettre en évidence l'influence de l'addition des charges sur la mobilité des protons et des atomes de carbone du polymère.

#### III.2.2.a. RMN du proton statique

Nous avons réalisé sur nos échantillons deux types d'expériences : des mesures de relaxation spin - réseau à température ambiante et des analyses de relaxation spin-spin à différentes températures.

## i. Principe et description des expériences

### a. Relaxation spin-réseau

Pour les mesures du temps de relaxation spin-réseau, noté  $T_1$ , on utilise une séquence dite d'"inversion-récupération" (Figure III-33). L'impulsion à  $180^\circ$  permet d'inverser l'aimantation selon Oz. Au bout d'un temps  $\tau$ , le système de spins transfère une certaine quantité d'énergie au réseau et l'aimantation diminue. L'impulsion à  $90^\circ$  sert à rendre cette aimantation mesurable car seules les projections de l'aimantation dans le plan (Oxy) le sont. En faisant varier  $\tau$ , on obtient la variation de l'aimantation en fonction du temps, décrite par :

$$M = M_0 \left( 1 - 2 \exp \left( -\frac{\tau}{T_1} \right) \right) \quad [\text{III-19}]$$

Nous avons ainsi déterminé les temps de relaxation spin-réseau à température ambiante pour tous les échantillons analysés.

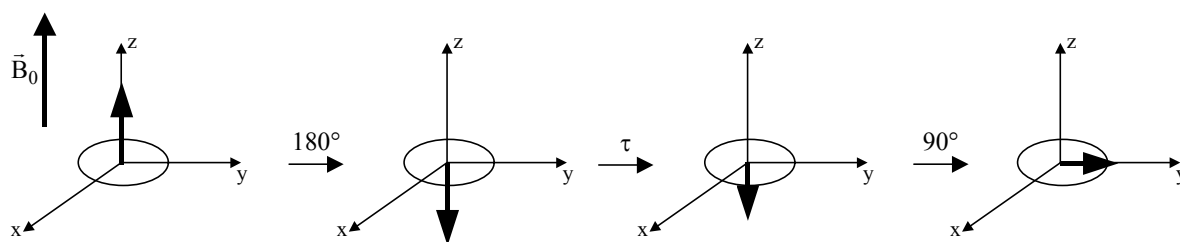
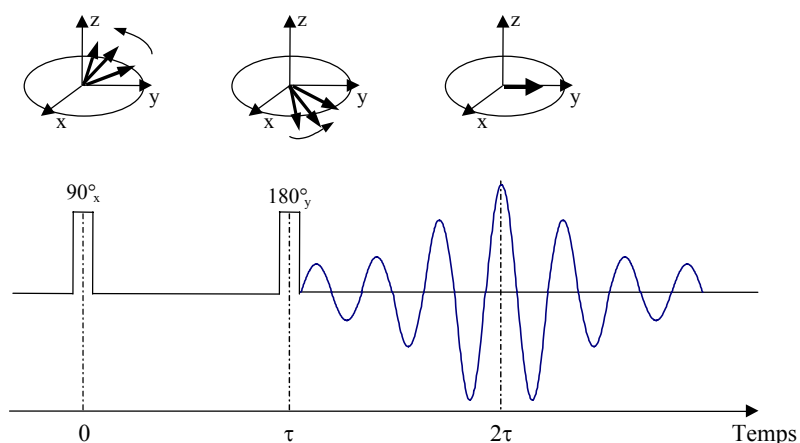


Figure III-33. Séquence d'inversion récupération

### b. Relaxation spin-spin

Pour la mesure des temps de relaxation  $T_2$ , nous avons utilisé la séquence de type écho de Hahn (Figure III-34). L'aimantation est basculée dans le plan xy, puis précesse librement pendant un temps  $\tau$ , durant lequel se produit une certaine relaxation. En fait, l'aimantation globale est la somme des toutes les aimantations locales de l'échantillon. Sous l'effet des hétérogénéités du champ  $\vec{B}_0$ , celles-ci subissent un déphasage, certaines prenant soit de l'avance, soit du retard par rapport à l'aimantation résultante. L'impulsion à  $180^\circ$  autour de Oy inverse cette situation : celles qui étaient en avance sont en retard et inversement. Au bout du même temps  $\tau$ , toutes les aimantations se retrouvent refocalisées le long de Ox. On enregistre le signal de précession libre (FID) à partir de cet instant. Chaque FID donne un spectre par transformée de Fourier qui peut être décomposé en pics de différents déplacements chimiques si la résolution est suffisante. L'évolution de l'aire de chaque pic est ensuite tracée en fonction de  $2\tau$  pour obtenir le temps de relaxation grâce à la relation :

$$M = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad [\text{III- 20}]$$



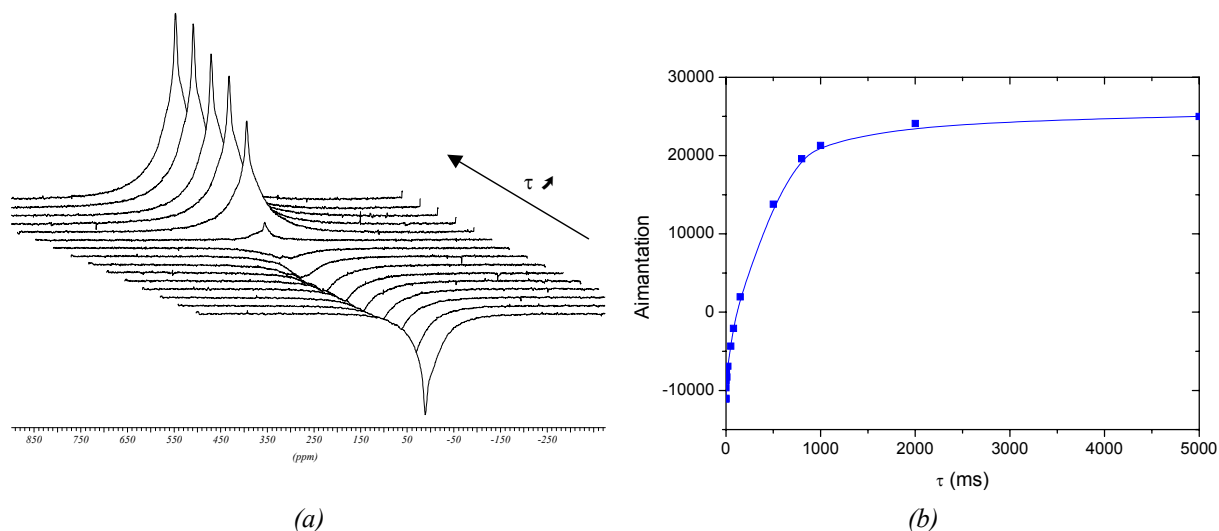
**Figure III-34.** Séquence d'écho de Hahn

A partir de cette technique, nous avons réalisé la mesure des temps  $T_2$  pour les différents nanocomposites en RMN du solide statique à différentes températures, comprises entre l'ambiante et  $120^\circ\text{C}$ , pour des temps  $\tau$  variant de  $20\ \mu\text{s}$  à  $1\ \text{ms}$ .

## ii. Résultats expérimentaux

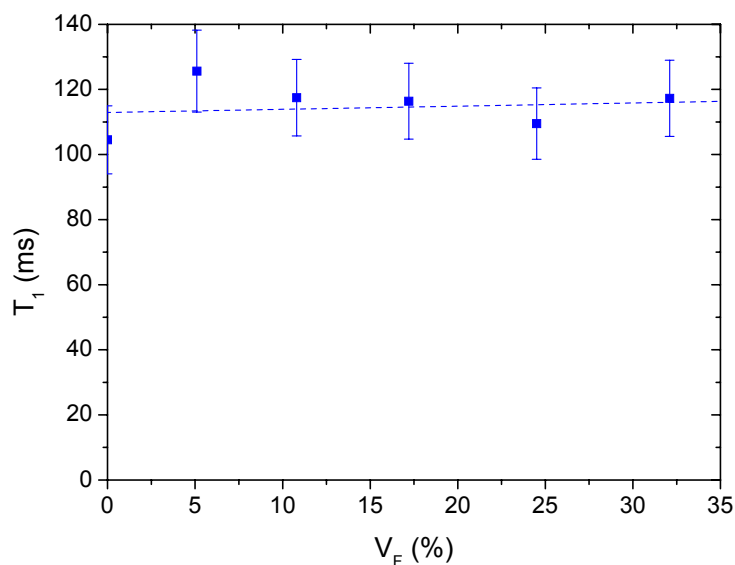
### a. Temps de relaxation spin-réseau $T_1$

Pour tous les échantillons, nous avons fait varier le temps  $\tau$  de  $0,1\ \text{ms}$  à  $5\ \text{s}$  (15 valeurs). A titre d'exemple, une série de spectres en fonction de  $2\tau$  pour le composite Si17,2 est présentée sur la figure III-35.



**Figure III-35.** (a) spectres expérimentaux en fonction de  $\tau$  pour l'échantillon Si17,2, (b) Evolution de l'aimantation en fonction de  $\tau$

A l'aide de la relation III-19, nous avons alors évalué les temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  des différents matériaux analysés (Figure III-36).

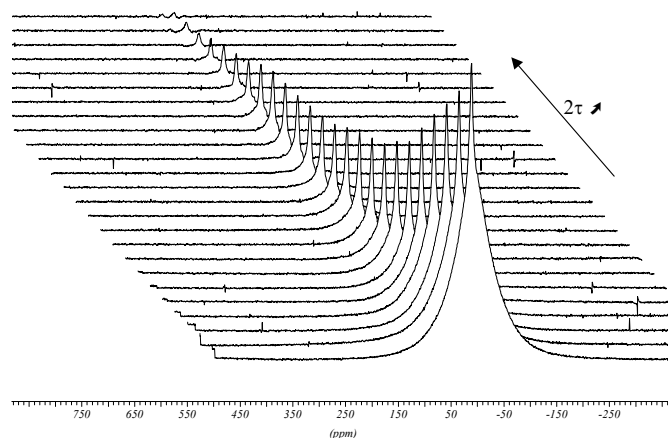


**Figure III-36.** Evolution du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  en fonction de  $V_F$

Aux incertitudes de mesure près, on constate que  $T_1$  ne varie pas avec le taux de charges. Les différences architecturales des nanocomposites décrites précédemment ne semblent donc pas influencer sur la relaxation spin-réseau des protons à température ambiante.

#### b. Temps de relaxation spin-spin $T_2$

Les temps de relaxation  $T_2$  ont été déterminés grâce à la séquence d'écho de Hahn, pour des températures comprises entre 20 et 120°C. Les temps  $2\tau$  varient de 0,02 à 1 ms (26 temps). A titre d'exemple, l'évolution de l'aimantation du nanocomposite Si17,2 est reportée sur la figure III-37 en fonction du temps  $2\tau$  à 20°C.

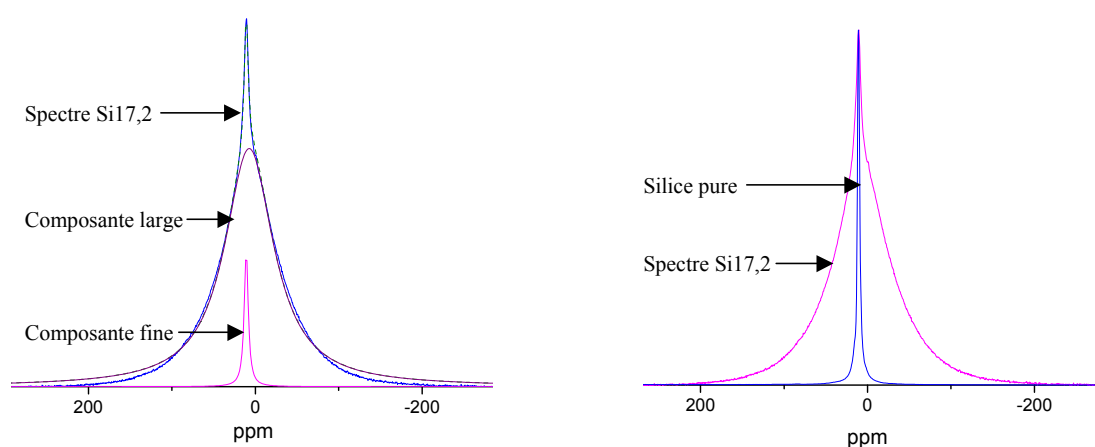


**Figure III-37.** Décroissance de l'aimantation en fonction de  $2\tau$  pour l'échantillon Si17,2 à 20°C

## b. 1. Mise en évidence de la présence d'eau

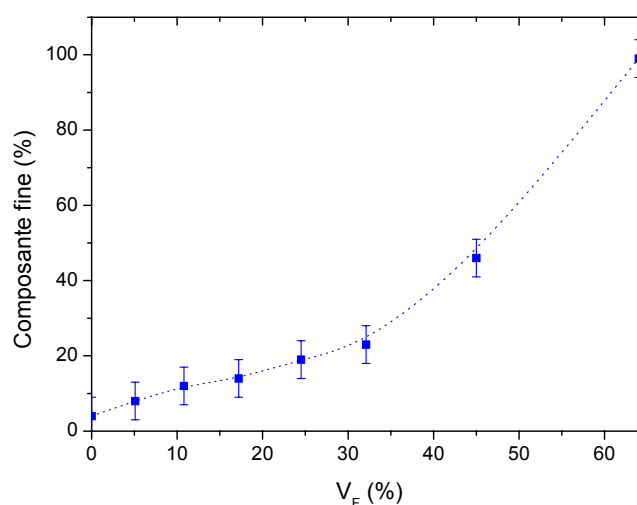
Sur les spectres obtenus après transformée de Fourier du signal de précession libre, on distingue la présence d'une composante fine (Figure III-38), que ce soit dans les composites ou le polymère non renforcé. On peut également constater que l'intensité de ce pic est proportionnelle à la fraction volumique de silice. De plus, la largeur de cette composante correspond à la largeur du spectre de la silice pure. On peut donc en déduire que :

- dans le cas du PBMA, de l'eau résiduelle serait piégée entre les particules de latex.
- pour les nanocomposites, la composante fine révélée par RMN peut être attribuée à de l'eau adsorbée à la surface des particules de silice, en accord avec les mesures réalisées précédemment par spectrométrie en proche IR ou par ATG.



**Figure III-38.** Spectre décomposé du Si17,2 et comparaison des largeurs de raies des spectres de Si17,2 et de la silice pure

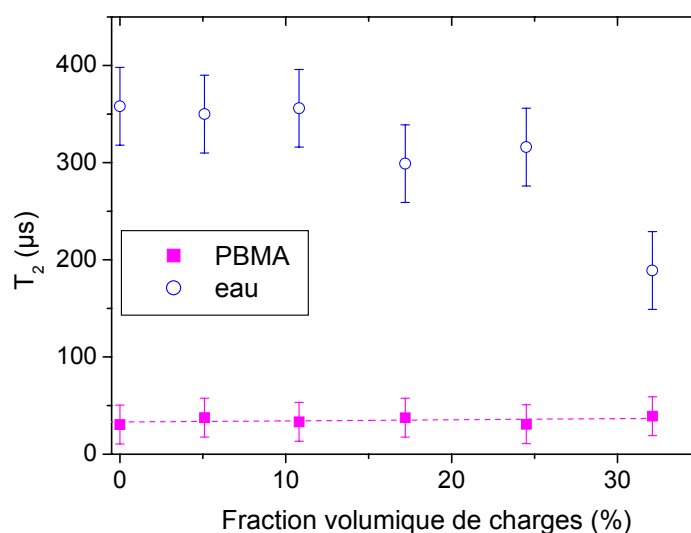
On peut donc, en calculant l'aire de cette composante fine par rapport à l'aire totale du spectre, connaître la proportion de protons appartenant aux molécules d'eau (Figure III-39).



**Figure III-39.** Evolution de la proportion de protons appartenant à l'eau en fonction de  $V_F$

b. 2. Influence de  $V_F$  sur le temps de relaxation  $T_2$ 

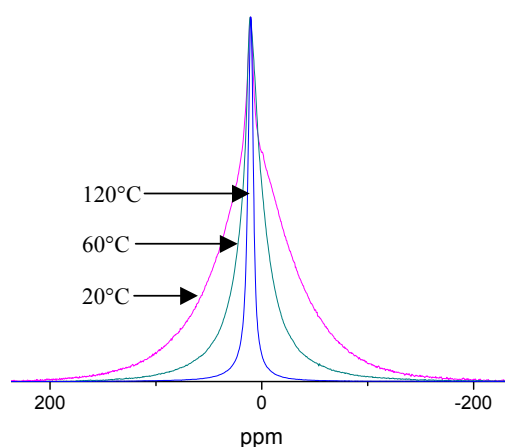
Les temps de relaxation spin-spin  $T_2$  ont ensuite été calculés après déconvolution des pics pour chaque composante. La figure III-40 montre les variations de  $T_2$  associé à l'eau et au PBMA à 20°C. On peut voir, en accord avec les résultats obtenus par DSC et pour les temps  $T_1$ , que la présence de silice n'influence pas la valeur de  $T_2$  relatif au PBMA (de l'ordre de 50  $\mu$ s). Le temps de relaxation lié aux protons de l'eau (environ 300  $\mu$ s), est supérieur à celui du PBMA. Il diminue avec  $V_F$  et reste bien au temps de relaxation de l'eau libre (quelques secondes). L'eau interagit donc fortement avec la surface des particules de silice.



**Figure III-40.** Evolution de  $T_2$  avec  $V_F$  à 20°C

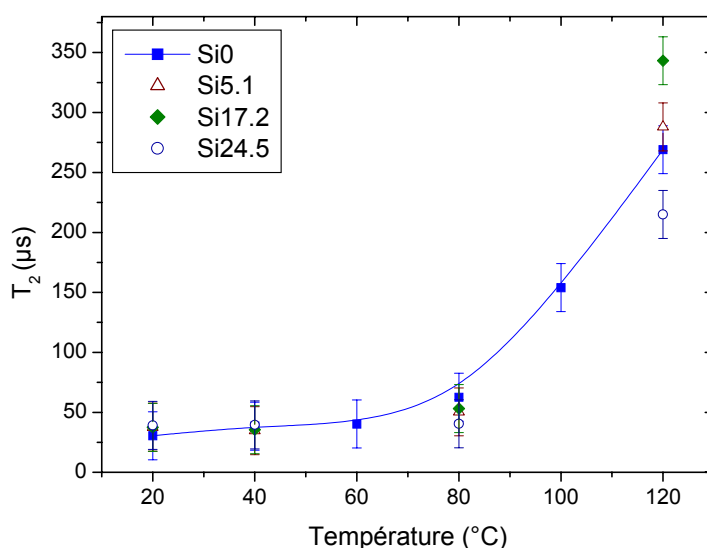
## b. 3. Influence de la température

Lorsqu'on augmente la température (de l'ambiante à 120°C), on observe tout d'abord une diminution de la largeur des pics. Cela montre que la mobilité des protons dans les nanocomposites augmente (Figure III-41).



**Figure III-41.** Influence de la température sur la largeur des pics : Si17,2 à 20°C (pic large), 80°C (pic intermédiaire) et 120°C (pic fin)

La figure III-42 montre l'influence de la température sur le temps de relaxation spin-spin du polymère pour différents taux de silice. On peut voir que l'évolution de  $T_2$  avec la température est similaire pour tous les composites étudiés. Il reste constant jusqu'à 80°C, puis il augmente significativement avec la température. Cette augmentation pourrait être due au décalage vers les hautes températures de la relaxation associée à la transition vitreuse à la fréquence de Larmor du proton.



**Figure III-42.** Evolution de  $T_2$  du polymère en fonction de la température pour Si0, Si5,1, Si17,2 et Si24,5

On peut également remarquer que, si le temps de relaxation  $T_2$  du polymère augmente avec la température, il n'atteint cependant pas les valeurs observées généralement dans le cas des élastomères à l'état caoutchoutique (de l'ordre de la milliseconde) [65]. De plus, un seul temps de relaxation  $T_2$  est détecté dans tous nos systèmes, contrairement aux élastomères renforcés [73-75, 77, 78]. Si des différences de mobilité moléculaire des chaînes de PBMA existent au voisinage des charges dans nos systèmes, la température de 120°C n'est peut être pas suffisante pour les révéler.

### iii. Discussion

En RMN du proton, comme en DSC, nous n'avons pas pu mettre en évidence de modifications de mobilité moléculaire du PBMA induites par les charges, ni révéler la présence de polymère immobilisé à la surface des nanoparticules. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour interpréter ces résultats :

- s'il existe du polymère immobilisé à la surface des charges dont le temps de relaxation est inférieur à 20  $\mu s$ , il ne peut pas être détecté en utilisant l'écho de

Hahn. Il aurait alors fallu utiliser l'écho solide, qui permet de mesurer des temps  $T_2$  de 5 à 20  $\mu\text{s}$ ,

- une trop faible différence de mobilité existerait entre PBMA libre et PBMA immobilisé,
- les températures d'analyse sont trop faibles pour pouvoir mettre en évidence des différences de mobilité entre PBMA libre et lié,
- la présence d'eau à la surface de la silice, dont le spectre se superpose à celui du polymère, masquerait la présence d'une deuxième composante due à la présence de polymère immobilisé,
- la longueur très importante des macromolécules entraînerait une mobilité réduite des segments de chaînes, ne permettant pas de distinguer la mobilité du polymère à proximité des nanoparticules de celle du polymère en masse.

Afin de s'affranchir de ces problèmes, nous avons mené une étude complémentaire par RMN CP/MAS  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$ .

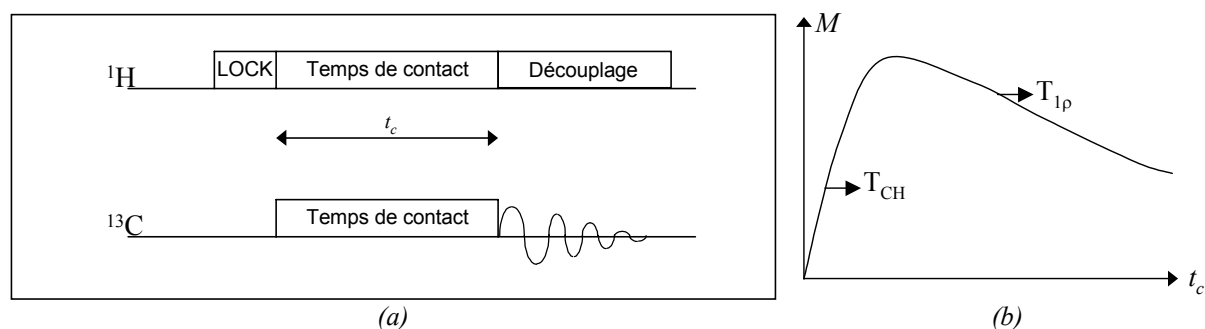
### III.2.2.b. RMN du $^{13}\text{C}$

#### i. Principe et description des expériences

Pour approfondir les résultats obtenus en RMN du proton, nous avons utilisé la RMN du  $^{13}\text{C}$ , qui permet d'obtenir uniquement un signal relatif au PBMA en s'affranchissant de la présence d'eau à la surface des particules de silice. Cependant, du fait de la faible abondance isotopique du  $^{13}\text{C}$  et de son rapport gyromagnétique inférieur à celui du proton, le signal RMN de ce noyau est faible. Pour remédier à cette situation, nous avons utilisé la polarisation croisée associée à la rotation à l'angle magique et au découplage dipolaire.

Cette méthode consiste à effectuer le transfert d'une partie de l'aimantation des spins abondants ( $^1\text{H}$ ) vers les spins rares ( $^{13}\text{C}$ ), par l'intermédiaire de l'interaction dipolaire. Pour que ce transfert d'aimantation ait lieu, il faut se placer dans les conditions d'Hartmann-Hahn (conservation de l'énergie dans le repère tournant) en ajustant l'amplitude des champs radiofréquence appliqués au  $^1\text{H}$  et au  $^{13}\text{C}$  [10, 169-171].

On applique ensuite la séquence d'Hartmann-Hahn (Figure III-43-a) : on magnétise d'abord les protons et on verrouille ensuite leur magnétisation. Celle-ci est ensuite transférée pendant un temps  $t_c$  au  $^{13}\text{C}$ . On enregistre alors la relaxation de l'aimantation des  $^{13}\text{C}$ .



**Figure III-43.** (a) Séquence de polarisation croisée par contact de type Hartmann-Hahn, (b) Courbe de magnétisation

On obtient ainsi des courbes de polarisation (Figure III-43-b) relatives à chaque espèce de  $^{13}\text{C}$ , à partir desquelles on peut retrouver les temps de relaxation  $T_{\text{CH}}$  (temps de polarisation croisée) et  $T_{1\rho}$  (temps de relaxation du  $^1\text{H}$  dans le référentiel tournant) grâce à la relation :

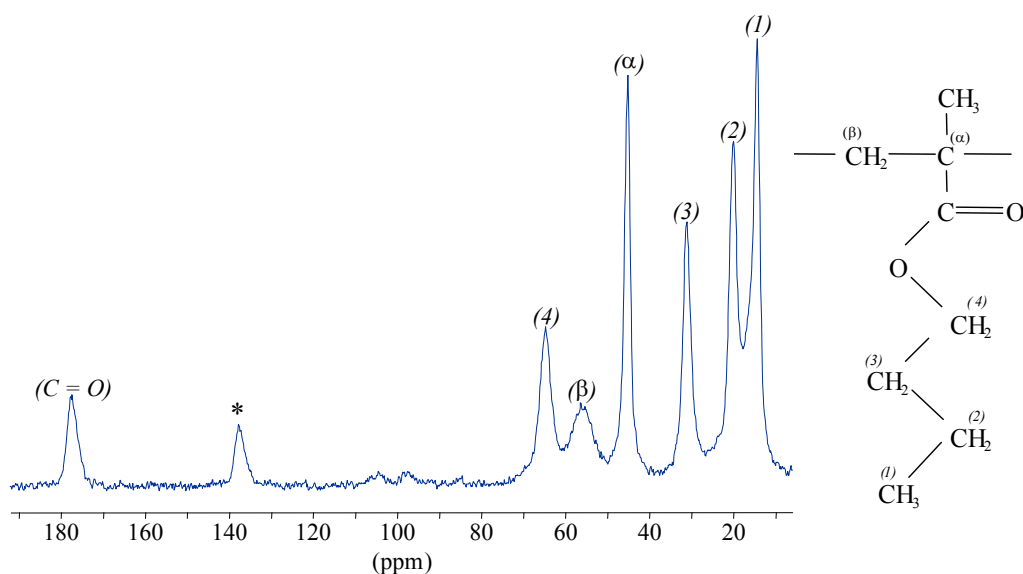
$$M(t) = \frac{M_0}{1 - \frac{T_{\text{CH}}}{T_{1\rho}}} \left[ e^{\left( -\frac{t_c}{T_{1\rho}} \right)} - e^{\left( -\frac{t_c}{T_{\text{CH}}} \right)} \right] \quad \text{[III- 21]}$$

L'analyse de ces courbes permet également de déterminer de manière optimale le temps de contact  $t_c$  pour lequel le signal des  $^{13}\text{C}$  est maximal. Ce temps dépend de la nature des composés étudiés.

L'échantillon de PBMA non renforcé et les nanocomposites contenant 10,8 et 24,5 %vol. de silice ont été analysés à l'aide de cette technique à 20, 50 et 80°C.

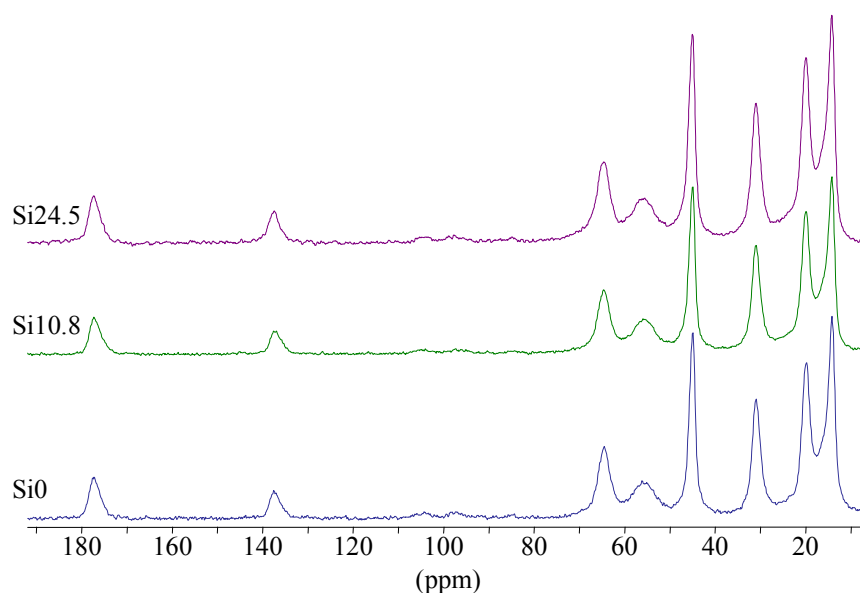
## ii. Spectres obtenus

Le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  a d'abord été réalisé sur le PBMA pur (Figure III-44). Ce spectre est conforme à celui obtenu en RMN du liquide. Les différents types de carbone peuvent être aisément distingués.



**Figure III-44.** Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du PBMA pur à 20°C (\* bande de rotation)

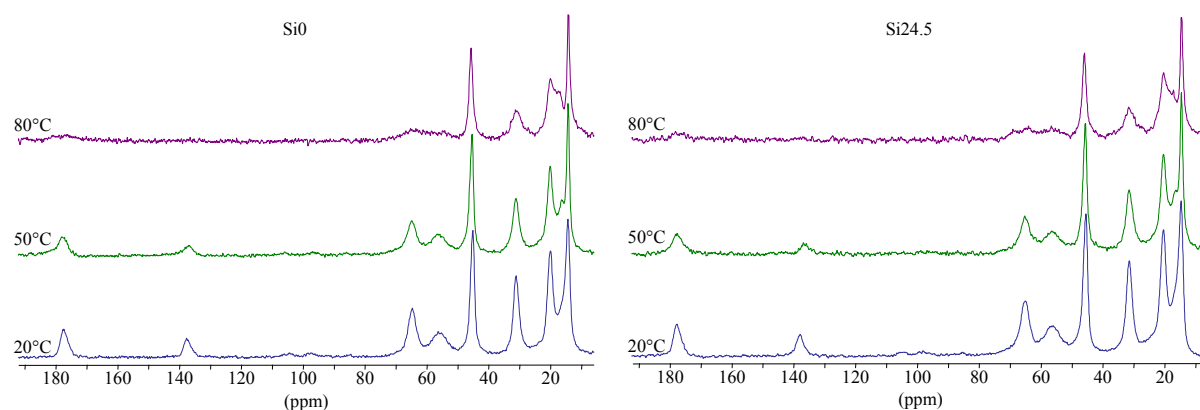
Les spectres obtenus à 20°C pour les différents nanocomposites étudiés sont présentés sur la figure III-45. On peut remarquer que l'allure générale des spectres ne semble pas modifiée par la présence des nanoparticules de silice.



**Figure III-45.** Spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  du PBMA et des nanocomposites Si10,8 et Si24,5 à 20°C

Afin d'augmenter la mobilité moléculaire du PBMA, par analogie avec les analyses effectuées par RMN du  $^1\text{H}$ , nous avons réalisé des mesures à des températures supérieures à 20°C. Les spectres obtenus à 20, 50 et 80°C pour le PBMA et le nanocomposite Si24,5 sont présentés sur la figure III-46. On peut noter une diminution de la résolution des spectres en augmentant la température. De plus, à une température donnée, les résultats sont identiques quel que soit le taux de charges dans les nanocomposites. Cette observation peut être attribuée à une interférence destructrice (effet de coalescence) entre un phénomène hautement

périodique et cohérent comme le mouvement de précession libre des spins et un autre processus physique périodique et de même fréquence comme la vitesse de rotation, le champ radiofréquence de découplage des protons ou des processus d'échanges chimiques des espèces observées [172].

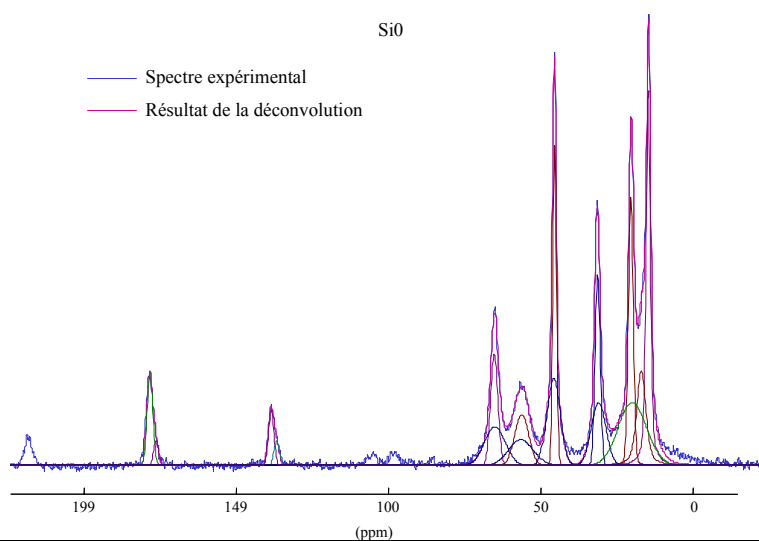


**Figure III-46.** Evolution des spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  avec la température pour le PBMA non renforcé et le nanocomposite Si24,5

Compte tenu de la diminution de résolution avec la température, les mesures des temps de relaxation pour chaque type de carbone ont été effectuées à 20°C.

### iii. Courbes de polarisation

Pour obtenir les courbes de polarisation, les spectres ont été déconvolués pour déterminer l'aire de chaque composante en fonction du temps de contact  $t_c$ . Nous avons pu constater que pour obtenir un bon accord entre le résultat de cette déconvolution et le spectre expérimental, deux composantes de largeur différente (Figure III-47) sont nécessaires, quel que soit le type de carbone analysé ou le taux de silice présent dans le composite.

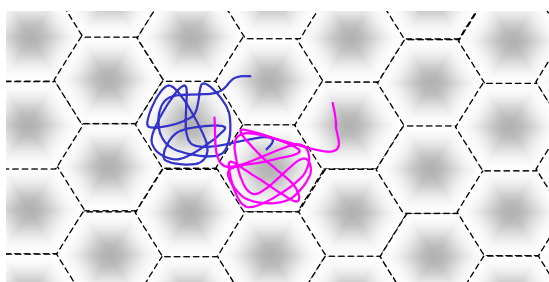


**Figure III-47.** Comparaison entre le spectre expérimental et le résultat de la déconvolution pour le PBMA pur à 20°C

De plus, nous avons pu observer que la composante large, donc plus rigide, représente toujours 45% de l'aire totale du pic considéré, quel que soit le type de carbone analysé et le taux de silice dans l'échantillon.

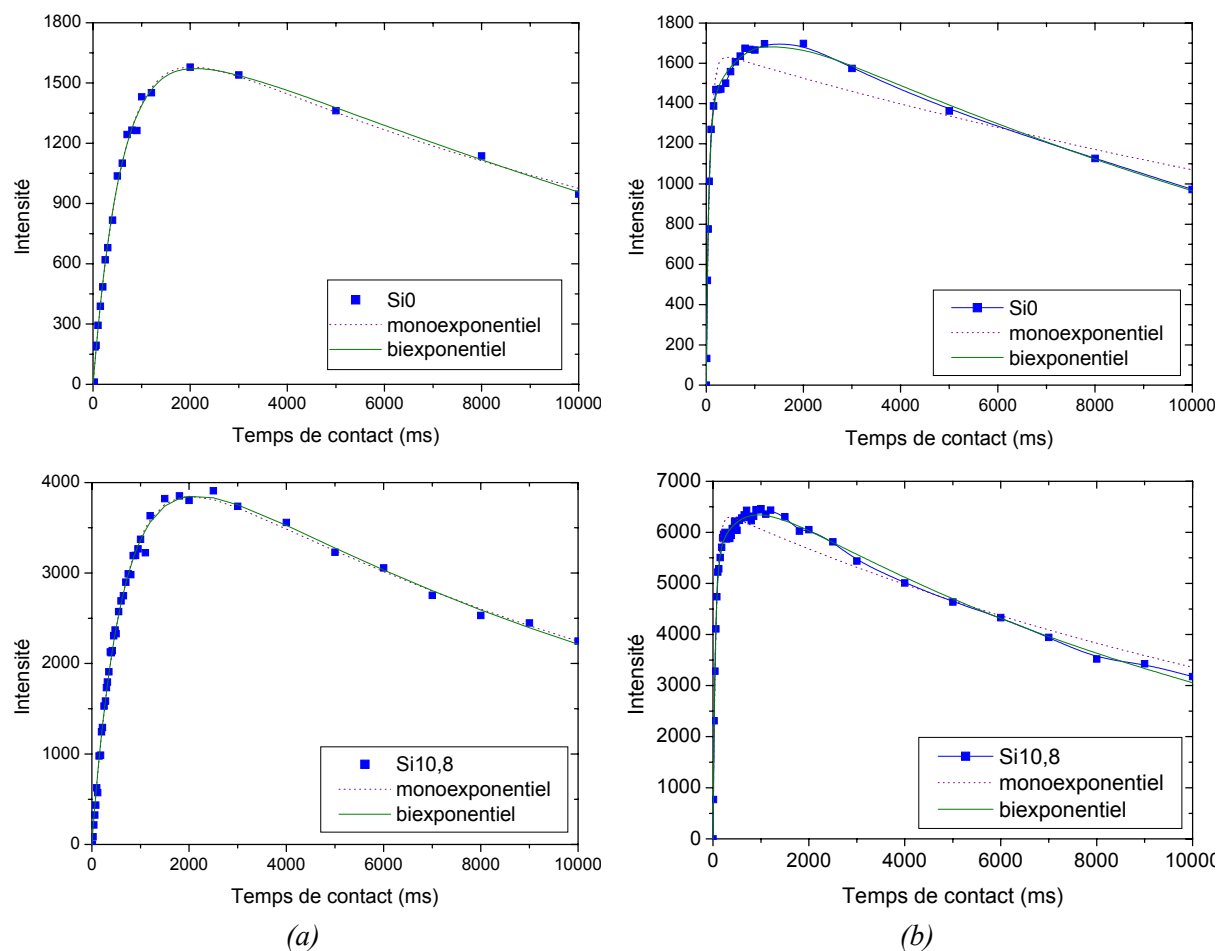
Ce résultat montre qu'il existe deux types de mobilités dans les nanocomposites. Cependant, comme il est également observé pour le polymère non renforcé, ce phénomène ne peut pas être attribué à la présence d'une interphase. Il pourrait provenir :

- soit de la présence de nœuds d'enchevêtrements des chaînes de PBMA, dus à leur très grande masse molaire,
- soit de la coalescence incomplète du latex de PBMA, même après recuit. Cela pourrait entraîner des différences de mobilité entre les fragments de chaînes présents à l'interface entre deux particules de latex et ceux situés au cœur des particules (Figure III-48), les chaînes conservant ainsi la mémoire de leur structuration initiale, en accord avec de nombreux résultats expérimentaux [38, 45, 46, 51].



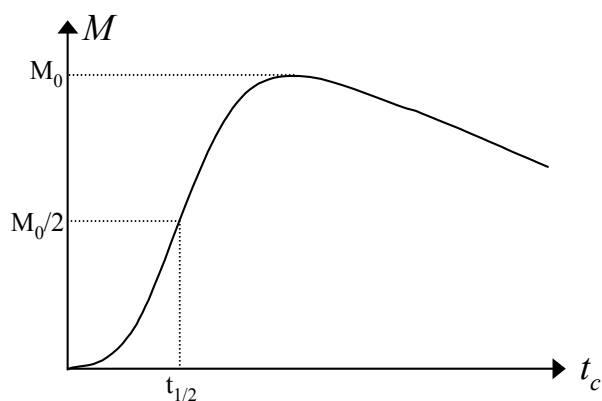
**Figure III-48.** Schématisation des différences de mobilité entre cœur et surface des particules de latex dans le film de PBMA

Les courbes de magnétisation ont ensuite été réalisées pour tous les types de carbone, (Figure III-49). Elles ont été modélisées par la relation III-21. Nous avons pu noter que ce modèle permettait de décrire uniquement les courbes obtenues pour le carbone C = O et les carbones quaternaires. Pour les autres types de carbone, nous avons utilisé une double exponentielle, qui se superpose à la courbe expérimentale (Figure III-49). En effet, pour les atomes de carbone ayant un environnement riche en protons, aux temps courts, on obtient un signal correspondant à la diffusion très rapide de l'aimantation des protons vers les atomes de carbone, le temps  $T_{CH}$  étant alors lié à la rigidité locale propre à chaque atome. Aux temps plus longs, le signal correspond à la diffusion de l'aimantation de tous les autres protons, et donc à la rigidité moyenne du polymère. Pour les atomes de carbone quaternaires, dont l'environnement est pauvre en protons, seule cette deuxième partie de la diffusion de l'aimantation est observée, correspondant donc à un seul temps de relaxation long.



**Figure III-49.** Courbes de magnétisation des carbones (a) C = O et (b) (3) pour le PBMA pur et le nanocomposite Si10,8

Les valeurs maximales du temps de contact utilisées étant trop faibles pour obtenir une bonne précision sur les valeurs de  $T_{1\rho}$  obtenues, nous avons uniquement déterminé les temps  $t_{1/2}$ , caractérisant l'augmentation de l'aimantation aux faibles temps de contact (Figure III-50).



**Figure III-50.** Définition du temps  $t_{1/2}$

Les valeurs de  $t_{1/2}$  obtenues pour les différents types de carbone sont reportées dans le tableau III-14.

| Type de carbone | 1   | 2  | 3    | 4  | $\alpha$ | $\beta$ | C = O |
|-----------------|-----|----|------|----|----------|---------|-------|
| Si0             | 188 | 55 | 39   | 25 | 175      | 33      | 350   |
| Si10,8          | 187 | 54 | 38,5 | 26 | 151      | 34      | 360   |
| Si24,5          | 192 | 54 | 39   | 28 | 170      | 29      | 365   |

**Tableau III-14.** Valeurs de  $t_{1/2}$  ( $\mu$ s) en fonction du taux de charges et du type de carbone

On remarque d'importantes variations des valeurs de  $t_{1/2}$  selon le type de carbone, dues à leur différente proximité de protons. Cependant, aucune influence du taux de charges n'a pu être décelée. On observe bien conformément aux remarques précédentes, que les valeurs de  $t_{1/2}$  sont plus élevées dans le cas des carbones quaternaires que dans celui des carbones protonés.

Lauprêtre [173] a déterminé, pour les différents types de carbone ( $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}=\text{O}\dots$ ), les valeurs de  $t_{1/2}$  pour une série de poly (méthacrylate d'alkyle). Les temps  $t_{1/2}$  obtenus dans le cas du poly(méthacrylate de cyclopentyl) et du poly(méthacrylate de cycloheptyl) sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour le PBMA : de 225 à 250  $\mu$ s pour le carbone du groupe C = O, 140  $\mu$ s pour les carbones quaternaires (1 et  $\alpha$ ), de 18 à 24  $\mu$ s pour les atomes de carbone  $\text{CH}_2$  de la chaîne principale ( $\beta$ ) et de 30 à 40  $\mu$ s pour les atomes de carbone de la chaîne latérale.

### III.2.2.c. Discussion

Les deux types d'expériences de RMN du solide entreprises dans le cadre de cette étude nous ont permis d'analyser, en complément des mesures de calorimétrie différentielle, l'influence de la présence des charges sur la mobilité moléculaire des chaînes de PBMA.

Les mesures de RMN du proton a confirmé les résultats issus des analyses par ATG et spectroscopie proche IR, montrant la présence d'eau dans les nanocomposites. Cependant, elle n'a pas permis de révéler une variation de mobilité du polymère à proximité des charges, pour des températures comprises entre 20 et 120°C.

Les mesures de RMN CP/MAS  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  ont montré qu'il existait au sein du PBMA non renforcé et de la matrice des nanocomposites des zones plus rigides. Cependant, leur présence ne dépend pas du taux de charges. Ces deux mobilités dans le PBMA pur ont alors été

attribuées à des différences de dynamique des chaînes entre les extrémités, plus mobiles et interdiffusant entre les particules de latex, et les chaînes situées au cœur des particules, dont la configuration initiale serait conservée.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence du taux de charges sur le comportement mécanique dynamique linéaire et non-linéaire des nanocomposites. Lors de cette analyse, nous tenterons de souligner le rôle des agrégats sur le comportement macroscopique des matériaux.

### III.2.3. COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DES NANOCOMPOSITES

#### III.2.3.a. Comportement viscoélastique linéaire

Les spectres isochrones des différents nanocomposites renforcés par 5,1, 10,8, 17,2 et 24,5 %vol. de silice, sollicités en traction à 10 Hz, sont reportés sur la figure III-51. Le comportement mécanique dynamique du polymère non renforcé est également rapporté à titre de comparaison.

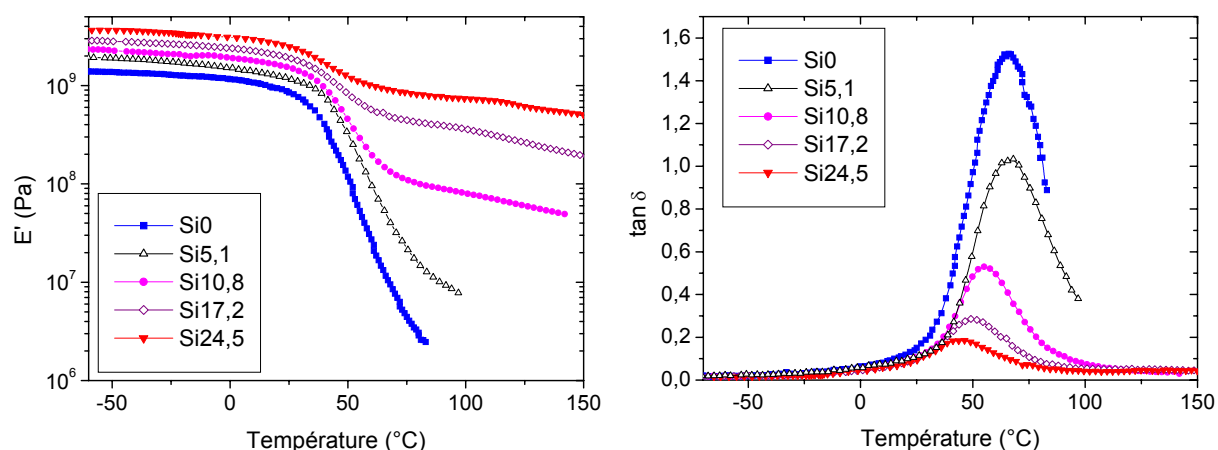


Figure III-51. Spectres isochrones de  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de  $V_F$

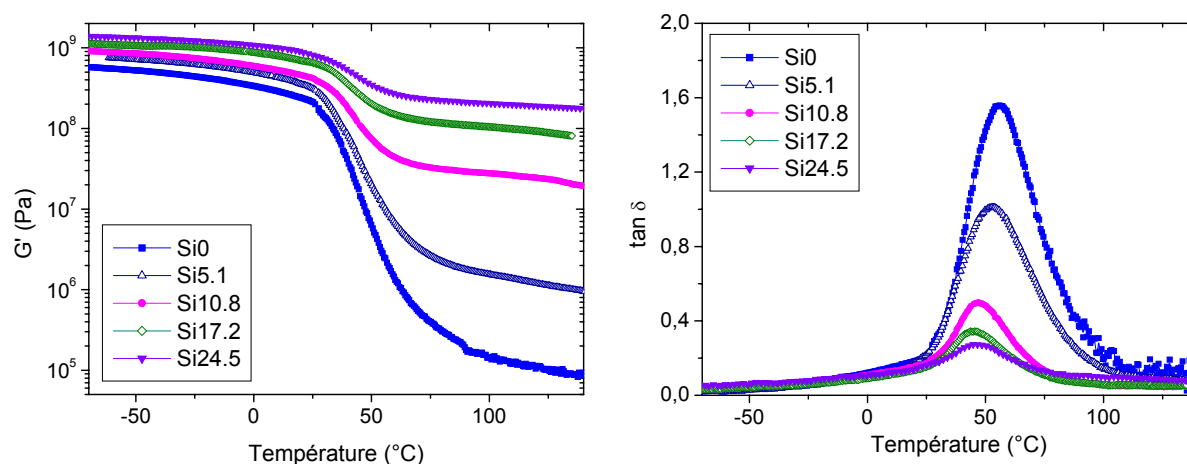
A taux de silice croissant, on observe :

- une augmentation de la partie réelle du module d'Young  $E'$  sur toute la gamme de température analysée, et en particulier à l'état caoutchoutique,
- une diminution de l'amplitude de la relaxation associée à  $T_g$ ,
- un décalage important du maximum de la relaxation principale vers les basses températures, noté  $T_\alpha$  dans la suite de cette étude,
- l'écoulement des échantillons faiblement renforcés pour des températures supérieures à 70°C environ,
- une deuxième chute de module dans le domaine caoutchoutique, vers 120°C, pour les échantillons les plus renforcés.

Contrairement aux composites renforcés par des particules de taille micrométrique [174], la diminution du pic de  $\tan \delta$  observée dès les plus faibles taux et son décalage vers les basses températures pour des taux de charges supérieurs ou égaux à 10,8 %vol., ne peuvent être attribués à une éventuelle augmentation de la mobilité des chaînes du PBMA. L'invariance de la position de  $T_g$  et des temps de relaxation  $T_2$  du polymère déterminés par RMN du solide avec le taux de charges montrent que les interactions physico-chimiques à l'interface polymère-charge seraient faibles.

Les évolutions particulières du maximum de  $\tan \delta$  et de  $E'$ , observés pour des taux de silice supérieurs à 5,1 %vol. pourraient alors résulter d'un accroissement notable de l'effet de renforcement dû à la connexité des charges. En effet, l'analyse morphologique précédente a clairement mis en évidence l'inversion de phases macroscopique intervenant pour des taux de charges supérieurs à 5,1 %vol. de silice. Le chemin percolant de particules participerait ainsi activement à la sollicitation mécanique comme le montrent les fortes valeurs du module d'Young obtenues pour des températures supérieures à 100°C.

Afin de comprendre l'origine de la seconde chute de module observée pour les forts taux de charges, et éviter également le fluage du polymère non renforcé et des nanocomposites faiblement chargés, des essais de cisaillement cycliques ont été réalisés sur les différents nanocomposites (Figure III-52).



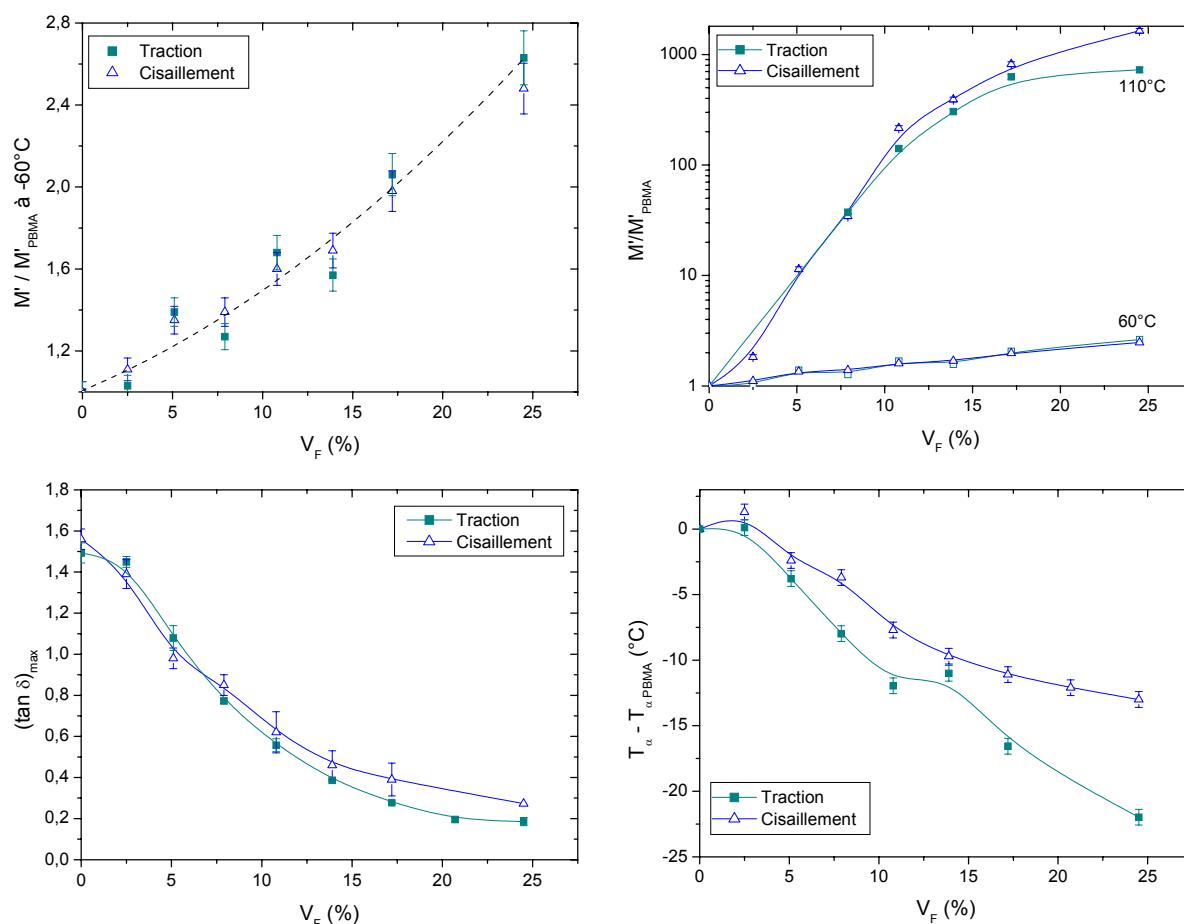
**Figure III-52.** Spectre isochrones de  $G'$  et  $\tan \delta$  des nanocomposites en fonction de  $V_F$

Comparativement aux résultats précédents, nous pouvons observer l'absence de fluage des échantillons faiblement renforcés et de la seconde chute de module observée pour les composites fortement chargés. Ces phénomènes seraient donc évités du fait de la stricte limitation du déplacement dynamique imposé lors de ces essais, contrairement aux essais de traction dynamique.

La seconde chute de module d'Young pourrait être associée à des mécanismes soit d'agglomération et de désagglomération des charges [86], soit d'adsorption et de désorption

des chaînes aux interfaces [87]. La contribution de ces deux mécanismes fera l'objet du prochain paragraphe, traitant des propriétés viscoélastiques non-linéaires des nanocomposites.

En ce qui concerne les autres paramètres, la figure III-53 compare les résultats expérimentaux issus de ces deux types d'essais dynamiques. Nous pouvons remarquer, aux incertitudes de mesures près, un excellent accord entre les propriétés viscoélastiques obtenues à l'aide de ces deux modes de sollicitation.



**Figure III-53.** Variation des modules vitreux et caoutchoutique, de  $T_\alpha$  et du maximum de  $\tan \delta$  en fonction de  $V_F$  selon les deux modes de sollicitation

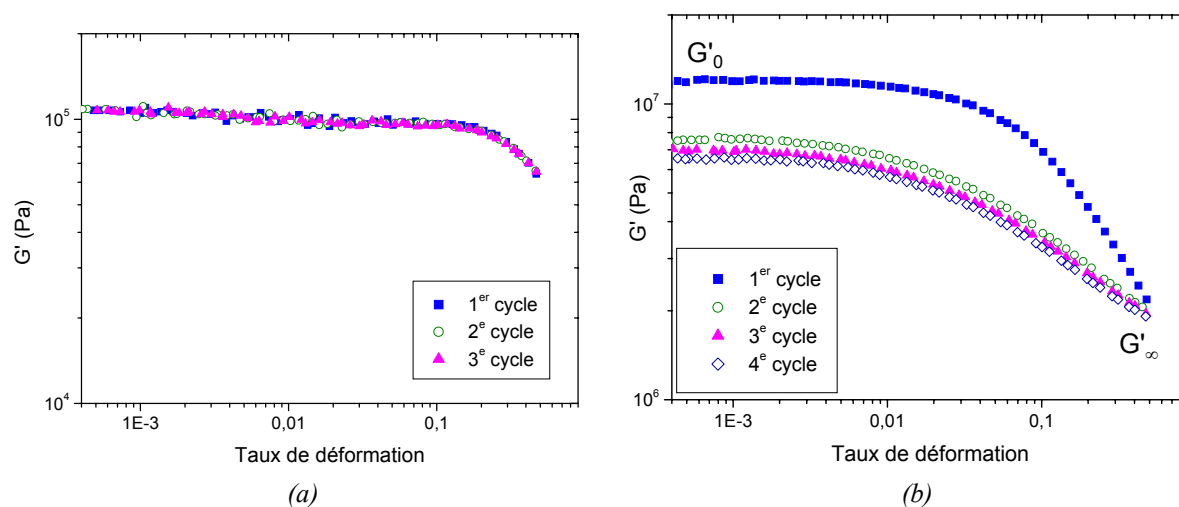
### III.2.3.b. Comportement viscoélastique non-linéaire

Dans cette partie, nous nous attacherons à décrire le comportement viscoélastique non-linéaire des nanocomposites en fonction de  $V_F$ . Le mode de sollicitation retenu pour cette étude est le cisaillement plan afin de solliciter préférentiellement les interfaces charge/polymère ou charge/charge.

### i. Effet Mullins

Afin de mettre en évidence l'effet Mullins [175], caractéristique de la chute de module ou de l'hystérésis entre le premier et le deuxième cycle, des essais de cisaillement cyclique ont été effectués à plusieurs reprises. Les nanocomposites ont subi, à 1 Hz, quatre cycles de déformation allant de  $10^{-4}$  à 0,5.

A titre d'exemple, la figure III-54 montre l'évolution du module de cisaillement réel  $G'$  en fonction du nombre de cycles dans le cas (a) du polymère non renforcé et (b) renforcé par 17,2 %vol. de silice.



**Figure III-54.** Variation de  $G'$  en fonction du taux de déformation (a) du PBMA non renforcé et (b) du nanocomposite Si17,2 à 110°C pour différents cycles consécutifs

Pour le PBMA non renforcé, on constate que les courbes se superposent parfaitement, quel que soit le cycle considéré. La partie réelle du module de cisaillement reste constante jusqu'à 10% de déformation environ, puis diminue fortement pour les taux de déformation supérieurs, caractéristique de l'endommagement du polymère non renforcé.

Dans le cas des nanocomposites, on peut observer :

- la chute significative du module de cisaillement avec le taux de déformation quel que soit le cycle considéré, caractéristique de l'effet Payne,
- une diminution notable du module de cisaillement  $G'_0$ , évalué à faible taux de déformation, entre le premier cycle et les suivants, attribuée à l'effet Mullins,
- au contraire, le module de cisaillement  $G'_\infty$  déterminé à fort taux de cisaillement ( $\gamma = 0,5$ ) n'évolue pas avec le nombre de cycles.
- enfin, l'amplitude de l'effet Payne calculée à partir de la différence  $G'_0 - G'_\infty$  diminue entre le premier cycle et le deuxième, puis reste pratiquement constante au cours des cycles suivants.

Afin de quantifier la chute de module entre le premier et le second cycle, nous avons normalisé les valeurs de  $G'_0$  en déterminant  $\Delta G$  :

$$\Delta G = \frac{G'_{01} - G'_{02}}{G'_{01}} \quad \text{[III- 22]}$$

| Echantillon    | Si2,5 | Si5,1 | Si7,9 | Si10,8 | Si13,9 | Si17,2 |
|----------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| $\Delta G$ (%) | 6     | 23    | 26    | 36     | 36     | 43     |

**Tableau III-15.** Amplitude relative de l'effet Mullins en fonction de  $V_F$

Nous pouvons observer que l'amplitude de l'effet Mullins, proportionnelle au taux de charges, est importante et supérieure à celle rapportée dans le cas des élastomères renforcés [176].

L'origine de l'effet Mullins reste controversée : Mullins [175] a utilisé un modèle phénoménologique simple, dans lequel le matériau est constitué de deux phases, l'une rigide et l'autre souple. Sous l'effet de la déformation, une fraction des zones rigides serait cassée et transformée en phase souple. Ce modèle, s'il permet de rendre compte de façon satisfaisante des mesures expérimentales, ne donne aucun renseignement sur l'origine moléculaire du phénomène.

Dans les années 60, une première interprétation de l'effet Mullins est avancée par Bueche [177, 178]. Il suppose que les particules renforçantes subissent un déplacement affine par rapport à la déformation macroscopique appliquée. Dans la zone de polymère située entre deux particules voisines, toutes les chaînes du réseau reliant les surfaces de ces deux particules sont déformées de la même valeur. Comme il existe une distribution des longueurs des chaînes, lorsqu'on applique une déformation croissante, les plus courtes atteignent les premières leur limite d'extension. Lorsque cet état est atteint, les chaînes concernées ou la liaison à l'interface polymère-charge peuvent se rompre.

D'autres auteurs [179-181] ont également associé l'effet Mullins à l'extension maximum de chaînes de différentes longueurs entre les agrégats, les chaînes les plus courtes subissant les contraintes les plus importantes. Selon ces auteurs, cette contrainte ne conduit pas à la rupture des chaînes, mais à leur glissement à la surface des particules. Les chaînes courtes s'allongent donc progressivement et transmettent leur excès de contrainte aux chaînes voisines. Plus la déformation augmente, plus le nombre de chaînes subissant ce glissement est important. Lors des cycles suivants, les chaînes les plus courtes sont déjà à leur extension limite, il n'y a donc plus d'amplification locale de contrainte.

Lapra [89] a récemment montré que l'effet Mullins provenait de la rupture (ou du glissement) des chaînes situées à l'interface charge/polymère dans le cas d'une matrice SBR

renforcée par de la silice précipitée. En effet, dans le cas des élastomères chargés, toutes les chaînes ne sont pas sollicitées de la même façon pour une déformation macroscopique donnée pour au moins deux raisons :

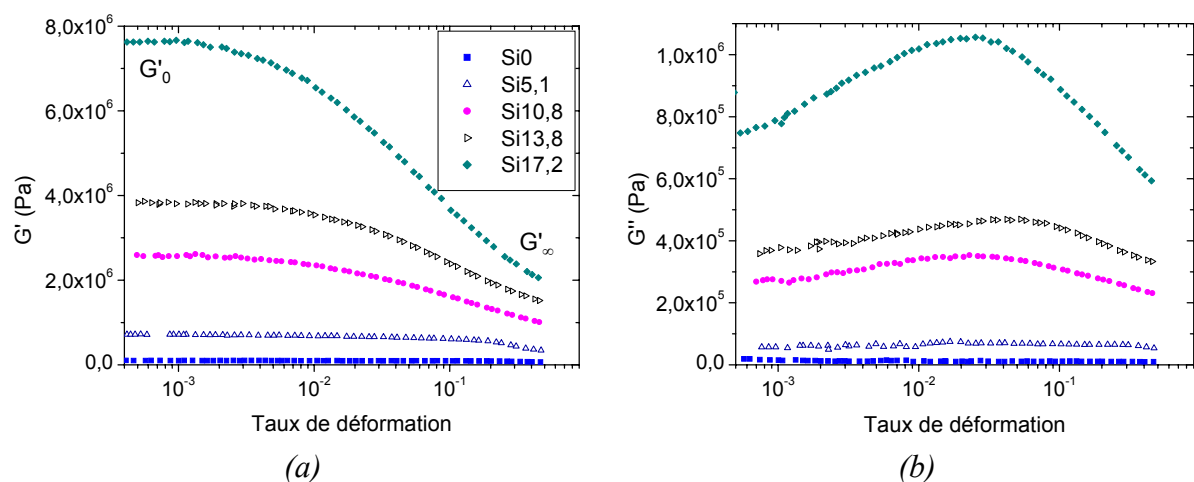
- il existe une distribution des longueurs de chaînes entre deux agrégats voisins, les chaînes les plus courtes atteignant leur extension limite plus rapidement que les plus longues,
- il existe une distribution de la fraction locale en silice dans le matériau. Plus elle est élevée, plus l'amplification de la déformation est importante et donc plus les chaînes atteignent leur extension limite rapidement.

Dans la suite de l'étude, tous les échantillons auront subi un premier cycle de déformation afin d'éliminer toute contrainte interne résiduelle venant se superposer au comportement viscoélastique dynamique du matériau.

## ii. Effet Payne

L'étude du comportement mécanique dynamique des polymères chargés permet aussi de mettre en évidence l'effet Payne, caractérisé par la diminution de la partie réelle du module élastique avec l'augmentation du taux de déformation

L'influence du taux de charges sur le comportement mécanique dynamique à 110°C et 1 Hz en fonction du taux de déformation est illustrée sur la figure III-55.



**Figure III-55.** Influence du taux de silice sur les spectres isochrones à 1 Hz de  $G'$  (a) et  $G''$  (b) à 110°C

Deux régimes peuvent être aisément différenciés :

- Pour  $V_F \leq 5,1\%$ , la non-linéarité des nanocomposites est observée pour un taux de déformation dynamique supérieur à 10%. L'évolution des propriétés

viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  est similaire à celle de la matrice non-renforcée. La chute de module peut donc être associée à un endommagement de la matrice.

- Pour  $V_F \geq 10,8\%$ , la formation du réseau percolant de charges est à l'origine de la forte augmentation du module  $G'_0$  [85, 86, 182]. L'augmentation du taux de déformation dynamique entraîne une forte diminution du module de cisaillement, s'accompagnant par une augmentation des propriétés dissipatives des nanocomposites. La diminution de  $G'$  s'atténue aux fortes déformations, laissant supposer l'existence d'un plateau inaccessible expérimentalement.

Afin de quantifier l'effet Payne, nous reporté l'évolution de  $G'_0-G'_\infty$  traduisant la chute de module de l'échantillon en fonction du taux de déformation pour les différents composites analysés dans le tableau III-16.

| Echantillon           | Si2,5      | Si5,1      | Si10,8     | Si13,9     | Si17,2     |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $G'_0-G'_\infty$ (Pa) | $5,3.10^4$ | $3,2.10^5$ | $1,3.10^6$ | $2,0.10^6$ | $4,4.10^6$ |

**Tableau III-16.** Evolution de l'amplitude de l'effet Payne en fonction de  $V_F$

L'observation de ces résultats montre que l'amplitude de l'effet Payne augmente avec le taux de silice, en particulier lors de la formation d'un chemin percolant de charges, en accord avec les résultats publiés par Wang [183] dans le cas des élastomères chargés.

En ce qui concerne l'origine de l'effet Payne, de nombreuses controverses subsistent. Différents auteurs attribuent cette transition de comportement à :

- des mécanismes d'agglomération et de désagglomération des agrégats de silice [85, 86],
- des mécanismes d'adsorption-désorption des chaînes aux interfaces charge/polymère [87]
- la présence d'une couche de polymère lié à proximité des charges [89]. L'énergie mécanique fournie aux systèmes pour leur déformation jouerait un rôle comparable à celui d'une élévation de température, redonnant de la mobilité à la couche de mobilité restreinte.

Dans le prochain chapitre, nous tenterons de distinguer ces différentes origines à l'aide de modélisations proposées par Kraus ou Maier et Göritz.

### **III.2.4. CONCLUSION**

A ce stade de l'étude, les différentes mesures expérimentales nous ont permis de montrer que :

- l'addition de nanoparticules de silice dans une matrice polymère amorphe n'induisait aucune modification de la mobilité des chaînes,
- un réseau percolant de charges apparaissait pour des taux de charges supérieurs à 5,1 %vol. de silice. La connexité des particules a été observée à partir de mesures directes telle que la microscopie électronique à transmission ou la diffusion de rayons X aux petits angles, et indirectes à l'aide des mesures de spectrométrie mécanique dynamique.

La formation d'un réseau percolant de charges confère des propriétés élastiques et viscoélastiques remarquables aux nanocomposites, limitant notamment le phénomène d'écoulement du polymère à haute température.

L'analyse du comportement viscoélastique a permis de révéler une transition de comportement avec le taux de déformation. En effet, les nanocomposites présentent un comportement linéaire à faible taux de déformation; leurs propriétés diminuent de façon catastrophique à taux de sollicitation croissant. L'origine de cette transition reste controversée et sera discutée dans le prochain chapitre.

# **CHAPITRE IV. OUTILS PREDICTIFS**

## **A DIFFERENTES ECHELLES**

## CHAPITRE IV. OUTILS PREDICTIFS A DIFFERENTES ECHELLES

---

L'étude expérimentale effectuée sur les nanocomposites à matrice PBMA renforcée par des nanoparticules de silice a permis de révéler que :

- l'addition des nanoparticules dans le polymère n'induisait aucune modification de la mobilité des chaînes,
- un réseau percolant de silice apparaît dans les nanocomposites pour des taux de charges supérieurs à 5 %vol. de silice environ.

La transition d'architecture, c'est-à-dire le passage d'agrégats dispersés vers un réseau percolant de charges, est à l'origine de modifications significatives du comportement mécanique macroscopique des nanocomposites. En effet, pour des fractions volumiques de renfort supérieures au seuil de percolation, une forte augmentation du module caoutchoutique a été révélée et  $T_{\alpha}$  est décalée vers les basses températures. De plus, une transition de comportement linéaire à non linéaire a été détectée à taux de déformation croissant.

Le développement d'outils prédictifs à différentes échelles devrait nous permettre de préciser les différents mécanismes à l'origine de ces singularités. En effet, le développement d'un modèle micromécanique assorti du concept de percolation devrait nous permettre de séparer les contributions respectives des interactions charge- charge des interactions polymère-charge. De plus, la modélisation du comportement mécanique dynamique non-linéaire grâce aux approches développées par Kraus et Maier et Göritz devrait nous permettre de différencier les origines associées à cette transition.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description d'un système atomistique PBMA-silice "proche" de la réalité. Basée sur une publication décrivant les variations de structure et de conformation d'un polymère générique à la surface d'une nanoparticule effectuée par dynamique moléculaire [153], la présente étude a pour objectif d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes impliqués dans le renforcement des polymères.

## IV.1. MODELISATION MECANIQUE

### IV.1.1. DOMAINE LINEAIRE

La prédiction du comportement viscoélastique linéaire de composites a fait l'objet de nombreuses études théoriques [91, 118, 119, 153, 174, 184]. Dans le cas de composites quasi-isotropes renforcés par des particules de taille micrométrique, les valeurs théoriques des modules complexes ( $E^*$ ,  $G^*$  ou  $K^*$ ) prédits à partir de méthodes variationnelles [184] ou auto-cohérentes [118] sont en accord avec les valeurs expérimentales pour de faibles taux de charges, en particulier inférieurs à leur seuil d'agrégation  $V_{agg}$  [174]. Pour des taux de charges supérieurs, le modèle micromécanique proposé précédemment par Albérola *et al.*, basé sur le modèle à  $(n+1)$  phases développé par Hervé et Zaoui [119] assorti du concept de percolation [133, 135, 185], a permis de rendre compte de l'accroissement des effets de renforcement induits par des inversions de phases locales ou globales dues à la formation d'aggrégats. A partir d'un "modèle auto cohérent généralisé" étendu en mode inverse [118, 186], Récemment, Albérola *et al.* ont montré que les élastomères renforcés par 18 % vol. de silice présentaient une inversion de phases macroscopique : les agglomérats, constitués de silice et de polymère lié, jouant alors le rôle de phase continue.

D'autres travaux ont montré que ce mécanisme était favorisé par la diminution drastique de la taille des objets renforçants ou par l'augmentation de leur facteur de forme [129, 187]. A titre d'exemple, basé sur le modèle développé par Takayanagi [105, 108], Favier *et al.* [129] ont montré que l'importante augmentation des propriétés élastiques de nanocomposites renforcés par des whiskers de cellulose provenait du développement d'un réseau percolant de charges. Dans le cas des élastomères renforcés, Heinrich *et al.* [188] ont séparé les augmentations des effets de renforcement induites respectivement par l'agrégation des particules et par le développement d'un réseau percolant de charges, à l'aide des expressions phénoménologiques proposées par Guth et Gold [189] et d'une loi puissance, où l'exposant est relié à la dimension fractale des charges.

Les variations de propriétés physiques observées lors de la transition sol gel ont été fréquemment reliées au concept de percolation : le point de gel correspondant au seuil de percolation  $V_C$ , c'est-à-dire à la concentration critique de charges à partir de laquelle un amas de taille infinie se forme dans le composite. Pour des taux de charges  $V_F > V_C$ , les propriétés élastiques des gels ont été reliées à la différence entre  $V_F$  et  $V_C$  à la puissance  $t$  (avec  $t \sim 1.8$  en 3D).

L'objet de cette étude est de proposer un modèle micromécanique capable de prédire le comportement viscoélastique linéaire de nanocomposites, quel que soit l'état de dispersion ou de connexité des charges.

#### IV.1.1.a. Définition du motif morphologique pour $V_F < V_C$

De nombreux auteurs ont montré que l'agrégation de particules sphériques de taille micrométrique induisait une augmentation significative de l'effet de renforcement [124, 174]. En effet, pour des taux de charges supérieurs au seuil d'agrégation  $V_{agg}$ , une fraction du polymère est piégée au sein des agrégats tandis que la fraction de polymère percolant diminue progressivement avec le taux de charges. La fraction de polymère percolant  $V_{Mperc}$ , correspondant à la partie "active" du polymère qui contribue réellement à l'amortissement du matériau, obéit à la relation suivante, issue de la théorie de la percolation [108, 133, 135, 185]:

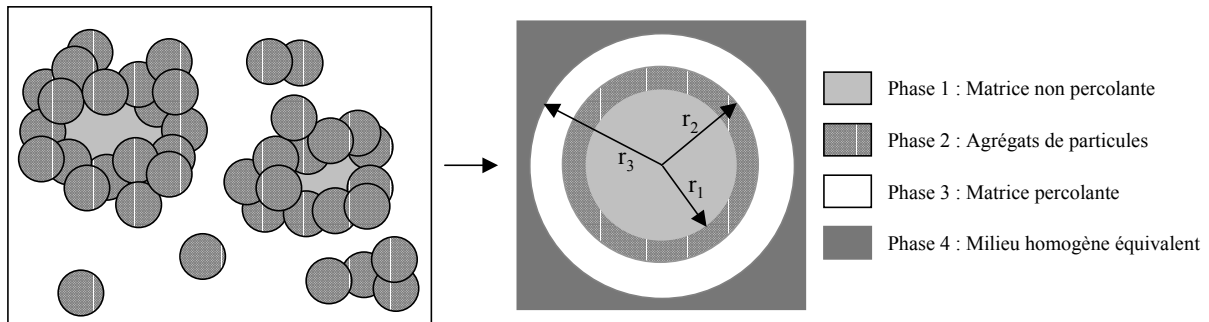
$$\frac{V_{Mperc}}{V_M} \propto (V_M - V_{min})^\beta \quad [IV-1]$$

où  $V_M$  et  $V_{min}$  sont respectivement la fraction volumique totale et minimum de polymère.  $\beta \sim 0,4$  en 3D.

En tenant compte des conditions aux limites, il a été montré que la fraction de polymère percolant  $V_{Mperc}$  peut être évaluée à partir de l'expression suivante :

$$\frac{V_{Mperc}}{V_M} = \left( \frac{V_M - V_{min}}{1 - V_{agg} - V_{min}} \right)^\beta \quad [IV-2]$$

Les propriétés élastiques et viscoélastiques linéaires de composites renforcés par des agrégats de particules peuvent alors être prédites à l'aide du modèle auto-cohérent à (n+1) phases développé par Hervé et Zaoui en considérant le motif morphologique présenté sur la figure IV-1 et en supposant les interfaces parfaites entre phases connexes [119, 174].



**Figure IV-1.** Représentation schématique des nanocomposites renforcés par  $V_F < V_C$  et motif morphologique associé

Les propriétés mécaniques des agrégats (phase 2) peuvent être déterminées en supposant que les propriétés élastiques du polymère présent dans les composites à l'état vitreux sont similaires à celles du polymère non renforcé. Cette hypothèse sous-entend que les interactions charge - polymère sont inférieures aux interactions se développant entre charges, ce qui a été montré dans le système étudié. Le seuil d'agrégation des charges  $V_{agg}$ , retenu dans

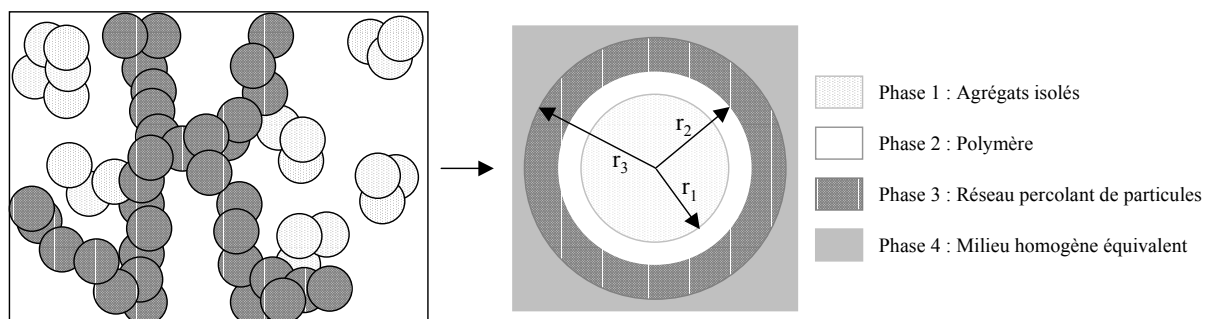
la suite de cette étude, sera ainsi considéré comme faible, de l'ordre du 1 %. En effet, lors de la caractérisation morphologique des nanocomposites, nous avons observé que les particules étaient présentes à l'état agrégé dès les plus faibles taux de renfort. De plus, nous avons supposé que le comportement de la matrice était similaire à celui du PBMA non renforcé. Aucune différence significative de mobilité des chaînes du PBMA n'a pu en effet être décelée en fonction du taux de charges, que ce soit par analyse calorimétrique différentielle ou par RMN du solide ( $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$ ).

#### IV.1.1.b. Définition du motif morphologique pour $V_F > V_C$

Pour des fractions de silice supérieures à  $V_C$ , le développement d'un réseau percolant de charges a été révélé de façon directe grâce aux observations par MET et par diffusion des rayons X aux petits angles.

La connexité des charges a également été mise en évidence, de manière indirecte, à l'aide des mesures de spectrométrie dynamique. L'analyse des spectres obtenus a montré que la formation d'un réseau percolant de charges empêchait l'écoulement du polymère. Cet effet de renforcement s'accompagne par une importante diminution du maximum de la relaxation principale  $T_\alpha$  du PBMA ainsi que son décalage vers les basses températures (jusqu'à  $-25^\circ\text{C}$ ) pour des taux de charges supérieurs au seuil de percolation.

Afin de rendre compte de cette morphologie particulière, un nouveau motif morphologique, composé de trois sphères concentriques noyées dans le milieu homogène équivalent, a été défini (Figure IV-2). La sphère centrale de rayon  $r_1$  est constituée des charges ne participant pas lors de l'application des efforts extérieurs, correspondant aux bras morts du réseau et aux agrégats isolés. La phase 2, limitée par les rayons  $r_1$  et  $r_2$ , est constituée par l'ensemble du polymère. Elle est elle-même incluse dans la phase considérée comme continue et correspondant à la partie "active" mécaniquement, c'est-à-dire le squelette percolant du réseau de charges.



**Figure IV-2.** Représentation schématique des nanocomposites renforcés par  $V_F > V_C$  et motif morphologique associé

Le concept de percolation prédit que, pour  $V_F$  proche de  $V_C$ , la taille moyenne des amas ou la fraction de charges appartenant au gel obéissent à des relations de type puissance de la différence entre  $V_F$  et  $V_C$  ( $\Delta V$ ) avec des exposants universels dépendant de la dimension [119, 133, 135, 174, 185]. La fraction volumique de charges considérées comme "actives",  $V_{Fperc}$ , peut être reliée à  $\Delta V$  à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{V_{Fperc}}{V_F} \propto (V_F - V_C)^\beta \quad [IV-3]$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- $V_{Fperc} = 0$  pour  $V_F < V_C$
- $V_{Fperc} = V_F$  pour  $V_F = V_{max}$ , compacité maximale du système étudié

Pour  $V_C < V_F < V_{max}$ , l'expression devient donc :

$$\frac{V_{Fperc}}{V_F} = \left( \frac{V_F - V_C}{V_{max} - V_C} \right)^\beta \quad [IV-4]$$

Dans le chapitre II, nous avons estimé la compacité maximale des nanoparticules de silice en supposant une distribution aléatoire de sphères, c'est à dire 0,64.

#### IV.1.1.c. Comparaison avec les résultats expérimentaux

La prédiction des propriétés élastiques et viscoélastiques des nanocomposites renforcés repose sur la détermination des champs de contrainte et de déformation dans un milieu infini constitué du motif morphologique précédent soumis à des conditions homogènes de contrainte et de déformation à l'infini. Quel que soit le taux de charges dans les nanocomposites, la simulation a été réalisée au moyen d'un schéma auto cohérent à (n+1) phases, appliqué dans le cas d'un matériau à 3 phases, et étendu à la prédiction des propriétés viscoélastiques selon le principe de correspondance :

$$K^* = K_2 + \frac{(3K_3 + 4G_3)r_2^3((K_1 - K_2)r_1^3(3K_3 + 4G_2) + (K_2 - K_3)r_2^3(3K_1 + 4G_2))}{3(K_2 - K_1)r_1^3(r_2^3(3K_3 + 4G_2) + 4r_3^3(G_3 - G_2)) + (3K_1 + 4G_2)r_2^3(3r_2^3(K_3 - K_2) + r_3^3(3K_2 + 4G_3))} \quad [IV-5]$$

$$A \left( \frac{G^*}{G_3} \right)^2 + B \left( \frac{G^*}{G_3} \right) + C = 0 \quad [IV-6]$$

où :  $K^*$  est le module de compressibilité complexe du nanocomposite,

$K_n$  et  $G_n$  sont respectivement les modules de compressibilité et de cisaillement de la phase n,

$r_n$  est le rayon de la sphère n du volume élémentaire représentatif, dépendant de la fraction volumique  $V_n$  de chaque phase n :

$$V_1 = \frac{r_1^3}{r_3^3} \quad V_2 = \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_3^3} \quad V_3 = 1 - \frac{r_2^3}{r_3^3}$$

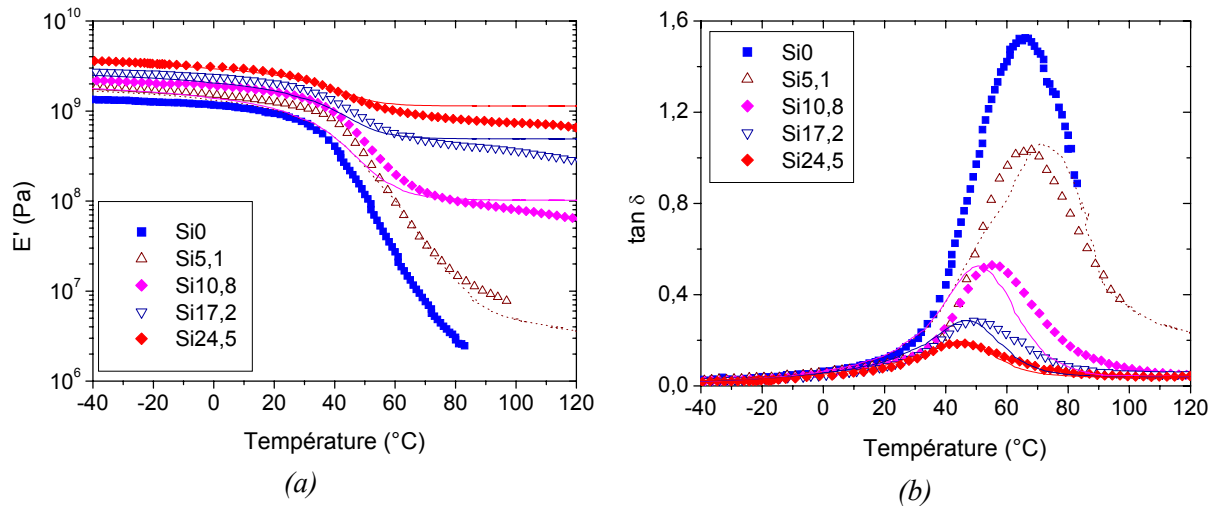
où :  $G^*$  est le module de cisaillement complexe du nanocomposite,

A, B et C sont des constantes [119].

Les mesures de spectrométrie mécanique dynamique dans le domaine linéaire et non linéaire, ainsi que l'analyse morphologique (cf. chapitre III) ont montré que la fraction volumique critique  $V_C$  était comprise entre 5 et 8%. La valeur optimisée par simulation a été trouvée égale à 6%.

Enfin, l'optimisation de l'exposant critique  $\beta$  a abouti à une valeur importante ( $\beta = 0,9$ ). Cette valeur, supérieure à celle rapportée dans la théorie de la percolation, a été récemment relevée dans le cas de mélanges de polymères [138], ou lors de la formation d'un gel physique [135], et pourrait provenir de la faible fraction volumique des charges impliquées lors de l'application des efforts extérieurs (Figure IV-2).

La comparaison entre les spectres expérimentaux et théoriques de la partie réelle du module d'Young et du facteur d'amortissement des nanocomposites renforcés par différents taux de charges est rapportée sur la figure IV-3.



**Figure IV-3.** Evolutions expérimentale et théorique (a) de la partie réelle du module d'Young,  $E'$  et (b) du facteur d'amortissement  $\tan \delta$  des nanocomposites renforcés en fonction de la température.

Un excellent accord entre valeurs expérimentales et théoriques peut être observé sur la figure IV-3, en considérant les deux motifs morphologiques précédents. Le modèle proposé rend notamment compte du décalage vers les basses températures du maximum de la relaxation  $\alpha$  dans le cas des nanocomposites renforcés par  $V_F > V_C$ . Cette variation serait donc due non pas à une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires du PBMA induite lors de l'introduction des nanoparticules, mais à une inversion de phases macroscopique, les charges jouant alors le rôle de phase continue.

Basé sur le concept de percolation et les méthodes d'homogénéisation, le modèle proposé nous permettra maintenant de prédire le comportement viscoélastique linéaire de

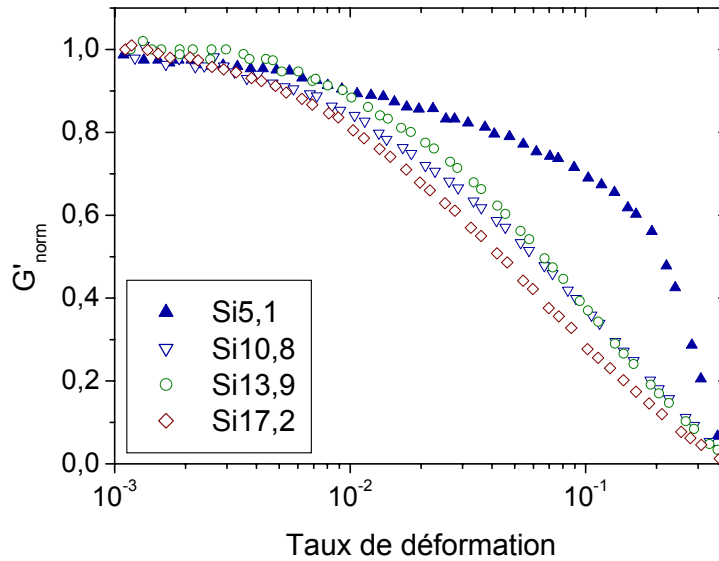
nanocomposites quasi-isotropes, quel que soit le taux de charges ou la température, et ce en tenant compte de la morphologie du système étudié.

#### IV.1.2. DOMAINE NON-LINEAIRE

La seconde conséquence induite par le développement d'un réseau percolant de charges est la transition de comportement observée à taux de déformation croissant (figure III-55). En effet, nous avons observé que les échantillons renforcés par  $V_F > V_C$  présentaient une forte augmentation de  $G'_0$ . Cet accroissement des propriétés mécaniques s'accompagne également par une chute importante de cette rigidité avec le taux de déformation définie comme l'effet Payne.

Afin de différencier les différents mécanismes à l'origine du comportement non-linéaire, nous avons, dans un premier temps, normalisé les courbes  $G' = f(\gamma)$  (Figure IV-4) :

$$G'_{\text{norm}} = \frac{G' - G'_{\infty}}{G'_0 - G'_{\infty}} \quad \text{[IV-7]}$$



**Figure IV-4.** Comparaison des courbes normalisées  $G'_{\text{norm}} = f(\gamma)$  en fonction de  $V_F$

A partir de cette figure, on peut distinguer deux types de comportement selon  $V_F$  :

- les composites les plus faiblement chargés ( $V_F < V_C$ ) présentent une lente décroissance de  $G'_{\text{norm}}$  avec le taux de déformation, similaire au polymère non renforcé,
- pour les nanocomposites dont  $V_F > V_C$ , une évolution sigmoïdale de  $G'_{\text{norm}}$  avec le taux de déformation est observée.

Le comportement non linéaire des nanocomposites étudiés est ainsi directement corrélé à leur morphologie. L'évaluation de  $G'_{\text{norm}}$  peut ainsi servir de sonde de la morphologie que ce soit dans le cas des élastomères renforcés [89, 176] ou des nanocomposites étudiés.

L'étude bibliographique a présenté succinctement les différents modèles proposés afin de comprendre l'origine de l'effet Payne [86] [87]. Parmi ceux-ci, nous allons maintenant décrire les deux principales approches :

- Kraus a proposé que l'effet Payne, dans les composites à matrice élastomère renforcée par des noirs de carbone, pouvait être décrit à l'aide des relations suivantes, caractéristiques de la destruction, puis de la reformation du réseau de charges :

$$\frac{M' - M'_{\infty}}{M'_0 - M'_{\infty}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_c}\right)^{2m}} \quad \text{et} \quad \frac{M'' - M''_{\infty}}{M''_0 - M''_{\infty}} = \frac{2\left(\frac{\gamma_0}{\gamma_c}\right)^m}{1 + \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_c}\right)^{2m}} \quad [\text{IV-8}]$$

où :  $M'$  et  $M''$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire du module,

$\gamma_0$  est l'amplitude de la déformation,

$\gamma_c$  est l'amplitude de déformation correspondant à la moitié de la chute du module,

$m$  est un paramètre ajustable.

- Maier et Göritz ont proposé de relier la chute des propriétés élastiques observées avec le taux de déformation à la quantité de liens stables (ou instables) existant entre le polymère et les charges.

$$G'(\gamma) = G'_{\text{st}} + \frac{G'_{\text{i0}}}{1 + c\gamma} \quad \text{et} \quad G''(\gamma) = G''_{\text{st}} + G''_{\text{i0}} \frac{c\gamma}{(1 + c\gamma)^2} \quad [\text{IV-9}]$$

où :  $G'_{\text{st}}$  est la contribution des liens stables, incluant les points de réticulation et les liens polymère-charge stables, (équivalent de  $G'_{\infty}$ )

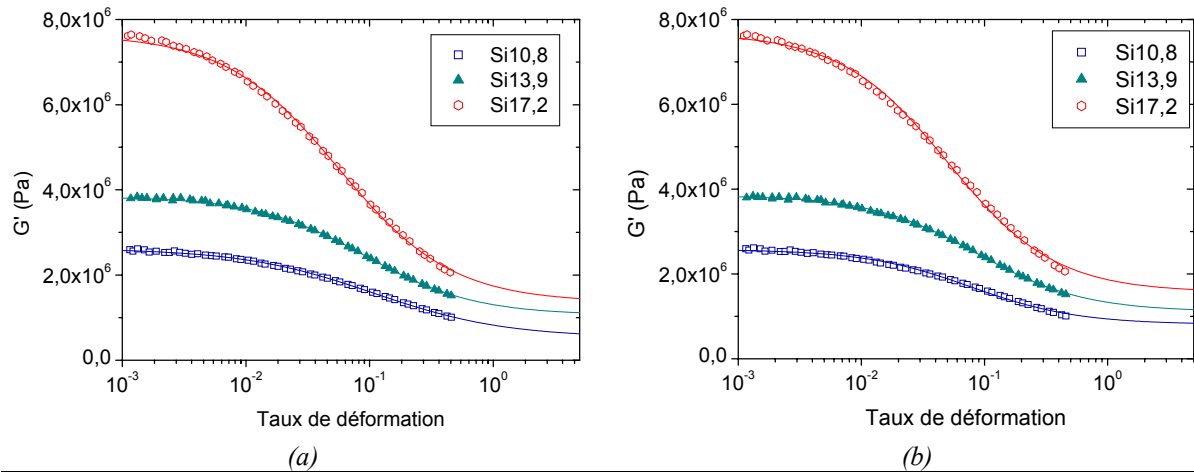
$G'_{\text{i0}}$  celle des liens instables, (équivalent de  $G'_0 - G'_{\infty}$ )

$G''_{\text{st}}$  celle due aux frottements internes dans le polymère,

$G''_{\text{i0}}$  celle due au glissement des segments.

La comparaison des résultats expérimentaux à ceux issus de ces deux modèles, après optimisation des paramètres ajustables, est présentée sur la figure IV-5.

Nous pouvons vérifier sur ces figures que les deux modèles permettent de rendre compte de la diminution de  $G'$  avec le taux de déformation. Le fait d'avoir un paramètre supplémentaire dans le modèle de Kraus entraîne un meilleur ajustement avec ce modèle par rapport à celui de Maier et Göritz, en particulier pour les forts taux de déformation. Ces modèles permettent également d'obtenir les valeurs de  $G'_{\infty}$  pour tous les échantillons, inaccessibles expérimentalement. Les valeurs obtenues pour les nanocomposites avec les deux modèles sont reportées dans les tableaux IV-1 et IV-2.



**Figure IV-5.** Superposition des valeurs expérimentales et théoriques obtenues à l'aide des modèles de (a) Kraus et (b) Maier et Göritz

| Echantillon       | Si10,8 | Si13,9 | Si17,2 |
|-------------------|--------|--------|--------|
| $G'_0$ (MPa)      | 2,62   | 3,84   | 7,65   |
| $G'_\infty$ (MPa) | 0,53   | 1,06   | 1,36   |
| $\gamma_c$        | 0,107  | 0,092  | 0,056  |
| m                 | 0,407  | 0,491  | 0,475  |

**Tableau IV-1.** Paramètres du modèle de Kraus

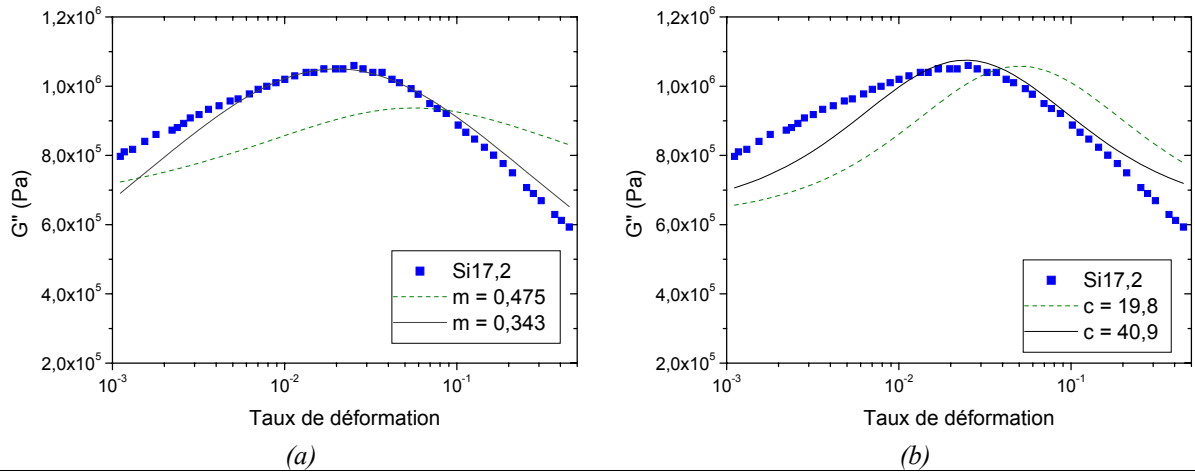
| Echantillon       | Si10,8 | Si13,9 | Si17,2 |
|-------------------|--------|--------|--------|
| $G'_0$ (MPa)      | 2,58   | 3,85   | 7,67   |
| $G'_\infty$ (MPa) | 0,81   | 1,11   | 1,57   |
| c                 | 12,8   | 11,5   | 19,8   |

**Tableau IV-2.** Paramètres du modèle de Maier et Göritz

On peut observer un bon accord entre les valeurs optimisées de  $G'_0$  et de  $G'_\infty$  issues de ces deux approches. Le paramètre  $\gamma_c$  du modèle de Kraus diminue avec le taux de charges, le passage dans le domaine non-linéaire se produisant aux plus faibles taux de déformation pour les nanocomposites les plus chargés. Une faible variation de la valeur de m en fonction du taux de charges a été observée. La valeur obtenue, comprise entre 0,4 à 0,5, est en accord avec celles rapportées dans la littérature pour les matériaux renforcés par des nanoparticules de silice (environ 0,42 dans le cas des systèmes SBR – silice [89]). Des valeurs légèrement supérieures, de l'ordre de 0,6, ont été déterminées pour les noirs de carbone. En ce qui concerne le paramètre c du modèle de Maier et Göritz, sa valeur passe d'environ 12 pour les échantillons Si10,8 et Si13,9 à 20 pour le nanocomposite Si17,2. Elle dépend de la cinétique d'adsorption des segments de chaînes à la surface des charges, ce qui explique les différences

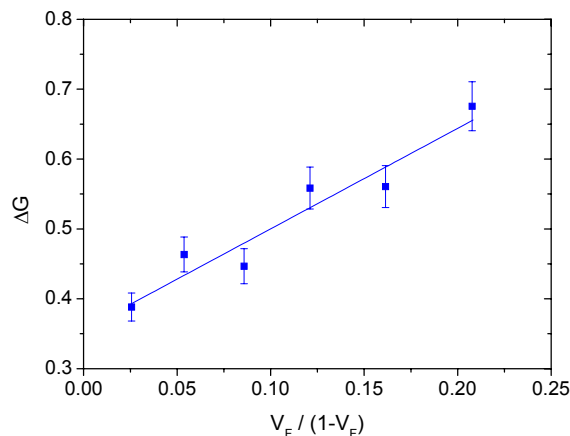
avec les valeurs obtenues dans le cas de noirs de carbone (20 %vol.) dans des matrices caoutchouc butyle (~30) ou SBR (~25).

Si l'on tente d'appliquer les modèles précédents à la partie imaginaire du module de cisaillement, en conservant les valeurs de  $\gamma_c$ ,  $m$  et  $c$  optimisées précédemment, un écart important apparaît entre valeurs expérimentales et théoriques (Figure IV-6). Un meilleur accord peut être obtenu en faisant varier ces paramètres, mais de grandes différences subsistent entre les modèles et les résultats expérimentaux. Ces modèles ne semblent donc pas adaptés à la prédiction des propriétés dissipatives des systèmes étudiés.



**Figure IV-6.** Comparaison des valeurs expérimentales de  $G''$  et issues des modèles (a) de Kraus et (b) de Maier et Göritz pour l'échantillon Si17,2

Si l'effet Payne est dû à un phénomène d'adsorption/désorption des chaînes à l'interface, la contribution  $(G'_0 - G'_\infty)$  donnée par les liaisons instables à l'interface doit être proportionnelle à l'aire totale de l'interface polymère/silice, et donc à  $V_F / (1 - V_F)$ . Cela est confirmé sur la figure IV-7. Ce résultat est en accord avec l'interprétation développée par Maier et Göritz sur l'origine de l'effet Payne. Des mécanismes d'adsorption et de désorption des chaînes à la surface des charges seraient donc à l'origine de la non-linéarité observée pour les nanocomposites percolants étudiés.



**Figure IV-7.** Amplitude de l'effet Payne en fonction de la quantité d'interface

### **IV.1.3. CONCLUSION**

La modélisation du comportement mécanique dynamique des nanocomposites dans le domaine linéaire a permis de montrer que la présence d'un réseau percolant de charges est à l'origine du fort effet de renforcement observé expérimentalement notamment à l'état caoutchoutique. De plus, il a été mis en évidence que le décalage du maximum de la relaxation principale du polymère vers les basses températures était dû à une inversion de phases macroscopique, les charges jouant le rôle de phase continue.

A taux de déformation croissant, la diminution des propriétés élastiques a été corrélée à des mécanismes d'adsorption et de désorption des chaînes à la surface du réseau de charges, à l'aide du modèle développé par Maier et Göritz.

Ces résultats, cohérents avec l'analyse expérimentale précédente, ont confirmé la prédominance des interactions entre charges par rapport aux interactions se développant entre polymère et charges. En effet, aucune différence de mobilité moléculaire des chaînes de PBMA n'a pu être mise en évidence, que ce soit à une échelle locale (interphase) ou à une échelle globale (polymère modifié).

Afin de compléter cette analyse, il serait intéressant de modifier chimiquement la surface des charges par l'ajout de tensio-actifs ou d'agents de couplage pour générer de nouvelles morphologies et obtenir de nouvelles propriétés globales.

## IV.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Dans ce chapitre, nous utilisons la modélisation par dynamique moléculaire afin d'étudier, à l'échelle atomique, l'influence des interactions entre la silice et le polymère sur le comportement macroscopique des nanocomposites. Dans la bibliographie, les seules études concernant les nanocomposites par dynamique moléculaire concernaient des nanocomposites modèles éloignés des systèmes réels.

Le système étudié est donc composé d'une matrice PBMA renforcée par une nanoparticule de silice associée ou non à des molécules d'eau. Cette étude s'appuie en grande partie sur une étude antérieure concernant un nanocomposite modèle [153] constitué par un polymère générique dans lequel a été insérée une nanoparticule de silice cristalline de 4,4 nm de diamètre. Nous avons donc adapté ce modèle à notre système, en tenant compte à la fois des propriétés expérimentales du polymère (tacticité, masse volumique...) et des caractéristiques physiques de la silice (état amorphe, nature chimique de la surface...).

A la suite d'une brève description de la méthode utilisée et de la méthode d'élaboration de chacun des constituants purs, nous analyserons les propriétés des nanocomposites, pour les comparer ensuite à celles obtenues dans le cas du nanocomposite "modèle" et des matériaux réels.

### IV.2.1. METHODE

#### IV.2.1.a. Champ de force

Le champ de forces (E) ou potentiel décrit l'énergie potentielle d'un système constitué de N atomes comme une superposition de fonctions analytiques simples. On distingue alors deux types de potentiels, liés ou non-liés, ces derniers étant relatifs aux interactions entre deux atomes séparés par au minimum trois liaisons. La forme analytique typique d'un potentiel utilisé lors de simulations moléculaires est la suivante :

$$E = \sum_l E_l + \sum_{\theta} E_{\theta} + \sum_{\tau} E_{\tau} + \sum_{sp^2} E_{oop} + \sum_N E_{vdw} + \sum_N E_{ele} \quad [IV-10]$$

Le tableau IV-3 regroupe la forme analytique et la représentation graphique de l'ensemble des termes de cette équation selon les notations du programme gmq [190]. Ces termes sont définis de la façon suivante :

♦  $E_l$  : Energie de liaison

Elle représente l'énergie de déformation de la liaison par rapport à sa longueur à l'équilibre sous la forme d'une fonction harmonique basée sur la loi de Hooke pour des déformations relativement faibles [IV-11]. Ce terme intervient dans notre étude pour la modélisation de la nanoparticule de silice. Dans les autres cas (PBMA, eau), les liaisons sont maintenues rigides par une méthode de type SHAKE [191]. En effet, le pas d'intégration devant être inférieur à la période de vibration la plus rapide, les fréquences de certaines vibrations (comme les liaisons C - H) le limiteraient et augmenteraient le temps de simulation pour une période d'analyse donnée.

♦  $E_\theta$  : Energie de flexion

Elle correspond à l'énergie de déformation d'un angle de valence par rapport à sa valeur d'équilibre. Elle est souvent décrite par une fonction harmonique du cosinus de l'angle de flexion [IV-12].

♦  $E_\tau$  : Energie de torsion

Elle traduit la modification d'une partie de l'énergie lors de la rotation autour d'une liaison et est associée à quatre atomes consécutifs. Une des formes analytiques possibles est une fonction polynomiale du cosinus de l'angle de torsion [IV-13].

♦  $E_{oop}$  : Energie de liaison hors du plan

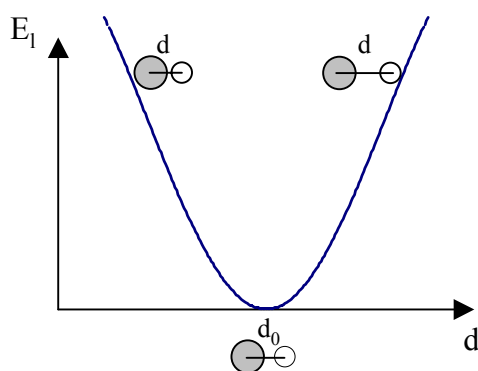
Elle empêche certains atomes participant à des liaisons d'hybridation de type  $sp^2$  (noyaux aromatiques, carbonyles...) d'adopter des conformations trop éloignées de leur plan. Elle est décrite par une fonction harmonique par rapport à la distance de l'atome considéré au plan défini par les trois atomes voisins les plus proches [IV-14].

♦  $E_{vdw}$  : Energie de van der Waals

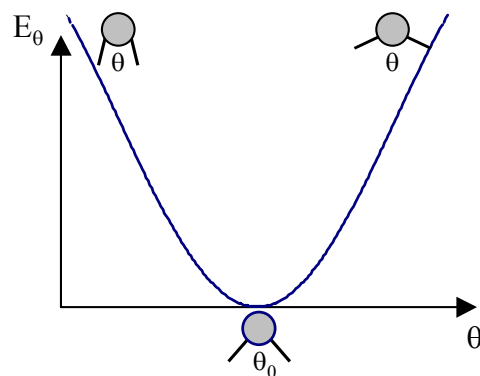
Elle décrit les énergies d'interaction de van der Waals répulsives et attractives entre deux atomes non-liés. Lors des simulations, un potentiel de type Lennard-Jones 12-6 est utilisé [IV-15].

♦  $E_{ele}$  : Energie électrostatique

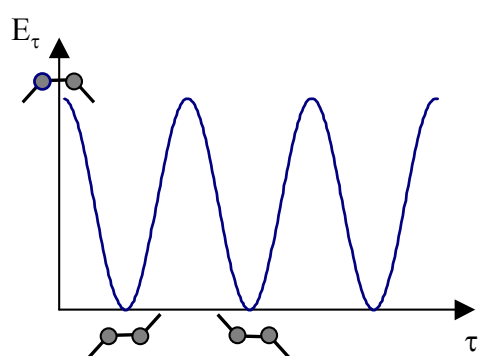
Elle décrit l'énergie électrostatique (attractive ou répulsive) entre deux atomes chargés, donnée par le potentiel de Coulomb [IV-16]. Les charges partielles de chaque atome sont obtenues par une méthode quantique *ab initio* : l'ESP (*Electrostatic Potential*) [192] et calculées sous GAUSSIAN 98 [193]. Les effets de ce potentiel à longue distance sont pris en compte par la somme d'Ewald [194].



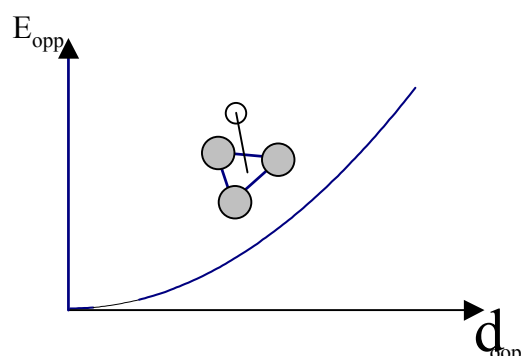
$$E_l = \frac{1}{2} k_l (d - d_0)^2 \quad [\text{IV-11}]$$



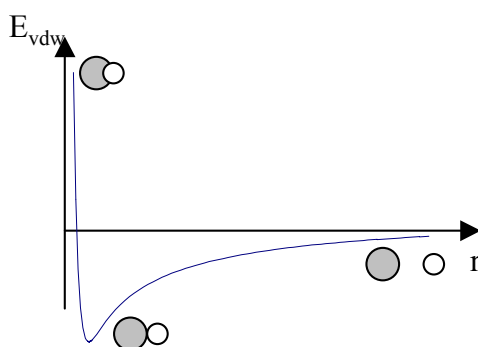
$$E_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\cos \theta - \cos \theta_0)^2 \quad [\text{IV-12}]$$



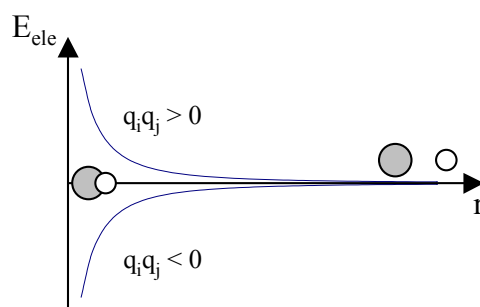
$$E_\tau = \sum_{m=0}^{m=6} C_m \cos^m \tau \quad [\text{IV-13}]$$



$$E_{oop} = \frac{1}{2} k_s d_{oop}^2 \quad [\text{IV-14}]$$



$$E_{vdw} = 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad [\text{IV-15}]$$



$$E_{ele} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad [\text{IV-16}]$$

Avec :  $d, d_0$  : longueurs des liaisons réelles et à l'équilibre;  $k_l, k_\theta, k_s$  : constantes des forces de liaison, de flexion et hors du plan;  $\theta, \theta_0$  : angles de flexion réels et à l'équilibre;  $\tau$  : angle de torsion;  $C_m$  : coefficients d'un polynôme de degré 6;  $d_{oop}$  : distance de l'atome étudié au plan défini par les trois atomes voisins les plus proches;  $r_{ij}$  : distance entre les atomes  $i$  et  $j$ ,  $\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ : Paramètres de van der Waals;  $q_i, q_j$  : charge des atomes  $i$  et  $j$ ,  $\epsilon_0$  : constante diélectrique du vide.

**Tableau IV-3.** Formes analytiques et graphiques des composantes du champ de forces selon les conventions gmq

Divers champs de force sont reportés dans la littérature, et le choix s'effectue en fonction des molécules étudiées, par exemple :

- AMBER [195] : protéines, acides nucléiques
- CHARMM [196] : protéines
- MM2 ou MM3 [197, 198] : molécules organiques de petite ou moyenne taille
- TRIPOS [199] : molécules organiques, macromolécules.

Parmi ces champs de forces, nous avons choisi TRIPOS 5.2.

#### IV.2.1.b. Principe des techniques utilisées

##### i. Dynamique moléculaire (DM)

Le formalisme de la dynamique moléculaire utilise la seconde loi de Newton pour décrire le mouvement d'un atome en fonction du temps :

$$\vec{F}_i(t) = m_i \vec{a}_i(t) \quad [\text{IV-17}]$$

où  $\vec{F}_i$  est le vecteur force agissant au temps  $t$  sur l'atome  $i$ ,  $m_i$  la masse de l'atome  $i$  et  $\vec{a}_i$  le vecteur accélération de l'atome  $i$  à l'instant  $t$ .

La force  $\vec{F}_i$  qui s'exerce au temps  $t$  sur un atome  $i$  se trouvant en position  $\vec{r}_i(t)$  est déterminée par différenciation analytique de la fonction énergie potentielle  $E$  par rapport à la position  $\vec{r}_i(t)$  :

$$\vec{F}_i(t) = - \frac{dE(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_n(t))}{d\vec{r}_i(t)} \quad [\text{IV-18}]$$

L'énergie potentielle totale  $E$  du système est calculée par le champ de force décrit précédemment [IV-10].

Connaissant les positions et les vitesses initiales de chaque particule à l'instant  $t$ , la trajectoire est déterminée à des intervalles de temps réguliers. La répétition de cette procédure à  $(t + \Delta t)$ ,  $(t + 2\Delta t)$ ,  $(t + 3\Delta t)$ ... aboutit alors à l'identification de la trajectoire. Les algorithmes utilisés par gmq et ddgmq, version parallélisée, sont détaillés dans différentes publications [190, 200-203]

Il faut noter que la cohérence des résultats obtenus par dynamique moléculaire est directement liée à deux éléments : la fiabilité des potentiels et la valeur donnée au pas d'intégration  $\Delta t$ , l'intervalle de temps choisi devant être plus petit que la période du mouvement de plus haute fréquence. En considérant des liaisons rigides, son ordre de grandeur est celui de la femtoseconde. La valeur  $\Delta t = 1$  fs sera donc utilisée lors de toutes nos simulations. Les ressources informatiques actuelles permettent d'effectuer des calculs sur plusieurs millions de pas d'intégration, soit des temps de calcul allant typiquement de une à dix nanosecondes.

## ii. Technique hybride de type "pivot Monte Carlo" (PMC) / Dynamique moléculaire

Etant donné que les temps de relaxation dans les polymères peuvent aller au-delà de la seconde [204] et que la dynamique moléculaire est limitée à environ une nanoseconde, cette dernière est inadaptée pour l'obtention de conformations initiales des chaînes macromoléculaires. Nous utilisons donc une méthode hybride "PMC/MD" développée au laboratoire [205], combinant les mouvements du type "pivot Monte Carlo" (PMC) et la dynamique moléculaire (DM) afin d'obtenir des structures de départ préalablement relaxées. Le nom de "Monte Carlo" fait référence à l'utilisation de nombres aléatoires et le terme de pivot décrit le type de mouvement considéré (rotation des angles de torsion).

La technique PMC/DM est basée sur l'hypothèse de Flory [206], selon laquelle les interactions à longue distance des macromolécules sont écrantées dans l'état fondu et donc qu'un nombre restreint d'interactions intramoléculaires ("énergie locale") suffiraient à déterminer les conformations de ces chaînes. La procédure consiste à créer une nouvelle conformation par rotation aléatoire d'un angle de torsion à partir de la conformation précédente. L'énergie locale de la nouvelle chaîne ( $E'_{\text{locale}}$ ) est alors déterminée en considérant pour chaque atome les interactions intramoléculaires non-liées séparées par un certain nombre de liaisons défini par le paramètre NBICUT.  $E'_{\text{locale}}$  est alors comparée à l'énergie locale de la conformation précédente ( $E_{\text{locale}}$ ). La nouvelle conformation est acceptée ou rejetée en fonction de la variation d'énergie  $\Delta E = (E'_{\text{locale}} - E_{\text{locale}})$ . En effet, si  $\Delta E$  est négative (ou nulle), la nouvelle conformation est automatiquement acceptée et devient le point de départ pour la création de nouvelles conformations. En revanche, si  $\Delta E$  est strictement positive, la nouvelle conformation sera acceptée ou rejetée en fonction du critère d'énergie  $\chi$  de Metropolis [207]:

$$\chi = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad [\text{IV-19}]$$

où  $\Delta E$  est la différence d'énergie locale entre les deux conformations,  
 $k$  est la constante de Boltzmann,  
 $T$  est la température de la simulation.

Ce critère d'énergie ( $\chi$ ) est comparé à un nombre  $R$  généré aléatoirement et compris entre 0 et 1.

- Si  $\chi > R$ , la nouvelle conformation est acceptée et devient le point de départ pour la création de nouvelles conformations,
- Si  $\chi \leq R$ , la nouvelle conformation est rejetée et la conformation précédente est reprise comme point de départ pour la création d'autres conformations.

Lors de nos simulations, la rotation des angles pivots des chaînes macromoléculaires permet d'obtenir des changements de conformation importants. De plus, une dynamique moléculaire est effectuée entre chaque pivot afin d'avoir un échantillonnage des mouvements d'amplitude beaucoup plus faible. Cette technique est validée sur des petites molécules de

PBMA par comparaison aux conformations obtenues d'une part par la méthode PMC/DM, (considérant uniquement l'énergie locale d'une seule chaîne) et d'autre par la DM seule (prenant en compte le potentiel total d'un système constitué de plusieurs chaînes). En effet, les temps de relaxation des oligomères sont de l'ordre de la nanoseconde et sont directement accessibles par dynamique moléculaire. Les propriétés conformationnelles des chaînes à l'équilibre (rayon de giration, distance entre extrémités des chaînes...) sont ainsi évaluées et comparées à celles obtenues par la méthode PMC/DM [205].

## **IV.2.2. CONSTRUCTION DU PBMA ET DE LA SILICE**

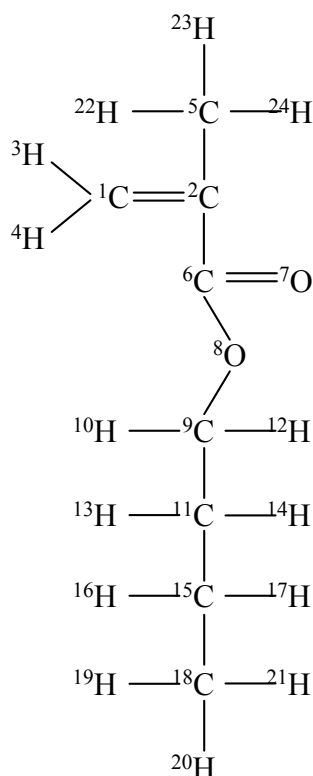
### **IV.2.2.a. PBMA**

La construction de la chaîne de PBMA a nécessité plusieurs étapes :

- la validation du champ de force TRIPOS sur des systèmes simples : le monomère méthacrylate de butyle, et des chaînes courtes constituées d'une à 10 unités monomères,
- la construction de la chaîne de PBMA, constituée de 1100 unités monomères, en tenant compte des propriétés de tacticité du polymère synthétisé expérimentalement.

#### **i. Monomère méthacrylate de butyle**

Afin de tester le champ de force TRIPOS, le monomère méthacrylate de butyle a d'abord été étudié. Les charges partielles des atomes de cette molécule ont été calculées grâce à GAUSSIAN 98, les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV-8. Ce système a relaxé assez lentement à 293 K sous 1 bar, caractéristique d'un état liquide, jusqu'à une masse volumique de  $888 \text{ kg/m}^3$ . Dans ces conditions, le monomère réel est à l'état liquide avec une masse volumique de  $894 \text{ kg/m}^3$ . Ce type d'écart est tout à fait raisonnable pour un champ de force générique comme TRIPOS. Nous pouvons donc conclure que celui-ci, avec les charges partielles obtenues par GAUSSIAN98, peut nous permettre de simuler le monomère analysé.

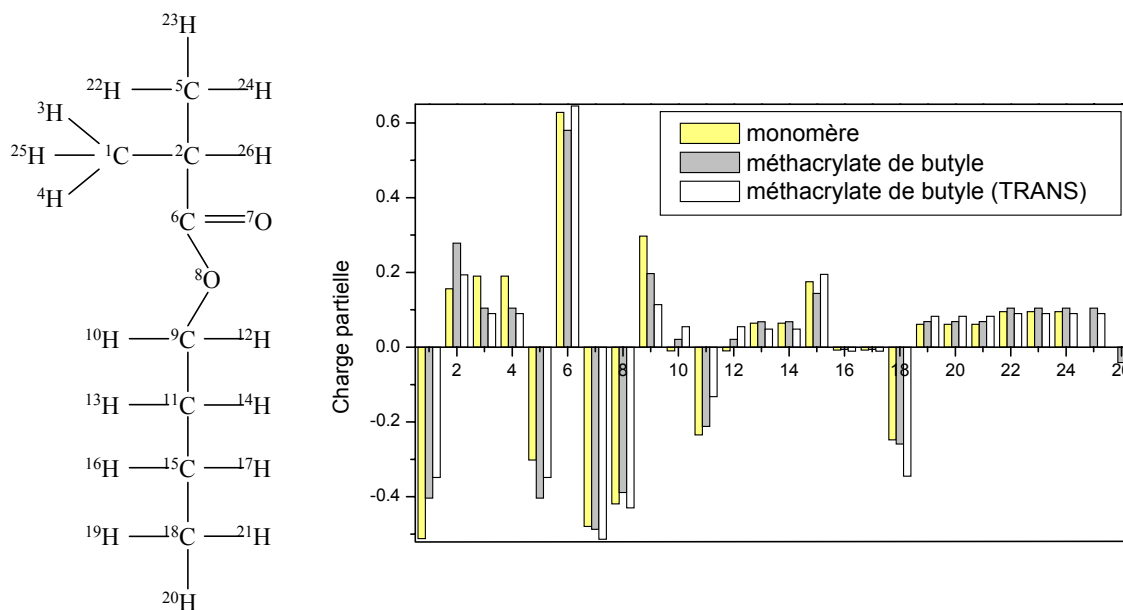


| Atome      | Charge (e) |
|------------|------------|
| 1          | -0,512     |
| 2          | 0,156      |
| 3,4        | 0,190      |
| 5          | -0,302     |
| 6          | 0,628      |
| 7          | -0,480     |
| 8          | -0,419     |
| 9          | 0,297      |
| 10, 12     | -0,010     |
| 11         | -0,235     |
| 13, 14     | 0,064      |
| 15         | 0,175      |
| 16, 17     | -0,008     |
| 18         | -0,248     |
| 19, 20, 21 | 0,061      |
| 22, 23, 24 | 0,095      |

**Figure IV-8.** Charges partielles des atomes du monomère méthacrylate de butyle

## ii. Le méthacrylate de méthyle

La polymérisation du PBMA se produit avec l'ouverture de la double liaison C=C et l'ajout successif de monomère. La double liaison C=C du monomère est donc remplacée par une simple liaison C-C, ce qui représente le fragment élémentaire. Pour la construction du méthacrylate de butyle, il faut simplement lier les carbones non-saturés pour construire la molécule et ajouter un atome d'hydrogène au début et à la fin du fragment. Comme la disparition de la double liaison peut modifier la délocalisation des électrons, et donc les charges partielles sur chaque atome, nous avons d'abord étudié ces modifications avec GAUSSIAN98. Les charges partielles ont d'abord été calculées pour un motif avec des angles de torsion plutôt arbitraires dans la partie butyle, puis pour un motif butyle avec tous les angles de torsion dans l'état *trans*. Les résultats sont cohérents entre eux et avec ceux qui sont obtenus pour le monomère (Figure IV-9).



**Figure IV-9.** Comparaison des charges partielles obtenues pour un motif aléatoire, un motif *trans* et le monomère

Nous avons ensuite évalué l'influence des charges dans les simulations, en effectuant des calculs sans charges, avec toutes les charges puis avec les cinq charges les plus élevées situées autour du groupe carbonyle (Tableau IV-4). Ce dernier modèle a été utilisé dans le but d'alléger le calcul des interactions de type électrostatique pendant la simulation.

| Atome  | 2     | 6     | 7      | 8      | 9     |
|--------|-------|-------|--------|--------|-------|
| Charge | 0,035 | 0,645 | -0,514 | -0,430 | 0,263 |

**Tableau IV-4.** Valeurs des charges partielles limitées autour du groupe carbonyle

Dans chacun des cas, les calculs ont d'abord été faits en utilisant l'algorithme hybride de type PMC-DM pendant 500 ps en relaxant en dynamique moléculaire pendant 500 ps, le but étant de vérifier si la technique PMC-MD permet de prédire les configurations des chaînes dans l'état fondu. Pour éviter les problèmes liés aux temps de relaxation trop longs en DM, la comparaison a été faite à une température de 500 K, la masse volumique étant fixée à 743 kg m<sup>-3</sup> pour que les systèmes soient denses. Les résultats concernant les moyennes du carré du rayon de giration,  $\langle S^2 \rangle$ , et du carré de la distance entre bouts de chaîne,  $\langle R^2 \rangle$ , sont donnés dans le tableau IV-5. Pour les calculs de PMC-DM, le paramètre NBICUT, qui définit la portée des interactions non-liées le long de la chaîne, est fixé à 4.

|                                      | Sans charges |            | 5 charges  |            | 26 charges |            |
|--------------------------------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                      | PMC-DM       | DM         | PMC-DM     | DM         | PMC-DM     | DM         |
| $\langle R^2 \rangle / \text{\AA}^2$ | $59 \pm 7$   | $57 \pm 7$ | $59 \pm 8$ | $57 \pm 7$ | $60 \pm 8$ | $57 \pm 7$ |
| $\langle S^2 \rangle / \text{\AA}^2$ | $10 \pm 3$   | $10 \pm 3$ | $11 \pm 3$ | $10 \pm 3$ | $11 \pm 3$ | $10 \pm 3$ |

**Tableau IV-5.** Valeurs de  $\langle R^2 \rangle$  et  $\langle S^2 \rangle$  en fonction du nombre de charges considéré

Pour cette molécule, il n'y a pas de réelle distinction entre les différentes représentations de la distribution des charges. Les prédictions de PMC/DM sont en accord avec la DM du fluide correspondant. La comparaison en dynamique moléculaire des trois représentations montre que la représentation réduite, avec les cinq charges, est suffisante pour reproduire les propriétés du système avec toutes les charges.

### iii. Le décamère PBMA

Une molécule plus longue de PBMA a ensuite été modélisée, en étudiant d'abord le décamère isotactique, puis une molécule dont les conformations sont plus proches du PBMA synthétisé expérimentalement : le décamère atactique.

#### a. Décamère isotactique

Les calculs de PMC-DM ont été poursuivis en étudiant le décamère. L'influence du paramètre NBICUT de l'algorithme PMC a d'abord été étudiée sur un décamère isotactique à 500 K. Les résultats montrent la tendance vers une extension des molécules jusqu'à la valeur NBICUT=6 avant de commencer à se rétracter (Tableau IV-6). Ce comportement est logique pour les grandes valeurs de NBICUT où les chaînes doivent retrouver la distribution compacte des gaz idéaux.

| NBICUT                               | 26 charges   |              | 5 charges    |              |              |
|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                      | 4            | 4            | 5            | 6            | 7            |
| $\langle R^2 \rangle / \text{\AA}^2$ | $100 \pm 10$ | $120 \pm 10$ | $110 \pm 10$ | $280 \pm 20$ | $220 \pm 20$ |
| $\langle S^2 \rangle / \text{\AA}^2$ | $24 \pm 5$   | $26 \pm 5$   | $23 \pm 5$   | $49 \pm 7$   | $41 \pm 6$   |

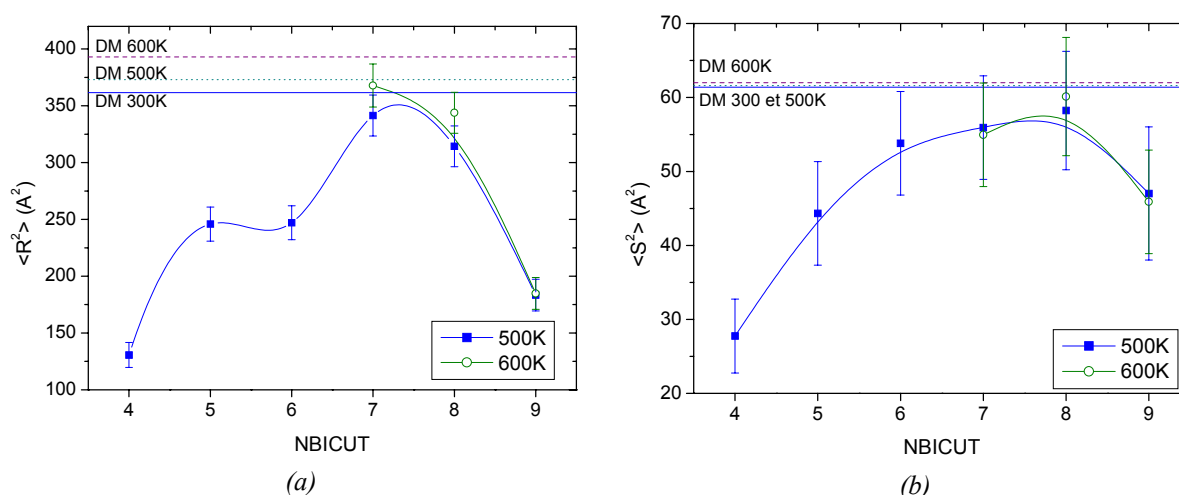
**Tableau IV-6.** Moyennes des carrés du rayon de giration et des distances entre bouts de chaînes pour le modèle du décamère isotactique

Nous n'avons pas poursuivi ces calculs sur le décamère isotactique pour obtenir un vrai état fondu en DM car les résultats expérimentaux indiquaient une distribution atactique

des monomères. Nous avons simplement retenu la valeur de NBICUT=6 comme la plus vraisemblable pour prédire les conformations dans l'état liquide.

### b. Décamère atactique

Nous avons ensuite étudié des chaînes de PBMA comportant 10 unités monomère, et dont la tacticité respecte les résultats expérimentaux issus de la RMN du liquide du  $^{13}\text{C}$  (Chap. II.1.1.b). Les enchaînements sont ainsi principalement atactiques avec une fraction d'enchaînements racémiques de 80 %. De nouvelles chaînes décamères ont donc été construites en respectant cette donnée expérimentale et en conduisant à la création d'une boîte contenant 27 molécules différentes. Les calculs ont d'abord été effectués en utilisant l'algorithme hybride PMC-DM pendant 2000 ps. Ces simulations ont été effectuées à 500 et 600 K, avec des valeurs de NBICUT, définissant la portée des interactions non-liées, variant de 4 à 9. Les résultats concernant la moyenne du carré du rayon de giration,  $\langle S^2 \rangle$ , et du carré de la distance entre bouts de chaînes,  $\langle R^2 \rangle$ , sont donnés sur la figure IV-10. Pour ces simulations, nous avons fixé un pivot tous les pas, au lieu d'un pivot tous les 100 pas pour le méthacrylate de butyle.



**Figure IV-10.** Moyennes (a) des carrés des distances entre bouts de chaînes et (b) des rayons de giration pour le décamère atactique

A partir de ces résultats, nous avons retenu la valeur de NBICUT égale à 7 afin de poursuivre les simulations en dynamique moléculaire à 500 et 600 K à 1 bar pendant 4000 ps. Le système à 500 K a ensuite été refroidi à 1K/ps jusqu'à 300 K. Les valeurs de  $\langle R^2 \rangle$  et  $\langle S^2 \rangle$  en dynamique moléculaire ont été reportées sur la figure IV-10 à titre de comparaison avec les calculs de type PMC-DM.

Les valeurs des masses volumiques des systèmes décamères sont reportées dans le tableau IV-7 en fonction de la température.

| Température                          | 300 K   | 500 K   | 600 K   |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|
| Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> ) | 883 ± 2 | 814 ± 4 | 756 ± 5 |

**Tableau IV-7.** Valeurs de la masse volumique du décamère de PBMA à 300, 500 et 600 K sous 1 bar

Les simulations effectuées sur les chaînes courtes nous ont donc permis de conclure que :

- seules les charges situées à proximité du groupe carbonyle sont nécessaires pour décrire les propriétés du système PBMA,
- la valeur de NBICUT égale à 7 est la valeur optimale pour l'utilisation du PMC-DM.

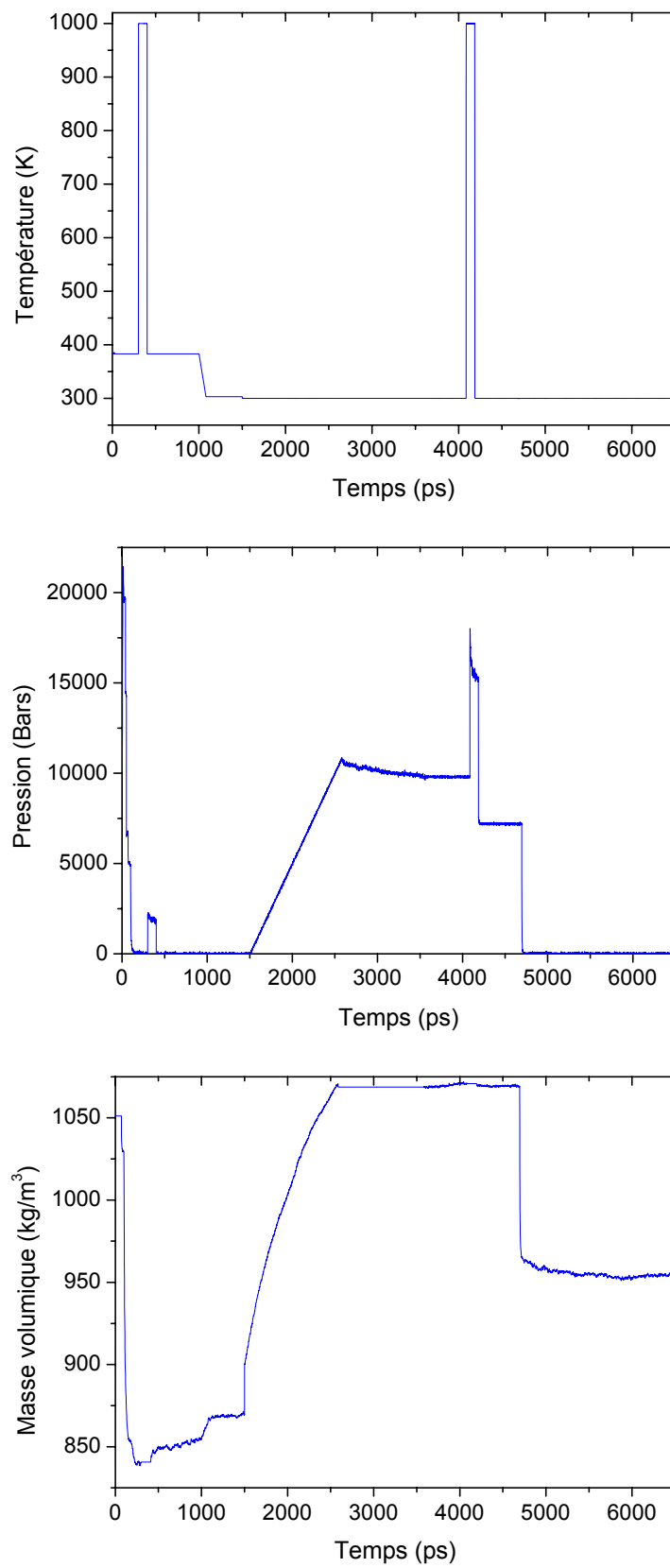
A partir de ces résultats, nous pouvons construire une longue chaîne de PBMA, constituée de 1100 unités monomères, qui sera utilisée dans la suite de cette étude pour les nanocomposites.

#### iv. Le polymère PBMA

La chaîne de PBMA modélisée contient 1100 unités monomères, dont l'enchaînement respecte la tacticité du système expérimental. Cette chaîne de 26402 atomes servira de base pour le modèle de la matrice polymère. Elle est donc plus courte que le polymère synthétisé expérimentalement par polymérisation en émulsion. Cependant, en raison des temps de calcul et des heures CPU disponibles, la modélisation de molécules de cet ordre de grandeur reste impossible pour l'instant. Par contre, la modélisation de molécules de l'ordre de 1000 monomères est envisageable.

Comme pour les autres systèmes, nous avons d'abord utilisé la valeur de NBICUT de 7, déterminée pour le décamère, pour l'utilisation de l'algorithme PMC-MD. Ces calculs ont été effectués à 500 et à 383 K (température du recuit effectué expérimentalement sur le PBMA), en favorisant les pivots sur la chaîne principale du PBMA.

A partir du système à 383 K, nous sommes passés en dynamique moléculaire. Différentes simulations ont alors été lancées pour obtenir un système se rapprochant le plus possible du polymère étudié expérimentalement, de masse volumique 1069 kg/m<sup>3</sup>. Différentes étapes ont été nécessaires, détaillées dans les figures suivantes (Figure IV-11) : des recuits à 1000 K à volume constant ont permis aux chaînes de relaxer plus facilement. Le système obtenu a une masse volumique de 954 kg/m<sup>3</sup>, inférieure à la valeur obtenue expérimentalement (1069 kg/m<sup>3</sup>).



**Figure IV-11.** Les différentes étapes de la relaxation du PBMA

Cette différence pourrait provenir :

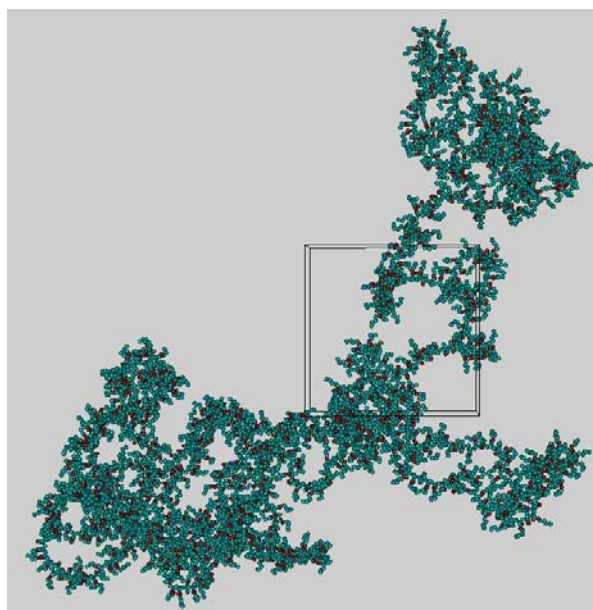
- du champ de forces utilisé : le champ de forces TRIPOS est un champ de forces généraliste développé pour de petites molécules. Il a été validé pour le monomère méthacrylate de butyle et par exemple dans le cas de chaînes polyimide [208, 209]. Néanmoins, il pourrait ne pas s'appliquer aux longues chaînes de PBMA,
- de la méthode de construction du modèle : elle a été validée sur différents systèmes [153, 200] ne contenant pas de chaînes pendantes et avec des chaînes principales relativement flexibles. L'utilisation de cette méthode pourrait nécessiter une certaine flexibilité de la chaîne principale pour permettre la relaxation des contraintes internes induites lors de l'introduction du volume exclu.

Afin de distinguer ces deux causes, une étude approfondie sur l'influence de la longueur des chaînes serait nécessaire. Ce travail, nécessitant des temps de calculs très importants, n'a pu être effectué. Nous avons préféré réaliser une montée en pression afin d'ajuster la valeur de la masse volumique du modèle du PBMA à celle obtenue expérimentalement. Deux systèmes seront donc analysés dans la suite de cette étude :

- un système relaxé à un bar,
- un système relaxé à 7200 bars.

De plus, l'étude des systèmes à deux pressions différentes nous permettra d'évaluer l'influence de la pression sur les propriétés dynamiques des chaînes de PBMA et de déterminer le module de compressibilité.

L'image de la chaîne de PBMA est présentée sur la figure IV-12. Cette représentation montre la molécule principale, l'espace entier est rempli par les images de cette chaîne.



**Figure IV-12.** Image de la boîte de simulation contenant la chaîne de PBMA

#### IV.2.2.b. La silice

Pour modéliser la particule de silice, nous avons utilisé autant que possible les résultats issus de l'analyse de la silice colloïdale LUDOX. Pour la modélisation moléculaire, l'existence des groupes silanols à la surface de la silice pose plusieurs problèmes. Différents modèles, comme le potentiel BKS de van Beest, Kramer et van Santen existent pour représenter la silice à l'état massif [210]. D'autres modèles ont été utilisés afin de modéliser des surfaces statiques de silice en interaction avec l'eau [211-213]. Pour construire la nanoparticule de silice, nous avons créé un modèle hybride, en utilisant un potentiel BKS modifié pour le cœur de la particule, alors que la surface est modélisée en utilisant un potentiel développé pour la surface de  $\text{SiO}_2$  [211]. Avec ce modèle dynamique, l'épaisseur et le taux de silanols de surface peuvent être contrôlés en conservant les caractéristiques structurales du cœur en accord avec celles trouvées pour la silice brute. Etant donné que nous sommes particulièrement intéressés par l'analyse de l'influence des interactions existant entre silice, eau et PBMA, c'est la construction de cette surface qui aura un effet déterminant sur les résultats finaux.

Pour modéliser le cœur de la nanoparticule de silice, nous avons dû adapter le modèle BKS de van Beest, Kramer et van Santen [210], qui a déjà été utilisé pour des études sur la formation de la silice amorphe. En particulier, nous avons dû remplacer le potentiel de type Buckingham, utilisé dans le cas du potentiel BKS pour représenter les interactions de van der Waals, par la forme de type Lennard-Jones 12-6 afin que ce potentiel soit cohérent avec celui préalablement employé pour le PBMA (Tableau IV-8). Dans ce modèle, les interactions entre les atomes de silicium sont purement coulombiennes. Les atomes de silicium et d'oxygène portent des charges partielles respectivement de  $2,4e$  et  $-1,2e$ .

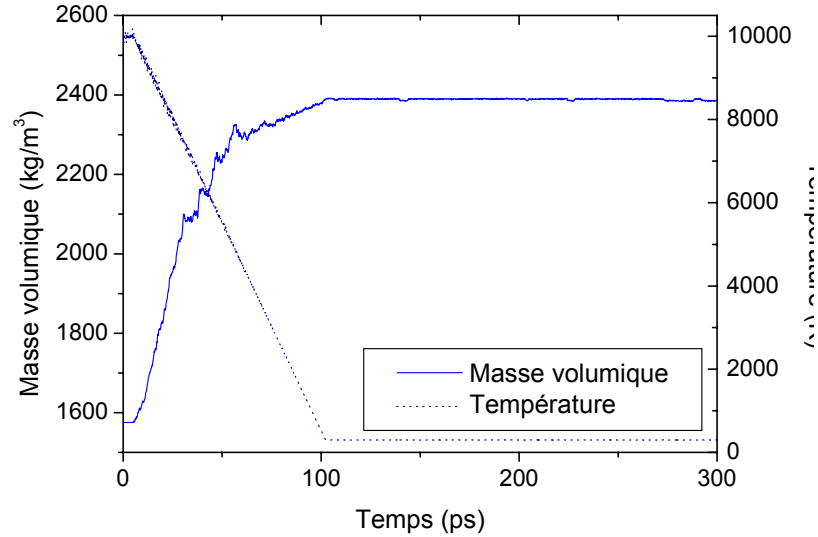
| Atome 1 | Atome 2 | $\sigma$ (Å) | $\epsilon/k_B$ (K) |
|---------|---------|--------------|--------------------|
| Si      | O       | 1,53         | 13275,88           |
| O       | O       | 2,99         | 237,8161           |

**Tableau IV-8.** Paramètres de Lennard-Jones utilisés pour la silice pure

Nous avons ensuite préparé un échantillon amorphe de  $\text{SiO}_2$  (1125 atomes) à 300 K. Pour cela, nous avons utilisé un modèle de silice cristalline (quartz  $\alpha$ ) [214] chauffé à 10 000 K, puis orthogonalisé afin d'obtenir une boîte de forme cubique. Le système est ensuite refroidi rapidement à -100 K/ps à partir de cet état fondu pour atteindre l'état amorphe à 300 K [215]. La masse volumique de la silice amorphe obtenue, après équilibre à 300 K sous 1 bar, est de  $2393,6 \pm 0,1 \text{ kg/m}^3$  (Figure IV-13).

|         | a (Å)        | b (Å)        | c (Å)        | $\alpha$ (°) | $\beta$ (°) | $\gamma$ (°) |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| Silice  | 24,9835      | 24,9121      | 25,1267      | 91,6323      | 90,355      | 89,339       |
| amorphe | $\pm 0,0007$ | $\pm 0,0009$ | $\pm 0,0006$ | $\pm 0,0008$ | $\pm 0,002$ | $\pm 0,002$  |

**Tableau IV-9.** Caractéristiques de la boîte de silice amorphe après relaxation à 300 K

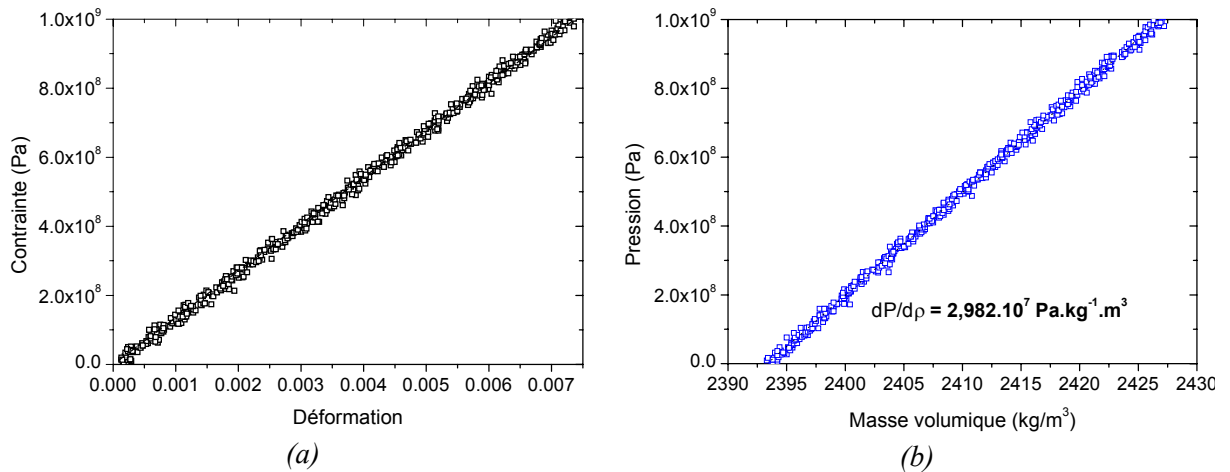


**Figure IV-13.** Evolution de la masse volumique de la silice lors de la trempe de 10000 à 300 K

Pour connaître le module d'Young de la silice, un essai de traction uniaxiale a été effectué en appliquant une tension selon l'axe z à une vitesse de 10 bar/ps jusqu'à 10 000 bars (Figure IV-14-a).

Le module de compressibilité K a également été mesuré en appliquant une pression isostatique sur l'échantillon à la vitesse de 10 bars/ps jusqu'à 10 000 bars. Le module de compressibilité K est alors déterminé à l'aide de la relation suivante (Figure IV-14-b) :

$$K = -V \frac{dP}{dV} = \rho \frac{dP}{d\rho} \quad [\text{IV-20}]$$



**Figure IV-14.** Courbes (a) de traction et (b) de compressibilité isostatique de la silice amorphe

Ces deux essais mécaniques permettent d'obtenir les valeurs des modules d'Young et de compressibilité, et du coefficient de Poisson  $\nu$  (Tableau IV-10) et sont comparées à celles obtenues théoriquement en DM sur une silice cristalline, et expérimentalement pour une silice amorphe.

|                               | $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) | E (GPa)     | K (GPa)    | $\nu$ |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------|------------|-------|
| Silice amorphe (DM)           | 2393                        | $136 \pm 1$ | $71 \pm 1$ | 0,18  |
| Silice amorphe (expérimental) | 2203                        | 73          | 37         | 0,17  |

**Tableau IV-10.** Caractéristiques de la silice amorphe à 300 K et 1 bar

On peut donc observer que les modules obtenus en DM sont supérieurs à ceux mesurés expérimentalement par exemple pour une silice fumée. Cette différence provient du changement de potentiel de van der Waals de Buckingham à Lennard-Jones 12-6. Pour la suite de cette étude, cet écart a une faible influence sur les résultats obtenus, le module de la silice étant largement supérieur à celui du PBMA.

#### IV.2.2.c. L'eau

Les résultats expérimentaux ont montré que les nanoparticules de silice sont entourées par une à deux couches d'eau. Pour prendre en compte cet effet, nous avons ajouté cette troisième phase dans le modèle du nanocomposite. Pour ceci, nous avons employé le modèle SPC/E de l'eau [216] (Tableau IV-11) qui est à la fois compatible avec le modèle du PBMA et avec la représentation de la surface de la silice. La distance entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène de la molécule d'eau a été fixée à 1 Å et l'angle H-O-H à 109,47°. Les atomes d'oxygène et d'hydrogène portent des charges partielles respectivement de  $-0,8476e$  et  $0,4238e$ .

| Atome 1 | Atome 2 | $\sigma$ (Å) | $\varepsilon/k_B$ (K) |
|---------|---------|--------------|-----------------------|
| O       | O       | 3,167        | 78                    |

**Tableau IV-11.** Paramètres de Lennard-Jones utilisés pour l'interaction entre atomes d'oxygène des molécules d'eau

#### IV.2.3. CONSTRUCTION DES NANOCOMPOSITES

Afin d'étudier par dynamique moléculaire les propriétés de nanocomposites PBMA/silice, nous avons construit deux types de nanocomposites, constitués d'une particule sphérique de silice enrobée dans la matrice de PBMA préalablement relaxée, en présence ou non d'eau à l'interface. Nous avons fixé un faible taux volumique de silice ( $\sim 5\%$ ), les échantillons réels étant percolants pour des fractions volumiques supérieures.

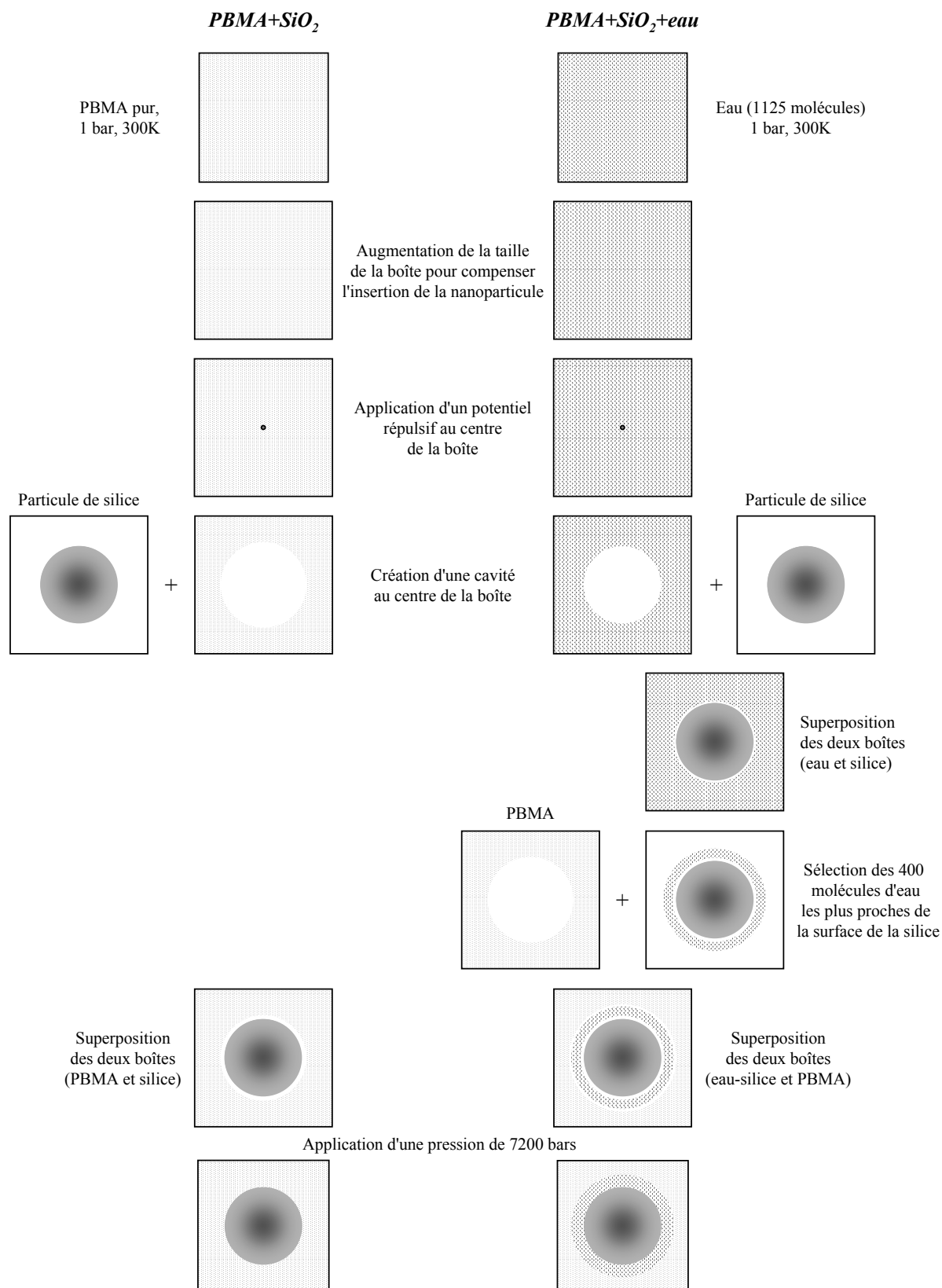


Figure IV-15. Méthodologie utilisée pour l'élaboration des deux types de nanocomposites

Pour construire les nanocomposites, nous avons choisi, comme dans le cas du nanocomposite modèle, de créer dans la matrice PBMA une cavité de taille suffisante pour y insérer la nanoparticule. Nous avons donc appliqué un potentiel répulsif au centre des boîtes de PBMA et d'eau, afin de créer une cavité destinée à contenir la particule de silice découpée dans la silice brute. Cette méthodologie est présentée schématiquement sur la figure IV-15 pour la réalisation des nanocomposites PBMA+SiO<sub>2</sub> et PBMA+SiO<sub>2</sub>+eau.

Etant donnée la longueur de la chaîne de PBMA, sa mobilité est faible et le système "PBMA" est hors d'équilibre après la création de la cavité destinée à recevoir la particule de silice. Cependant, c'est sûrement également le cas dans les systèmes étudiés expérimentalement, où la longueur des chaînes de PBMA ralentit l'interdiffusion des molécules entre les particules de latex et les empêche d'atteindre leur état d'équilibre. Nous avons vu dans la bibliographie que les études par dynamique moléculaire de nanocomposites sont limitées à des systèmes contenant des chaînes courtes car elles atteignent rapidement leur équilibre [142-144, 146, 151].

#### IV.2.3.a. Particule de silice

La particule de silice a été créée à partir de l'échantillon de silice amorphe relaxé à 300 K sous 1 bar. Etant donné la taille de la boîte du PBMA, dont le volume est de l'ordre de 272 460 Å<sup>3</sup>, il faut une particule de silice de 14,5 à 15 Å de rayon pour obtenir une fraction volumique de silice de l'ordre de 5%. Une sphère de silice de rayon 14,5 Å a donc été obtenue en retirant de la boîte de silice amorphe tous les atomes situés à plus de 14,5 Å du centre de la boîte.

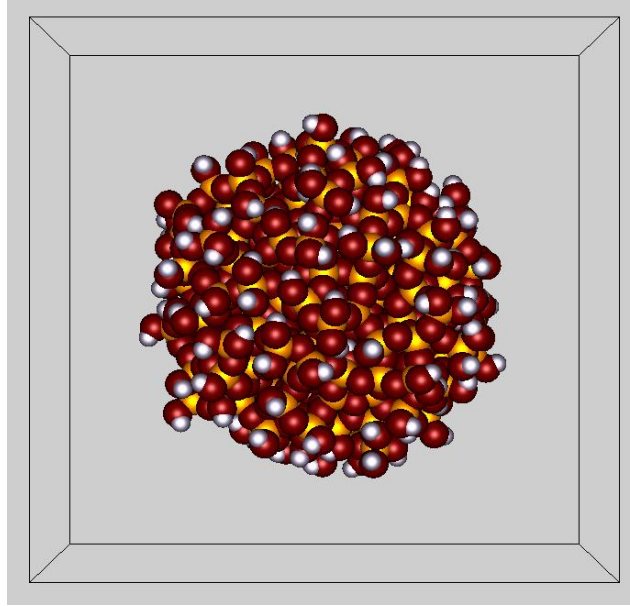
Afin d'obtenir une surface de la silice la plus proche de celle de la LUDOX, nous avons dû utiliser un nouveau champ de force, le modèle BKS utilisé pour le cœur ayant été développé uniquement pour représenter la silice dans l'état solide ou fondu, et n'étant pas adapté à notre système. D'autres modèles existent donc pour la surface de la silice et un certain nombre d'entre eux ont été utilisés en combinaison avec l'eau [211-213]. Nous avons donc développé un modèle pour la nanoparticule où le cœur est modélisé avec le potentiel BKS modifié (Chap. IV.2.2.b) et l'écorce avec un modèle pour la surface de SiO<sub>2</sub> [211-213]. Grâce à ce modèle, il est possible de contrôler l'épaisseur de la surface et en partie le taux de groupes silanol. Le détail de la construction de cette nanoparticule fera l'objet d'une publication en cours de rédaction.

Cependant, avec ce modèle, il nous a été impossible de reproduire le taux de silanols mesuré par RMN du <sup>29</sup>Si sur la silice LUDOX (14,8 OH/nm<sup>2</sup>). En effet, cette valeur, comme nous l'avons déjà noté, est très élevée et peut correspondre à la présence de silanols internes dans les nanoparticules ou bien à un problème de mesure de surface spécifique de la silice. Nous avons donc choisi de placer à la surface de la silice le taux maximum d'hydroxyles

possible. Cela correspond à la présence à la surface de la nanoparticule de 58 silanols simples, 50 silanols géminaux et 3 silanols triples, correspondant à 6,3 OH/nm<sup>2</sup>.

Si ce modèle ne correspond pas à la surface de la silice utilisée expérimentalement, il permet néanmoins, grâce à la présence des fonctions silanols à la surface de la nanoparticule, d'étudier les interactions entre cette surface et les molécules d'eau et de PBMA présentes dans les systèmes analysés.

L'image de la nanoparticule obtenue est présentée sur la figure IV-16.



**Figure IV-16.** Nanoparticule de silice (rouge : oxygène, jaune : silicium, blanc : hydrogène)

#### IV.2.3.b. Matrice et eau

Pour obtenir les nanocomposites, des cavités ont été créées au centre des boîtes d'eau et de PBMA, destinées à contenir la particule de silice (Figure IV-15). Cette cavité a été formée en appliquant au centre des deux boîtes un potentiel répulsif de la forme :

$$\Phi_{\text{cav}}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} k_{\text{cav}} \left( \left| \vec{r}_i - \vec{R}_0 \right| - r_{\text{cav}} \right)^2 \text{ pour } \left| \vec{r}_i - \vec{R}_0 \right| < r_{\text{cav}} \quad [\text{IV-21}]$$

où  $k_{\text{cav}}$  est une constante de force (50 kg.s<sup>-2</sup>),

$\vec{r}_i$  est la position de l'atome  $i$

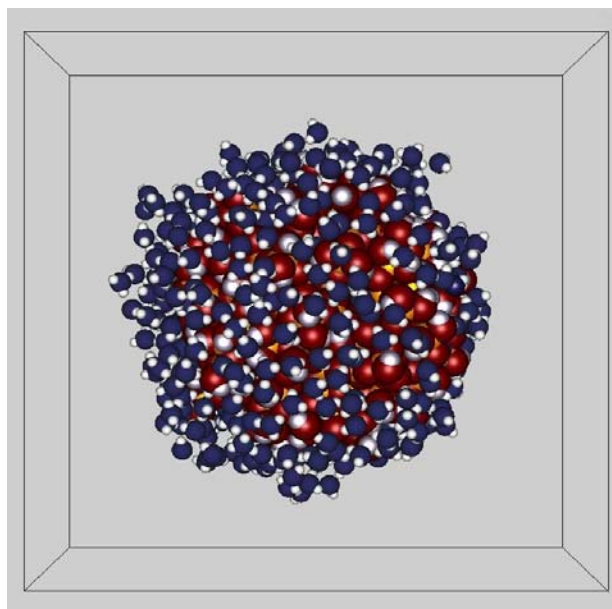
$\vec{R}_0$  est la position du centre de la cavité (ici, le centre de la boîte)

$r_{\text{cav}}$  est le rayon de la cavité

L'augmentation de  $r_{\text{cav}}$  est limitée à 1 Å par ps. Afin d'éviter une augmentation de la densité de l'eau ou du PBMA, la taille de la boîte est préalablement augmentée afin de

compenser la diminution de volume due à la cavité. En utilisant cette technique, une cavité de 17 Å est créée pour l'eau et de 19 Å pour le PBMA.

A titre d'exemple, l'image du système silice-eau obtenu est présentée sur la figure IV-17.



**Figure IV-17.** Système eau-silice (rouge : oxygène de la silice, jaune : silicium, blanc : hydrogène, bleu : oxygène de l'eau)

#### IV.2.3.c. Les nanocomposites

Deux nanocomposites ont été créés en superposant ces boîtes : un système PBMA + silice, et un système PBMA + eau + silice.

Pour le système expérimental contenant 5%vol. de silice, nous avons estimé la fraction d'eau à 0,5%, soit une épaisseur moyenne d'eau de 3 Å autour de la nanoparticule.

Pour fixer la quantité d'eau présente dans les boîtes de simulation à l'interface silice-PBMA, nous pouvons prendre en compte deux données déterminées expérimentalement :

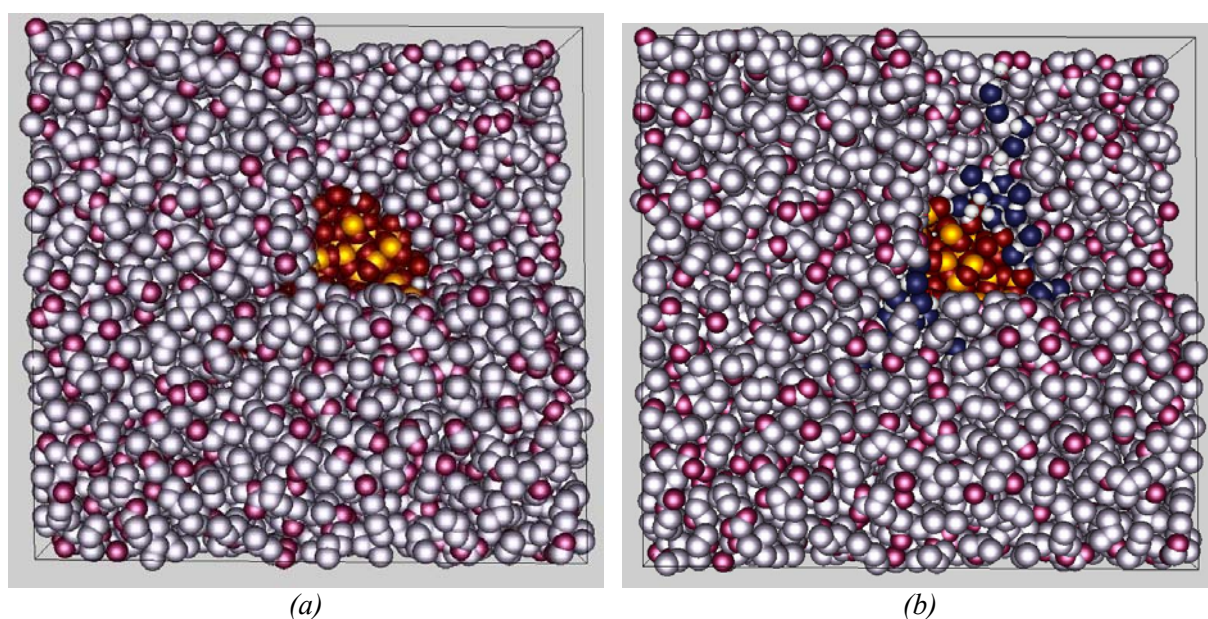
- la fraction volumique ou massique d'eau dans les nanocomposites,
- l'épaisseur d'eau à la surface des nanoparticules de silice,

ces deux paramètres étant liés entre eux par la valeur de la surface spécifique du renfort (Equation III-1).

Nous avons choisi de fixer l'épaisseur d'eau à 3 Å, ce qui correspond à une monocouche d'eau autour de la silice, soit environ 400 molécules d'eau. En tenant compte du rayon de la nanoparticule de silice, cela correspond à environ 3 %vol. d'eau dans la boîte de simulation.

Une fois les boîtes de silice et d'eau superposées, nous avons donc sélectionné les 400 molécules d'eau les plus proches de la surface de la silice, et laissé relaxer l'ensemble pendant 20 ps, afin de vérifier leur bonne répartition autour de la charge. La boîte obtenue a ensuite été superposée avec le PBMA (Figure IV-15).

Les deux systèmes ont ensuite relaxé pendant 2000 ps à 7200 bars et 300 K afin de combler les vides laissés éventuellement entre la silice, l'eau et le PBMA et permettre à ces différents constituants d'interagir. Après cette étape, l'influence de la température et de la pression a été étudiée en faisant relaxer les deux systèmes à différentes pressions et températures. L'image de ces systèmes relaxés à 7200 bars et 300 K est présentée sur la figure IV-18.



**Figure IV-18.** Image des boîtes de simulation des nanocomposites (a) sans eau (b) avec eau à l'interface, le quart supérieur droit des boîtes de simulation a été supprimé pour révéler l'intérieur de la boîte

#### IV.2.4. PROPRIETES DES NANOCOMPOSITES

##### IV.2.4.a. Masse volumique

Tous les systèmes ont été étudiés à 1 et 7200 bars, pression où la masse volumique du polymère correspond à celle du polymère expérimental.

Les masses volumiques obtenues à ces deux pressions pour trois températures, 213, 300 et 383 K sont reportées dans le tableau IV-12.

| kg/m <sup>3</sup>          | 1 bar       |             |             | 7200 bars    |              |              |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
|                            | 213 K       | 300 K       | 383 K       | 213 K        | 300 K        | 383 K        |
| PBMA                       | 981,4 ± 0,2 | 953,8 ± 0,4 | 924,0 ± 0,2 | 1078,0 ± 0,3 | 1069,4 ± 0,8 | 1063,2 ± 0,9 |
| PBMA+SiO <sub>2</sub>      | 986,7 ± 0,2 | 946,8 ± 0,3 | 932,8 ± 0,9 | 1119,2 ± 0,4 | 1110,9 ± 0,2 | 1105,9 ± 0,2 |
| PBMA+SiO <sub>2</sub> +eau | 989,3 ± 0,3 | 959,8 ± 0,6 | 924,7 ± 0,5 | 1134,2 ± 0,5 | 1124,6 ± 0,2 | 1122,2 ± 0,3 |

**Tableau IV-12.** Valeur de la masse volumique des différents systèmes en fonction de la température et de la pression (Moyenne sur les 500 dernières picosecondes)

On peut remarquer dans ce tableau, comme on pouvait s'y attendre, que la masse volumique augmente quand la pression augmente, et diminue quand la température diminue. En général, l'insertion de la nanoparticule dans la matrice conduit à une augmentation de la masse volumique, mais on observe des exceptions à 1 bar et 300 K. Ce point sera discuté ultérieurement.

On observe surtout à 7200 bars, que la masse volumique du nanocomposite contenant de l'eau à l'interface silice/PBMA a une masse volumique plus élevée que celle du système sec.

Pour comparer ces valeurs à celles obtenues expérimentalement, on peut considérer le système PBMA+SiO<sub>2</sub>+eau à 7200 bars et 300 K. Ce système contient 4,8 %vol. de silice et 3 %vol. d'eau. Le système expérimental équivalent contiendrait 4,8 %vol. de silice et environ 0,5 %vol. d'eau. En appliquant la loi des mélanges, on aboutit à une masse volumique de 1122 kg/m<sup>3</sup> pour le système modélisé en DM, en accord avec les valeurs expérimentales (1123 kg/m<sup>3</sup>)

#### **IV.2.4.b. Energies intermoléculaires**

Les moyennes des différents types d'énergies intermoléculaires ont été effectuées dans les trois systèmes à 300 K pour 1 et 7200 bars. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-13. L'énergie SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> reportée dans ce tableau ne correspond pas à l'énergie entre nanoparticules de silice, celles-ci n'étant pas constituées d'une molécule unique, mais essentiellement à l'énergie cœur-cœur et cœur-surface des nanoparticules.

On peut observer que les interactions entre molécules de PBMA (-22167 J/mole de monomère) sont essentiellement de type van der Waals et que l'introduction de la nanoparticule diminue leur valeur de 3199 J/mole de monomère. L'énergie récupérée lors de l'insertion de la charge (interaction PBMA-silice : 1877 J/mole) ne compense pas cette diminution. D'un point de vue thermodynamique, l'enthalpie du mélange augmenterait lorsqu'on ajoute la nanoparticule.

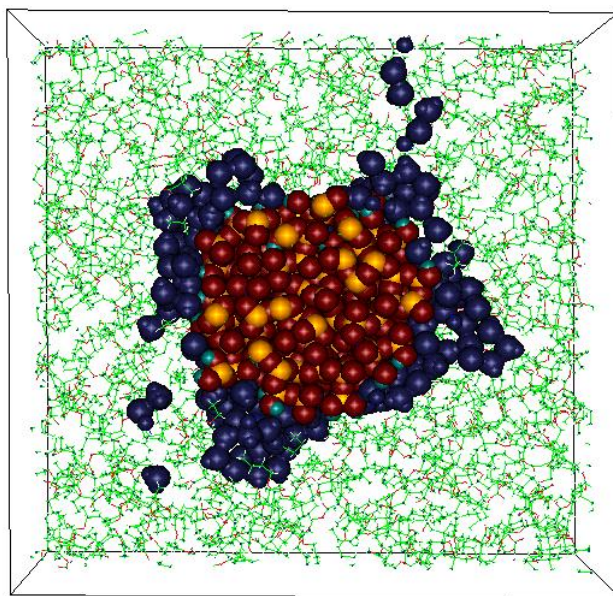
| Energie intermoléculaire |                                     | Energie totale |                           |                                | Energie de van der Waals |                           |                                | Energie Coulombienne |                           |                                |
|--------------------------|-------------------------------------|----------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------------|
| J/mole de monomère       |                                     | PBMA           | PBMA+<br>SiO <sub>2</sub> | PBMA+<br>SiO <sub>2</sub> +eau | PBMA                     | PBMA+<br>SiO <sub>2</sub> | PBMA+<br>SiO <sub>2</sub> +eau | PBMA                 | PBMA+<br>SiO <sub>2</sub> | PBMA+<br>SiO <sub>2</sub> +eau |
| 1 bar                    | PBMA-PBMA                           | -22167         | -18968                    | -18452                         | -21666                   | -18599                    | -18145                         | -501                 | -369                      | -307                           |
|                          | SiO <sub>2</sub> – SiO <sub>2</sub> |                | -111140                   | -110805                        |                          | -4203                     | -4111                          |                      | -106936                   | -106694                        |
|                          | H <sub>2</sub> O – H <sub>2</sub> O |                |                           | -11615                         |                          |                           | 2900                           |                      |                           | -14514                         |
|                          | PBMA-SiO <sub>2</sub>               |                | -1877                     | -1362                          |                          | -1678                     | -1282                          |                      | -198                      | -80                            |
|                          | PBMA-H <sub>2</sub> O               |                |                           | -4939                          |                          |                           | -1475                          |                      |                           | -3464                          |
|                          | SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O  |                |                           | -2946                          |                          |                           | -1372                          |                      |                           | -1574                          |
| 7200 bars                | PBMA-PBMA                           | -25654         | -23784                    | -23023                         | -25128                   | -23308                    | -22609                         | -526                 | -476                      | -414                           |
|                          | SiO <sub>2</sub> – SiO <sub>2</sub> |                | -111794                   | -111381                        |                          | -4110                     | -4211                          |                      | -107684                   | -107171                        |
|                          | H <sub>2</sub> O – H <sub>2</sub> O |                |                           | -111846                        |                          |                           | 3372                           |                      |                           | -15218                         |
|                          | PBMA-SiO <sub>2</sub>               |                | -2314                     | -1393                          |                          | -2007                     | -1304                          |                      | -307                      | -88                            |
|                          | PBMA-H <sub>2</sub> O               |                |                           | -4789                          |                          |                           | -1587                          |                      |                           | -3202                          |
|                          | SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O  |                |                           | -3384                          |                          |                           | -1609                          |                      |                           | -1775                          |

**Tableau IV-13.** Energies intermoléculaires entre les différents constituants des nanocomposites à 300 K

En revanche, l'addition d'eau à l'interface PBMA-silice permet de récupérer les énergies PBMA-eau et  $\text{SiO}_2$ -eau et de compenser largement les pertes d'énergies PBMA-PBMA,  $\text{SiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  et PBMA- $\text{SiO}_2$ . Cela permettrait de comprendre la stabilité des molécules d'eau autour de la silice en fonction du temps.

#### IV.2.4.c. Structure moléculaire

Dans ce paragraphe, les variations de structure de la matrice PBMA dues à la présence de la nanoparticule de silice sont étudiées. Du fait de la forme sphérique de cette particule, les variations spatiales de structure et de mobilité du PBMA ou de l'eau sont analysées en fonction de la distance  $R$  de l'atome considéré au centre de masse de la nanoparticule. A titre d'exemple, on peut voir sur la figure IV-19 la représentation en coupe d'un nanocomposite contenant de l'eau, montrant la répartition des molécules d'eau autour de la silice.



**Figure IV-19.** Coupe de la boîte de simulation PBMA+ $\text{SiO}_2$ +eau

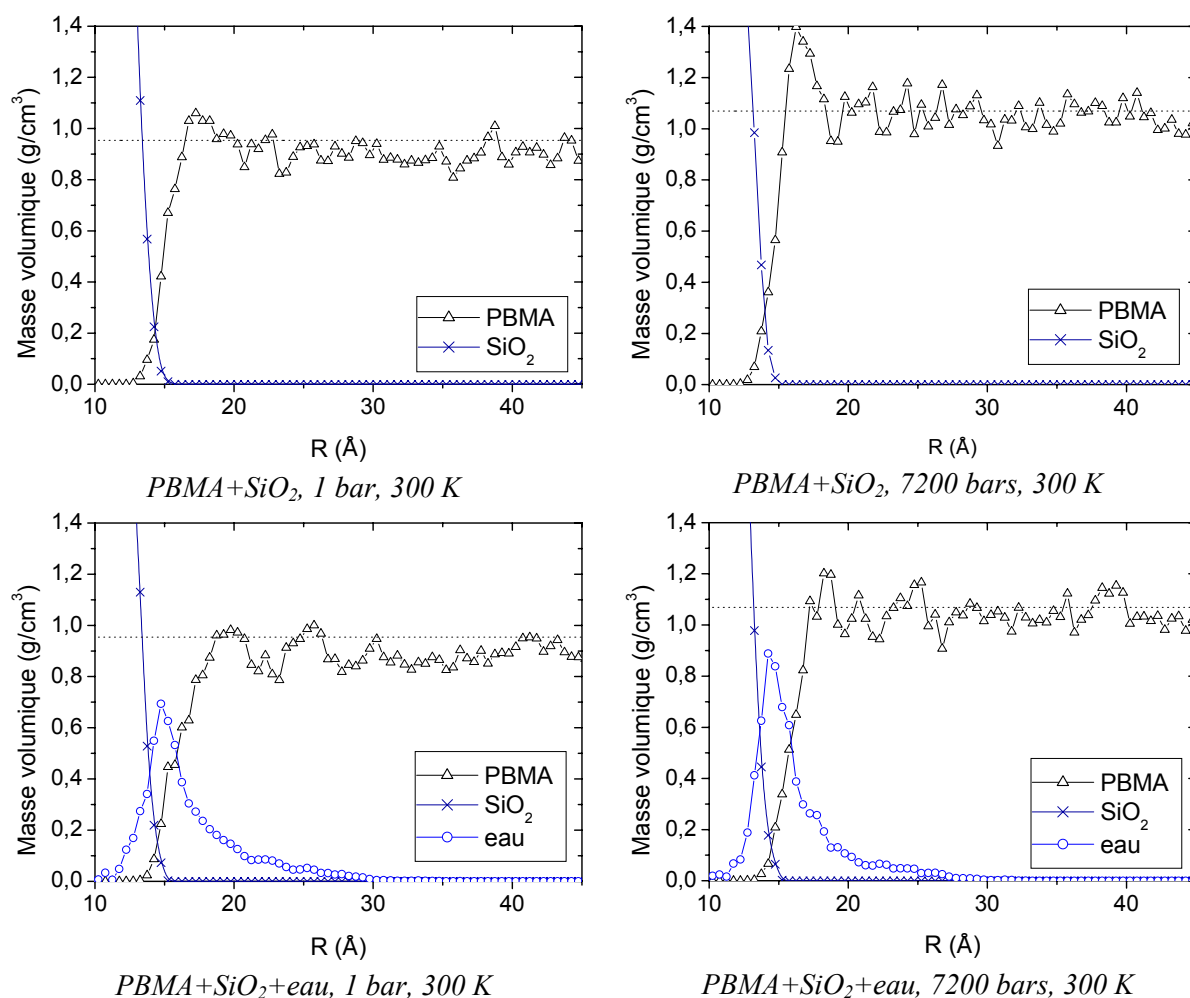
##### i. Distribution de la masse volumique

Les variations de masse volumique de PBMA et d'eau autour de la particule de silice en fonction de  $R$  sont présentées sur la figure IV-20 pour les deux systèmes à 1 et 7200 bars à la température de 300 K avec une résolution de 0,5 Å. Des évolutions similaires ont été obtenues à 213 et 383 K.

Dans le cas des systèmes secs, on peut voir que le polymère est exclu de la sphère de rayon 14,5 Å, correspondant à la particule de silice. De plus, la première couche de PBMA autour de la particule est visible vers 16 Å, caractérisée par la présence d'un maximum de masse volumique. Ce maximum est plus marqué à 7200 bars. La température n'a pas

beaucoup d'influence sur les caractéristiques de ce maximum. On note que la masse volumique du PBMA à grande distance de la silice ( $R > 25 \text{ \AA}$ ) est inférieure à celle du PBMA pur, en particulier à 1 bar (Tableau IV-14). C'est un des principaux résultats de cette étude, qui nous permettra ultérieurement de comprendre les variations de structure et de dynamique du PBMA en présence de la charge.

Le même type d'analyse a été réalisé dans le cas d'une étude précédente sur un nanocomposite modèle [153] et a montré la présence de ces maximums, qui apparaissaient de façon plus marquée avec une largeur d'environ  $4 \text{ \AA}$ . Les deux premiers maximums étaient clairement visibles, et on a également pu distinguer les pics suivants, avec la même périodicité, jusqu'au cinquième maximum. Aux plus grandes distances, on retrouvait la masse volumique du polymère pur, contrairement à notre cas.



**Figure IV-20.** Variations de la masse volumique de la silice, de l'eau et du PBMA en fonction de la distance par rapport au centre de la boîte à 300 K

Dans le cas des nanocomposites contenant de l'eau, on observe que la présence d'eau à l'interface silice-polymère décale la position de la première couche de polymère vers des

valeurs de R supérieures. Le PBMA est détecté à la surface de la silice, mais de façon moins marquée que dans le cas des systèmes secs.

L'eau est localisée à l'interface polymère-silice, avec un maximum situé vers 15 Å. On observe qu'elle occupe les porosités de la silice et du volume libre dans le PBMA. L'observation des systèmes montre qu'elle n'est pas distribuée uniformément autour de la nanoparticule.

|       | 1 bar |                       |                               | 7200 bars |                       |                               |
|-------|-------|-----------------------|-------------------------------|-----------|-----------------------|-------------------------------|
|       | PBMA  | PBMA+SiO <sub>2</sub> | PBMA+SiO <sub>2</sub><br>+eau | PBMA      | PBMA+SiO <sub>2</sub> | PBMA+SiO <sub>2</sub><br>+eau |
| 213 K | 0,982 | 0,93 ± 0,04           | 0,91 ± 0,05                   | 1,078     | 1,05 ± 0,05           | 1,05 ± 0,05                   |
| 300 K | 0,954 | 0,90 ± 0,04           | 0,89 ± 0,04                   | 1,069     | 1,04 ± 0,05           | 1,04 ± 0,05                   |
| 383 K | 0,924 | 0,88 ± 0,03           | 0,85 ± 0,03                   | 1,063     | 1,04 ± 0,04           | 1,04 ± 0,05                   |

**Tableau IV-14.** Valeurs de la masse volumique du PBMA dans les nanocomposites entre 30 et 45 Å par rapport à celle du PBMA pur

On peut donc conclure de ces résultats que le comportement de la matrice PBMA semble différent de celui du polymère présent dans le nanocomposite modèle. En effet, les longues chaînes de PBMA, peu mobiles, s'accommoderaient difficilement de la présence de la nanoparticule. En conséquence, elles occupent un volume supplémentaire par rapport au PBMA relaxé, ce qui peut expliquer la diminution de la masse volumique du polymère dans le nanocomposite (Tableau IV-14). Dans le cas du nanocomposite modèle [153], les chaînes, plus flexibles, relaxeraient plus facilement après l'insertion de la nanoparticule, retrouvant ainsi la masse volumique du polymère non renforcé à une distance plus faible.

## ii. Conformères

Les variations du pourcentage moyen de conformères –C-C-C-C- *trans* avec la présence de la nanoparticule ont ensuite été analysées. Contrairement au cas du nanocomposite modèle [153], où le polymère était linéaire, des groupes pendants sont présents dans la chaîne PBMA.

Le pourcentage moyen de conformations *trans* du squelette de la chaîne PBMA et de la chaîne pendante butyle a été donc calculé afin d'observer si une partie du polymère était spécifiquement modifiée par la présence de la silice. Ce résultat a ensuite été comparé au même pourcentage dans le polymère pur (Tableau IV-15 et IV-16). Ce calcul a été effectué sur les 500 dernières picosecondes de chaque simulation.

|       | 1 bar      |                       |                               | 7200 bars   |                       |                               |
|-------|------------|-----------------------|-------------------------------|-------------|-----------------------|-------------------------------|
|       | PBMA       | PBMA+SiO <sub>2</sub> | PBMA+SiO <sub>2</sub><br>+eau | PBMA        | PBMA+SiO <sub>2</sub> | PBMA+SiO <sub>2</sub><br>+eau |
| 213 K | 58,0 ± 0,1 | 59,0 ± 0,1            | 58,7 ± 0,1                    | 57,7 ± 0,1  | 58,8 ± 0,1            | 58,1 ± 0,1                    |
| 300 K | 60,2 ± 0,3 | 63,5 ± 0,5            | 62,0 ± 0,3                    | 57,17 ± 0,2 | 59,3 ± 0,2            | 58,4 ± 0,3                    |
| 383 K | 69,3 ± 0,4 | 69,9 ± 0,4            | 71,3 ± 0,4                    | 59,4 ± 0,3  | 62,7 ± 0,4            | 60,7 ± 0,4                    |

**Tableau IV-15.** Valeurs moyennes du pourcentage de conformères *trans* pour la liaison pendante butyle

On note que le pourcentage de conformères *trans* de la chaîne pendante augmente avec la température et diminue avec la pression. Même si cette variation avec la pression peut être attendue, l'augmentation du pourcentage avec la température peut sembler moins évidente. Cela pourrait être provenir d'un effet de confinement des chaînes pendantes quand la masse volumique augmente, c'est-à-dire quand la température diminue ou la pression augmente. L'étude des systèmes décamère en équilibre a confirmé cette hypothèse : au-dessous d'une certaine température, le pourcentage de conformères *trans* de la chaîne pendante diminue. Cette explication peut également être appliquée aux systèmes chargés.

Dans le cas de la chaîne principale de la molécule de PBMA, la température, la pression et la présence de la nanoparticule et de l'eau n'ont aucun effet sur le pourcentage de conformère *trans* (Tableau IV-16).

|       | 1 bar      |                       |                               | 7200 bars  |                       |                               |
|-------|------------|-----------------------|-------------------------------|------------|-----------------------|-------------------------------|
|       | PBMA       | PBMA+SiO <sub>2</sub> | PBMA+SiO <sub>2</sub><br>+eau | PBMA       | PBMA+SiO <sub>2</sub> | PBMA+SiO <sub>2</sub><br>+eau |
| 213 K | 71,8 ± 0,1 | 71,9 ± 0,1            | 71,8 ± 0,1                    | 71,7 ± 0,1 | 71,7 ± 0,1            | 71,7 ± 0,1                    |
| 300 K | 71,8 ± 0,1 | 72,0 ± 0,1            | 71,9 ± 0,1                    | 71,7 ± 0,1 | 71,7 ± 0,1            | 71,7 ± 0,1                    |
| 383 K | 71,9 ± 0,1 | 72,2 ± 0,2            | 72,0 ± 0,1                    | 71,7 ± 0,1 | 71,7 ± 0,2            | 71,7 ± 0,2                    |

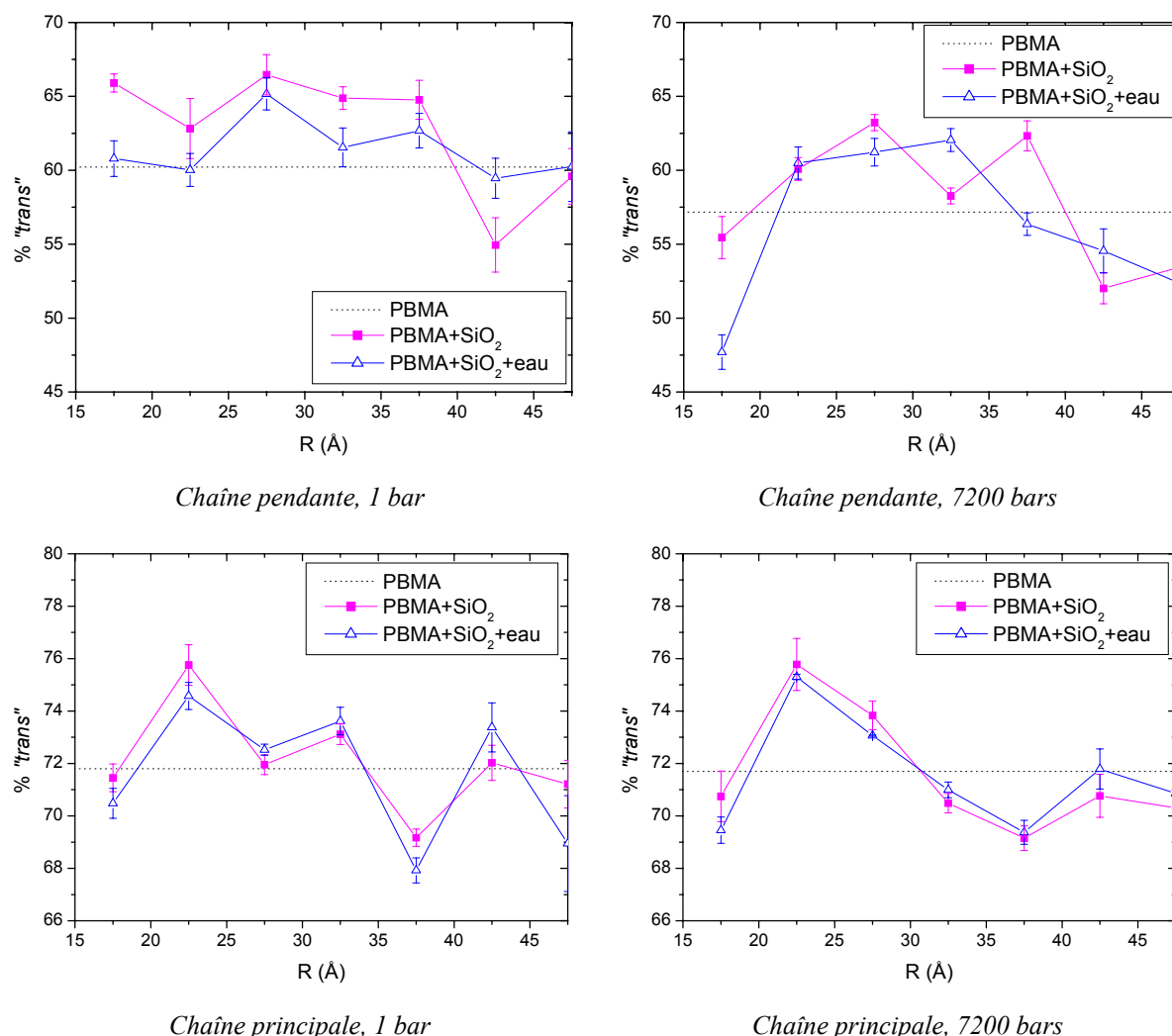
**Tableau IV-16.** Valeurs moyennes du pourcentage de conformères *trans* pour la liaison principale

Ces résultats sont donc différents de ceux obtenus dans le cas du nanocomposite modèle. En effet, on avait observé dans ce cas une augmentation du pourcentage de conformères *trans* avec l'insertion de la particule de 83,9 à 85,2%.

Afin de comprendre ces différences de comportement entre les chaînes principales et pendantes, nous avons étudié les variations de ce pourcentage en fonction de la distance R par rapport au centre de masse de la nanoparticule (Figure IV-21).

Sur ces figures, on observe, dans le cas de la chaîne butyle, une augmentation du pourcentage de conformères *trans* avec l'introduction de la nanoparticule à 1 bar, en accord avec les résultats précédents. A 7200 bars, le pourcentage de conformères *trans* reste voisin de celui obtenu pour le PBMA pur. Dans le cas de la chaîne principale, on observe des variations de ce pourcentage avec la distance R, mais on ne peut pas en déduire une tendance générale.

Dans le cas d'un nanocomposite modèle [153], on a observé une augmentation significative du pourcentage de conformères *trans* autour de la nanoparticule. Ce pourcentage diminuait ensuite progressivement jusqu'à la valeur obtenue pour le polymère pur sur une distance de 40 Å de la charge. Dans ce système, la présence de la nanoparticule influençait donc les propriétés du polymère sur une grande distance.



**Figure IV-21.** Pourcentage de conformères *trans* en fonction de R à 300 K pour la chaîne pendante et la chaîne principale

Cette analyse confirme donc le fait que la chaîne de PBMA est très rigide et s'adapte difficilement à l'insertion de la nanoparticule, par rapport à une chaîne flexible comme par exemple celle utilisée dans le cas du nanocomposite modèle.

### iii. Alignement des chaînes à la surface de la silice

Afin de compléter notre analyse sur l'influence de la présence de la particule sur la structure du PBMA, l'alignement des chaînes à l'interface a été calculé en fonction de  $R$ .

Pour cela, on considère un triplet composé de trois atomes de carbone consécutifs de la chaîne  $\{i, j, k\}$ . Un angle  $\theta$ , est alors défini entre le vecteur passant par le centre de masse de la nanoparticule de silice à l'atome  $j$  et le vecteur entre les atomes  $i$  et  $k$  (Figure IV-22).  $\theta$  correspond donc à l'angle entre le vecteur normal à l'interface passant par  $j$  et l'axe local de la chaîne. Les deux premières fonctions de Legendre  $P_1(\cos \theta)$  et  $P_2(\cos \theta)$  sont ensuite calculées en fonction de  $R$  avec une résolution de 1 Å.

$$P_1(\cos \theta) = \langle \cos \theta \rangle \quad \text{[IV-22]}$$

$$P_2(\cos \theta) = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} \quad \text{[IV-23]}$$

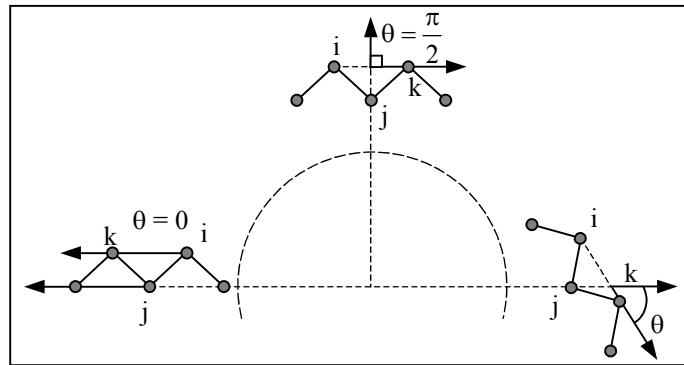


Figure IV-22. Définition de l'angle  $\theta$

La validité statistique de ces résultats est vérifiée en calculant la valeur de  $P_1(\cos \theta)$  qui, pour des raisons de symétrie, devra être nulle pour toutes les valeurs de  $R$ . Les valeurs limites de  $P_2(\cos \theta)$  sont  $-1/2$  lorsque la chaîne est alignée à la surface de la particule ( $\theta = \pi/2$ ), 1 lorsqu'elle est perpendiculaire à la surface ( $\theta = 0$ ) et 0 pour un alignement aléatoire des deux vecteurs définissant  $\theta$ .

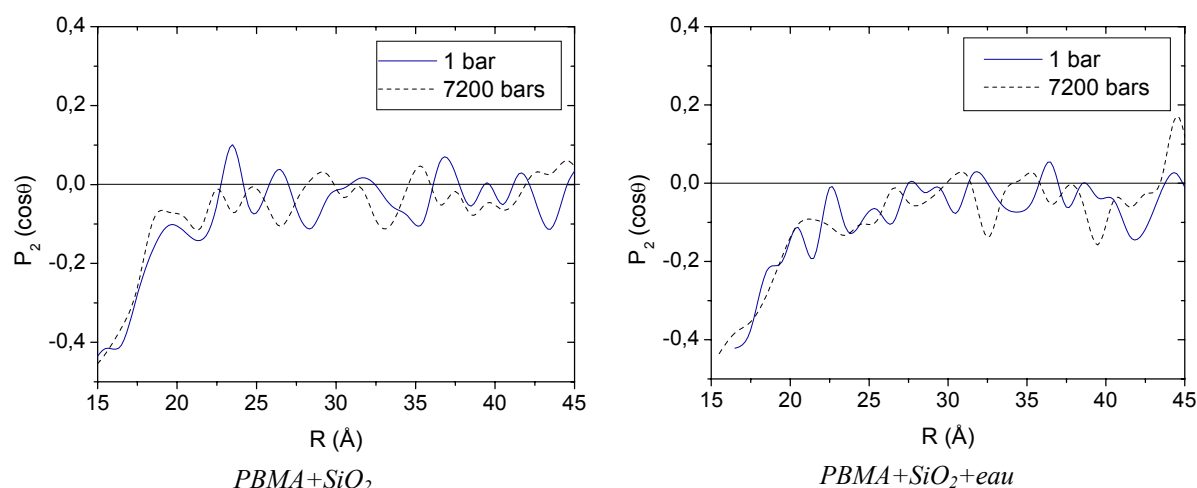
Les fonctions de Legendre ont été calculées pour différents types de triplets de manière à observer l'alignement de la chaîne principale et de la chaîne pendante du PBMA. Dans le cas des nanocomposites contenant de l'eau, l'alignement des molécules d'eau autour de la particule de silice a également été quantifié.

### a. Chaîne principale

Les valeurs moyennes de  $P_2(\cos \theta)$  pour la chaîne principale du PBMA à 300 K en fonction de la distance par rapport au centre de masse de la particule de silice sont représentées sur la figure IV-23.

On peut observer dans tous les cas que la valeur moyenne de  $P_2(\cos \theta)$  près de la particule est de l'ordre de  $-0,5$ , ce qui signifie que la chaîne principale est parallèle à l'interface jusqu'à environ 18 Å. Ce résultat peut être corrélé à la présence d'un maximum de masse volumique du PBMA à la surface de la nanoparticule. La première couche de polymère serait donc alignée sur la surface de la charge.

En comparant les résultats obtenus pour les différents systèmes, on peut observer que les maxima sont plus marqués dans le cas des nanocomposites secs, l'orientation de la chaîne principale devient aléatoire ( $P_2(\cos \theta) \sim 0$ ) vers 30 Å pour les systèmes contenant de l'eau, et vers 25 Å pour les systèmes secs.

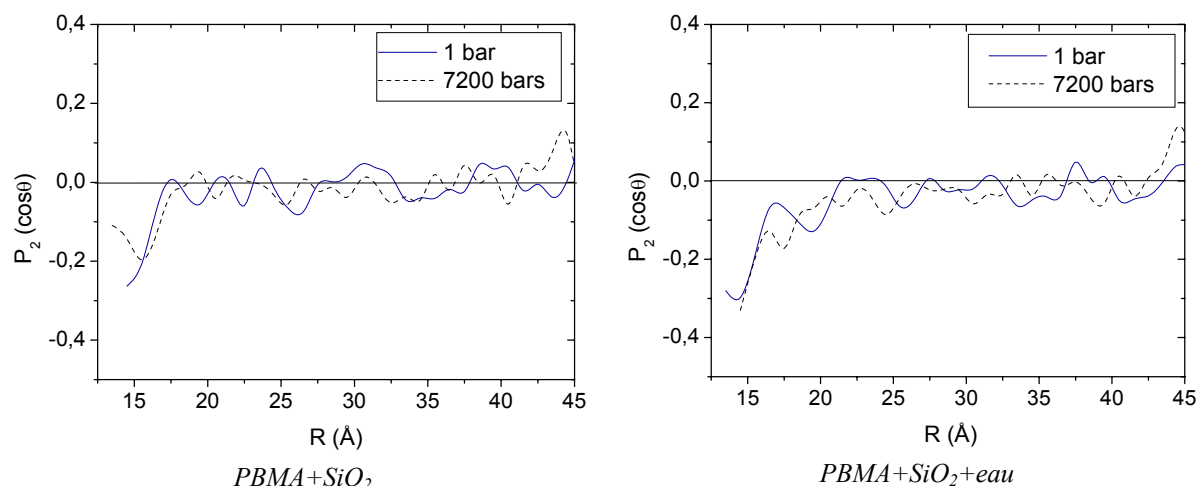


**Figure IV-23.** Valeurs moyennes de  $P_2(\cos \theta)$  en fonction de  $R$  à 300 K obtenues pour la chaîne principale

Un résultat identique a été obtenu pour le nanocomposite modèle [153], mais de manière beaucoup plus marquée. Dans ce cas, on a pu également observer des oscillations dont l'amplitude diminuait progressivement quand  $R$  augmentait. Aux grandes distances, la valeur de  $P_2(\cos \theta)$  tendait vers 0, correspondant à une orientation aléatoire de la chaîne par rapport à la surface de la silice.

### b. Chaîne pendante

Dans le cas de la chaîne pendante (Figure IV-24), l'alignement des chaînes à proximité de la surface de la silice est moins marqué que dans le cas de la chaîne principale. De plus, il devient aléatoire ( $P_2(\cos \theta) = 0$ ) vers 18 Å pour les nanocomposites secs et vers 22 Å pour les nanocomposites contenant de l'eau.



**Figure IV-24.** Valeurs moyennes de  $P_2(\cos \theta)$  en fonction de  $R$  à 300 K pour la chaîne pendante

#### c. Eau

L'orientation des molécules d'eau autour de la particule de silice a également été évaluée en fonction de la température et de la pression à l'aide des polymômes de Legendre. Quelles que soient la température et la pression, aucun alignement des molécules d'eau à la surface de la silice n'a pu être observé.

#### iv. Conclusion

L'analyse statique des nanocomposites par dynamique moléculaire nous a permis de montrer que :

- la présence de la nanoparticule n'entraîne pas le même niveau de structuration du polymère que celui observé dans le cas du nanocomposite modèle [153].
- la masse volumique de la matrice est inférieure à celle obtenue dans le cas du PBMA non renforcé,
- seules les chaînes de polymère les plus proches de la surface du renfort seraient alignées,
- le pourcentage de conformères trans pour la chaîne principale est globalement peu affecté, alors qu'il augmente pour la chaîne pendante.

Ces résultats ont été attribués à la grande rigidité de la chaîne principale du PBMA : du fait de leur longueur, les molécules de PBMA s'accommoderaient difficilement de la présence de la nanoparticule. Pour induire une structuration autour du renfort, la chaîne principale devrait en effet changer de conformation. Cela ne pouvant se produire, compte tenu de nos conditions d'essais, le système chargé ne peut relaxer les contraintes induites lors de la construction du modèle qu'en augmentant son volume.

## IV.2.4.d. Mobilité moléculaire

## i. Déplacements moyens

La moyenne des carrés des déplacements d'un atome particulier  $i$ , par rapport à une origine de temps  $t_0$  est calculée en suivant sa trajectoire pendant une simulation à pression et température fixées :

$$\Delta r_i^2(t) = \left( \vec{r}_i(t + t_0) - \mathbf{h}(t + t_0) \mathbf{h}^{-1}(t_0) \vec{r}_i(t_0) \right)^2 \quad [\text{IV-24}]$$

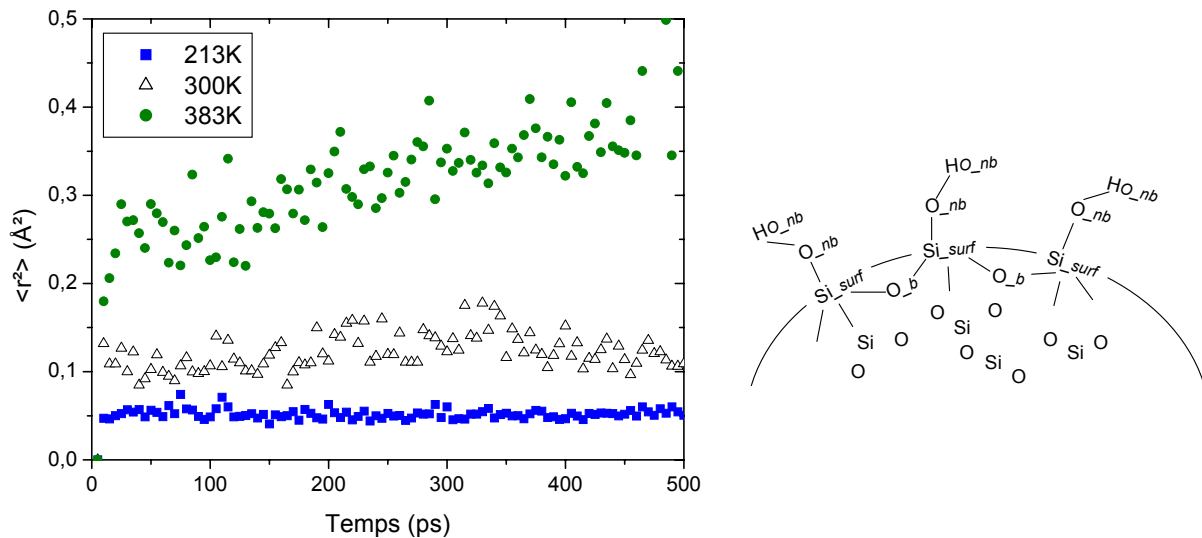
où  $\mathbf{h}$  représente la matrice 3 x 3 des vecteurs de base, décrivant la forme et la taille de la boîte. Comme  $\mathbf{h}$  varie en fonction du temps, cette méthode permet de ne pas inclure dans les déplacements ceux induits par les variations de taille et de forme de la boîte.

Ces déplacements moyens ont été calculés d'une part pour les atomes constituant la nanoparticule de silice, la matrice PBMA et l'eau à l'interface. Les résultats obtenus concernant la mobilité du PBMA dans les nanocomposites ont été comparés à ceux du PBMA pur. Les calculs ont été réalisés pour les 500 dernières picosecondes de chaque simulation, en utilisant des origines de temps séparées de 5 ps.

## a. Nanoparticule de silice

La mobilité des atomes de la surface de la nanoparticule de silice a été étudiée en fonction de la température et de la pression pour les nanocomposites "secs" ou contenant de l'eau. Pour cela, nous avons calculé le déplacement moyen des atomes en surface de la nanoparticule, (notés Si\_surf, O\_b, O\_nb sur la figure IV-26). Ce déplacement correspond à la fois aux mouvements de translation et de rotation des atomes.

Un exemple de résultat pour le système contenant de l'eau à 1 bar, est présenté sur la figure IV-25. Des résultats similaires ont été obtenus pour le système sec aux deux pressions.

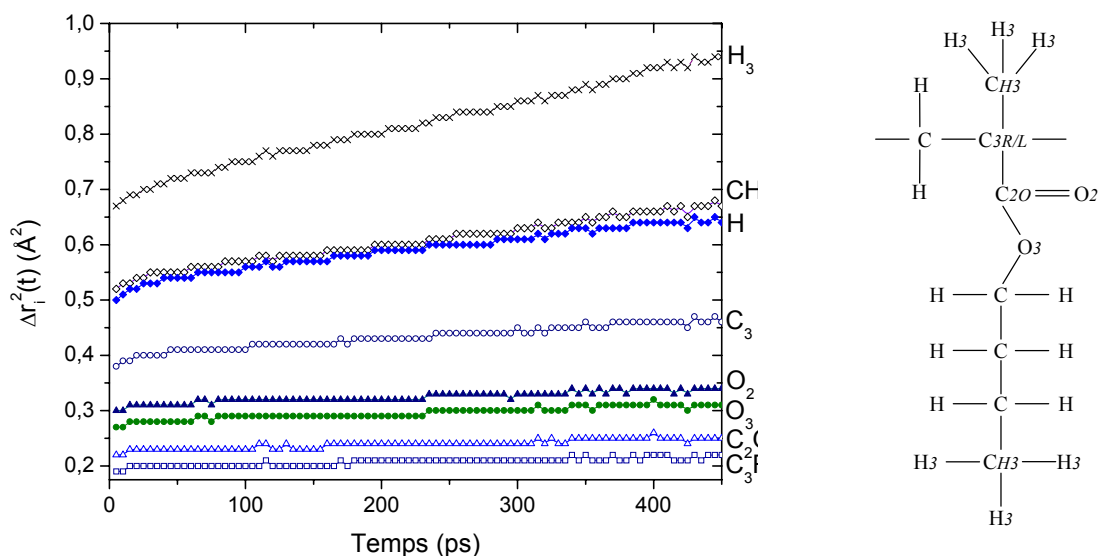


**Figure IV-25.** Carré du déplacement moyen de la nanoparticule de silice pour le système PBMA-SiO<sub>2</sub>-eau à 1 bar

Sur cette figure, on observe un accroissement de mobilité en augmentant la température, son influence étant plus faible que la pression.

#### b. Variations de mobilité dans la chaîne PBMA

La même analyse a été effectuée pour les différents types d'atomes du PBMA, dans le cas du PBMA pur et des deux nanocomposites. Un exemple de résultat obtenu dans le cas du PBMA pur à 1 bar et 300 K est présenté sur la figure IV-26.



**Figure IV-26.** Carré des déplacements moyens des atomes du PBMA pur à 1 bar et 300 K

Ces courbes montrent une augmentation rapide de  $\Delta r_i^2$  pendant les premières picosecondes jusqu'à environ 0,2 à 0,7 Å² pour ensuite croître linéairement à partir de 100 ps. Néanmoins, les déplacements des atomes de la chaîne de PBMA restent faibles, le polymère étant dans l'état vitreux.

De plus, comme pour la nanoparticule de silice, des différences de mobilité peuvent être observées en fonction du type d'atome :

- les atomes situés au voisinage du groupe carbonyle ("C3R" ou "C3L", carbone asymétrique de la chaîne principale, "C2O", "O2" et "O3") sont les moins mobiles. Leur déplacement moyen est de l'ordre de celui obtenu pour la nanoparticule de silice. Ce résultat montre que la chaîne principale du PBMA est très rigide même en l'absence de la nanoparticule de silice, et lorsqu'on augmente la température jusqu'à 383 K.
- les atomes de type "C" ont une mobilité plus élevée, mais ce type d'atome peut correspondre soit à un atome de carbone de la chaîne principale (probablement de mobilité voisine à celle de "C3R" ou "C3L") soit à un des trois atomes de carbone de la chaîne pendante butyle, certainement plus mobile.

- les atomes légers d'hydrogène ("H" et "H3") sont plus mobiles, et notamment le type "H3" situé à l'extrémité des groupements méthyle.
- l'atome de type "CH3" est le plus mobile des atomes de carbone, mais il peut correspondre au groupe méthyle placé à la fin de la chaîne butyle, ou au groupe méthyle placé sur la chaîne principale.

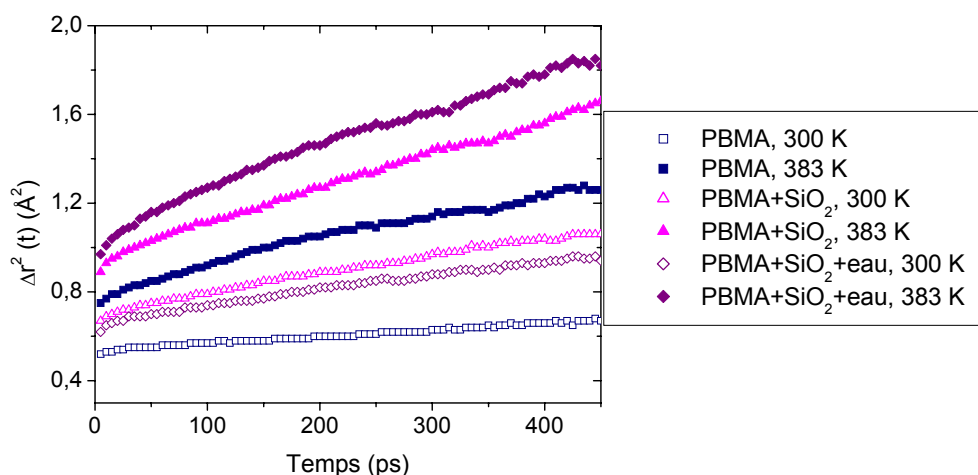
Nous pouvons donc conclure que la molécule de PBMA est très rigide même en l'absence de la nanoparticule. Cela peut être dû à la longueur de la molécule et à la présence des groupes pendants qui limitent les mouvements de la chaîne principale, compte tenu des conditions d'essai.

### c. Variations de mobilité du PBMA dans les nanocomposites

Les déplacements moyens au carré de chaque type d'atome dans les différents nanocomposites ont été quantifiés en fonction de la température et de la pression pour les 500 dernières picosecondes de chaque simulation.

Dans tous les cas, on peut observer que la mobilité des atomes de la chaîne PBMA est faible (inférieure à  $3 \text{ \AA}^2$ ). De plus, elle est encore plus réduite lorsque la pression est fixée à 7200 bars (toujours inférieure à  $1,5 \text{ \AA}^2$ ). Cette rigidité de la chaîne de PBMA a également été observée expérimentalement, par exemple par la faible valeur des temps de relaxation  $T_2$  (de l'ordre de  $50 \text{ \mu s}$ ) relatifs au PBMA en RMN du solide.

A titre d'exemple, la figure IV-27 montre les variations en fonction du temps du carré du déplacement des atomes les plus mobiles de la chaîne, de type CH<sub>3</sub>, à 1 bar dans les trois systèmes à 300 et 383 K.



**Figure IV-27.** Carré des déplacements moyens des atomes de type "CH<sub>3</sub>" du PBMA à 1 bar

Le même type de courbe est obtenu pour les autres atomes de la chaîne PBMA.

On peut observer, pour un système donné, que la mobilité des atomes dépend de la température, mais aussi de la présence de la silice et de l'eau. Les valeurs de mobilité obtenues sont croissantes quand on passe du PBMA pur au PBMA+SiO<sub>2</sub> puis au PBMA+SiO<sub>2</sub>+eau, sauf à 300 K où les atomes du système PBMA+SiO<sub>2</sub>+eau sont moins mobiles que ceux du système PBMA+SiO<sub>2</sub>. Cette augmentation de la mobilité peut être associée à la diminution de masse volumique du PBMA observée loin de la nanoparticule dans les composites par rapport à celle du polymère non renforcé.

A partir de la pente de la zone linéaire sur la figure IV-27, l'équation d'Einstein peut être utilisée pour estimer les coefficients de diffusion D :

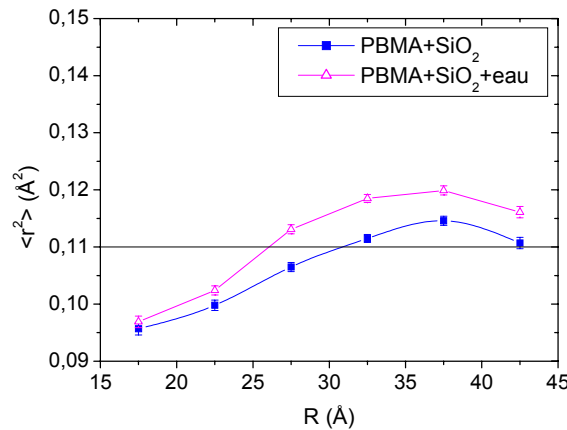
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d\langle \Delta r_i^2(t) \rangle}{dt} \quad [\text{IV-25}]$$

En analysant les courbes entre 200 et 400 ps, on obtient des coefficients de diffusion inférieurs à 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Dans le cas des nanocomposites modèles [153], un comportement inverse a été révélé : le déplacement moyen du polymère diminuerait avec l'insertion de la nanoparticule de silice. De plus, la mobilité du polymère était réduite près de l'interface avec la silice et augmentait progressivement quand R augmentait jusqu'à la mobilité moyenne du polymère non renforcé.

Pour compléter cette analyse, les déplacements moyens au carré pour un intervalle de temps de 100 ps ont également été calculés en fonction de la distance R de l'atome considéré par rapport au centre de masse de la nanoparticule. Ces calculs ont été effectués pour les atomes C3R et C3L de la chaîne principale du PBMA, et pour l'atome C2O de la chaîne pendante, et comparés à ceux des mêmes atomes dans le PBMA pur. Ils prennent en compte les 500 dernières picosecondes de chaque simulation, avec un intervalle de 5 ps.

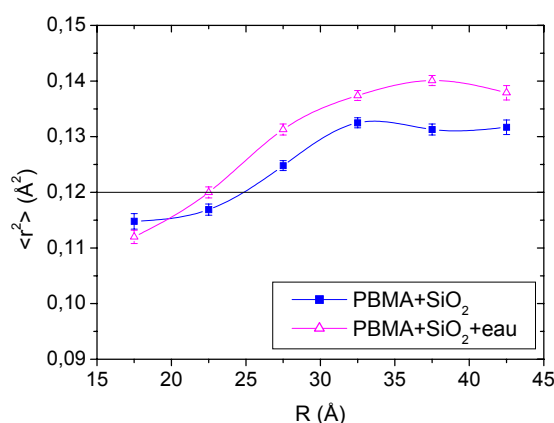
Dans le cas de la chaîne principale, les déplacements moyens au carré des atomes "C3R" et "C3L" sont représentés sur la figure IV-28 en fonction de R à 300 K



**Figure IV-28.** Déplacements moyens au carré pour les atomes "C3L" et "C3R" de la chaîne principale à 300 K et 7200 bars

On observe que les déplacements des atomes de la chaîne principale sont légèrement plus faibles à proximité de la surface de la nanoparticule, avant d'atteindre un plateau ou un maximum. De plus, on remarque que les déplacements sont plus importants avec une augmentation de la température ou une diminution de la pression. En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans les mêmes conditions pour le PBMA pur, on constate que lorsqu'on s'éloigne de la nanoparticule, les déplacements moyens des atomes de la chaîne principale sont plus élevés dans les nanocomposites que dans le PBMA pur. Ce résultat est en désaccord avec celui obtenu dans le cas des nanocomposites modèles [153], où on retrouvait la mobilité du polymère pur pour les chaînes situées à grande distance de la nanoparticule. Ce résultat peut être associé à la diminution de la masse volumique du PBMA observée dans les nanocomposites, qui permettrait aux chaînes d'avoir des mouvements de plus grandes amplitudes.

Pour étudier la mobilité de la chaîne pendante, les déplacements moyens au carré des atomes de types "C2O" ont été reportés sur la figure IV-29 à 300 K.



**Figure IV-29.** Déplacements moyens au carré pour les atomes "C2O" de la chaîne pendante à 300 K et 7200 bars

Les résultats obtenus pour la chaîne pendante sont similaires à ceux décrits précédemment pour la chaîne principale, seule l'amplitude des déplacements augmente légèrement.

Des différences importantes existent donc entre nos systèmes et l'étude précédente :

- dans le nanocomposite modèle, on a observé une diminution significative de mobilité des chaînes au voisinage de la charge, jusqu'à une distance de 40 Å par rapport à la surface de la nanoparticule.
- dans notre cas, les variations de mobilité des atomes, qu'ils appartiennent aux chaînes principale ou pendante, sont de plus faible amplitude. A proximité des charges, on peut noter une légère diminution du déplacement moyen des atomes, alors qu'à partir de 25 Å, les mouvements de chaînes seraient de plus grande

amplitude, comparativement au PBMA non renforcé. La présence d'eau a tendance à accentuer ces effets.

Afin de quantifier ces variations de mobilité, nous avons évalué le paramètre  $M$  défini comme le rapport du déplacement moyen des atomes de type "CH3" du PBMA dans le nanocomposite sur celui obtenu dans le cas du polymère non renforcé : si on considère que la mobilité moyenne du PBMA augmente de 35% avec l'insertion de la nanoparticule, sur une certaine épaisseur autour du renfort, la mobilité globale du polymère est augmentée d'un certain pourcentage obtenu grâce à une loi des mélanges :

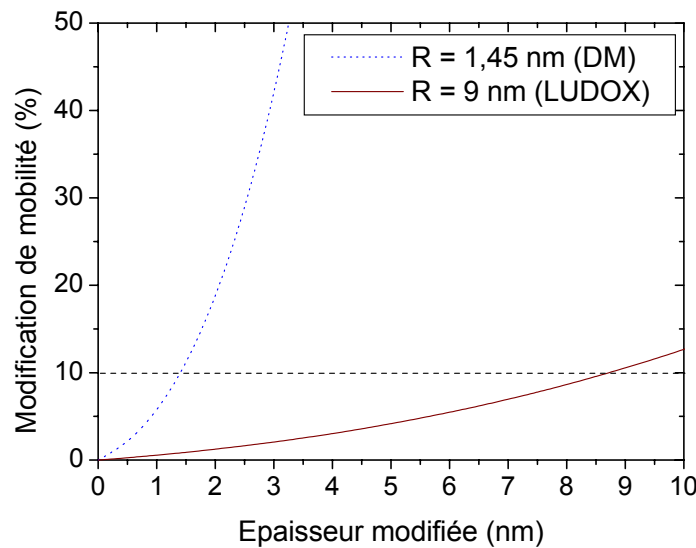
$$M = \frac{M_{\text{nano}}}{M_{\text{PBMA}}} = \frac{1}{M_{\text{PBMA}}} \left( M_{\text{mod}} V_F \left[ \left( \frac{R+e}{R} \right)^3 - 1 \right] + M_{\text{PBMA}} \left( 1 - V_F \left[ \left( \frac{R+e}{R} \right)^3 - 1 \right] \right) \right) \quad \text{[IV-26]}$$

où  $M$  est la mobilité relative du PBMA dans le nanocomposite par rapport à celle du PBMA pur,

$M_{\text{nano}}$ ,  $M_{\text{PBMA}}$  et  $M_{\text{mod}}$  sont les mobilités du PBMA respectivement globale dans le nanocomposite, du PBMA pur, et du PBMA dans la couche modifiée,

$R$  et  $e$  sont respectivement le rayon de la nanoparticule et l'épaisseur de PBMA modifiée autour de cette nanoparticule.

Sur la figure IV-30, la modification globale de mobilité  $M$  est reportée en fonction de l'épaisseur modifiée dans le cas de la nanoparticule modélisée en DM ( $R = 1,45$  nm) et de la nanoparticule expérimentale ( $R = 9$  nm).



**Figure IV-30.** Modification relative de mobilité du PBMA dans les nanocomposites en fonction de l'épaisseur de polymère modifiée autour de la silice

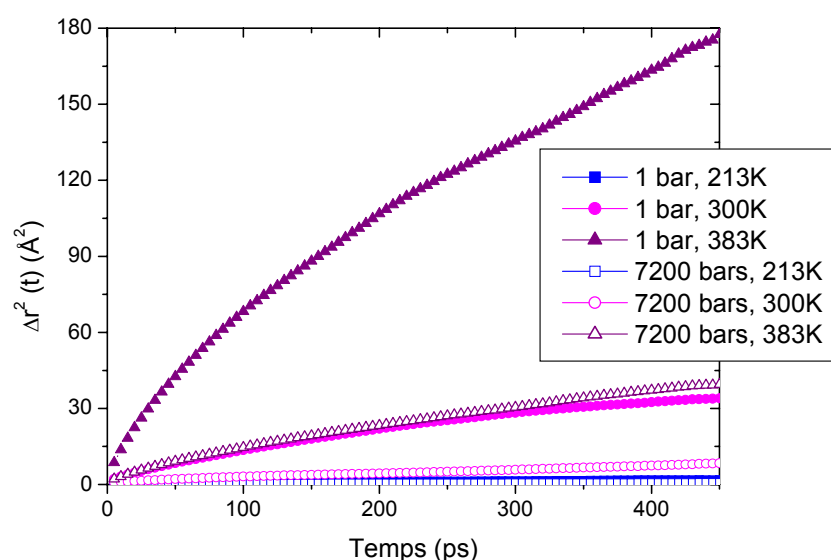
On observe que dans le cas de la nanoparticule de 1,45 nm, une faible épaisseur de polymère modifié autour de la silice induit une forte augmentation de la mobilité globale du

polymère. Pour la nanoparticule de silice utilisée expérimentalement, de 9 nm de rayon, l'augmentation globale de mobilité du PBMA avec l'épaisseur modifiée est très faible. Pour obtenir 10% d'augmentation globale de mobilité, il faut respectivement 1,5 et 8,5 nm de PBMA modifié à la surface de la silice lorsque son rayon est de 1,45 et 9 nm. S'il existe effectivement du PBMA plus mobile à la surface de la silice dans les systèmes expérimentaux, son épaisseur est peut être trop faible pour être détectée à l'aide des différentes techniques expérimentales utilisées (DSC ou RMN du solide).

#### d. Mobilité de l'eau

Une étude similaire a été effectuée sur les atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau. Les courbes obtenues dans les deux cas sont similaires, un exemple est donné sur la figure IV-31 pour les atomes d'oxygène.

On peut observer que l'eau est très peu mobile à 213 K quelle que soit la pression. Sa mobilité augmente ensuite avec la température, et reste plus faible à 7200 bars qu'à 1 bar.



**Figure IV-31.** Carré des déplacements moyens des atomes d'oxygène de l'eau

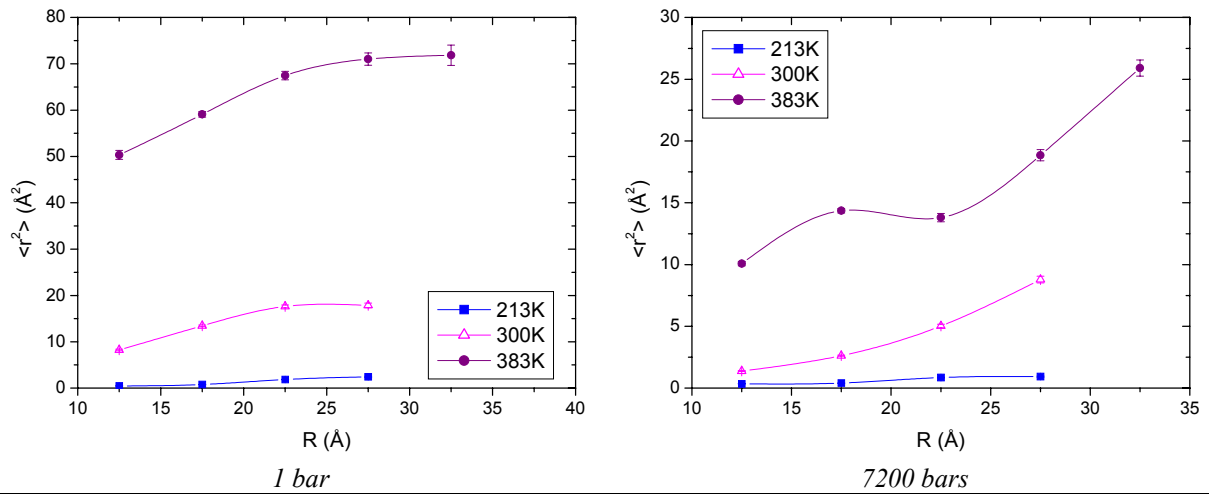
Les coefficients de diffusion  $D$  de l'eau ont été calculés à partir de la zone linéaire de  $\Delta r^2(t)$  entre 200 et 400 ps à l'aide de la relation IV-25. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV-17.

| $D$ ( $10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ ) | 213 K          | 300 K        | 383 K         |
|----------------------------------------|----------------|--------------|---------------|
| 1 bar                                  | $32,5 \pm 0,8$ | $420 \pm 10$ | $2780 \pm 10$ |
| 7200 bars                              | $6,7 \pm 0,3$  | $166 \pm 1$  | $650 \pm 10$  |

**Tableau IV-17.** Valeurs de coefficient de diffusion de l'eau dans les nanocomposites

Dans le cas de l'eau pure à 300 K, la valeur du coefficient de diffusion est de  $2,9 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s à 1 bar et  $2 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s à 7200 bars, en accord avec les résultats expérimentaux rapportés par Heyes [217]. La mobilité de l'eau dans les nanocomposites est donc réduite de 85 et 92% respectivement à 1 et 7200 bars. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu expérimentalement sur le temps de relaxation  $T_2$  de l'eau qui est plus faible dans le PBMA et les nanocomposites, par rapport au temps  $T_2$  de l'eau libre.

Comme dans les cas des chaînes de PBMA, nous avons également calculé les variations du déplacement moyen des molécules d'eau en fonction de la distance R. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-32.

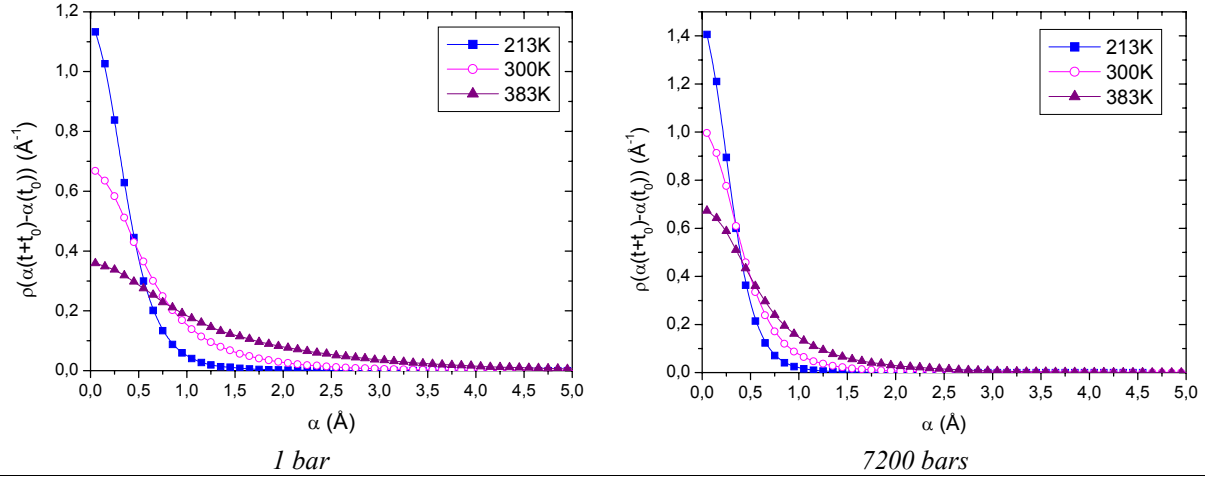


**Figure IV-32.** Déplacements moyens au carré pour les atomes d'oxygène des molécules d'eau à (a) 1 bar et (b) 7200 bars (intervalle de temps : 100 ps)

On observe que ces déplacements sont bien plus élevés que dans le cas des atomes du PBMA et qu'ils augmentent quand les molécules sont éloignées de la surface de la nanoparticule, surtout à 383 K. Ces déplacements moyens sont inférieurs à ceux obtenus dans le cas de l'eau pure ( $164 \text{ Å}^2$  pour un intervalle de temps de 100 ps à 1 bar et 300 K). Les déplacements des molécules d'eau dans les nanocomposites sont donc limités par rapport à l'eau pure. Les variations de mobilité des molécules d'eau en fonction de R pourraient être associées à la présence de molécules en interaction avec la surface de la nanoparticule de silice et d'autres molécules plus libres loin de cette surface.

Afin de compléter cette analyse, nous avons calculé les distributions des déplacements des molécules d'eau sur un intervalle de temps donné (5 ps) moyennés sur l'ensemble des origines de temps  $\rho(\alpha(t+t_0)-\alpha(t_0))$  avec  $\alpha = x, y, z$  [208]. De plus, pour accroître les statistiques, la valeur absolue des déplacements est prise en compte, moyennée selon les axes cartésiens  $x, y, z$  et sur l'ensemble des molécules d'eau. Les distributions obtenues sont reportées sur la figure IV-33. On peut observer que la largeur de ces distributions augmente

avec l'augmentation de la température ou la diminution de la pression. Cela montre donc, comme on pouvait s'y attendre, que les molécules d'eau sont plus mobiles quand la température augmente ou la pression diminue.



**Figure IV-33.** Distributions  $\rho(\alpha(t+t_0)-\alpha(t_0))$  pour les coordonnées de l'atome d'oxygène des molécules d'eau à 1 et 7200 bars pour les trois températures étudiées

Ces distributions ne peuvent pas être modélisées par une gaussienne simple, comme on l'attendrait dans le cas de la diffusion fickienne :

$$\rho(\alpha(t+t_0)-\alpha(t_0)) = \sqrt{\frac{3}{2\pi\langle r^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{3}{2\langle r^2 \rangle} \alpha^2\right) \quad [\text{IV-27}]$$

avec  $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$

Afin de rendre compte de ces évolutions, nous avons dû prendre en compte une combinaison de deux gaussiennes pondérées par un facteur  $\omega(t)$ , caractéristique de la fraction d'eau ayant une mobilité de type "1" :

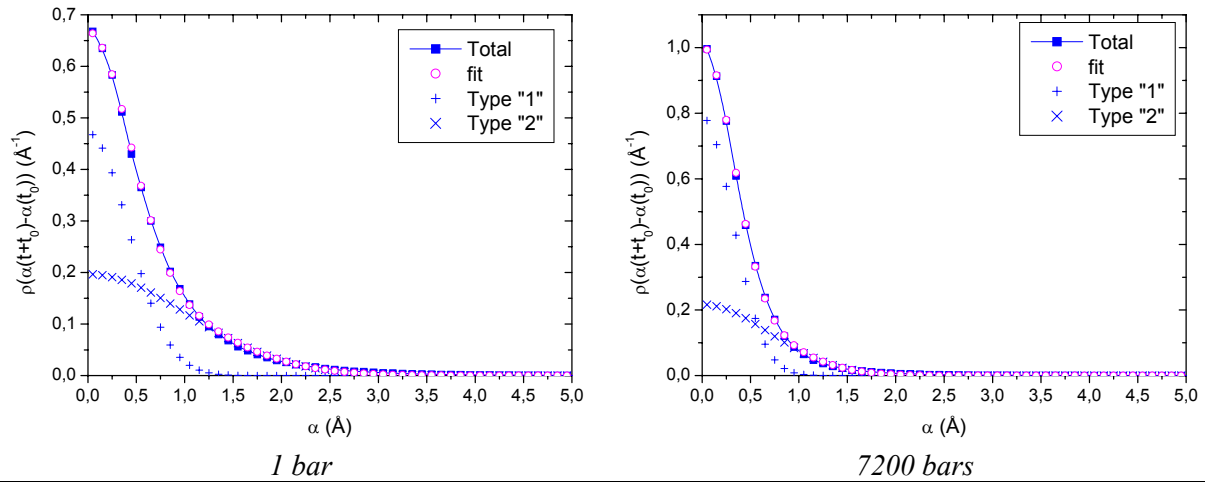
$$\rho(\alpha(t+t_0)-\alpha(t_0)) = \omega \sqrt{\frac{3}{2\pi\langle r_1^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{3}{2\langle r_1^2 \rangle} \alpha^2\right) + (1-\omega) \sqrt{\frac{3}{2\pi\langle r_2^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{3}{2\langle r_2^2 \rangle} \alpha^2\right) \quad [\text{IV-28}]$$

Cela montre que les molécules d'eau ont deux types de mouvements selon l'intervalle de temps considéré:

- le premier, désigné sur la figure IV-34 par type "1" correspond à des mouvements de faible amplitude, les molécules d'eau restant proches de leur position initiale,
- le second est associé à des mouvements à plus grande distance.

Ces mouvements sont indépendants de la position de la molécule d'eau par rapport à la nanoparticule. Ce résultat a déjà été observé par Neyertz *et al.* [208] dans le cas de polyimides.

Les valeurs de  $\omega$ ,  $\langle r_1^2 \rangle$  et  $\langle r_2^2 \rangle$  obtenues à 1 et 7200 bars pour des températures de 213, 300 et 383 K sont reportées dans le tableau IV-18.



**Figure IV-34.** Distributions de  $\rho(\alpha(t+t_0)-\alpha(t_0))$  et modélisation par deux gaussiennes à 300 K

| 1 bar |          |                                        |                                        | 7200 bars |                                        |                                        |
|-------|----------|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|       | $\omega$ | $\langle r_1^2 \rangle (\text{\AA}^2)$ | $\langle r_2^2 \rangle (\text{\AA}^2)$ | $\omega$  | $\langle r_1^2 \rangle (\text{\AA}^2)$ | $\langle r_2^2 \rangle (\text{\AA}^2)$ |
| 213 K | 0,63     | 0,24                                   | 0,91                                   | 0,64      | 0,16                                   | 0,53                                   |
| 300 K | 0,49     | 0,52                                   | 3,17                                   | 0,62      | 0,30                                   | 1,43                                   |
| 383 K | 0,32     | 1,14                                   | 10,08                                  | 0,53      | 0,53                                   | 3,63                                   |

**Tableau IV-18.** Valeurs de  $\omega$ ,  $\langle r_1^2 \rangle$  et  $\langle r_2^2 \rangle$  à 1 et 7200 bars pour des températures de 213, 300 et 383 K

A 1 bar, on peut observer que la valeur de  $\omega$  diminue quand la température augmente, ce qui signifie que la fraction de molécules de type "1" diminue au profit du type "2".

A 7200 bars, on observe une tendance similaire, mais de manière beaucoup moins prononcée. La proportion de molécules de type "1" reste élevée quelle que soit la température.

## ii. Corrélations conformationnelles

Pour évaluer les effets éventuels de la présence de la nanoparticule sur les inversions *trans*-gauche des angles de torsions les fonctions de relaxation ont été calculées :

$$R_{TT}(t) = \langle H_T(\tau_i(0)) H_T(\tau_i(t)) \rangle \quad [\text{IV-29}]$$

Dans cette équation,  $\tau_i(t)$  est la valeur de l'angle de torsion  $i$  à l'instant  $t$  et  $H_T(\tau_i(t))$  est la fonction caractéristique de l'état *trans*.  $H_T(\tau_i(t))$  prend seulement deux valeurs :

$$H_T(\tau_i(t)) = 1 \quad \text{si } -60^\circ < \tau_i(t) < 60^\circ$$

$$H_T(\tau_i(t)) = 0 \quad \text{dans les autres cas.}$$

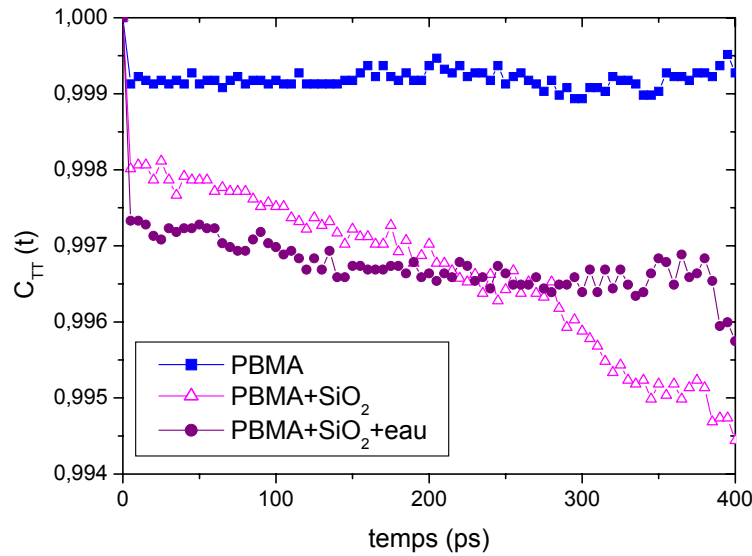
Cette méthode est présentée en détail dans une publication de D. Brown *et al.* [218] et permet de connaître le degré d'équilibre conformationnel dans un système et la vitesse à laquelle il est atteint.

Pour comparer les différents systèmes, nous avons calculé la fonction de corrélation normalisée  $C_{TT}(t)$ , définie par :

$$C_{TT}(t) = \frac{R_{TT}(t) - \langle X_T \rangle^2}{\langle X_T \rangle - \langle X_T \rangle^2} \quad [\text{IV-30}]$$

où  $\langle X_T \rangle = R_{TT}(0)$  est la fraction moyenne de conformations *trans*.

Nous avons calculé cette fonction de relaxation pour les enchaînements -C-C-C-C- de la chaîne principale. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour les trois systèmes à 1 bar et 300 K sont présentés sur la figure IV-35.

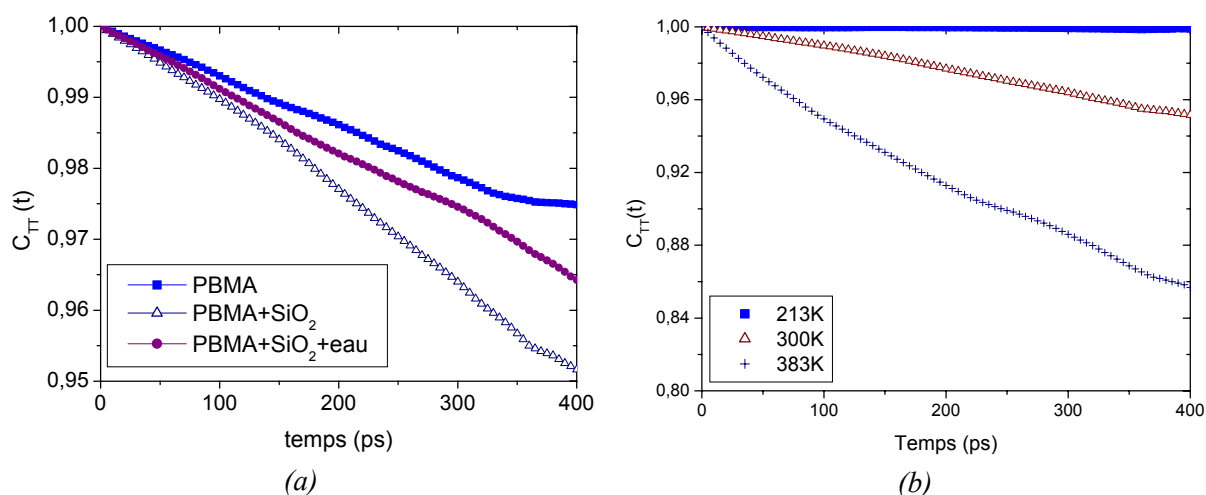


**Figure IV-35.** Fonctions de relaxation normalisées  $C_{TT}$  en fonction du temps pour les torsions des atomes -C-C-C-C- de la chaîne principale à 1 bar et 300 K

Des résultats similaires sont obtenus à 7200 bars et à 383 K. On peut observer que les torsions ne relaxent pratiquement pas, car  $C_{TT}$  reste pratiquement égal à 1. Cela confirme bien le fait que les chaînes de PBMA changent difficilement de conformation. On note cependant que la décorrélation augmente légèrement lors de l'addition de la nanoparticule et des molécules d'eau.

Dans le cas des nanocomposites modèles [153], une relaxation de la chaîne principale a pu être observée. Il a pu être montré que cette relaxation était relativement plus lente pour les chaînes proches de la surface de la silice.

Les mêmes calculs ont été effectués pour la torsion –C-C-C-C- de la chaîne pendante. Un exemple de résultat pour les trois systèmes à 1 bar et 300 K est présenté sur la figure IV-36. On peut observer que la chaîne pendante relaxe plus rapidement que la chaîne principale, notamment à 383 K. Le paramètre ayant la plus grande influence sur la décorrélation pour la chaîne pendante est la température. L'influence de la silice et de l'eau varie selon la pression et la température. Aucune tendance générale n'a pu être mise en évidence.



**Figure IV-36.** Fonctions de relaxation normalisées  $C_{TT}$  en fonction du temps pour les torsions des atomes -C-C-C-C- de la chaîne pendante (a) à 1 bar et 300 K et (b) pour le système PBMA+SiO<sub>2</sub> à 1 bar en fonction de la température

### iii. Conclusion

L'analyse de la mobilité moléculaire du PBMA a permis de mettre en évidence :

- la grande rigidité de la chaîne principale, déjà révélée expérimentalement par un faible temps de relaxation  $T_2$  en RMN du solide.
- deux types de mobilité pour les chaînes pendante et principale, l'amplitude du déplacement moyen des atomes et la vitesse de décorrélation étant nettement supérieures dans le cas de la chaîne pendante,
- une variation de la mobilité des atomes du PBMA à proximité de la nanoparticule. Au voisinage de sa surface, les chaînes semblent moins mobiles, à une distance plus importante, leur mobilité est supérieure à celle du PBMA non renforcé. Globalement, la mobilité de la matrice est supérieure à celle du polymère non renforcé.
- un faible coefficient de diffusion pour l'eau présente dans les nanocomposites par rapport à l'eau pure. Ce résultat est cohérent avec les faibles valeurs de  $T_2$  de l'eau observées expérimentalement par rapport à l'eau pure.
- un gradient de mobilité de l'eau avec la distance de la surface de la charge,

- deux types de mouvement des molécules d'eau associés à des déplacements de faible et grande amplitude.

#### IV.2.5. PROPRIETES MECANQUES DES NANOCOMPOSITES

##### IV.2.5.a. Module de compressibilité

Une estimation du module de compressibilité a été effectuée pour tous les systèmes à partir de la valeur de la masse volumique déterminée à 1 et 7200 bars et en utilisant la relation IV-20. Les valeurs obtenues correspondent donc à la moyenne du module K entre 1 et 7200 bars (Tableau IV-19).

| K (GPa)                    | 213 K         | 300 K         | 383 K         |
|----------------------------|---------------|---------------|---------------|
| PBMA                       | $7,7 \pm 0,1$ | $6,3 \pm 0,1$ | $5,1 \pm 0,1$ |
| PBMA+SiO <sub>2</sub>      | $5,7 \pm 0,1$ | $4,5 \pm 0,1$ | $4,2 \pm 0,1$ |
| PBMA+SiO <sub>2</sub> +eau | $5,3 \pm 0,1$ | $4,5 \pm 0,1$ | $3,7 \pm 0,1$ |

**Tableau IV-19.** Valeurs du module de compressibilité K pour les différents systèmes à 213, 300 et 383 K

On peut observer que la valeur de K diminue avec la température et avec la présence de la nanoparticule dans le polymère. Un résultat similaire a été observé dans le cas du nanocomposite modèle [153], attribué à la chute de la masse volumique du polymère dans le composite.

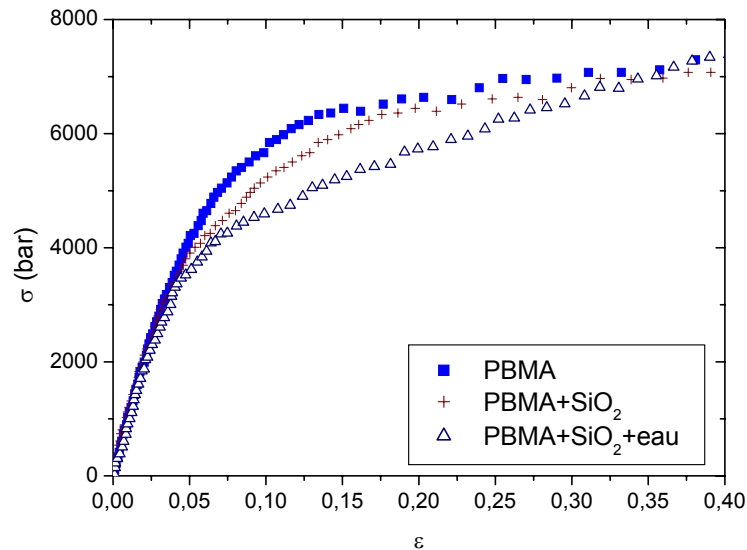
La présence d'eau dans les nanocomposites a tendance à faire diminuer le module de compressibilité moyen du composite, en accord avec les valeurs de masse volumique rapportées dans le tableau IV-14.

##### IV.2.5.b. Essais de traction

###### i. Courbes de traction

Pour étudier l'influence de la présence de la nanoparticule sur les propriétés mécaniques des nanocomposites, des modélisations de traction uniaxiale ont été effectuées sur chacun des systèmes en imposant une augmentation de contrainte de 10 bar/ps.

La figure IV-37 montre les courbes de traction obtenues pour les trois systèmes à 7200 bars et 300 K.



**Figure IV-37.** Courbes de traction à 7200 bars et 300 K pour les trois systèmes analysés

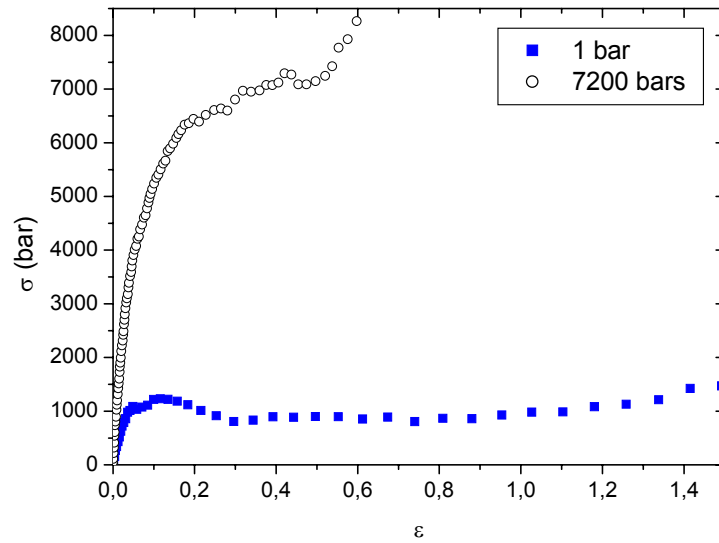
On peut observer que l'allure générale des courbes est similaire à celle obtenue expérimentalement [219] : la contrainte augmente linéairement avec la déformation jusqu'à des valeurs de 5%. Une différence de comportement peut être notée par rapport aux mesures expérimentales aux grandes déformations, où le polymère à température ambiante est à l'état vitreux et présente un comportement fragile, alors qu'on peut distinguer un comportement plastique pour des contraintes supérieures au seuil d'écoulement dans le cas de la modélisation. Cette différence est due au fait qu'aucun critère de rupture des chaînes n'a été imposé en DM et la déformation est appliquée de façon homogène dans tout le système.

Comparativement au comportement modélisé du PBMA, on n'observe pas d'effet de renforcement dû à la présence de la nanoparticule de silice. A partir de ces courbes, le module d'Young du composite semble similaire à celui obtenu dans le cas du polymère non renforcé. Cette caractéristique sera évaluée précisément ultérieurement. On note toutefois une diminution de la contrainte au seuil d'écoulement  $\sigma_y$  avec l'insertion de la nanoparticule. Ce résultat est en accord avec des mesures expérimentales effectuées par Vollenberg et Heinkens [220] qui ont relié la diminution de  $\sigma_y$  avec des concentrations de contraintes engendrées par une particule sphérique.

L'influence de l'eau sur le comportement mécanique global n'est pas significative, excepté pour des contraintes supérieures à  $\sigma_y$ .

## ii. Influence de la pression et de la température

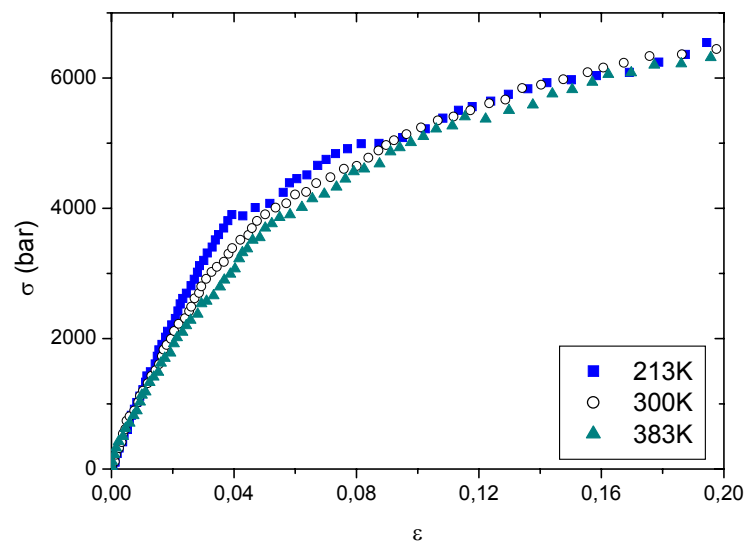
Nous avons ensuite analysé l'influence de la pression et de la température sur les différents systèmes (Figures IV-38 et IV-39).



**Figure IV-38.** Courbes de traction du système PBMA+SiO<sub>2</sub> à 300 K pour 1 et 7200 bars

Des augmentations du module d'Young et de la contrainte au seuil d'écoulement peuvent être observées sur la figure IV-38, en accord avec les résultats expérimentaux rapportés par Ward [219].

On peut observer que l'influence de la température sur le comportement en traction du système PBMA+SiO<sub>2</sub> est inférieure à celle de la pression dans la gamme étudiée. Ce résultat est dû au fait que le polymère reste à l'état vitreux quelle que soit la température considérée en raison des grandes vitesses de sollicitation imposées (de l'ordre de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ ).



**Figure IV-39.** Courbes de traction pour le système PBMA+SiO<sub>2</sub> à 7200 bars en fonction de la température

### iii. Module d'Young

A partir de ces courbes, le module d'Young à 5% de déformation a été calculé. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau IV-20.

| GPa                        | 1 bar         |               |               | 7200 bars      |               |               |
|----------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|
|                            | 213K          | 300 K         | 383 K         | 213K           | 300 K         | 383 K         |
| PBMA                       | $3,5 \pm 0,2$ | $3,2 \pm 0,1$ | $2,5 \pm 0,1$ | $9,1 \pm 0,1$  | $9,0 \pm 0,1$ | $8,5 \pm 0,1$ |
| PBMA+SiO <sub>2</sub>      | $2,3 \pm 0,1$ | $2,4 \pm 0,1$ | $2,3 \pm 0,1$ | $10,1 \pm 0,2$ | $8,9 \pm 0,2$ | $8,1 \pm 0,1$ |
| PBMA+SiO <sub>2</sub> +eau | $2,6 \pm 0,1$ | $2,4 \pm 0,1$ | $2,1 \pm 0,1$ | $9,2 \pm 0,2$  | $8,2 \pm 0,1$ | $7,4 \pm 0,1$ |

**Tableau IV-20.** Valeurs du module d'Young pour les différents nanocomposites étudiés

Pour une pression de 1 bar, on peut observer une valeur du module d'Young supérieure à celle obtenue expérimentalement. En effet, on a obtenu expérimentalement des valeurs à l'état vitreux de 1,4 GPa pour le polymère pur et 1,9 GPa pour le nanocomposite renforcé par 5 % de silice. Malgré les grandes différences de vitesse de déformation ou de fréquences utilisées pour ces deux approches, on s'attendrait à des valeurs similaires quand la température tend vers 0 K. Expérimentalement, cette invariance du module avec la fréquence a été largement confirmée [221], et des observations similaires ont été effectuées par dynamique moléculaire pour le même mode de sollicitation que celui des simulations [222].

Les différences existant entre les résultats obtenus expérimentalement et par DM peuvent provenir :

- des hypothèses utilisées pour la modélisation des nanocomposites, comme par exemple le choix du champ de forces,
- de l'hétérogénéité de déformation apparaissant lors d'un essai réel induits par les défauts présents dans les matériaux (résidus de polymérisation, distribution de longueurs de chaînes, conservation de la structure initiale des latex...).

L'insertion de la nanoparticule dans le PBMA n'entraîne pas l'effet de renforcement observé expérimentalement. On peut supposer que cet effet peut être compensé par la diminution des propriétés de la matrice. De plus, contrairement au système modélisé où les renforts sont parfaitement dispersés, il a été montré dans le système réel que les particules avaient tendance à s'agréger, ce qui conduit à une augmentation du module d'Young [97, 98].

En ce qui concerne les variations de E avec la pression et la température, on peut observer que l'augmentation de la température entraîne une faible diminution du module. Les effets dus à la pression sont relativement importants : E augmente d'un facteur 3 quand la

pression passe de 1 à 7200 bars. Une augmentation de  $E$  d'un facteur 2 a été observée expérimentalement dans le cas du PMMA [219] pour une même différence de pression.

#### **IV.2.6. CONCLUSION**

Un modèle atomistique de nanocomposite, développé pour être le plus proche possible des nanocomposites analysés expérimentalement, nous a permis d'étudier l'influence d'une nanoparticule sur la mobilité et la structure des chaînes de PBMA.

Comme dans le cas des nanocomposites réels, nous avons pu observer la grande rigidité de la chaîne principale du PBMA, qui limite la relaxation du polymère. Une mobilité plus importante pour la chaîne pendante a été mise en évidence à partir de ce modèle.

L'insertion du renfort entraîne une augmentation globale de volume libre du polymère. La structuration des chaînes à la surface de la silice s'étend sur une très faible distance par rapport à d'autres modèles de nanocomposites. La diminution de mobilité des chaînes de PBMA observée à proximité des charges est compensée par son augmentation à plus grande distance.

L'analyse des propriétés mécaniques des matériaux a révélé un comportement de type élasto-plastique, contrairement aux systèmes réels qui présentent un comportement fragile. Cela pourrait être dû au fait qu'aucun critère de rupture des chaînes n'a été imposé en DM. Par rapport au comportement du PBMA non renforcé, l'introduction de la nanoparticule entraîne une diminution de la contrainte au seuil d'écoulement, associée à des concentrations de contraintes à proximité de la charge. La valeur du module d'Young calculée par DM est supérieure à celle obtenue expérimentalement. Cette différence pourrait provenir du modèle utilisé en DM, mais aussi de la présence de défauts dans les systèmes réels, qui ne sont pas pris en compte lors de la modélisation. Enfin, l'effet de renforcement dû à l'insertion du renfort, qui n'est pas observé lors des simulations, pourrait être compensé par la diminution des propriétés de la matrice.

## **CONCLUSION**

## CONCLUSION

---

L'objectif de ce travail était d'étudier les mécanismes à l'origine des effets de renforcement observés dans le cas des matériaux nanocomposites. Pour cela, des systèmes modèles, à matrice polymère amorphe renforcée par des nanoparticules de silice, ont été élaborés. Les propriétés morphologiques, physico-chimiques et mécaniques de ces matériaux ont été analysées. Les résultats obtenus ont ensuite été confrontés à une étude théorique entreprise à deux échelles : la modélisation micromécanique à l'échelle mésoscopique, et la dynamique moléculaire à l'échelle atomique.

Les nanocomposites polymère – silice ont été obtenus à partir du mélange de deux suspensions colloïdales : un latex de poly(méthacrylate de butyle) et la silice colloïdale. Cette méthode nous a permis d'obtenir des matériaux transparents et homogènes jusqu'à 32 %vol. de silice (au-delà de ce taux, les échantillons deviennent cassants et présentent de nombreuses fissures). La caractérisation physico-chimique de ces matériaux a révélé la présence d'une à deux couches de molécules d'eau à la surface des nanoparticules de silice. De plus, nous avons pu observer leur agrégation dès les plus faibles taux, et montrer par diffusion des rayons X aux petits angles le caractère fractal de ces agrégats. Enfin, l'apparition d'un chemin percolant de charges a été mise en évidence pour une fraction de silice supérieure à 5 % vol.

L'influence du taux de charges sur la mobilité moléculaire du polymère a ensuite été étudiée à l'aide de différentes techniques expérimentales : la calorimétrie différentielle et la RMN du solide. Nous avons pu constater que la présence des nanoparticules de silice n'induisait aucune variation de mobilité locale ou globale du PBMA.

De plus, l'analyse du comportement viscoélastique des nanocomposites a permis de montrer, à taux de charges croissant :

- une augmentation de la partie réelle du module ( $E'$  ou  $G'$ ) sur toute la gamme de température analysée, notamment à l'état caoutchoutique,
- une forte diminution de l'amplitude de la relaxation principale associée à  $T_g$ , ainsi que son décalage vers les basses températures,
- l'écoulement des échantillons faiblement renforcés pour des températures supérieures à 70°C, la formation du réseau percolant de charges empêchant ce phénomène à partir d'une fraction critique de charges  $V_C$ .

Ces résultats ont ensuite été confrontés aux résultats théoriques issus de différentes approches. A l'échelle mésoscopique, nous avons montré au moyen d'un modèle micromécanique adapté que la présence du réseau percolant de charges pouvait être à l'origine du fort effet de renforcement (couplage mécanique entre phases) observé à l'état

caoutchoutique. Cette approche a également permis de prédire le décalage de la relaxation associée à  $T_g$  vers les basses températures pour les composites renforcés par  $V_F > V_C$ .

A l'échelle atomique, nous avons analysé un système PBMA – silice par dynamique moléculaire, en tenant compte de la présence d'eau dans les nanocomposites. Grâce à ce modèle, nous avons pu confirmer la rigidité de la chaîne principale du PBMA, déjà mise en évidence expérimentalement en RMN du solide. De plus, l'insertion de la nanoparticule provoque une augmentation globale du volume du polymère. Les chaînes sont structurées sur une faible distance autour de la nanoparticule, leur diminution de mobilité étant compensée par une augmentation à plus grande distance. En ce qui concerne les propriétés mécaniques des nanocomposites, du fait qu'aucun critère de rupture n'est imposé, un comportement élasto-plastique a été mis en évidence, alors qu'expérimentalement, le matériau est fragile. La présence de la nanoparticule conduit à une diminution de la contrainte au seuil d'écoulement. Celle-ci peut provenir de l'apparition de concentrations de contraintes autour du renfort. Les valeurs du module d'Young déterminées en DM sont supérieures à celles obtenues expérimentalement. Différentes hypothèses pourraient expliquer ces écarts :

- d'une part, le modèle utilisé en DM lui-même de par ses simplifications et le choix du champ de forces,
- d'autre part, la présence de défauts dans les systèmes réels, qui ne sont pas pris en compte lors de la modélisation.
- enfin, l'effet de renforcement de la silice, qui n'est pas observé lors des simulations, pourrait être compensé par la diminution des propriétés de la matrice.

Afin de poursuivre et de confirmer les résultats de ce travail, il serait intéressant, au niveau expérimental, de modifier la morphologie des nanocomposites. Cela serait possible de différentes manières, comme, par exemple, l'utilisation de renforts de tailles différentes, la modification de la chimie de surface de la silice, par un traitement silane ou l'ajout de tensio-actifs. Cette dernière solution pourrait, de plus, supprimer la présence de molécules d'eau à l'interface silice polymère.

Au niveau de la modélisation par dynamique moléculaire, l'étude d'un système nanocomposite avec des chaînes plus mobiles permettrait de compléter la présente étude, en diminuant par exemple la longueur des chaînes. Les simulations pourraient également être effectuées à plus haute température afin d'augmenter la mobilité du polymère selon le principe de superposition temps-température. Un système plus proche des systèmes expérimentaux pourrait être obtenu en augmentant la taille du modèle pour simuler plusieurs nanoparticules distribuées de manière aléatoire.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

1. B.M. Novak, M.W. Ellsworth, C. Verrier, *Nanostructured organic-inorganic hybrid materials synthesized through simultaneous process*, in *Hybrid organic-Inorganic Composites*, J.E. Mark, C. Y-C Lee, P.A. Bianconi, 1995, Vol. 585, p. 86-96, American Chemical Society
2. A. Guyot, *Synthèse de petites particules polymères sphériques de taille contrôlée*, Journal de Chimie-Physique, 1987, **84**(9), p. 1-9
3. M. Chainey, J. Hearn, M.C. Wilkinson, *Kinetics of the surfactant-free emulsion polymerization of styrene : application of quantitative theories to the post nucleation stage*, Journal of Polymer Science, 1987, **25**, p. 505-518
4. P. Espiard, *Encapsulation de silices colloïdales par polymérisation en émulsion : latex filmogènes*, Thèse de l'Université Claude Bernard, 1992
5. Q. Wang, S. Fu, T. Yu, *Emulsion polymerization*, Progress in Polymer Science, 1994, **19**, p. 703-753
6. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, 1979, John Wiley and Sons, New York
7. A.P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, O. Barres, A. Burneau, Y. Grillet, *Hydroxyles des silices divisées*, Advances in Colloid and Interface Science, 1990, **33**, p. 91-330
8. L.T. Zhuravlev, *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, **173**, p. 1-38
9. P. Hajji, L. David, J.-F. Gérard, J.-P. Pascault, G. Vigier, *Synthesis, structure and morphology of polymer-silica hybrid nanocomposites based on hydroxyethyl methacrylate*, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, 1999, **37**, p. 3172-3187
10. N. Garin, *Caractérisation par résonance magnétique nucléaire de l'interaction matrice élastomère-particules de silice en présence d'agents de couplage*, Thèse de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 1999
11. S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinistö, *Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with  $^1\text{H}$  MAS NMR results*, Thermochimica Acta, 2001, **379**, p. 201-212
12. M. Peussa, S. Härkönen, J. Puputti, L. Niinistö, *Application of PLS multivariate calibration for the determination of the hydroxyl group content in calcined silica by DRIFTS*, Journal of Chemometrics, 2000, **14**, p. 501-512
13. R.F. de Farias, C. Airoidi, *Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface*, Journal of Thermal Analysis, 1998, **53**, p. 751-756
14. A.P. Legrand, H. Hommel, J.B. d'Espinose de la Caillerie, *On the silica edge, an NMR point of view*, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, **158**, p. 157-163

15. J.B. d'Espinose de la Caillerie, M.R. Aimeur, Y. El Kortobi, A.P. Legrand, *Water adsorption on pyrogenic silica followed by  $^1\text{H}$  MAS NMR*, Journal of Colloid and Interface Science, 1997, **194**, p. 434-439
16. J.L. Keddie, *Film formation of latex*, Materials Science and Engineering, 1997, **21**, p. 101-170
17. P.R. Sperry, B.S. Snyder, M.L. O'Dowd, P.M. Lesko, *Role of water in particle deformation and compaction in latex film formation*, Langmuir, 1994, **10**, p. 2619-2628
18. E.M. Boczar, B.C. Dionne, Z. Fu, A.B. Kirk, P.M. Lesko, A.D. Koller, *Spectroscopic studies of polymer interdiffusion during film formation*, Macromolecules, 1993, **26**, p. 5772-5781
19. J. Feng, H. Pham, V. Stoeva, M.A. Winnik, *Polymer diffusion in latex films at ambient temperature*, Journal of Polymer Science, part B : Polymer Physics, 1998, **36**, p. 1129-1139
20. J. Feng, M.A. Winnik, A. Siemiarczuk, *Interface characterization in latex blend films by fluorescence energy transfer*, Journal of Polymer Science, part B : Polymer Physics, 1998, **36**, p. 1115-1128
21. D. Juhué, J. Lang, *Film formation from dispersion of core-shell latex particles*, Macromolecules, 1995, **28**, p. 1306-1308
22. D. Juhué, J. Lang, *Latex film formation in the presence of organic solvents*, Macromolecules, 1994, **27**, p. 695-701
23. D. Juhué, W. Wang, M.A. Winnik, *Influence of a coalescing aid on polymer diffusion in poly(butyl methacrylate) latex films*, Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1993, **14**, p. 345-349
24. S. Kawagushi, E. Odrobina, M.A. Winnik, *Non-ionic surfactant effect on polymer diffusion in poly(butyl methacrylate) latex films*, Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1995, **16**, p. 861-868
25. H.-B. Kim, M.A. Winnik, *Factors affecting interdiffusion rates in films prepared from latex particles with a surface rich in acid groups and their salts*, Macromolecules, 1995, **28**, p. 2033-2041
26. H.-B. Kim, Y. Wang, M.A. Winnik, *Synthesis, structure and film-forming properties of poly(butyl methacrylate)-poly(methacrylic acid) core shell latex*, Polymer, 1994, **35**(8), p. 1779-1786
27. H.-B. Kim, M.A. Winnik, *Effect of surface acid group neutralization on interdiffusion rates in latex films*, Macromolecules, 1994, **27**, p. 1007-1012
28. Y. Wang, C.L. Zhao, M.A. Winnik, *Molecular diffusion and latex film formation : an analysis of direct nonradiative energy transfer experiments*, Journal of Chemical Physics, 1991, **95**(3), p. 2143-2153
29. Y. Wang, M.A. Winnik, *Polymer diffusion across interfaces in latex films*, Journal of Chemical Physics, 1993, **97**, p. 2507-2515
30. C.L. Zhao, Y. Wang, Z. Hruska, M.A. Winnick, *Molecular aspects of latex film formation : an energy transfer study*, Macromolecules, 1990, **23**, p. 4082-4087

31. M. Joanicot, V. Granier, K. Wong, *Structure of polymer within the coating : an atomic force microscopy and small angle neutron scattering study*, Progress in Organic Coatings, 1997, **32**, p. 109-118
32. Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, P. Lindner, B. Cabane, *Film formation with latex particles*, Colloid and Polymer Science, 1992, **270**, p. 806-821
33. Y. Chevalier, *Small-Angle Neutron Scattering for Studying Latex Film Structure*, TRIP, 1996, **4**(6), p. 197-203
34. Y. Chevalier, M. Hidalgo, J.-Y. Cavaillé, B. Cabane, *Small angle neutron scattering studies of composite latex film structure*, Progress in Organic Coatings, 1997, **32**, p. 35-41
35. Y. Chevalier, M. Hidalgo, J.-Y. Cavaillé, B. Cabane, *Structure of waterborne organic composite coatings*, Macromolecules, 1999, **32**, p. 7887-7896
36. K. Hahn, G. Ley, R. Oberthür, *On the particle coalescence in latex films*, Colloid and Polymer Science, 1986, **264**, p. 1092-1096
37. K. Hahn, G. Ley, R. Oberthür, *On the particle coalescence in latex films (II)*, Colloid and Polymer Science, 1988, **266**, p. 631-639
38. M.C. Goh, D. Juhué, O.M. Leung, Y. Wang, M.A. Winnik, *Annealing effects on the surface structure of latex films studied by atomic force microscopy*, Langmuir, 1993, **9**, p. 1319-1322
39. A. Goudy, M.L. Gee, S. Biggs, S. Underwood, *Atomic force microscopy study of polystyrene latex film morphology : effects of aging and annealing*, Langmuir, 1995, **11**, p. 4454-4459
40. K.L. Hoy, *Estimating the effectiveness of latex coalescing aids*, Journal of Paint Technology, 1973, **45**(579), p. 51-56
41. K.L. Hoy, *Coalescence and film formation from latexes*, Journal of Coating Technology, 1996, **68**(853), p. 33-39
42. D. Juhué, J. Lang, *Latex film surface morphology studied by atomic force microscopy : effect of a non-ionic surfactant post-added to latex dispersion*, Colloid and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects, 1994, **87**, p. 177-185
43. D. Juhué, J. Lang, *Effect of surfactant postadded to latex dispersion on film formation : a study by atomic force microscopy*, Langmuir, 1993, **9**, p. 792-796
44. D. Juhué, Y. Wang, J. Lang, O.-M. Leung, M.C. Goh, M.A. Winnik, *Surfactant exudation in the presence of a coalescing aid in latex films studied by atomic force microscopy*, Journal of Polymer Science, Part. B : Polymer Physics, 1995, **33**, p. 1123-1133
45. F. Lin, D.J. Meier, *A study of latex film formation by atomic force microscopy I. A comparison of wet and dry conditions*, Langmuir, 1995, **11**, p. 2726-2733
46. F. Lin, D.J. Meier, *A study of latex film formation by atomic force microscopy 2. Film formation vs rheological properties : Theory and Experiment*, Langmuir, 1996, **12**, p. 2774-2780
47. Y.J. Park, D.Y. Lee, M.C. Khew, J.H. Kim, *Atomic force microscopy study of PBMA latex film formation : effects of carboxylated random copolymer*, Colloid and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, **139**, p. 49-54

48. Y.J. Park, M.C. Khew, C.C. Ho, J.H. Kim, *Kinetics of latex formation of PBMA latex in the presence of alkali-soluble resin using atomic force microscopy*, Colloid and Polymer Science, 1998, **276**, p. 709-714
49. Y. Wang, A. Kats, D. Juhu  , M.A. Winnik, *Freeze-fracture studies of latex films formed in the absence and presence of surfactant*, Langmuir, 1992, **8**, p. 1435-1442
50. Y. Wang, D. Juhu  , M.A. Winnik, O.M. Leung, M.C. Goh, *Atomic Force Microscopic study of latex film formation*, Langmuir, 1992, **8**, p. 760-762
51. A. Zosel, *Film formation from polymer latices*, Progress in Colloid and Polymer Science, 1996, **101**, p. 86-92
52. B.J. Roulstone, M.C. Wilkinson, J. Hearn, A.J. Wilson, *Studies on polymer latex films, 1. A study of latex film morphology*, Polymer International, 1991, **24**, p. 87-94
53. Y. Wang, C.-L. Zhao, M.A. Winnik, *Molecular diffusion and latex film formation : an analysis of direct nonradiative energy transfer experiments*, Journal of Chemical Physics, 1995, **3**, p. 2143-2153
54. M.A. Winnik, Y. Wang, *Latex film formation at the molecular level : The effect of coalescing aids on polymer diffusion*, Journal of Coating Technology, 1992, **64** (811), p. 51-61
55. H.J. Butt, R. Kuropka, B. Christensen, *Latex film formation studied with the atomic force microscope : influence of aging and annealing*, Colloid and Polymer Science, 1994, **272**, p. 1218-1223
56. S. Lepizzera, C. Lhommeau, G. Dilger, T. Pith, M. Lambla, *Film forming ability and mechanical properties of coalesced latex blends*, Journal of Polymer Science, Part. B : Polymer Physics, 1997, **35**, p. 2093-2101
57. J. Rottstegge, K. Landfester, M. Wilhelm, H.W. Spiess, C. Heldmann, *Different types of water in the film formation process of latex dispersions as detected by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Colloid and Polymer Science, 2000, **278**, p. 236-244
58. P. Mc Conville, J.M. Pope, *<sup>1</sup>H NMR T<sub>2</sub> relaxation in contact lens hydrogels as a probe of water mobility*, Polymer, 2001, **42**, p. 3559-3568
59. F. Mellinger, M. Wilhelm, K. Landfester, H.W. Spiess, A. Haunschild, J. Packusch, *Structure of water-containing latexes: Remagnetization effects during solid-state NMR spin-diffusion experiments*, Acta Polymerica, 1998, **49**, p. 108-115
60. F.M. Coyle, S.J. Martin, V.J. McBrierty, *Dynamics of water molecules in polymers*, Journal of Molecular Liquids, 1996, **69**, p. 95-116
61. G. Lachenal, *Structural investigations and monitoring of polymerization by NIR spectroscopy*, Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1998, **6**, p. 299-306
62. U. Schulz, N. Kaiser, *Near-infrared spectroscopy for monitoring water permeability of optical coatings on plastics*, Applied Optics, 1997, **36**(4), p. 862-865
63. G. Beaucage, T.A. Ulibarri, E.P. Black, D.W. Schaefer, *Multiple size scale structures in silica-siloxane composites studied by small angle scattering*, in *Hybrid organic-inorganic composites*, J.E. Mark, C.Y.-C. Lee, and P.A. Bianconi, 1996, American Chemical Society., p. 97-111

64. Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, F. Boué, *Modes of deformation in a soft/hard nanocomposite: A SANS study*, Europhysics Letters, 1999, **46**(4), p. 472-478
65. M. Wagner, *Renforcement des élastomères par les charges : Mobilité moléculaire et spécificité des interactions à l'interface silice/caoutchouc styrène-butadiène*, Thèse de l'Université de Haute Alsace, 1997
66. J.L. Leblanc, *Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds*, Progress Polymer Science, 2001
67. S. Ono, Y. Kiuchi, J. Sawanobori, M. Ito, *Structure development in silica-filled rubber composites*, Polymer International, 1999, **48**, p. 1035-1041
68. G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg, *Dynamic Mechanical Study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers*, Macromolecules, 1995, **28**, p. 6067-6077
69. M.Y. Boluk, H.P. Schreiber, *Interfacial interactions and the properties of filled polymers, I. Dynamic-mechanical responses*, Polymer Composites, 1986, **7**(5), p. 295-301
70. Y.C. Ou, Z.Z. Yu, A. Vidal, J.B. Donnet, *Effects of alkylation of silicas on interfacial interaction and molecular motions between silicas and rubber*, Journal of Applied Polymer Science, 1996, **59**, p. 1321-1328
71. K. Mukhopadhyay, D.K. Tripathy, S.K. De, *Dynamic mechanical properties of silica-filled ethylene vinyl acetate rubber*, Journal of Applied Polymer Science, 1993, **48**, p. 1089-1103
72. F. Yatsuyanagi, H. Kaidou, M. Ito, *Relationship between viscoelastic properties and characteristics of filler-gel in filled rubber systems*, Rubber Chemistry and Technology, 1999, **72**, p. 657-672
73. J. Berriot, F. Lequeux, L. Monnerie, H. Montes, D. Long, P. Sotta, *Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a  $^1\text{H}$  NMR study*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, **307-310**, p. 719-724
74. J. Leisen, J. Breidt, J. Kelm,  *$^1\text{H}$  NMR relaxation studies of cured natural rubbers with different carbon black fillers*, Rubber Chemistry and Technology, 1999, **72**, p. 1-14
75. R. Simonutti, A. Comotti, F. Negroni, P. Sozzani,  *$^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  solid state NMR of rubber-silica composite materials*, Chemistry of Materials, 1999, **11**, p. 822-828
76. V.M. Litvinov, P.A.M. Steeman, *EPDM-Carbon black interactions and the reinforcement mechanisms, as studied by low-resolution  $^1\text{H}$  NMR*, Macromolecules, 1999, **32**, p. 8476-8490
77. N.K. Dutta, N. Roy Choudhury, B. Haidar, A. Vidal, J.-B. Donnet, *High resolution solid-state NMR investigation of the filler-rubber interaction 1. High speed  $^1\text{H}$  magic-angle spinning NMR spectroscopy in carbon black filled styrene-butadiene rubber*, Polymer, 1994, **35** (20), p. 4293-4299
78. R. Mansencal, B. Haidar, A. Vidal, L. Delmotte, J.-M. Chezeau, *High-resolution solid-state NMR investigation of the filler-rubber interaction: 2. High-speed  $^1\text{H}$  magic-angle spinning NMR spectroscopy in carbon-black-filled polybutadiene*, Polymer International, 2001, **50**, p. 387-394
79. J. O' Brien, E. Cashell, G.E. Wardell, V.J. Mc Brierty, *An NMR investigation of the interaction between Carbon Black and cis-polybutadiene*, Macromolecules, 1976, **9**, p. 653

80. W.-Y. Lin, F.D. Blum, *Segmental dynamics of bulk and silica-adsorbed poly(methyl acrylate)-d3 by deuterium NMR: the effect of molecular weight*, *Macromolecules*, 1998, **31**, p. 4135-4142
81. H.-J. Kang, F.D. Blum, *Structure and dynamics of amino functional silanes adsorbed on silica surfaces*, *Journal of Physical Chemistry*, 1991, **95**, p. 9391-9396
82. R. Soltani, F. Lauprêtre, L. Monnerie, P. Teyssié, *N.M.R. investigation of interphases and microphase composition in (methylmethacrylate)-b-(n-butylmethacrylate) block copolymers*, *Polymer*, 1998, **39**(15), p. 3297-3309
83. P. Mélé, S. Marceau, D. Brown, Y. de Puydt, N.D. Albérola, *Reinforcement effects in fractal-structure-filled rubber*, *Polymer*, 2002, **43**, p. 5577-5586
84. C. Becker, H. Krug, H. Schmidt, *Tailoring of thermomechanical properties of thermoplastic nanocomposites by surface modification of nanoscale silica particles*, *MRS Symposia Proceedings*, 435, 1996
85. A.R. Payne, *Dynamic properties of filled-loaded rubbers*, in *Reinforcement of elastomers*. 1965, G. Kaus Ed., John Wiley & Sons, New York, Chap. 3
86. G. Kraus, *Mechanical losses in carbon black filled rubbers*, *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, **39**, p. 75-92
87. P.G. Maier, D. Göritz, *Molecular interpretation of the Payne effect*, *Kautschuk Gummi und Kuntstoffe*, 1996, **49**, p. 18-21
88. C. Gauthier, E. Reynaud, R. Vassoille, L. David, L. Ladouce, Y. Bomal. *Mechanical behavior of silica filled rubber : non linear effects*. in *Eurofillers 99*, 1999
89. A. Lapra, *Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par de la silice*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1999
90. C. Becker, P. Mueller, H.K. Schmidt, *Optical and thermomechanical investigations on thermoplastic nanocomposites with surface-modified silica nanoparticles*, *Proceedings of the SPIE, International Society for Optical Engineering*, 1998, **3469**(1998), p. 88-98
91. N.D. Alberola, K. Benzarti, C. Bas, Y. Bomal, *Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica*, *Polymer Composites*, 2001, **22**, p. 312-325
92. P. Espiard, A. Guyot, J. Perez, G. Vigier, L. David, *Poly (ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica : 3. Morphology and mechanical properties of reinforced films*, *Polymer*, 1995, **36**(23), p. 4397-4403
93. P. Espiard, A. Guyot, *Poly (ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica, 2. Grafting process onto silica*, *Polymer*, 1995, **36**(23), p. 4391-4395
94. E. Bourgeat-Lami, P. Espiard, A. Guyot, *Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica I. Functionalisation and dispersion of silica*, *Polymer*, 1995, **36**(23), p. 4385-4389
95. E. Bourgeat-Lami, P. Espiard, A. Guyot, C. Gauthier, L. David, G. Vigier, *Emulsion polymerization in the presence of colloidal silica particles*, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1996, **242**, p. 105-122
96. E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media I. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **197**, p. 293-308

97. Z. Pu, J.E. Mark, J.M. Jethmalani, W.T. Ford, *Mechanical properties of a poly(methyl acrylate) nanocomposite containing regularly-arranged silica particles*, Polymer Bulletin, 1996, p. 545-551
98. Z. Pu, J.E. Mark, J.M. Jethmalani, W.T. Ford, *Effects of dispersion and aggregation of silica in the reinforcement of poly(methyl acrylate) elastomers*, Chemistry of Materials, 1997, **9**, p. 2442-2447
99. Z. Hashin, *The elastic moduli of heterogeneous materials*, Journal of Applied Mechanics, 1962, **39**, p. 143-150
100. Z. Hashin, *Viscoelastic moduli of heterogeneous media*, Journal of Applied Mechanics, 1965, **42**, p. 630-636
101. R.A. Dickie, *Heterogeneous polymer-polymer composites I. Theory of viscoelastic properties and equivalent mechanical models*, Journal of Applied Polymer Science, 1973, **17**, p. 45-63
102. A. Reuss, *Berechnung der Fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung und mechanick*, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1929, **9**, p. 49-58
103. V. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, 1910, B.G. Teuber, Leipzig
104. T.D. Hirsch, *Modulus of elasticity of concrete affected by elastic moduli of cement paste matrix aggregate*, Journal of the American Concrete Institute, 1962, **59**, p. 427-451
105. M. Takayanagi, K. Imada, T. Kajiyama, *Mechanical properties and fine structure of drawn polymers*, Journal of Polymer Science, 1966, **C15**, p. 263-281
106. M. Takayanagi, S. Uemura, S. Minami, *Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer*, Journal of Polymer Science, 1964, **C5**, p. 113-122
107. N. Ouali, *Etude de la déformation non élastique (faible et forte contrainte) de polymères amorphes monophasés et polyphasés base PMMA*, Thèse de l'INSA de Lyon, 1992
108. N. Ouali, J.-Y. Cavallé, J. Perez, *Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends*, Plast. Rubb. Comp. Proc. Appl., 1991, **16**, p. 55
109. N.D. Alberola, P. Mélé, *Viscoelasticity of polymers filled by rigid and soft particles : theory and experiment*, Polymer Composites, 1996, **17**(5), p. 751-759
110. R.M. Christensen, *Mechanics of composites materials*, 1979, Wiley, New York
111. Z. Hashin, *Analysis of composite materials. A survey*, Transactions of the ASME, Journal of Applied Mechanics, 1983, **50**(3), p. 481-505
112. E. Hervé, C. Stolz, A. Zaoui, *A propos de l'assemblage de sphères composites de Hashin*, Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, 1991, **313**(II), p. 857-862
113. J.D. Eshelby, *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems*, Proceedings of the Royal Society of London, 1957, **A241**, p. 376-396
114. R. Hill, *Continuum micromechanics of elastoplastic polycrystals*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1965, **13**, p. 89-101
115. R. Hill, *A self-consistent mechanics of composites materials*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1965, **13**, p. 213-222

116. B. Budiansky, *On the elastic moduli of some heterogeneous materials*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1965, **13**, p. 223-227
117. E.H. Kerner, *The elastic and thermo-elastic properties of composites media*, Proceedings of the Physical Society, Section B., 1956, **69**, p. 808-813
118. R.M. Christensen, K.H. Lo, *Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1986, **34**, p. 639
119. E. Hervé, A. Zaoui, *n-layered inclusion based micromechanical modelling*, International Journal of Engineering Science, 1993, **31**(1), p. 1-9
120. Z. Hashin, *Complex moduli of viscoelastic composites. I. General theory and application to particulate composites*, International Journal of Solids and Structures, 1970, **6**(5), p. 539-552
121. P. Mélé, *Facteurs d'échelle dans l'analyse du comportement mécanique de composites particuliers - Rôle de l'interface et du couplage mécanique entre phases*, Thèse de l'Université de Savoie - INSA de Lyon, 1995
122. M. Shaterzadeh, *Etude et modélisation physique et mécanique du comportement viscoélastique et plastique de composites particuliers*, Thèse de l'INSA de Lyon, 1997
123. E. Reynaud, *Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques*, Thèse de l'INSA de Lyon, 2000
124. A.I. Medalia, *Filler aggregates and their effects on dynamic properties of rubber vulcanizates*. in *Colloques internationaux du CNRS*, 1973, Le Bischoffberg-Obernai
125. D. Quemada, *Rheological modelling in complex fluids I. The concept of effective volume fraction revisited*, European Physical Journal, Applied Physics, 1998, **1**, p. 119-127
126. P. Hajji, *Etude des relations synthèse-morphologie-propriétés mécaniques de nanocomposites hybrides polymère-silice : application au renforcement mécanique des verres*, Thèse de l'INSA de LYON, 1999
127. N. Agarwal, R.J. Farris, *Thermodynamics of deformation of latex blends coatings and their properties*, Journal of Coating Technology, 1999, **71**(896), p. 61-72
128. V. Favier, *Etude de nouveaux composites obtenus à partir de latex filmogènes et de whiskers de cellulose : effets de percolation mécanique*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995
129. V. Favier, H. Cahnzy, J.Y. Cavaille, *Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers*, Macromolecules, 1995, **28**, p. 6365
130. V. Favier, G.R. Canova, S.C. Shrivastava, J.Y. Cavaille, *Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, 1997, **37**(10), p. 1732-1739
131. V. Favier, R. Dendieue, G.R. Canova, J.Y. Cavaille, P. Gilormini, *Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers*, Acta Materialia, 1997, **45**(4), p. 1557-1565
132. D. Stauffer, *Introduction to percolation theory*, 1992, Taylor and Francis, Londres
133. D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam, *Gelation and critical phenomena*, Advanced Polymer Science, 1982, **44**, p. 103-157

134. S. Kirkpatrick, *Percolation and conduction*, Review of Modern Physics, 1973, **45**(4), p. 574-587
135. P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, 1979, Cornell University Press
136. J. Kolarik, *Simultaneous prediction of the modulus, tensile strength and gas permeability of binary polymer blends*, European Polymer Journal, 1998, **34** (6), p. 585-590
137. W. Hsu, S. Wu, *Percolation behavior in morphology and modulus of polymer blends*, Polymer Engineering and Science, 1993, **33**(5), p. 293-302
138. E. Chabert, *Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère*, Thèse de l'INSA de Lyon, 2002
139. M.A. Sharaf, A. Kloczkowski, J.E. Mark, *Monte Carlo simulations on reinforcement of an elastomer by oriented prolate particles*, Computational and Theoretical Polymer Science, 2001, **11**, p. 251-262
140. M.A. Sharaf, J.E. Mark, *Monte Carlo simulations on filler-induced network chains deformations and elastomer reinforcement from oriented oblate particles*, Polymer, 2002, **43**, p. 643-652
141. F.W. Starr, T.B. Schröder, S.C. Glotzer, *Effect of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films*, Physical Review E, 2001, **64**, p. 21802-21807
142. F.W. Starr, T.B. Schröder, S.C. Glotzer, *Molecular dynamics simulation of a polymer melt with a nanoscopic particle*, Macromolecules, 2002, **35**, p. 4481-4492
143. M. Vacatello, *Monte carlo simulations of polymer melts filled with solid nanoparticles*, Macromolecules, 2001, **34**, p. 1946-1952
144. M. Vacatello, *Molecular arrangements in polymer-based nanocomposites*, Macromolecular Theory and Simulations, 2002, **11**(5), p. 501-512
145. M. Vacatello, *Chain dimensions in filled polymers: An intriguing problem*, Macromolecules, 2002, **35**(21), p. 8191-8193
146. M. Vacatello, *Molecular Arrangements in polymer- based nanocomposites*, Macromolecular Theory and simulation, 2002, **11**(5), p. 501-512
147. A. Sikorski, *Structure of adsorbed polymer chains: a Monte Carlo study*, Macromolecular theory and simulations, 2002, **11**, p. 359-364
148. I. Bitsanis, G. Hadziioannou, *Molecular dynamics simulations of the structure and dynamics of confined polymer melts*, Journal of Chemical Physics, 1990, **92**(6), p. 3827-3847
149. D.E. Hanson, *A mesoscale strength model for silica-filled polydimethylsiloxane based on atomistic forces obtained from molecular dynamics simulations*, Journal of Chemical Physics, 2000, **113**(17), p. 7656-7662
150. M.S. Ozmusul, R.C. Picu, *Structure of polymers at the vicinity of convex impenetrable surfaces: the athermal case*, Polymer, 2002, **43**, p. 4657-4665
151. F.W. Starr, T.B. Schröder, S.C. Glotzer, *Effects of nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films*, Physical Review E, 2001, **64**, p. 021802

152. L. Zhang, A. Xia, X.-H. Wang, D.L. Zhao, *A molecular study of the reinforcement of polymethylene elastomers*, European Polymer Journal, 2002, **38**(10), p. 2063-2068
153. D. Brown, P. Mélé, S. Marceau, N.D. Albérola, *A molecular dynamics study of a model nanoparticle embedded in a polymer matrix*, Macromolecules, 2003, **36**, p. 1395-1406
154. M.C. Wilkinson, J. Hearn, P.A. Stewart, *The cleaning of polymer colloids*, Advances in Colloid and Interface Science, 1999, **81**, p. 77-165
155. E. Odrobina, J. Feng, M.A. Winnik, *Effect of oligomers on the polymer diffusion rate in poly(butyl methacrylate) latex films*, Journal of Polymer Science, Part. A : Polymer Chemistry, 2000, **38**, p. 3933-3943
156. M. Suchoparek, J. Spevacek, M. Bohumil, *Stereochemical structures of some polyacrylates studied by one-dimensional and two-dimensional  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  N.M.R. spectroscopy*, Polymer, 1994, **35**(16), p. 3389-3397
157. A. Guyot, F. Chu, M. Schneider, C. Graillat, T.F. McKenna, *High solid content latexes*, Progress in Polymer Science, 2002, **27**, p. 1573-1615
158. A. Caquot, *Rôle des matériaux inertes dans le béton*, 1935, Mémoire de la Société des Ingénieurs Civils de France
159. F. Clément, *Etude des mécanismes de renforcement dans les réseaux polydiméthylsiloxane chargés silice*, Thèse de l'Université Paris VI, 1999
160. F. Clément, A. Lapra, L. Bokobza, L. Monnerie, P. Ménéz, *Atomic force microscopy investigation of filled elastomers and comparison with transmission electron microscopy - application to silica-filled silicone elastomers*, Polymer, 2001, **42**, p. 6259-6270
161. A. Lapra, L. Bokobza, L. Monnerie, P. Ménéz, *Atomic force microscopy investigation in silica filled elastomers under strain*. in Eurofillers 99, 1999
162. A. Guinier, G. Fournet, C.B. Walker, J.M. Pochan, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, 1955, John Wiley and Sons, New York
163. J. Oberdisse, Y. Rharbi, F. Boué, *Simulation of aggregate structure and SANS-spectra in filled elastomers*, Computational and Theoretical Polymer Science, 2000, **10**, p. 207-217
164. M. Coster, J.L. Chermant, *Précis d'analyse d'images*, 1989, Presses du CNRS
165. C. Maestrini, M. Merlotti, M. Vighi, E. Malaguti, *Second phase volume fraction and rubber particle size determinations in rubber-toughened polymers: a simple stereological approach and its application to the case of high impact polystyrene*, Journal of Materials Science, 1992, **27**, p. 5994-6016
166. J.F. Gouyet, *Physique et structures fractales*, 1992, Masson
167. R. Motomatsu, T. Takahashi, N. Heng Yong, W. Mizutani, H. Tokumoto, *Microstructure study of acrylic polymer-silica nanocomposite surface by scanning force microscopy*, Polymer, 1997, **38**(1), p. 177-182
168. P. Hajji, L. David, J.F. Gérard, J.P. Pascault, G. Vigier, *Synthesis, morphology and mechanical behavior of nanocomposites based on hydroxyethyl methacrylate and silica*. in Eurofillers 99, 1999

169. A. Abragam, *Les principes du magnétisme nucléaire*, 1961, Presses Universitaires de France
170. S.R. Hartmann, E.L. Hahn, *Nuclear double resonance in the rotating frame*, Physical Review, 1962, **128**, p. 2042-2053
171. M. Mehring, *Principles of high resolution NMR in solids*, 1983, Springer-Verlag, Berlin
172. R.A. Komorowski, *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, 1986, VCG-Verlag
173. F. Lauprêtre, L. Monnerie, J. Virlet, *Magic-angle carbon-13 nuclear magnetic resonance study of local motions in solid poly(alkyl methacrylates)*, Macromolecules, 1984, **17**(7), p. 1397-1405
174. N.D. Albérola, C. Bas, P. Mélé, *Composites particulières: modélisation du comportement viscoélastique assorti du concept de percolation*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1994, **t319**, série II, p. 1129-1134
175. L. Mullins, N.R. Tobin, *Theoretical model for the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubbers*, Rubber Chemistry and Technology, 1957, **30**(2), p. 555-571
176. C. Da Silva, *Architecture et propriétés viscoélastiques linéaires et non linéaires de composites SBR/silice*, DEA Matériaux Polymères et Composites, 2001, Université de Savoie
177. F. Bueche, *Mullins effect and rubber-filler interaction*, Journal of Applied Polymer Science, 1961, **5**(15), p. 271-281
178. F. Bueche, *Molecular basis for the mullins effect*, Journal of Applied Polymer Science, 1960, **4**(10), p. 107-114
179. B.B. Boonstra, *Reinforcement of polyethylene by carbon black*, in *Reinforcement of elastomers*, J.W.a. Sons, Editor. 1965, Interscience Publisher, p. 529-561
180. E.M. Dannenberg, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1966, **42**, p. T26
181. E.M. Dannenberg, *The effects of surface chemical interactions on the properties of filler-reinforced rubbers*, Rubber Chemistry and Technology, 1975, **48**(3), p. 410-444
182. T.A. Vilgis, G. Heinrich, *Disorder induced enhancement of polymer adsorption- A model for the rubber-polymer interaction in filled rubbers*, Macromolecules, 1994, **27**, p. 7846-7854
183. M.J. Wang, *The role of filler networking in the dynamic properties of filled rubber*, Rubber Chemistry and Technology, 1998, **72**, p. 430-448
184. Z. Hashin, S. Shtrickman, *A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiple materials*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1963, **11**, p. 127-140
185. E. Del Gado, L. de Arcangelis, A. Coniglio, *Elastic properties at the sol-gel transition*, Europhysics Letters, 1999, **46**(3), p. 288-294
186. N.D. Alberola, K. Benzarti, C. Bas, L. Ladouce, Y. Bomal, *Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica*, in *Eurofillers 99*, 1999
187. X. Jing, W. Zhao, L. Lan, *The effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/conducting particle composites*, Journal of Materials Science Letters, 2000, **19**, p. 399-379
188. G. Heinrich, M. Klüppel, T.A. Vilgis, *Reinforcement of elastomers*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002, **6-3**, p. 195-203

189. E. Guth, O. Gold, *On the hydrodynamical theory of the dynamic properties of filled suspensions*, Physical Review, 1938, **53**, p. 322
190. D. Brown, *The gmq User Manual Version 3*, 1999
191. J.P. Ryckaert, I.R. McDonald, M.L. Klein, *Disorder in the pseudohexagonal rotator phases of n-alkanes : molecular dynamics calculations for tricosane*, Molecular Physics, 1989, **67**, p. 957-979
192. U.C. Singh, P.A. Kollman, *An approach to computing electrostatic charges for molecules*, Journal of Computational Chemistry, 1984, **5**, p. 129-145
193. M.J. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, Nanayak, *Gaussian 94, Revision C.3.*, 1995, Gaussian Inc.
194. P.P. Ewald, *Die berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*, Annalen der Physik, 1921, **64**, p. 253-287
195. P.K. Weiner, P.A. Kollman, *AMBER : assisted model building with energy refinement. A general program for modeling molecules and their interactions*, Journal of Computational Chemistry, 1981, **2**, p. 287-303
196. B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *CHARMM : a program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations*, Journal of Computational Chemistry, 1983, **4**, p. 187-217
197. N.L. Allinger, *Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms*, Journal of the American Chemical Society, 1977, **99**, p. 8127-8132
198. N.L. Allinger, Y.H. Yuh, J.H. Lii, *Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. I.*, Journal of the American Chemical Society, 1989, **111**, p. 8551-8566
199. M.C. Clark, R.D.I. Cramer, N. Van Opdenbosch, *Validation of the general purpose TRIPOS 5.2 force field*, Journal of Computational Chemistry, 1989, **10**(8), p. 982-1012
200. D. Brown, J.H.R. Clarke, *A loose coupling constant pressure molecular dynamics algorithm for use in the modelling of polymer materials*, Computer Physics Communications, 1991, **62**, p. 360-369
201. D. Brown, S. Neyertz, *A general pressure tensor calculation for molecular dynamics simulations*, Molecular Physics, 1995, **84**(3), p. 577-595
202. D. Brown, H. Minoux, B. Maigret, *A domain decomposition parallel processing algorithm for molecular dynamics simulations of systems of arbitrary connectivity*, Computer Physics Communications, 1997, **103**, p. 170-186
203. D. Brown, B. Maigret, *Large Scale Molecular Dynamics Simulations using the Domain Decomposition Approach*, Speedup, 1999, **12**(2), p. 33-40
204. J.D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, 1980, John Wiley and Sons
205. S. Neyertz, D. Brown, *Preparation of bulk melt chains configurations of polycyclic polymers*, Journal of Chemical Physics, 2001, **115**, p. 708-717
206. P.J. Flory, *Statistical mechanics of chains molecules*, 1989, Vol. 35, Hanser Publishers

207. N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, *Equation of state calculations by fast computing machines*, Journal of Chemical Physics, 1953, **21**, p. 1087-1099
208. S. Neyertz, D. Brown, A. Douanne, C. Bas, N.D. Albérola, *The molecular structure and dynamics of short oligomers of PMDA-ODA and BCDA-ODA polyimides in the absence and presence of water*, Journal of Physical Chemistry B, 2002, **106**, p. 4617-4631
209. S. Neyertz, D. Brown, *Preparation of Bulk Melt Chain Configurations of Polycyclic Polymers*, Journal of Chemical Physics, 2001, **115**, p. 708
210. B.W.H. van Beest, G.J. Kramer, *Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations*, Physical Review Letters, 1990, **64**(16), p. 1955-1959
211. A. Brodka, T.W. Zerda, *Dynamics of liquid acetone in silica pores : molecular dynamics simulation*, Journal of Chemical Physics, 1996, **104**(16), p. 6319-6326
212. P. Gallo, M. Rovere, M.A. Ricci, C. Hartnig, E. Spohr, *Evidence of glassy behaviour of water molecules in confined states*, Philosophical Magazine B, 1999, **79**, p. 1923-1930
213. L. Song Hi, P.J. Rossky, *A comparison of the structure and dynamics of liquid water at hydrophobic and hydrophilic surfaces. A molecular simulation study*, Journal of Chemical Physics, 1994, **100**, p. 3334-3345
214. S. Tsuyenuki, *Molecular dynamics simulations of silica with a first-principles interactomic potential*, Molecular Engineering, 1996, **6**(1/2), p. 157-182
215. K. Vollmayr, W. Kob, K. Binder, *Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer simulation study*, Physical Review B, 1996, **54**(22), p. 15808-15827
216. H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma, *The missing term in effective pair potentials*, Journal of Physical Chemistry, 1987, **91**, p. 6269-6271
217. D.M. Heyes, *Physical properties of liquid water by molecular dynamics simulations*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1994, **90**(20), p. 3039-3049
218. D. Brown, J.H.R. Clarke, *A direct method of studying the reaction rates by equilibrium molecular dynamics: Application to the kinetics of isomerization in liquid n-butane*, Journal of Chemical Physics, 1990, **92**(5), p. 3062-3073
219. I.M. Ward, *Mechanical properties of polymers*, 1983, John Wiley and Sons, New York
220. P.H.T. Vollenberg, D. Heinkens, *The effect of particle size on the mechanical properties of composites*, in *Composites Interfaces*. 1986, Elsevier Science Publisher
221. J. Perez, *Physique et mécanique des polymères amorphes*, 1992, Lavoisier
222. D. Brown, J.H.R. Clarke, *Molecular dynamics simulation of an amorphous polymer under tension I. Phenomenology*, Macromolecules, 1991, **24**, p. 2075-2082