

# THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS-EST

Préparée à

**l'ICMPE – EQUIPE SPC (Systèmes Polymères Complexes)**

**ÉCOLE DOCTORALE** — UNIVERSITÉ — PARIS-EST  
Sciences, Ingénierie et Environnement

Présentée par

**David LE STRAT**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-EST**

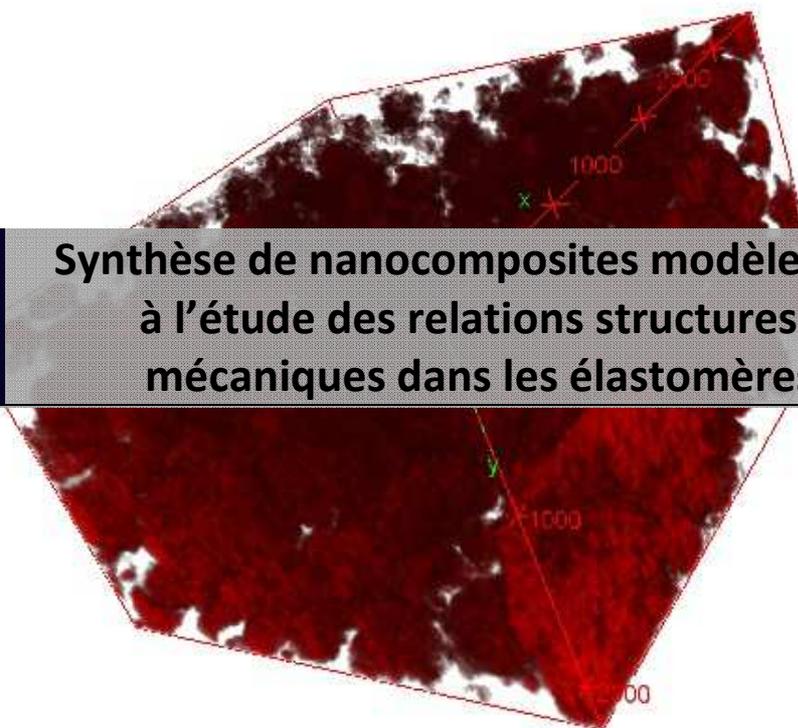
**Spécialité : Sciences des Matériaux**



Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est

SOUTENUE LE  
13 DECEMBRE  
2012

**Synthèse de nanocomposites modèles : contribution  
à l'étude des relations structures-propriétés  
mécaniques dans les élastomères renforcés**



## COMPOSITION DU JURY

<b>Dr Paul SOTTA</b>	Directeur de recherche, CNRS/Rhodia, Lyon	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr Julian OBERDISSE</b>	Directeur de recherche, L2C, Montpellier	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr Catherine AMIEL</b>	Professeur, ICMPE, Thiais	<b>Présidente</b>
<b>Pr Christian CARROT</b>	Professeur, IMP, Saint Etienne	<b>Examineur</b>
<b>Dr Sophie NORVEZ</b>	Maître de conférences, ESPCI ParisTech, Paris	<b>Examinatrice</b>
<b>Dr Florent DALMAS</b>	Maître de conférences, ICMPE, Thiais	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Dr Véronique WINTGENS</b>	Chargé de recherche, ICMPE, Thiais	<b>Directrice de thèse</b>



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Système Polymère Complexe de l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est. Je remercie Valérie Langlois, son responsable, de m'y avoir accueilli.

Je tiens à remercier Florent Dalmas et Véronique Wingtens, mes directeurs de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet. Je les remercie profondément pour leur aide et leurs conseils scientifiques toujours judicieux.

J'exprime toute ma gratitude à Catherine Amiel, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury, ainsi qu'à Paul Sotta et Julian Oberdisse qui ont accepté la pénible tâche de rapporteurs. Je tiens également à remercier Christian Carrot et Sophie Norvez pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Cette étude n'aurait pas été possible sans l'aide des chercheurs du laboratoire. Je remercie donc vivement Christine Gaillet, Pierre Dubot et Diana Dragoë pour le temps qu'ils ont passé à réaliser les essais en RMN en phase solide, XPS et ICP. Je remercie également Jacques Jestin du Laboratoire Léon Brillouin, Jérémie Gummel de l'ESRF et Clémence Le Cœur pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté lors de la réalisation et de l'interprétation des données de SAXS. Je remercie aussi les stagiaires Romain Lacombe et Mathias Roth qui ont travaillé sur ce projet pendant quelques mois.

Je voudrais ensuite remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont apporté leur contribution à ce travail, en particulier Valérie Lalanne, Benjamin Villero, Solo Randriamahefa et Nelly Lacoudre qui m'ont formé sur les différentes techniques de l'institut. Ce travail a également bénéficié de discussions fructueuses avec les différents membres du laboratoire, je pense notamment à Cédric Lorthioir.

Mes remerciements se dirigent ensuite vers Alan Lesser qui m'a accepté dans son laboratoire à l'Université du Massachussetts aux Etats-Unis pendant 3 mois. Cette période m'a permis de découvrir une nouvelle méthode de travail et de progresser dans l'analyse des propriétés mécaniques des matériaux composites.

Ce travail s'est déroulé dans la meilleure ambiance qui soit, et ceci grâce aux thésards, post docs et stagiaires du SPC. Je les remercie pour nos discussions et nos délires.

Je remercie aussi ma famille et mes amis, qui m'ont soutenu durant ces 3 années. Et enfin, je souhaite remercier Carine, pour son soutien quotidien et pour avoir réussi à me supporter pendant la rédaction.



# **Table des matières**

Table des matières	
Table des figures	
Introduction	1
Chapitre I : Bibliographie	5
<b>I.1 Généralités sur les élastomères</b>	<b>6</b>
I.1.1 Description et comportement des élastomères	6
I.1.2 Théorie de l'élasticité caoutchoutique	7
I.1.2.1 Modèle affine	8
I.1.2.2 Modèle du réseau fantôme	8
I.1.3 Un élastomère : le poly(diméthylsiloxane) (PDMS)	9
<b>I.2 Incorporation de charges dans une matrice de polymère</b>	<b>9</b>
I.2.1 Les différents types de charges	9
I.2.2 Un type de renfort : la silice	10
I.2.3 Microstructure des nanocomposites	12
I.2.3.1 Dispersion des charges au sein de la matrice	12
I.2.3.1.1 Influence de la méthode de synthèse	12
I.2.3.1.2 Influence du greffage des charges	12
I.2.3.1.3 Formation d'un réseau percolant	14
I.2.3.2 Le polymère occlus	15
I.2.3.3 Le polymère lié	16
<b>I.3 Propriétés mécaniques des nanocomposites</b>	<b>18</b>
I.3.1 Renforcement	18
I.3.1.1 Propriétés viscoélastiques des nanocomposites	18
I.3.1.1.1 Effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques	19
I.3.1.1.2 Effet du polymère occlus sur les propriétés mécaniques	21
I.3.1.1.3 Effet du polymère lié sur les propriétés mécaniques	21
I.3.1.2 Modélisation du comportement viscoélastique	22
I.3.2 Effet Payne	23
I.3.2.1 Description et caractérisation de l'effet Payne	23
I.3.2.2 Amplitude de l'effet Payne	25
I.3.2.2.1 Effet de la dispersion des charges	25
I.3.2.2.2 Effet de la fonctionnalisation des nanoparticules	26
I.3.2.3 Interprétations de l'effet Payne	26
I.3.3 Effet Mullins	28

I.3.3.1	Description et caractérisation de l'effet Mullins	28
I.3.3.2	Interprétations de l'effet Mullins	30
<b>I.4</b>	<b>Les ionomères</b>	<b>33</b>
I.4.1	Présentation générale	33
I.4.2	Microstructure des ionomères	33
I.4.3	Propriétés mécaniques des ionomères	37
I.4.3.1	Comportement viscoélastique	37
I.4.3.2	Origine de la seconde relaxation	40
<b>I.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>43</b>
<b>I.6</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>45</b>
Chapitre II : Synthèses et caractérisations physico-chimiques		53
<b>II.1</b>	<b>Synthèse et caractérisation des nanocomposites</b>	<b>54</b>
II.1.1	Préparation de la matrice PDMS	54
II.1.1.1	Fonctionnalisation du PDMS	54
II.1.1.2	Réticulation chimique du PDMS fonctionnalisé	57
II.1.2	Protocoles de fonctionnalisation des nanoparticules	59
II.1.2.1	Greffage de groupements hydrophobes	59
II.1.2.2	Greffage de groupements portant des extrémités acide carboxylique	59
II.1.2.3	Purification des nanoparticules fonctionnalisées	61
II.1.3	Caractérisation des nanoparticules	62
II.1.3.1	Taille des nanoparticules initiales	62
II.1.3.2	Caractérisation par RMN des nanoparticules modifiées	63
II.1.3.3	Caractérisation par XPS des nanoparticules modifiées	65
II.1.3.4	Caractérisation de l'hydrophobie et analyse infrarouge des nanoparticules hydrophobisées	66
II.1.3.5	Détermination du taux de greffage par analyse thermogravimétrique	67
II.1.4	Synthèse et caractérisation des nanocomposites	68
II.1.4.1	Stabilité des suspensions de départ	68
II.1.4.2	Synthèse des nanocomposites	69
II.1.4.3	Mesures de gonflement	70
II.1.4.4	Détermination de la fraction volumique de silice des nanocomposites	71
II.1.4.5	Détermination de la température de transition vitreuse	72
<b>II.2</b>	<b>Synthèse et caractérisation des ionomères</b>	<b>74</b>
II.2.1	Neutralisation du PDMS-COOH par différents cations	74
II.2.1.1	Synthèse	74
II.2.1.2	Caractérisation des matériaux	75

II.2.2	Renforcement de l'ionomère IAI par des nanoparticules _____	77
II.2.3	Neutralisation des chaînes de PDMS-COOH avec des nanoparticules chargées positivement __	78
<b>II.3</b>	<b>Bibliographie _____</b>	<b>82</b>
Chapitre III : Caractérisation microstructurale des nanocomposites et ionomères _____		83
<b>III.1</b>	<b>Introduction à la technique SAXS _____</b>	<b>84</b>
<b>III.2</b>	<b>Analyse de la matrice de PDMS _____</b>	<b>86</b>
<b>III.3</b>	<b>Analyse microstructurale des nanocomposites préparés dans le DMAc _____</b>	<b>88</b>
III.3.1	Nanocomposites renforcés avec des nanoparticules de silice hydrophobisées (H) _____	88
III.3.2	Nanocomposites renforcés avec des nanoparticules de silice non fonctionnalisées (NF) _____	92
III.3.3	Nanocomposites renforcés avec des nanoparticules de silice doublement fonctionnalisées (HA) _ _____	94
III.3.4	Conclusion _____	96
<b>III.4</b>	<b>Analyse microstructurale des nanocomposites préparés dans l'EtOH _____</b>	<b>96</b>
III.4.1	Nanocomposites renforcés avec des nanoparticules de silice hydrophobisées (EH) _____	96
III.4.2	Nanocomposites renforcés avec des nanoparticules de silice non fonctionnalisées (ENF) _____	99
III.4.3	Conclusion _____	102
<b>III.5</b>	<b>Analyse des nanocomposites à interactions électrostatiques _____</b>	<b>102</b>
III.5.1	Influence du cation sur la microstructure des ionomères _____	103
III.5.1.1	Ionome neutralisé par le baryum (IBa) _____	103
III.5.1.2	Ionome neutralisé par le magnésium (IMg) _____	104
III.5.1.3	Ionome neutralisé par l'aluminium (IAI) _____	105
III.5.1.4	Conclusion _____	108
III.5.2	Ionomes IAI renforcés par des nanoparticules _____	108
III.5.3	Ionome neutralisé par des nanoparticules de silice positives (ILu+) _____	110
<b>III.6</b>	<b>Conclusion _____</b>	<b>112</b>
<b>III.7</b>	<b>Bibliographie _____</b>	<b>114</b>
Chapitre IV : Caractérisation mécanique : viscoélasticité linéaire _____		117
<b>IV.1</b>	<b>Analyse des propriétés viscoélastiques _____</b>	<b>118</b>
IV.1.1	Analyse du comportement de la matrice élastomère _____	118
IV.1.2	Analyse du comportement des nanocomposites à interactions physiques faibles (H et EH) __	120
IV.1.3	Analyse du comportement des nanocomposites à interactions physiques fortes (NF et ENF) _	122
IV.1.4	Analyse du comportement des nanocomposites à interactions covalentes (HA) _____	125
<b>IV.2</b>	<b>Renforcement mécanique _____</b>	<b>127</b>

IV.2.1	Modèles théoriques	127
IV.2.1.1	Modèles hydrodynamiques	127
IV.2.1.2	Modèles de percolation	128
IV.2.2	Etude du renforcement pour les systèmes à interactions physiques faibles	130
IV.2.3	Etude du renforcement pour les systèmes à interactions physiques fortes	131
IV.2.4	Etude du renforcement pour les systèmes à interactions covalentes	132
<b>IV.3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>133</b>
<b>IV.4</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>135</b>
Chapitre V : Caractérisation mécanique : viscoélasticité non-linéaire		137
<b>V.1</b>	<b>Aspects réversibles et irréversibles de l'effet Payne</b>	<b>138</b>
<b>V.2</b>	<b>Etude de l'effet Payne sur les nanocomposites à interactions physiques fortes</b>	<b>139</b>
V.2.1	Analyse du comportement des nanocomposites NF et ENF	140
V.2.2	Description du modèle de Kraus	142
V.2.3	Application du modèle de Kraus aux nanocomposites NF et ENF	144
V.2.4	Conclusion	146
<b>V.3</b>	<b>Etude de l'effet Payne sur les nanocomposites à interactions physiques faibles</b>	<b>146</b>
V.3.1	Analyse du comportement des nanocomposites H et EH	146
V.3.2	Description du modèle de Goritz Maier modifié	149
V.3.3	Application du modèle de Goritz Maier modifié	151
V.3.4	Conclusion	153
<b>V.4</b>	<b>Etude de l'effet Payne sur les nanocomposites à interactions covalentes</b>	<b>153</b>
<b>V.5</b>	<b>Influence de la microstructure et des interactions sur l'effet Payne</b>	<b>156</b>
V.5.1	Etude de l'amplitude de l'effet Payne	156
V.5.2	Etude du renforcement mécanique en cisaillement avant et après l'effet Payne	159
<b>V.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>161</b>
Chapitre VI : Caractérisation mécanique : Propriétés aux grandes déformations		165
<b>VI.1</b>	<b>Essais de traction simple</b>	<b>166</b>
VI.1.1	Répétabilité des essais de traction et analyse du comportement de la matrice PDMS	166
VI.1.2	Comportement des systèmes à interactions physiques faibles	167
VI.1.3	Comportement des systèmes à interactions physiques fortes	169
VI.1.4	Comportement des systèmes à interactions covalentes	172
VI.1.5	Conclusion	174
<b>VI.2</b>	<b>Essais de traction cyclique</b>	<b>175</b>

VI.2.1	Analyse de la matrice	175
VI.2.2	Analyse de l'amplitude de l'hystérèse de l'effet Mullins	176
VI.2.3	Analyse de la déformation résiduelle	180
VI.2.4	Evolution du module d'Young avec la déformation	182
<b>VI.3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>184</b>
<b>VI.4</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>186</b>
Chapitre VII : Caractérisation mécanique des systèmes à interactions électrostatiques		187
<b>VII.1</b>	<b>Influence du cation sur les propriétés mécaniques des ionomères</b>	<b>188</b>
VII.1.1	Comportement viscoélastique des ionomères	188
VII.1.2	Analyse du plateau caoutchoutique	189
VII.1.3	Analyse de la seconde relaxation	192
VII.1.4	Origine des propriétés mécaniques des ionomères	195
<b>VII.2</b>	<b>Etude des propriétés mécaniques du nanocomposite ILu+</b>	<b>196</b>
<b>VII.3</b>	<b>Propriétés mécaniques du ionomère IA1 renforcé par des nanoparticules</b>	<b>199</b>
VII.3.1	Comportement viscoélastique	199
VII.3.2	Analogie avec les nanocomposites à matrice PDMS réticulée chimiquement	202
<b>VII.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>205</b>
<b>VII.5</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>206</b>
Conclusion générale		207
<b>Résultats Obtenus</b>		<b>208</b>
<b>Perspectives</b>		<b>211</b>
Annexe I : Modes opératoires et techniques expérimentales		215
<b>Annexe I.1.</b>	<b>Modes opératoires</b>	<b>216</b>
Annexe I.1.1.	Fonctionnalisation des nanoparticules	216
Annexe I.1.2.	Synthèse des nanocomposites	217
Annexe I.1.3.	Synthèse des ionomères	217
<b>Annexe I.2.</b>	<b>Techniques de caractérisation physico-chimique</b>	<b>218</b>
Annexe I.2.1.	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	218
Annexe I.2.2.	Spectroscopie Infrarouge (IR)	219
Annexe I.2.3.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	219
Annexe I.2.4.	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	220
Annexe I.2.5.	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	221

Annexe I.2.6.	Spectrométrie d'émission au plasma (ICP)	221
Annexe I.2.7.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	222
<b>Annexe I.3.</b>	<b>Techniques de caractérisation microstructurale</b>	<b>223</b>
Annexe I.3.1.	Microscopie électronique en transmission (MET)	223
Annexe I.3.2.	Diffusion aux petits angles (SAXS et SANS)	223
<b>Annexe I.4.</b>	<b>Techniques de caractérisation mécanique</b>	<b>225</b>
Annexe I.4.1.	Analyse mécanique dynamique (DMA)	225
Annexe I.4.2.	Essais de traction	227
Annexe II :	Facteur de structure des nanocomposites réticulés chimiquement	229
Annexe III :	Analyse des mesures réalisées par faisceau d'ions focalisés (FIB)	233
Résumé		237
Abstract		237



## **Table des figures**

Figure I-1 : a) Propriétés viscoélastiques caractéristiques d'un élastomère. Module d'Young, E et facteur de perte, $\tan \delta$ , en fonction de la température. b) Courbe contrainte-déformation caractéristique d'un élastomère non renforcé [3].....	7
Figure I-2: Structure chimique du polydiméthylsiloxane .....	9
Figure I-3 : a) Schéma d'une nanoparticule de silice et des différents silanols de surface. La dénomination en $Q^n$ représente la terminologie utilisée en RMN [21] b) Spectre RMN $^{29}\text{Si}$ en phase solide de nanoparticules de silice. $Q^2$ représente les silanediols, $Q^3$ les silanols et $Q^4$ les siloxanes de surface [22] .....	11
Figure I-4: Images de MET illustrant la dispersion de nanoparticules de silice dans une matrice de PDMS pour une fraction volumique constante (4,7%) à différents taux de greffage a) nanoparticules non fonctionnalisées b) 5 % massique c) 10% massique d) 20% massique [29].....	13
Figure I-5: Schéma illustrant la théorie de la percolation [34] .....	14
Figure I-6: Schéma illustrant le polymère lié et le polymère occlus inter et intra-agrégat dans les nanocomposites [37].....	16
Figure I-7: Evolution de la quantité de polymère lié sur les nanoparticules de silice en fonction de la masse molaire du PDMS utilisé [39].....	17
Figure I-8: Schéma illustrant la mobilité des segments de chaînes de polymère lié à la surface des nanoparticules de silice [40] : $T_2^{\text{in}}$ interface immobilisée, $T_2^{\text{mo}}$ zone à mobilité réduite, $T_2^{\text{hm}}$ zone mobile.....	17
Figure I-9: Propriétés viscoélastiques de nanocomposites composés d'une matrice de SBR renforcée par des nanoparticules de silice [43]. La ligne pointillée correspond à la matrice élastomère (.....), la ligne discontinue à la matrice renforcée par 10% volumique de silice (---) et la ligne continue par 15% volumique de silice. a) module de conservation en fonction de la température b) facteur de perte, $\tan \delta$ , en fonction de la température. ....	19
Figure I-10: Renforcement en fonction de la fraction volumique en nanoparticules de silice mesuré à partir des courbes contrainte-déformation pour des systèmes polystyrène-nanoparticules de silice [45]. Les ronds verts correspondent aux nanoparticules greffées par du polystyrène tandis que les carrées bleus correspondent aux nanoparticules non-fonctionnalisées. La ligne discontinue noire représente le modèle de Guth et Gold [46] .....	20
Figure I-11: Schéma illustrant la mobilité des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules de silice en fonction de la distance [52].....	22
Figure I-12: Courbes typiques d'effet Payne pour un élastomère chargé : $G'$ , $G''$ et $\tan \delta$ en fonction de la déformation [60].....	24
Figure I-13: Effet Payne pour différents taux de charges [62].....	24
Figure I-14: Effet Payne en fonction de la dispersion des charges [15].....	25
Figure I-15: Amplitude de l'effet Payne dans un nanocomposite SBR renforcé par 17 % vol. de silice en fonction de la fraction d'agent de recouvrement (AR) et d'agent de couplage (AC) greffés sur les nanoparticules [65]...	26
Figure I-16 : Essais de déformations cycliques en traction mettant en évidence l'effet Mullins pour un élastomère chargé [76].....	29
Figure I-17 : Schématisation des différentes interprétations de l'effet Mullins [76] a) La rupture de liens entre les nanoparticules et le polymère b) Le glissement des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules c) La rupture d'agrégats d) Le désenchevêtrement des chaînes e) Le modèle double couche .....	32

Figure I-18: Schématisation de la microstructure des ionomères a) Schéma d'un multiplet b) Schéma d'un cluster c) Image EFTEM d'un agrégat ionique [97].....	35
Figure I-19: Courbes de SAXS pour des ionomères MAN-g-EPM (7,33% Man) neutralisés par des ions Zn <sup>2+</sup> pour différents taux de neutralisation (DN) [100] .....	36
Figure I-20: Microstructure proposée par Yarusso et Cooper [101] pour interpréter les résultats de SAXS pour les ionomères. A droite : profil de densité électronique correspondant au voisinage d'un multiplet .....	37
Figure I-21: Propriétés viscoélastiques d'un ionomère de poly(styrène-co-sodium méthacrylate) en fonction de la fraction molaire en groupements ioniques Na <sup>+</sup> a) Module de conservation, E', et b) facteur de perte, tan δ, en fonction de la température [104].....	38
Figure I-22: Ajustement du module caoutchoutique d'un ionomère de P(S-co-MANa) en fonction de la fraction molaire en groupements ioniques par un modèle hydrodynamique, la théorie de l'élasticité caoutchoutique et par la théorie de la percolation [106].....	40
Figure I-23: Schéma illustrant la zone de restriction de mobilité autour des multiplets[91].....	41
Figure I-24: Schéma illustrant le recouvrement du polymère à mobilité réduite selon le modèle EHM [91] .....	42
Figure I-25: Schéma illustrant le mécanisme de « ion hopping » [88].....	43
Figure II-1: Chromatogrammes du PDMS et PDMS-COOH dans le chloroforme .....	55
Figure II-2: Réaction de fonctionnalisation du PDMS .....	55
Figure II-3: Spectres RMN du proton du PDMS et PDMS-COOH dans CDCl <sub>3</sub> .....	56
Figure II-4: Spectre infrarouge du PDMS et du PDMS-COOH .....	57
Figure II-5: Réaction de réticulation des chaînes de PDMS-COOH avec le MAPO .....	57
Figure II-6: Réaction de greffage de groupements hydrophobes sur les nanoparticules de silice.....	59
Figure II-7: Spectre RMN proton de l'aminopropyl-triméthoxysilane dans CDCl <sub>3</sub> et du silane fonctionnalisé dans DMSO .....	60
Figure II-8: Réaction de greffage de groupements portant des fonctions acide carboxylique sur les nanoparticules de silice hydrophobisées.....	61
Figure II-9: Perte de masse obtenue par ATG pour les nanoparticules hydrophobisées après dialyse (les chiffres entre parenthèses indiquent la perte de masse due aux silanes).....	62
Figure II-10: Image par MET des nanoparticules et distribution des diamètres correspondants.....	63
Figure II-11: Intensité diffusée obtenue en SAXS sur une suspension diluée de nanoparticules dans du DMAc- la ligne continue représente l'ajustement des données expérimentales par un modèle de sphères dures .....	63
Figure II-12: Spectres RMN du silicium en phase solide des nanoparticules H et HA .....	64
Figure II-13: Spectres XPS des nanoparticules H (A) et HA (B) par XPS, ajustement des points expérimentaux par une somme des gaussiennes en trait pointillé .....	66
Figure II-14: a) Variation de l'angle de contact et du taux de greffage en fonction du rapport silane/silice – b) Spectre infrarouge des nanoparticules H .....	67
Figure II-15: Perte de masse suivie par ATG pour les nanoparticules a) H et b) HA .....	68
Figure II-16: Intensité diffusée obtenue en SANS pour les différentes nanoparticules dispersées dans l'éthanol. La ligne pleine correspond au facteur de forme obtenu pour les nanoparticules initiales .....	69

Figure II-17: a) Taux d'extractible et b) Taux de gonflement exprimé en % massique pour les différents nanocomposites synthétisés en fonction de la fraction volumique de silice .....	70
Figure II-18: Perte de masse obtenue par ATG pour différents nanocomposites H .....	71
Figure II-19: Thermogrammes obtenus par DSC pour les oligomères de départ, la matrice réticulée et le nanocomposite NF10 .....	73
Figure II-20: Réaction de neutralisation entre le PDMS-COOH et un cation .....	74
Figure II-21: Spectres infrarouge des différents ionomères .....	75
Figure II-22: a) Thermogrammes obtenus par DSC pour les différents ionomères et b) Perte de masse suivie par ATG.....	77
Figure II-23: Schéma d'une nanoparticule de silice Ludox Cl recouverte d'une couche d'alumine.....	78
Figure II-24: Intensité diffusée obtenue en SANS pour les nanoparticules Ludox Cl.....	79
Figure II-25: Analyse de la taille des nanoparticules de silice Ludox Cl par MET.....	79
Figure II-26: Perte de masse suivie par ATG pour le nanocomposite lLu+.....	80
Figure II-27: Spectres infrarouge du PDMS-COOH, du ionomère IAI et du nanocomposite lLu+.....	81
Figure III-1: Spectre de SAXS typique pour un nanocomposite. a) Représentation $I/\Phi = f(q)$ b) Représentation $Iq^3/\Phi = f(q)$ .....	86
Figure III-2: Spectre de SAXS de la matrice de PDMS- Trait plein : représentation $I/\Phi = f(q)$ – Pointillé : représentation $Iq^3/\Phi = f(q)$ .....	87
Figure III-3: Schéma illustrant le pic de structure observé à $q = 1,60 \text{ nm}^{-1}$ pour la matrice de PDMS réticulé chimiquement .....	87
Figure III-4: Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites H à différentes fractions volumiques en silice- a) Représentation $I/\Phi = f(q)$ - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b) Représentation $Iq^3/\Phi = f(q)$ c) Images de MET du nanocomposite H10.....	90
Figure III-5: Evolution de la position du pic $q^*$ en fonction de la fraction volumique. L'ajustement de la loi puissance, $q^* \sim \Phi^{0,19 \pm 0,02}$ est représenté par une ligne continue. ....	91
Figure III-6: Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites NF à différentes fractions volumiques en silice- c) Représentation $I/\Phi = f(q)$ - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b) Représentation $Iq^3/\Phi = f(q)$ c) Images de MET à différents grossissements du nanocomposite NF10.....	93
Figure III-7 : Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites HA à différentes fractions volumiques en silice- a) Représentation $I/\Phi = f(q)$ - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b) Représentation $Iq^3/\Phi = f(q)$ c) Images de MET du nanocomposite HA9.....	95
Figure III-8 : Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites EH à différentes fractions volumiques en silice- a) Représentation $I/\Phi = f(q)$ - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b) Représentation $Iq^3/\Phi = f(q)$ c) Image de MET du nanocomposite EH8 d) Image de MET du nanocomposite EH16 .....	98
Figure III-9: Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites ENF à différentes fractions volumiques en silice- a) Représentation $I/\Phi = f(q)$ - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b)	

Représentation $Iq^3/\Phi = f(q)$ c) Image de MET du nanocomposite ENF7 d) Image de MET du nanocomposite ENF19 .....	101
Figure III-10: Images de MET à différents grossissements du ionomère I Ba.....	103
Figure III-11: Spectre EDX du ionomère I Ba.....	104
Figure III-12: Images de MET du ionomère I Mg.....	104
Figure III-13: Spectre EDX du ionomère I Mg .....	105
Figure III-14: Images de MET à différents grossissements du ionomère I Al.....	106
Figure III-15: Spectre EDX du ionomère I Al.....	107
Figure III-16: Spectres de SAXS du ionomère I Al et de la matrice de PDMS- Traits pleins : représentation $I/\Phi = f(q)$ – Pointillés : représentation $Iq^3/\Phi = f(q)$ .....	107
Figure III-17: Schéma illustrant le pic de structure à $q = 2,0 \text{ nm}^{-1}$ de matrice de PDMS réticulée avec des interactions électrostatiques.....	108
Figure III-18: Images de MET du nanocomposite I Al-NF10 .....	109
Figure III-19: Images de MET à différents grossissements du nanocomposite I Al-H10.....	110
Figure III-20: Images de MET du nanocomposite I Al-HA10.....	110
Figure III-21 : Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites I Lu+ - a) Représentation $I/\Phi = f(q)$ - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b) Image de MET à différents grossissements du nanocomposite I Lu+ .....	112
Figure IV-1: Analyse des propriétés viscoélastiques par DMA en fonction de la température pour les nanocomposites H a) Module de conservation, $E'$ b) facteur de perte, $\tan \delta$ .....	119
Figure IV-2: Analyse des propriétés viscoélastiques par DMA en fonction de la température pour les nanocomposites EH a) Module de conservation, $E'$ b) facteur de perte, $\tan \delta$ .....	121
Figure IV-3: Analyse des propriétés viscoélastiques par DMA en fonction de la température pour les nanocomposites NF a) Module de conservation, $E'$ b) facteur de perte, $\tan \delta$ .....	123
Figure IV-4: Analyse des propriétés viscoélastiques par DMA en fonction de la température pour les nanocomposites ENF a) Module de conservation, $E'$ b) facteur de perte, $\tan \delta$ .....	124
Figure IV-5: Analyse des propriétés viscoélastiques par DMA en fonction de la température pour les nanocomposites HA a) Module de conservation, $E'$ b) facteur de perte, $\tan \delta$ .....	126
Figure IV-6: Schéma illustrant la percolation d'un réseau de charges sphériques .....	128
Figure IV-7: Modèle série-parallèle de Takayanagi adapté à la théorie de la percolation .....	129
Figure IV-8: Analyse du renforcement mécanique, $E'_{comp}/E'_{matrice}$ mesuré à $T/T_{\alpha} = 1,35$ à partir des mesures de DMA en fonction de la fraction volumique en silice, $\Phi_{SiO_2}$ . La ligne noire correspond au renforcement estimé par le modèle de Guth et Gold (équation 14), les courbes pointillées correspondent au renforcement calculé avec le modèle de percolation (équation 16), NF (- - -), ENF (. . . .), HA (- . . . -).....	130
Figure V-1: Influence du nombre de balayages en déformation sur a) le module de conservation b) le module de perte.....	139

Figure V-2: Evolution a) du module de conservation et b) du module de perte en fonction de la déformation pour les nanocomposites NF. L'ajustement des points expérimentaux par le modèle de Kraus est représenté en trait plein.....	141
Figure V-3: Evolution a) du module de conservation et b) du module de perte en fonction de la déformation pour les nanocomposites ENF. L'ajustement des points expérimentaux par le modèle de Kraus est représenté en trait plein.....	142
Figure V-4: Schéma de l'évolution du potentiel d'interaction, $V$ , et de la force, $F_r$ , en fonction de la distance dans le modèle de Kraus.....	143
Figure V-5: Evolution a) du module de conservation et b) du module de perte en fonction de la déformation pour les nanocomposites H. L'ajustement des points expérimentaux par le modèle de Goritz Maier modifié est représenté en trait plein.....	148
Figure V-6: Evolution a) du module de conservation et b) du module de perte en fonction de la déformation pour les nanocomposites EH. L'ajustement des points expérimentaux par le modèle de Goritz Maier modifié est représenté en trait plein.....	149
Figure V-7: Evolution a) du module de conservation et b) du module de perte en fonction de la déformation pour les nanocomposites HA. L'ajustement des points expérimentaux par le modèle de Kraus est représenté en trait plein.....	155
Figure V-8: Evolution du maximum du module de perte en fonction de la fraction volumique en silice, $\Phi_{SiO_2}$ .....	157
Figure V-9: Evolution de l'amplitude de l'effet Payne en fonction de la fraction volumique en silice, $\Phi_{SiO_2}$ .....	157
Figure V-10: Evolution du maximum du module de perte en fonction de l'amplitude de l'effet Payne.....	158
Figure V-11: Evolution de la position de la chute, $\gamma_c$ , en fonction de la fraction volumique en silice, $\Phi_{SiO_2}$ .....	159
Figure V-12: Evolution du renforcement mécanique avant effet Payne en fonction de la fraction volumique en silice. Le trait pointillé correspond au renforcement calculé par la modèle de Guth et Gold.....	160
Figure V-13 : Evolution du renforcement mécanique après effet Payne en fonction de la fraction volumique en silice Le trait pointillé correspond au renforcement calculé par la modèle de Guth et Gold.....	160
Figure V-14: Schéma illustrant la sollicitation d'un échantillon EH a) en traction et b) en cisaillement.....	161
Figure VI-1: a) Répétabilité des essais de traction sur le nanocomposite ENF15. Courbe de contrainte vraie en fonction de la déformation vraie et b) Analyse de la linéarité de la matrice.....	166
Figure VI-2: Essais de traction a) pour les nanocomposites H et b) pour les nanocomposites EH ( $T_{amb}$ , vitesse de traction de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ).....	168
Figure VI-3: Schéma illustrant le mécanisme de rupture pour les nanocomposites H et EH.....	169
Figure VI-4: Essais de traction a) pour les nanocomposites NF et b) pour les nanocomposites ENF ( $T_{amb}$ , vitesse de traction de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ).....	171
Figure VI-5: Schéma illustrant le mécanisme de rupture pour les nanocomposites NF et ENF.....	171
Figure VI-6: Essais de traction pour les nanocomposites HA ( $T_{amb}$ , vitesse de traction de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ).....	173
Figure VI-7: Schéma illustrant le mécanisme de rupture pour les nanocomposites HA.....	173
Figure VI-8: Effet de la modification des interactions sur les courbes de traction contrainte vraie en fonction de la déformation vraie : pour des nanocomposites à $\Phi_{SiO_2}$ proche de a) 15 % et b) 20 %.....	174

Figure VI-9: Déformation nominale en fonction du temps lors d'un essai de traction cyclique .....	175
Figure VI-10: a) Courbes de traction cyclique pour la matrice élastomère et b) Evolution du module d'Young et de la déformation résiduelle en fonction de la déformation nominale maximale du cycle précédent, $\epsilon_n$ .....	176
Figure VI-11: Courbes de traction cyclique a) pour les nanocomposites NF, b) pour les nanocomposites ENF, c) pour les nanocomposites H, d) pour les nanocomposites EH et e) pour les nanocomposites HA .....	177
Figure VI-12: Evolution de l'hystérèse de l'effet Mullins a) pour les nanocomposites NF et ENF b) pour les nanocomposites H et EH c) pour les nanocomposites HA d) en fonction de l'état de surface des nanoparticules .....	179
Figure VI-13: Evolution de la déformation résiduelle en fonction de la déformation nominale maximale a) pour les nanocomposites NF et ENF b) pour les nanocomposites H et EH c) pour les nanocomposites HA .....	182
Figure VI-14 : Evolution du module d'Young en fonction de la déformation nominale maximale a) pour les nanocomposites NF et ENF b) pour les nanocomposites H et EH c) pour les nanocomposites HA.....	184
Figure VII-1: Evolution a) du module de conservation, $E'$ b) du module de perte, $E''$ et c) du facteur de perte, $\tan \delta$ en fonction de la température pour les ionomères IAI, IMg, ICa, IBa et le PDMS réticulé chimiquement .....	189
Figure VII-2: Schéma illustrant le modèle EHM a) faible concentration en cations b) forte concentration en cations.....	192
Figure VII-3: Etude de la relaxation $T_{cluster}$ pour IBa: a) Variation du maximum du module de perte $E''$ en fonction de $1000/T$ pour différentes fréquences et b) Diagramme d'Arrhénius .....	193
Figure VII-4: Etude de la relaxation $T_{cluster}$ pour ICa: a) Variation du maximum du module de perte $E''$ en fonction de $1000/T$ pour différentes fréquences et b) Diagramme d'Arrhénius .....	193
Figure VII-5: Etude de la relaxation $T_{cluster}$ pour IMg: a) Variation du maximum du module de perte $E''$ en fonction de $1000/T$ pour différentes fréquences et b) Diagramme d'Arrhénius .....	194
Figure VII-6: Etude de la relaxation $T_{cluster}$ pour IAI: a) Variation du maximum du module de perte $E''$ en fonction de $1000/T$ pour différentes fréquences et b) Diagramme d'Arrhénius .....	194
Figure VII-7: Evolution du module $E'$ (traits pleins) et du module $E''$ (traits en pointillés) en fonction de la température pour l'ionomère IAI et le nanocomposite ILu+ .....	197
Figure VII-8: Etude de la relaxation $T_{cluster}$ pour ILu+: a) Variation du maximum du module de perte $E''$ en fonction de $1000/T$ pour différentes fréquences et b) Diagramme d'Arrhénius .....	198
Figure VII-9: Evolution a) du module de conservation, $E'$ et b) du facteur de perte, $\tan \delta$ , en fonction de la température pour les ionomères IAI renforcés par des nanoparticules NF (IAI-NF).....	200
Figure VII-10: Evolution a) du module de conservation, $E'$ et b) du facteur de perte, $\tan \delta$ , en fonction de la température pour les ionomères IAI renforcés par des nanoparticules H (IAI-H).....	200
Figure VII-11: Evolution a) du module de conservation, $E'$ et b) du facteur de perte, $\tan \delta$ , en fonction de la température pour les ionomères IAI renforcés par des nanoparticules HA (IAI-HA).....	200
Figure VII-12: Evolution a) de la différence de température de la relaxation principale, $\Delta T\alpha$ , et b) de la température de la seconde relaxation, $\Delta T_{cluster}$ , en fonction de la fraction volumique de silice.....	202
Figure VII-13: Evolution du renforcement mécanique en fonction de la fraction volumique en silice a) pour les systèmes réticulés chimiquement et b) pour les systèmes à interactions électrostatiques .....	204

<i>Figure Annexe I-1: Schéma de diffusion aux petits angles .....</i>	<i>224</i>
<i>Figure Annexe I-2: Géométrie et dimensions d'une éprouvette de traction.....</i>	<i>227</i>
<i>Annexe II-1: Spectres SAXS des nanocomposites H à différentes fractions volumiques en silice- Représentation <math>S(q) = f(q)</math>.....</i>	<i>230</i>
<i>Annexe II-2: Spectres SAXS des nanocomposites NF à différentes fractions volumiques en silice- Représentation <math>S(q) = f(q)</math>.....</i>	<i>231</i>
<i>Annexe II-3: Spectres SAXS des nanocomposites HA à différentes fractions volumiques en silice- Représentation <math>S(q) = f(q)</math>.....</i>	<i>231</i>
<i>Annexe II-4: Spectres SAXS des nanocomposites EH à différentes fractions volumiques en silice- Représentation <math>S(q) = f(q)</math>.....</i>	<i>232</i>
<i>Annexe II-5: Spectres SAXS des nanocomposites ENF à différentes fractions volumiques en silice- Représentation <math>S(q) = f(q)</math>.....</i>	<i>232</i>
<i>Annexe III-1: Image MEB du nanocomposite ENF8 après bombardement par un faisceau d'ions gallium.....</i>	<i>234</i>
<i>Annexe III-2 : a) Reconstruction d'un volume de l'échantillon ENF8 et b) Projection de ce volume selon les plans xy, xz et yz. ....</i>	<i>235</i>

# **Introduction**

Les nanocomposites sont des matériaux composés d'une matrice de polymère dans laquelle des particules de taille nanométrique, appelées charges ou renforts, sont incorporées afin d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques ou encore électriques du polymère. Bien que l'appellation nanocomposites soit relativement récente, leur utilisation ne l'est pas, puisque dès le début du XX<sup>ème</sup> siècle, le noir de carbone était déjà utilisé comme renfort dans les pneumatiques. Ces dernières années, l'utilisation des nanocomposites s'est largement étendue dans le milieu industriel pour des applications très variées. Notamment, les industriels du secteur de l'emballage s'y intéressent en substitution des matériaux multicouches : leur utilisation permettant entre autres, la réduction des coûts ainsi l'accélération des cadences de production, du fait de l'amélioration de la résistance mécanique. D'autres études ont également montré que l'incorporation d'argile modifiée dans le polyuréthane augmente la résistance à l'abrasion des sangles de ceintures de sécurité. En parallèle, depuis une trentaine d'années, de nombreuses études se penchent sur une nouvelle classe de système polymère : les ionomères. Ces matériaux, constitués de macromolécules sur lesquelles des groupements ioniques sont greffés, présentent des propriétés originales comme l'auto-cicatrisation et permettent la création de nœuds de réticulation réversibles avec la température. Certains auteurs ont proposé une analogie entre ces systèmes, qui reposent sur des interactions de type électrostatique, et les élastomères renforcés.

Plus récemment, la recherche scientifique sur les nanocomposites s'est intensifiée dans le but de mieux appréhender et comprendre leurs propriétés mécaniques. L'incorporation de charges peut, en effet, être à l'origine d'un effet de renforcement, c'est-à-dire d'une augmentation du module d'Young et d'une modification des propriétés aux grandes déformations (plasticité, endommagement, rupture...). D'un point de vue fondamental, maîtriser parfaitement les mécanismes régissant les propriétés mécaniques des nanocomposites peut permettre de formuler des matériaux encore plus performants et mieux adaptés à une application donnée. Par ailleurs, le passage des microcomposites aux nanocomposites, en augmentant de manière importante la surface de contact entre les charges et la matrice de polymère dans des microstructures dont la taille caractéristique est nanométrique (de l'ordre de grandeur de la taille d'une chaîne de polymère), a considérablement modifié les lois régissant les propriétés mécaniques de ces matériaux. Dans la littérature, il est néanmoins admis que ces propriétés dépendent essentiellement de deux effets : d'une part, les effets de la microstructure relatifs à la morphologie et à la distribution des charges au sein de la matrice et, d'autre part, les effets liés aux interactions mises en jeu aux interfaces charge-matrice et charge-charge. Cependant, ces deux effets sont intimement liés, et donc difficiles à décorrélés.

L'enjeu fondamental pour l'étude des relations microstructure-propriétés mécaniques dans les nanocomposites est donc de réussir à dissocier ces deux effets. Afin de répondre à cette problématique, il est nécessaire d'étudier des nanocomposites modèles pour lesquels la répartition des charges et la force des interactions interfaciales sont contrôlées. L'objectif de cette thèse est donc de synthétiser des nanocomposites, où les interactions et la dispersion des charges sont pilotées par les paramètres de synthèse. Le système polydiméthylsiloxane (PDMS)-silice apparaît comme le candidat idéal. En effet, des études ont mis en évidence que le greffage de groupements fonctionnels, *via* les silanols de surface sur les nanoparticules de silice, module l'interaction PDMS-silice et modifie la dispersion des charges dans la matrice de polymère. De plus, le PDMS est un polymère commercial, offrant une bonne stabilité thermique, et dont la fonctionnalisation et la réticulation sont connues dans la littérature. Ce projet va plus loin en proposant une étude comparative entre les matériaux nanocomposites et les structures ionomères préparées à partir des mêmes chaînes de PDMS téléchéliques, pour lesquelles la répartition des points d'interactions ioniques est déterminée par la masse molaire du PDMS. L'intérêt de cette approche est, d'une part, de comparer l'efficacité des réticulations électrostatiques et chimiques, et d'autre part, d'envisager une autre classe de nanocomposites, à partir de nanoparticules de silice, mettant en jeu des interactions électrostatiques. Pour cette synthèse, une matrice PDMS ionomère a été neutralisée par différents cations. La caractérisation des propriétés mécaniques de ces composites à matrice ionomère permettra d'alimenter la discussion sur l'origine des propriétés mécaniques dans les élastomères chargés.

Dans cette étude, la dispersion des nanoparticules dans la matrice de polymère a été caractérisée de façon précise en couplant deux techniques d'analyse : la microscopie électronique à transmission (MET) et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) afin d'interpréter sans ambiguïté les propriétés mécaniques étudiées par analyse mécanique dynamique (DMA) et par des essais de traction.

Le présent manuscrit débutera par une synthèse bibliographique permettant de définir le contexte de l'étude. Ce premier chapitre détaillera les principaux phénomènes régissant les propriétés mécaniques des nanocomposites et des ionomères ainsi que leurs principales interprétations dans la littérature.

Le chapitre 2 décrira les différentes étapes de synthèse et d'élaboration des matériaux nanocomposites ainsi que leur caractérisation physico-chimique. Une attention particulière sera

portée sur la caractérisation du greffage des nanoparticules puisqu'il permet, dans nos systèmes, de piloter les propriétés interfaciales.

Dans le chapitre 3, la microstructure des matériaux sera caractérisée par MET et par SAXS. La combinaison de ces deux techniques permet d'obtenir une bonne description de la dispersion des charges dans la matrice de polymère.

Les chapitres 4, 5 et 6 seront consacrés à l'étude des propriétés mécaniques des nanocomposites modèles. Dans le chapitre 4, le comportement viscoélastique dans le domaine linéaire sera étudié par DMA en fonction de la fraction volumique de charges, de la nature des interactions et de la microstructure. Le renforcement mécanique au niveau du plateau caoutchoutique sera ensuite discuté en confrontant les résultats expérimentaux à des modèles théoriques. Le chapitre 5 présentera le comportement viscoélastique non-linéaire des nanocomposites et discutera l'apparition du phénomène connu sous le nom d'effet Payne. Les résultats obtenus seront également comparés à des modèles analytiques développés dans la littérature afin de proposer une interprétation sur l'origine de ce phénomène. Le chapitre 6 détaillera, dans un premier temps, les propriétés mécaniques des nanocomposites aux grandes déformations lors d'essais de traction simple. Dans un second temps, des essais de traction cycliques seront réalisés et les mécanismes d'endommagement seront discutés.

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice ionomère seront tout d'abord analysées et discutées à l'aide des données bibliographiques afin de comprendre l'origine des propriétés exceptionnelles des ionomères. Dans un second temps, le renforcement observé pour ces matériaux sera comparé au renforcement des nanocomposites modèles réticulés chimiquement.

Enfin, la conclusion résumera les principaux résultats et dégagera les perspectives de cette étude.

# **Chapitre I: Bibliographie**

Ce premier chapitre établit un bilan bibliographique des connaissances nécessaires à la compréhension de ce travail. Dans un premier temps, les élastomères et les charges seront décrits puis dans un second temps, l'effet de l'incorporation des charges sur les propriétés mécaniques des nanocomposites sera analysé. Enfin, la dernière partie sera consacrée à la description et à l'analyse des propriétés mécaniques des ionomères.

## ***1.1 Généralités sur les élastomères***

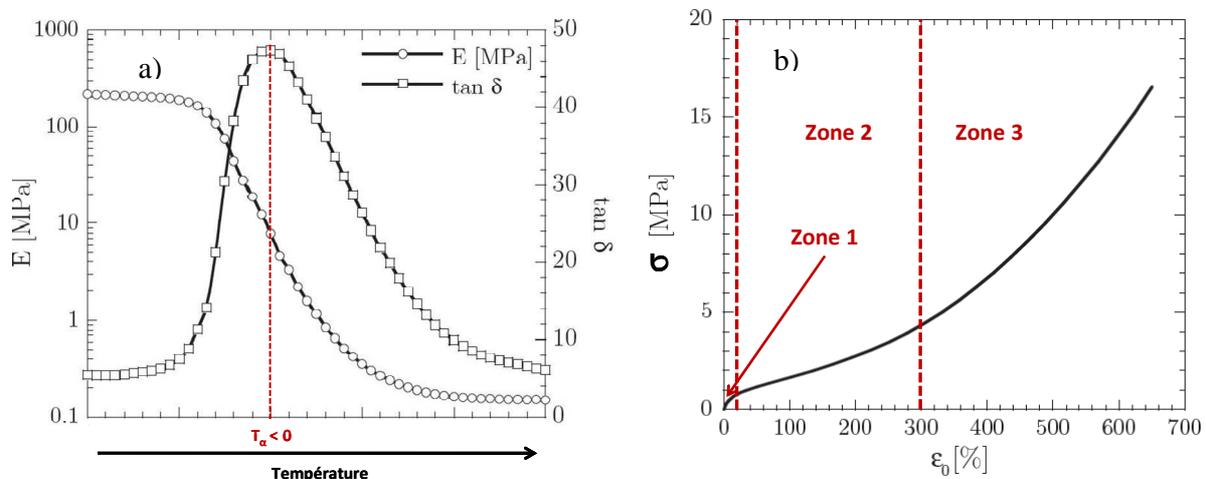
### **1.1.1 Description et comportement des élastomères**

Les élastomères sont constitués de chaînes de polymère plus ou moins enchevêtrées et pontées entre elles par des liaisons covalentes (points de réticulation) formant ainsi un réseau tridimensionnel. Contrairement aux matériaux polymères thermodurcissables, généralement utilisés en dessous de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ), les élastomères sont, quant à eux, utilisés au dessus de leur  $T_g$  (au minimum  $T_g + 50K$ ). Du fait de la grande mobilité des chaînes, les élastomères possèdent un comportement liquide à l'échelle microscopique alors qu'à l'échelle macroscopique, le matériau présente un aspect solide dû aux points de réticulation qui agissent comme des forces de rappel sur les chaînes de polymère. Ce réseau répond à la sollicitation en déformant ses chaînes avant de retrouver sa forme initiale par l'apparition des forces moléculaires de rappel. Pour des faibles déformations, le comportement de l'élastomère est linéaire, le module d'Young ne dépend pas de la déformation.

Le comportement viscoélastique mesuré par analyse mécanique dynamique (DMA) dans le domaine linéaire (faibles déformations) typique d'un élastomère (caoutchouc naturel dans ce cas) est illustré sur la Figure I-1a. L'évolution du module d'Young,  $E = \sqrt{E'^2 + E''^2}$ , ainsi que du facteur de perte,  $\tan \delta$  (module de perte  $E''$  / module de conservation  $E'$ ) sont représentés lors d'une déformation sinusoïdale d'amplitude constante en fonction de la température. En dessous de la température de relaxation principale,  $T_a$ , l'élastomère se trouve dans le domaine vitreux, l'agitation thermique est trop faible pour surmonter les interactions entre macromolécules (type Van der Waals), les chaînes sont rigides et fixes. La relaxation principale (associée à la transition vitreuse de l'élastomère,  $T_g$ ) se caractérise par une chute brutale du module d'Young associée à un pic du facteur de perte,  $\tan \delta$ . La température de la relaxation dépend de la mobilité intrinsèque des chaînes. Au dessus de cette température (au niveau du plateau caoutchoutique), qui est inférieure à la température ambiante pour les élastomères, l'agitation thermique est suffisante pour

permettre aux chaînes de polymère de se mouvoir. Le module d'Young résultant dépend de l'enchevêtrement des chaînes ainsi que de la densité de réticulation de l'élastomère, et augmente avec la température à mesure que l'entropie du système augmente [1].

Pour des déformations plus grandes, le comportement de l'élastomère non renforcé devient non-linéaire. La courbe de contrainte-déformation typique d'un élastomère lors d'un essai de traction est représentée sur la Figure I-1b. Elle peut être divisée en trois zones distinctes : la première ( $\epsilon_0 < 10\%$ ) correspond à la zone de linéarité où la contrainte est proportionnelle à la déformation ; la seconde zone, commençant à partir du premier point d'inflexion, peut être associée au désenchevêtrement des chaînes de polymère. Des modèles basés sur l'élasticité caoutchoutique permettent de rendre compte d'un certain nombre de ces phénomènes. En revanche, ces modèles prévoient une force réduite indépendante de la déformation. En réalité, aux faibles déformations, la force réduite diminue avec un accroissement de la déformation. Il existe un certain nombre de relations empiriques comme celle de Mooney-Rivlin permettant de rendre compte des données expérimentales [2]. Enfin aux grandes déformations, l'extensibilité maximale des chaînes de polymère dans le sens de la traction est atteinte. On observe un durcissement du matériau avant sa rupture ( $\epsilon_r \sim 650\%$ ).



**Figure I-1 : a) Propriétés viscoélastiques caractéristiques d'un élastomère. Module d'Young,  $E$  et facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température. b) Courbe contrainte-déformation caractéristique d'un élastomère non renforcé [3]**

### I.1.2 Théorie de l'élasticité caoutchoutique

Afin de décrire le comportement des élastomères dans le domaine caoutchoutique plusieurs modèles ont été proposés en considérant la nature purement entropique de l'élasticité d'une chaîne macromoléculaire [2].

### 1.1.2.1 Modèle affine

Le modèle développé par Flory [4] considère que le réseau formé est idéal, c'est-à-dire que seules les interactions entre les chaînes de polymère sont les jonctions. Le déplacement de ces jonctions est supposé affine avec la déformation macroscopique et se fait à volume constant. La contrainte nominale,  $\sigma_{nom}$ , peut alors s'exprimer en fonction de la déformation suivant l'équation 1.  $N$  est le nombre de chaînes du réseau,  $k$  la constante de Boltzman,  $T$  la température,  $V_0$  le volume initial,  $\lambda$  l'allongement macroscopique du matériau ( $\lambda = l/l_0$ ),  $S$  la section initiale du matériau et  $f$  la force appliquée.

$$\sigma_{vraie} = \frac{f}{S_0} = \frac{NkT}{V_0} \times \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (1)$$

A partir de cette relation, il est possible d'estimer la masse entre nœuds de réticulation (équation 2)  $M_c$ , en fonction du module d'Young  $E$ , avec  $\rho$  la masse volumique du polymère et  $R$  la constante des gaz parfaits. Cette relation part de l'hypothèse de jonctions tétra-fonctionnelles.

$$M_c = \frac{\rho RT}{E} \quad (2)$$

### 1.1.2.2 Modèle du réseau fantôme

Afin de limiter les écarts observés entre la théorie affine et l'expérience, le modèle de réseau fantôme a été développé [5]. Ce modèle considère toujours le réseau comme idéal, avec des interactions uniquement au niveau des jonctions, mais à la différence du modèle affine, les jonctions et les chaînes fluctuent autour de leur position moyenne. Ce comportement a lieu pour des réseaux composés de chaînes courtes, lors des grandes déformations. La contrainte s'exprime alors suivant l'équation 3,  $\phi$  étant la fonctionnalité des nœuds du réseau.

$$\sigma_{nom} = \left( 1 - \frac{2}{\phi} \right) \times \frac{NkT}{V_0} \times \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (3)$$

### I.1.3 Un élastomère : le poly(diméthylsiloxane) (PDMS)

Le poly(diméthylsiloxane) (PDMS), dont la structure est représentée sur la Figure I-2, est un des élastomères les plus étudiés et les plus utilisés au niveau industriel. Sa très faible température de transition vitreuse ( $T_g \sim -123^\circ\text{C}$ ) combinée à une haute stabilité thermique, à une bonne résistance à l'oxydation et aux rayons ultra-violet (stabilité des liaisons Si-C et Si-O), à de bonnes propriétés diélectriques (grâce au caractère apolaire et hydrophobe des groupements méthyles) ainsi que sa biocompatibilité, font de lui un matériau à hautes performances [6]. En revanche, il est souvent nécessaire de renforcer le PDMS avec des charges afin de combler la faiblesse de ses propriétés mécaniques [7, 8]. La masse volumique du PDMS est de  $0,98 \text{ g.cm}^{-3}$ , sa masse critique d'enchevêtrement,  $M_e$ , est de  $11\,500 \text{ g.mol}^{-1}$  [9].

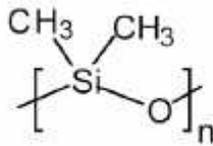


Figure I-2: Structure chimique du polydiméthylsiloxane

## I.2 Incorporation de charges dans une matrice de polymère

### I.2.1 Les différents types de charges

Différents types de charges ou renforts comme le noir de carbone [10], les nanotubes de carbone [11], les nanoplaquettes de cellulose [12] ou la silice [13] sont généralement utilisés pour renforcer les élastomères. La nature, la taille, la surface spécifique ou encore l'état de surface de ces charges sont autant de paramètres qui déterminent les propriétés finales du nanocomposite ainsi formé [14].

La structuration des charges au sein de la matrice de polymère est un paramètre majeur dans le renforcement mécanique des nanocomposites. A petite échelle, les charges sont appelées particules primaires, elles se définissent par les nanoparticules isolées ou par l'assemblage de nanoparticules indissociables, les agrégats primaires. A plus grande échelle, ces agrégats primaires peuvent à leur tour s'assembler pour former des agglomérats. Cette structure secondaire est généralement destructible sous action mécanique.

La surface spécifique des charges correspond à la surface développée par unité de masse ou autrement dit, à la surface de contact entre la charge et le polymère. Elle s'exprime en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et est en moyenne de  $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les nanoparticules sphériques de silice. De nombreuses études ont montré que l'augmentation de la surface spécifique ou autrement dit, la diminution de la taille des charges permet d'augmenter les propriétés mécaniques [15].

La nature chimique de la surface de la charge permet de déterminer la force des interactions charge-matrice. De nombreux auteurs ont modifié la nature chimique de la surface de la charge par le greffage de petites molécules [16], d'agent de couplage [17, 18] ou encore par le greffage de polymère de même nature chimique que la matrice [19, 20].

## **I.2.2 Un type de renfort : la silice**

Les nanoparticules de silice sont composées d'un assemblage sous forme de nanosphères, généralement synthétisées par voie sol-gel, de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  liés par leurs sommets, partageant ainsi leurs atomes d'oxygène. En surface, les atomes de silicium ont tendance à conserver leur coordination tétraédrique avec l'oxygène, conduisant à la formation de groupements silanols libres en surface. La Figure I-3a, issue de la revue de L.T. Zhuravlev [21], schématise les différents silanols de surface. Les siloxanes de surface coexistent avec les silanols et les silanediols ou silanols géminaux (2 groupements OH par Si). La présence des silanols géminaux,  $\text{Q}^2$ , des silanols,  $\text{Q}^3$ , ainsi que des siloxanes,  $\text{Q}^4$ , a été mise en évidence par RMN  $^{29}\text{Si}$  du solide [22]. Sur la Figure I-3b, les déplacements chimiques des atomes de silicium  $\text{Q}^4$ ,  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^2$  sont identifiés à -112,5, -103 et -92 ppm. Il est également possible de trouver des silanetriols mais leur probabilité d'existence est très faible.

Ces silanols sont des sites privilégiés d'adsorption par liaisons hydrogène. Deux silanols libres peuvent interagir entre eux pour former des silanols vicinaux moins réactifs que les silanols libres. L.T. Zhuravlev a également mesuré la densité moyenne des silanols de surface sur de nombreuses silices et a conclu que le nombre de groupements OH est compris entre 4 et 6 par  $\text{nm}^2$  [23].

Des interactions de type liaison hydrogène peuvent s'établir entre les groupements OH de deux nanoparticules provoquant leur agrégation. De plus, ces groupements OH rendent les nanoparticules de silice sensibles vis-à-vis de l'eau en établissant des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. L'eau ainsi physisorbée n'est éliminée que par un traitement thermique à  $120^\circ\text{C}$  pendant 6h [21].

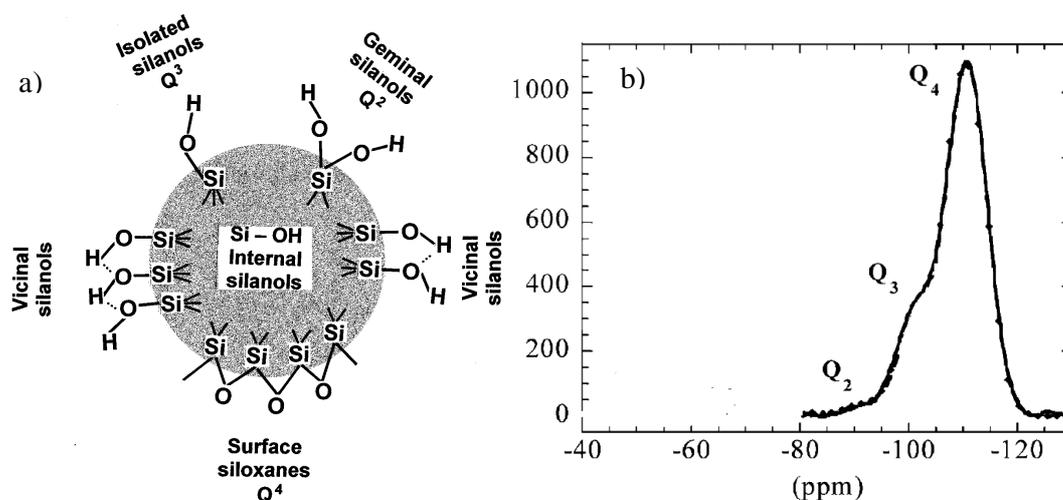


Figure I-3 : a) Schéma d'une nanoparticule de silice et des différents silanols de surface. La dénomination en  $Q^n$  représente la terminologie utilisée en RMN [21] b) Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  en phase solide de nanoparticules de silice.  $Q^2$  représente les silanediols,  $Q^3$  les silanols et  $Q^4$  les siloxanes de surface [22]

La présence de ces groupements OH à la surface des nanoparticules de silice permet le greffage de silanes modifiant ainsi la nature chimique de la surface des nanoparticules. Le greffage de groupements hydrophobes est une méthode classique dans la littérature pour transformer les nanoparticules hydrophiles en nanoparticules hydrophobes [24, 25]. Zhang et coll. [26] ont montré que la stabilité colloïdale des nanoparticules de silice est améliorée dans différents solvants lorsque la surface des nanoparticules est modifiée. D'autres auteurs comme El Harrak et coll. [22] ont greffé du polystyrène sur des silices colloïdales sans changer la dispersion de la suspension de départ. J.P. Castaing et coll. [27] ont réussi à greffer des chaînes de PDMS sur des nanoparticules de silice. Ils ont ensuite analysé la viscosité de la suspension colloïdale dans un solvant, le diméthylcétone en présence avec une concentration fixe en PDMS. Ils ont montré qu'en dessous d'une concentration de  $0,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  en PDMS, les chaînes de polymère n'influaient sur la viscosité de la suspension. Au-delà, de cette concentration, les chaînes de polymère interagissent avec les chaînes greffées sur les nanoparticules et contribuent alors à l'augmentation de viscosité.

## **I.2.3 Microstructure des nanocomposites**

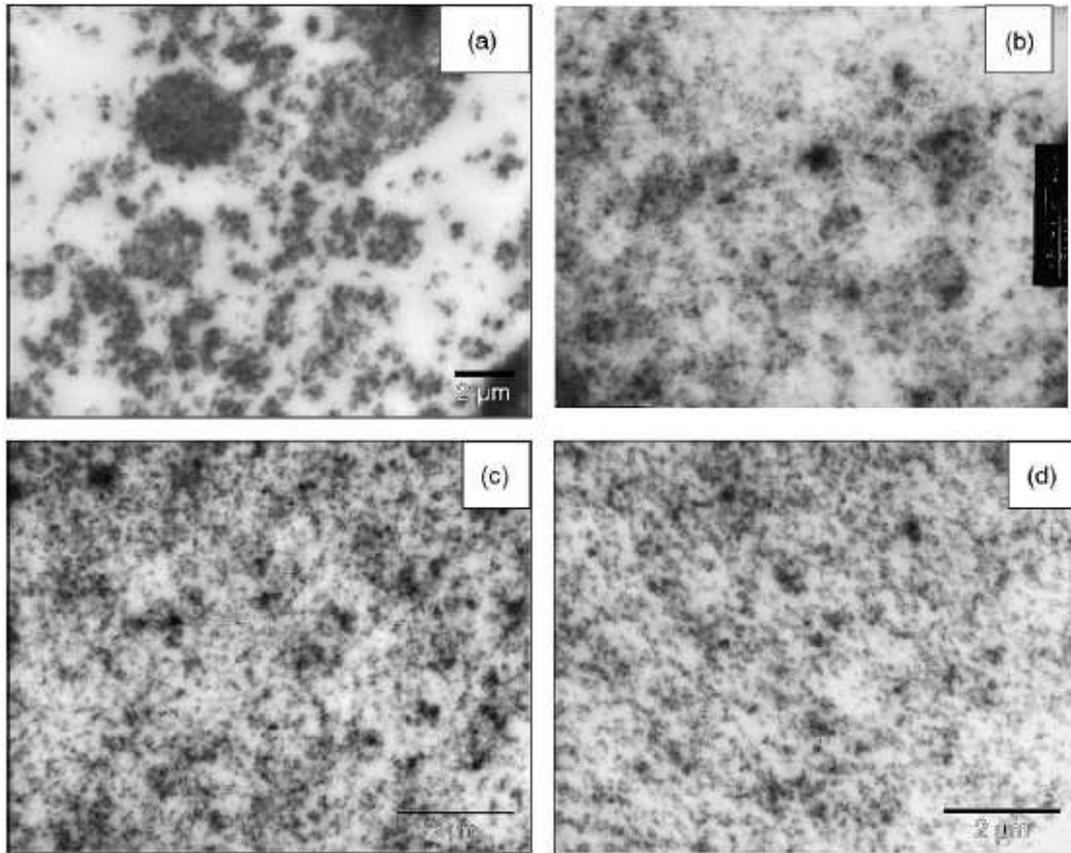
### ***I.2.3.1 Dispersion des charges au sein de la matrice***

#### ***I.2.3.1.1 Influence de la méthode de synthèse***

La dispersion des nanoparticules au sein de la matrice élastomère est une des caractéristiques importantes des nanocomposites. En effet, les charges peuvent se présenter sous forme de particules isolées, de particules agrégées ou d'un réseau percolant de charges. La dispersion de ces charges est régie par les interactions interparticulaires et par les différentes interactions présentes dans la matrice. Clarke et coll. [28] ont montré, par exemple, dans des systèmes renforcés par du noir de carbone que l'augmentation du temps de mélangeage permet de désagglomérer les charges en agrégats indivisibles. Dans une matrice de latex renforcée par de la silice, Oberdisse et Demé [29] ont étudié l'influence du pH et la quantité de sel ajoutée, ils ont observé que l'état d'agrégation des nanoparticules de silice pouvait varier d'un facteur 1000 pour une fraction volumique en renfort donnée.

#### ***I.2.3.1.2 Influence du greffage des charges***

Il est également important de noter que lorsque des groupements sont greffés sur des particules, les interactions charge-charge sont modifiées, pouvant ainsi faire varier la microstructure du nanocomposite. Paquien et coll. [30] ont montré par MET et par des mesures de rhéologie, que la modification des nanoparticules de silice par de l'hexaméthylsilazane diminue la taille des agrégats dans des nanocomposites de PDMS-silice (cf Figure I-4). Dans ce cas, le traitement de surface qui augmente l'hydrophobie de la surface, améliore la dispersion des nanoparticules en limitant les interactions charge-charge.



**Figure I-4: Images de MET illustrant la dispersion de nanoparticules de silice dans une matrice de PDMS pour une fraction volumique constante (4,7%) à différents taux de greffage a) nanoparticules non fonctionnalisées b) 5 % massique c) 10% massique d) 20% massique [29]**

Suzuki et coll. [31] ont observé le même comportement pour des systèmes composés de nanoparticules de silice dans une matrice de styrène-butadiène (SBR). Ils ont montré que la taille moyenne des agrégats diminue à mesure que le caractère hydrophobe des nanoparticules augmente. Ces études montrent qu'une réduction des interactions entre charges permet de prévenir leur aggrégation.

Des auteurs comme Barus et coll. [32] ont opté pour une stratégie différente. Ils ont greffé des groupements fonctionnels sur des nanoparticules de silice afin de pouvoir établir des liaisons covalentes avec la matrice de polyéthylène. Ils ont observé une meilleure dispersion des nanoparticules du fait de l'amélioration de l'interface entre les nanoparticules et la matrice. Sun et Butt [33] avaient déjà émis l'hypothèse que l'adsorption de polymère à la surface des nanoparticules, dans le cas d'interactions physiques fortes charge-matrice, pouvait empêcher les nanoparticules de s'agréger (répulsion stérique entre nanoparticules).

### 1.2.3.1.3 Formation d'un réseau percolant

Aux fortes fractions volumiques et au dessus d'un certain seuil, un réseau continu de charges peut s'établir dans certains cas. La notion de percolation a été appliquée aux nanocomposites afin de décrire et d'interpréter la divergence de certaines de leurs propriétés. Le modèle originel fait référence à des effets de propagation dans un système aléatoire et partiellement connecté. Ce concept peut s'expliquer en considérant un réseau de points que l'on relie par des liaisons selon la probabilité  $p$ . Au dessus d'une certaine probabilité  $p_c$ , appelé seuil de percolation, un chemin continu permet de traverser ce réseau de points de part en part. La percolation correspond à l'apparition de ce premier chemin continu, formant ainsi le squelette du réseau. La Figure I-5, issue de la thèse de F. Dalmas [34] illustre ce phénomène et définit certains termes comme amas fini, amas infini ou encore bras mort.

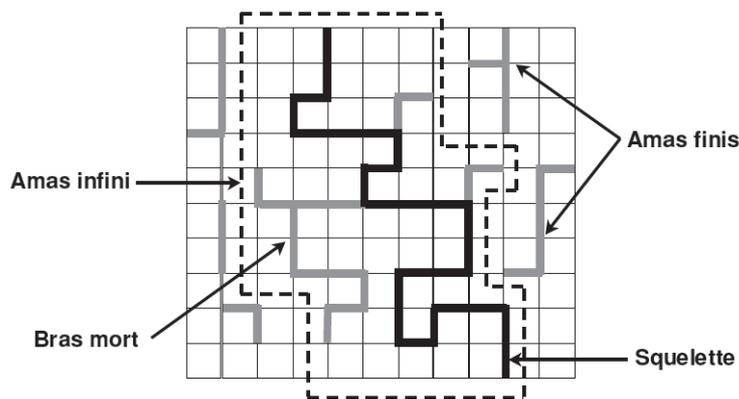


Figure I-5: Schéma illustrant la théorie de la percolation [34]

La notion de percolation est applicable aussi bien à des réseaux 2D que 3D, seules certaines grandeurs caractéristiques varient suivant la dimension de l'espace. Le Tableau 1 décrit l'évolution des grandeurs principales au-delà du seuil  $p_c$  :  $P(p)$ , la probabilité d'appartenir à l'amas infini,  $S(p)$ , la taille moyenne des amas et  $\xi(p)$ , la longueur de corrélation au sein de l'amas infini.

Grandeurs	Lois	2D	3D
$P(p)$	$(p - p_c)^\beta$	$\beta = 5/36$	$\beta = 0,44$
$S(p)$	$ p - p_c ^{-\gamma}$	$\gamma = 43/18$	$\gamma = 1,8$
$\xi(p)$	$ p - p_c ^{-\nu}$	$\nu = 4/3$	$\nu = 0,88$

Tableau 1: Valeurs des exposants critiques des grandeurs caractéristiques pour différentes géométries [46]

Par analogie avec le réseau de points, un réseau de charges peut s'établir dans les nanocomposites au dessus du seuil de percolation,  $\Phi_c$  (fraction volumique de charges). La percolation des charges a été mise en évidence par différentes techniques dans la littérature. Une forte chute de la conductivité électrique a, par exemple, été mise en évidence lors de la destruction du réseau de noirs de carbone [35]. Dans sa thèse, N. Jouault [36], a, quant à lui, montré une corrélation directe entre la percolation géométrique des charges (analyse de la microstructure par SAXS et MET) et la percolation mécanique des charges caractérisée par une forte augmentation du module d'Young.

Le seuil de percolation,  $\Phi_c$ , dépend de nombreux paramètres comme la nature et la forme des charges, ou leur répartition dans la matrice élastomère. N. Jouault [36] observe la percolation de nanoparticules sphériques de silice dans une matrice de polystyrène pour des fractions volumiques proches de 9% tandis que F. Dalmas [34] observe la percolation de nanotubes de carbone pour des fractions volumiques d'environ 3%.

### 1.2.3.2 Le polymère occlus

Les structures agrégées sont composées d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille (nombre de particules les constituant) et la forme sont diverses. Comme le montre la Figure I-6, issue de la thèse de J. Ramier [37], une partie de l'élastomère pénètre à l'intérieur des vides interparticulaires et est ainsi « piégée » dans les agglomérats (gomme occluse intra-agrégat), ou entre les agrégats (gomme occluse inter-agrégat). Il a été proposé que ce polymère occlus ait un comportement viscoélastique différent ou décalé lors d'une sollicitation thermique ou mécanique (voir chapitre I.3.1.1.2).

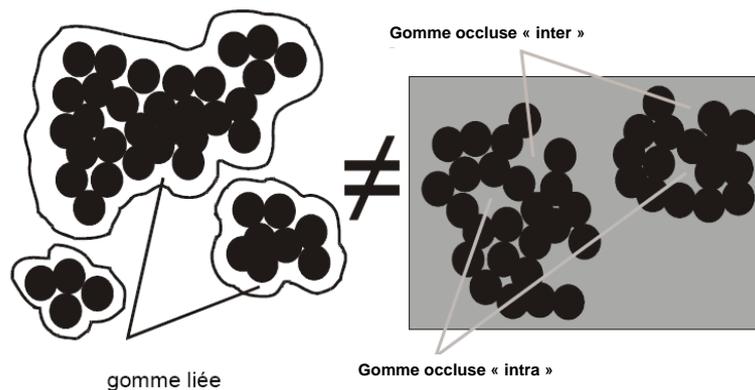


Figure I-6: Schéma illustrant le polymère lié et le polymère occlus inter et intra-agrégat dans les nanocomposites [37]

### 1.2.3.3 Le polymère lié

Les charges peuvent également interagir avec le polymère de manière à ce qu'un bon solvant ne puisse que partiellement dissoudre le matériau non réticulé. Ce polymère, appelé polymère lié, est à différencier du polymère occlus comme le montre la Figure I-6. La quantité de polymère lié dépend de nombreux paramètres tels que la nature des interactions entre le polymère et la charge (liaisons physiques, covalentes...), la surface spécifique de la charge utilisée ou sa fraction volumique. Dans du PDMS renforcé par des nanoparticules de silice, des liaisons hydrogène s'établissent entre les groupements silanols de la silice et les atomes d'oxygène du PDMS conduisant à une augmentation du renforcement [38]. Aranguren et coll. [39] ont montré que la quantité de polymère lié dépend de la masse molaire des chaînes (cf Figure I-7). Elle augmente lorsque la longueur de la chaîne de polymère augmente, les macromolécules établissant plusieurs contacts par chaîne avec les nanoparticules. Certaines chaînes de polymère peuvent également s'adsorber sur deux ou plusieurs nanoparticules, formant ainsi des nœuds de réticulation physique supplémentaires.

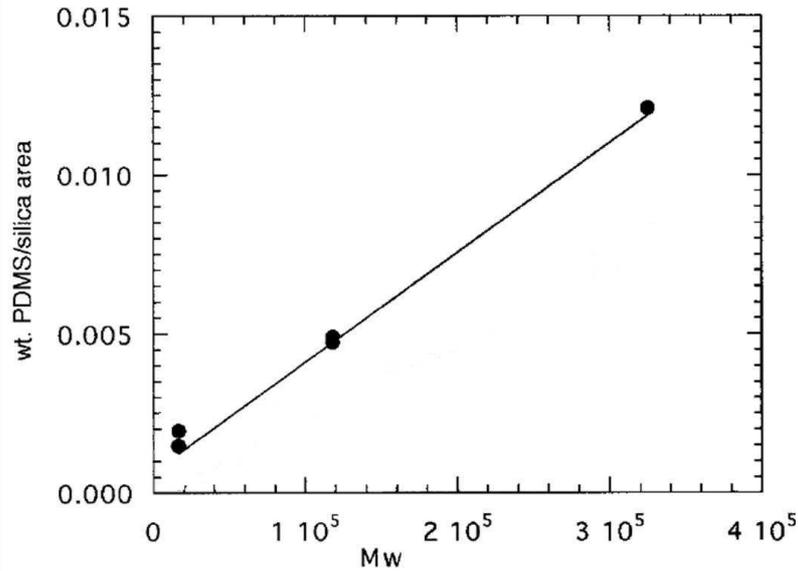


Figure I-7: Evolution de la quantité de polymère lié sur les nanoparticules de silice en fonction de la masse molaire du PDMS utilisé [39]

Litvinov et coll. [40] ont montré, à partir d'études par RMN en phase solide, sur des systèmes PDMS-nanoparticules de silice que la mobilité des segments de chaînes est différente suivant leur éloignement de la surface de la charge. Les auteurs suggèrent que les segments de chaînes les plus proches de la surface de la charge sont immobilisés du fait de leur adsorption sur les nanoparticules de silice (cf Figure I-8). Ils ont également montré que l'épaisseur de l'interface entre les chaînes de PDMS et les nanoparticules de silice est d'environ 1 nm.

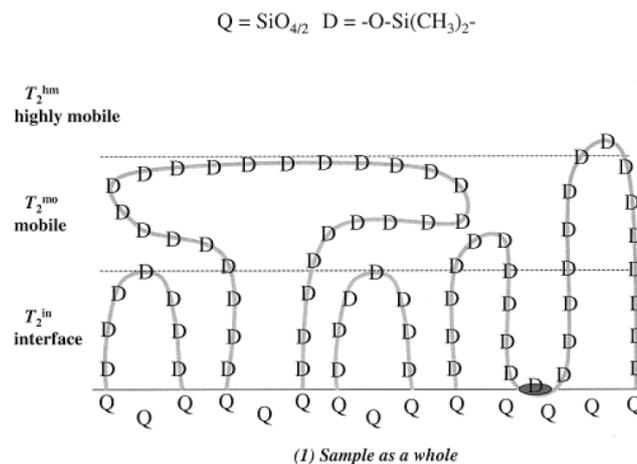


Figure I-8: Schéma illustrant la mobilité des segments de chaînes de polymère lié à la surface des nanoparticules de silice [40] :  $T_2^{\text{in}}$  interface immobilisée,  $T_2^{\text{mo}}$  zone à mobilité réduite,  $T_2^{\text{hm}}$  zone mobile

Il apparaît clairement de ces études que la mobilité des chaînes au voisinage des nanoparticules est modifiée. Les interprétations de cet effet font encore débat dans la littérature et sont présentées plus en détail dans le paragraphe 1.3.1.1.3. La quantité de ce polymère à mobilité réduite dépend également des interactions entre le polymère et la nanoparticule. Le greffage de groupements fonctionnels sur les charges modifie ces interactions. Kirst et coll. [16] ont, par exemple, montré par spectroscopie diélectrique que dans des systèmes composés de PDMS et de silice, la couche de polymère liée est comprise entre 1 et 2,5 nm. Ils ont montré que lorsque ces nanoparticules sont hydrophobisées, la restriction de mobilité des chaînes dans la couche de polymère lié est plus faible. Le nombre de liens ou la force des interactions entre les nanoparticules et le PDMS est donc plus faible dans le cas où les nanoparticules de silice sont hydrophobisées. A l’opposé, le greffage de groupements fonctionnels pouvant réagir avec le polymère sur les nanoparticules permet d’augmenter la quantité de polymère lié [41, 42].

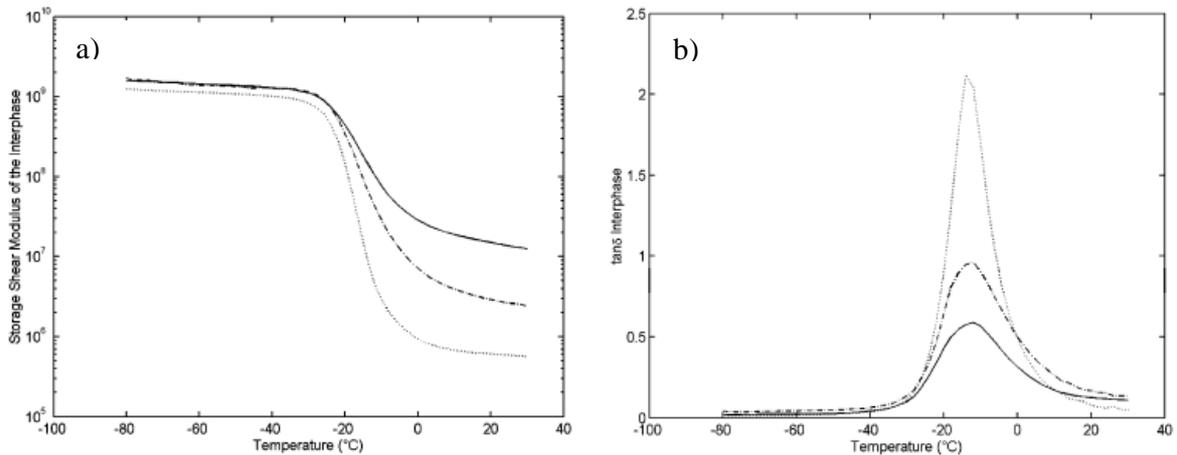
### ***1.3 Propriétés mécaniques des nanocomposites***

#### **1.3.1 Renforcement**

##### ***1.3.1.1 Propriétés viscoélastiques des nanocomposites***

La Figure I-9, extraite des travaux de Mélé et coll. [43], présente le comportement viscoélastique d’un élastomère SBR renforcé par des nanoparticules de silice. De manière semblable à la matrice élastomère, les nanocomposites présentent une relaxation principale,  $T_\alpha$ , qui se caractérise par une chute du module de conservation associée à un pic du facteur de perte,  $\tan \delta$ . Le pic de  $\tan \delta$  est d’autant plus faible que la fraction volumique de silice est importante, du fait de la quantité moindre de chaînes de SBR impliquées dans la relaxation.

Au niveau du plateau vitreux, le module du nanocomposite augmente légèrement avec la fraction volumique en silice. Cet effet de renforcement est beaucoup plus prononcé au niveau du plateau caoutchoutique du fait du plus grand contraste de propriétés mécaniques entre les nanoparticules rigides et la matrice souple dans cette gamme de température.



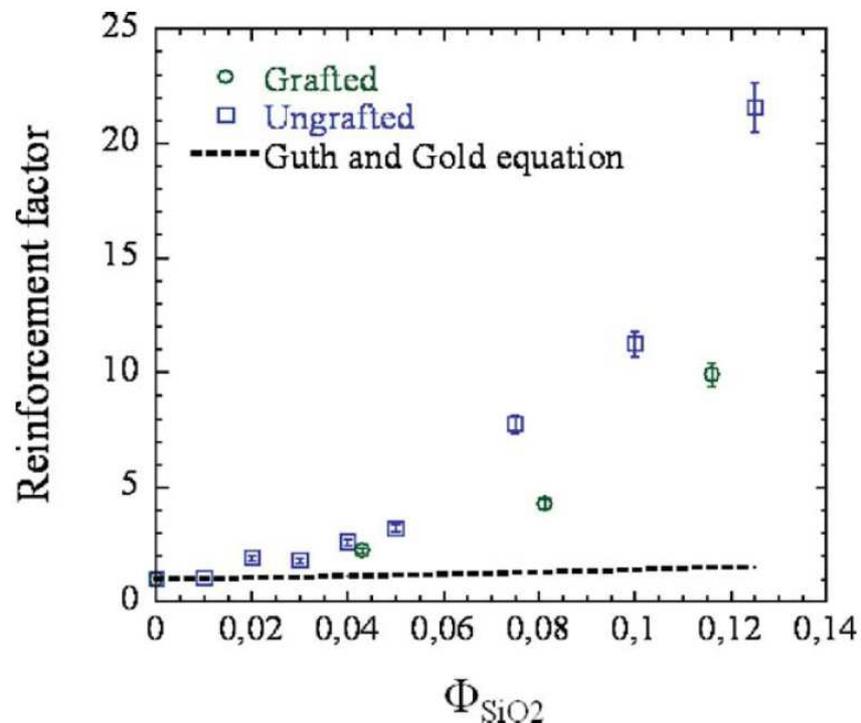
**Figure I-9: Propriétés viscoélastiques de nanocomposites composés d'une matrice de SBR renforcée par des nanoparticules de silice [43]. La ligne pointillée correspond à la matrice élastomère (.....), la ligne discontinue à la matrice renforcée par 10% volumique de silice (---) et la ligne continue par 15% volumique de silice. a) module de conservation en fonction de la température b) facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température.**

#### ***1.3.1.1.1 Effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques***

La dispersion des charges est un paramètre important dans les propriétés viscoélastiques des nanocomposites. Clarke et coll. [28] ont, par exemple, observé une diminution de viscosité dans des systèmes renforcés par du noir de carbone lorsque le temps de mélangeage est augmenté ; ils interprètent ce comportement par la désagglomération des charges en agrégats indivisibles. L. Bokobza [44] est arrivée aux mêmes conclusions dans des systèmes PDMS-silice. Un système composé de nanoparticules sphériques de silice parfaitement dispersées a des propriétés mécaniques plus faibles (contraintes nominales plus faibles à une déformation donnée).

Aux fortes fractions volumiques de renfort, dans le cas où un réseau percolant de charges est formé dans le matériau, on observe généralement une augmentation importante du module d'Young. La rigidité de ce réseau dépend de la force des interactions entre les nanoparticules. Si les interactions entre charges sont importantes comme dans le cas des nanoparticules de silice (liaisons hydrogène entre les silanols), la rigidité du réseau est élevée. Par exemple, Chevigny et coll. [45] ont comparé le renforcement ( $E'_{\text{nanocomposite}}/E'_{\text{matrice}}$ ) de nanocomposites composés d'une matrice de polystyrène renforcée par des nanoparticules de silice, soit greffées avec du polystyrène, soit non-greffées (cf Figure I-10). Ils montrent qu'aux fortes fractions volumiques ( $\Phi_{\text{SiO}_2} > 8\%$ ), un réseau percolant de charges se forme, entraînant une forte augmentation du renforcement. Ils observent également que les nanoparticules non-fonctionnalisées induisent un

renforcement supérieur par rapport aux nanoparticules greffées, traduisant des contacts particule-particule plus rigides pour les nanoparticules non-fonctionnalisées.



**Figure I-10: Renforcement en fonction de la fraction volumique en nanoparticules de silice mesuré à partir des courbes contrainte-déformation pour des systèmes polystyrène-nanoparticules de silice [45]. Les ronds verts correspondent aux nanoparticules greffées par du polystyrène tandis que les carrés bleus correspondent aux nanoparticules non-fonctionnalisées. La ligne discontinue noire représente le modèle de Guth et Gold [46]**

J. Oberdisse et coll. [47, 48] ont quant à eux, analysé l'effet de renforcement dû à l'incorporation de nanoparticules de silice dans une matrice de latex. L'état d'agrégation des nanoparticules est contrôlé par variation du pH, ce qui permet d'obtenir un nombre de particules par agrégat de 1, 16 et 200 pour les échantillons synthétisés à pH 9, 7,5 et 5 respectivement. L'analyse des courbes de renforcement montre un effet renforçant plus important lorsque les nanoparticules sont agrégées. Ils en concluent que, dans le domaine des faibles déformations, la structure des charges est le paramètre prédominant dans le renforcement. En revanche, dans cette étude, les effets d'interface s'expriment davantage au niveau des grandes déformations.

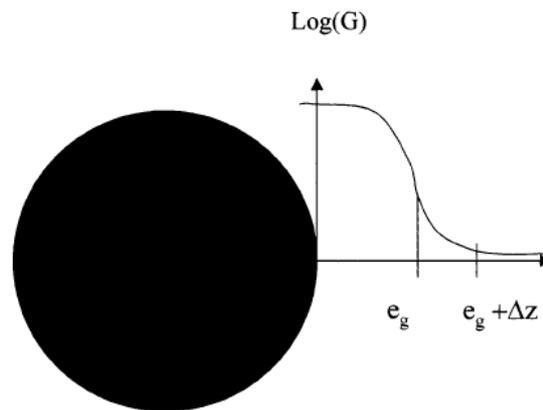
### ***1.3.1.1.2 Effet du polymère occlus sur les propriétés mécaniques***

Wang et coll. [49] suggèrent que le polymère occlus perd son comportement d'élastomère et agit comme une charge rigide lors des tests de traction. Suzuki et coll. [31] ont également observé que le polymère occlus influence la valeur de module dans des systèmes composés de SBR et de silice. Ils émettent l'hypothèse que le polymère occlus a une rigidité plus importante que les chaînes de polymère « libres », contribuant donc à l'augmentation de la fraction volumique effective en charges. L. Bokobza [44] considère également, dans le cas de PDMS renforcé par de la silice, que l'agrégation des nanoparticules, même à faible fraction volumique, peut engendrer la formation de polymère occlus, entraînant ainsi une augmentation de la fraction volumique effective en charges.

### ***1.3.1.1.3 Effet du polymère lié sur les propriétés mécaniques***

Tsagaropoulos et Eisenberg [50] ont mis en évidence par DMA un second pic de  $\tan \delta$  dans les analyses viscoélastiques pour différents polymères non-réticulés renforcés par des nanoparticules de silice. Ce pic, observé à des températures allant jusqu'à 100°C au dessus du premier pic de  $\tan \delta$  (relaxation principale), a été attribué à la transition vitreuse des chaînes de polymère liées aux nanoparticules. Récemment, Robertson et Rackaitis [51] ont proposé une autre interprétation pour ces résultats. Ils suggèrent toujours que les particules réduisent la mobilité des chaînes à leur voisinage, ce qui peut conduire à une relaxation principale,  $T_w$ , légèrement décalée et étalée. Le polymère lié à la surface des nanoparticules induit une réticulation partielle du système, la seconde relaxation, observé par Tsagaropoulos et Eisenberg, serait due à des phénomènes de diffusion des chaînes ou à la rupture des liens entre les nanoparticules et les chaînes de polymère.

D'autres auteurs comme Lequeux et coll. [52], [53] ont eux émis l'hypothèse que le polymère lié à la surface des nanoparticules forme une couche de polymère vitreux (cf Figure I-11), avec une température de transition vitreuse plus élevée expliquant ainsi le renforcement observé dans les nanocomposites.



**Figure I-11: Schéma illustrant la mobilité des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules de silice en fonction de la distance [52]**

Pour résumer, la microstructure des nanocomposites a une influence capitale sur les propriétés mécaniques. La dispersion finale des nanoparticules dépend de nombreux paramètres comme l'interaction interparticulaire, la fonctionnalisation de la surface des particules, la méthode de synthèse... Maîtriser tous ces différents paramètres permet de contrôler la microstructure des nanocomposites synthétisés. Celle-ci a également une influence sur la matrice de polymère environnante, une partie de l'élastomère peut en effet se trouver liée et/ou emprisonnée au sein des agrégats et présenter des propriétés dynamiques différentes de celles du polymère en masse. Aux fortes fractions volumiques, un réseau de charges peut se former, augmentant de manière drastique les propriétés mécaniques du matériau. Le seuil de percolation dépend de la morphologie des agrégats primaires et donc des paramètres cités précédemment.

### ***1.3.1.2 Modélisation du comportement viscoélastique***

Afin de modéliser le comportement mécanique des nanocomposites dans le domaine linéaire, de nombreux modèles ont été développés. Ces modèles se basent généralement sur la nature des constituants, la microstructure des charges ainsi que leur fraction volumique. Parmi les différentes approches, on distingue les modèles hydrodynamiques, les modèles micromécaniques à plusieurs phases et les modèles rhéologiques.

La majorité des modèles hydrodynamiques supposent une distribution isotrope de charges dans une matrice élastomère. Ils ne tiennent pas compte des interactions entre le polymère et les nanoparticules, et en général, ils sous-estiment les interactions interparticulaires. Ces modèles seront développés dans le chapitre IV, et ils serviront de point de référence pour l'analyse du

renforcement des nanocomposites. On peut citer à titre d'exemple le modèle de E. Guth et O. Gold [45] représenté sur la Figure I-10.

Les modèles micromécaniques tentent de mieux ajuster les propriétés mécaniques des nanocomposites. Le modèle autocohérent est, par exemple, constitué de 2+1 phases [54, 55]. Ce modèle consiste à prendre une charge sphérique (phase 1) recouverte par une couche de matrice (phase 2). Cette sphère est ensuite introduite dans un milieu homogène équivalent ayant les propriétés du nanocomposite. La déformation du milieu homogénéisé soumis à une contrainte uniforme est la moyenne volumique des déformations de chaque phase. Ce modèle n'interprète pas de façon convenable les propriétés des nanocomposites au niveau du plateau caoutchoutique pour des systèmes fortement chargés [56]. Un modèle micromécanique à 3+1 phases a donc été développé afin de tenir compte des interactions entre le polymère et la charge [57]. La phase supplémentaire introduite à la surface de la nanoparticule correspond à la phase de polymère aux propriétés modifiées (mobilité réduite). Cependant, un tel modèle ne tient pas compte de l'éventuelle agrégation des charges.

Les modèles rhéologiques consistent à utiliser des fractions respectives des différentes phases et contiennent des paramètres ajustables. Le modèle série parallèle de Takayanagi est le plus connu d'entre eux [58]. Ce modèle sera développé dans le chapitre IV de ce travail.

## **I.3.2 Effet Payne**

### ***I.3.2.1 Description et caractérisation de l'effet Payne***

L'incorporation de charges dans les élastomères introduit une non-linéarité du comportement viscoélastique à l'état caoutchoutique dans le domaine des faibles déformations (typiquement  $\varepsilon < 50\%$ ). Ce comportement a été mis en évidence par A.R. Payne d'où le nom d'effet Payne [59]. Comme l'illustre la Figure I-12 issue de la thèse de F. Clément [60], pour des systèmes PDMS-silice, après une zone de linéarité où le module de conservation  $G'$  est constant (valeur de plateau  $G'_0$ ) avec la déformation en cisaillement,  $\gamma$ , l'effet Payne se caractérise par une chute de  $G'$  jusqu'à une valeur  $G'_\infty$ . Cette chute de module s'accompagne d'un pic du module de perte,  $G''$ , traduisant l'aspect dissipatif du phénomène, ce pic est d'autant plus élevé que la chute de module de conservation est importante.

Le premier balayage en déformation n'est pas reproductible, l'amplitude de la chute de module est plus importante que celle enregistrée lors des balayages suivants qui sont reproductibles à condition de laisser relaxer l'échantillon entre deux balayages successifs [61].

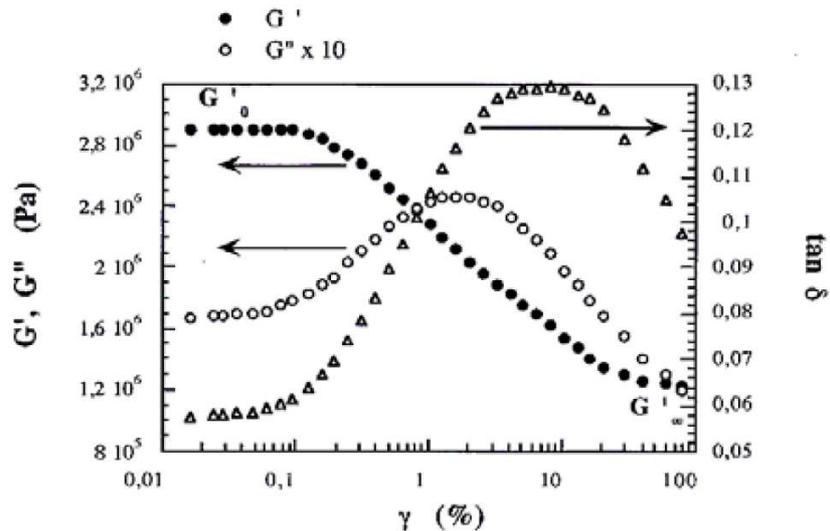


Figure I-12: Courbes typiques d'effet Payne pour un élastomère chargé :  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan \delta$  en fonction de la déformation [60]

Comme le montre la Figure I-13 issue des travaux de Sternstein et coll. [62], pour des systèmes composés de polyvinylacétate et renforcés par des nanoparticules de silice, l'amplitude de l'effet Payne,  $\Delta G' = G'_0 - G'_\infty$ , augmente avec la fraction volumique en charges. Le module initial,  $G'_0$ , est fortement sensible à la fraction volumique en charge tandis le module final,  $G'_\infty$ , montre une sensibilité moins importante.

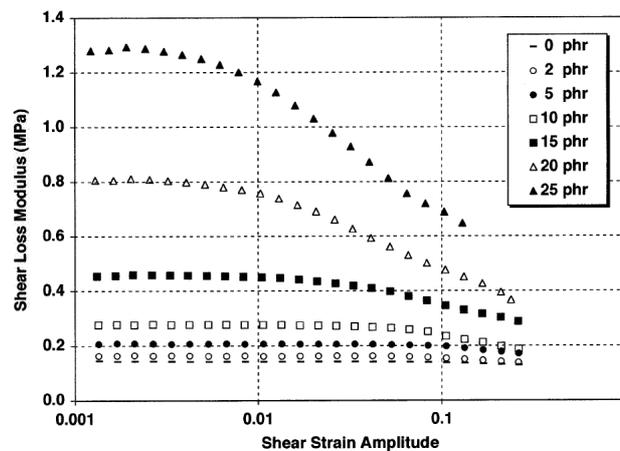


Figure I-13: Effet Payne pour différents taux de charges [62]

### 1.3.2.2 Amplitude de l'effet Payne

#### 1.3.2.2.1 Effet de la dispersion des charges

L'effet Payne est également sensible à la percolation des charges. La position de la chute du module de conservation,  $\gamma_c$ , se déplace vers les plus faibles déformations lorsque la fraction volumique augmente. Au dessus du seuil de percolation,  $\gamma_c$  reste constant tandis que l'amplitude de l'effet Payne augmente [62].

Medalia et coll. [63] ont montré qu'une augmentation du temps de mélangeage améliore la dispersion du noir de carbone dans la matrice élastomère et entraîne une chute de l'amplitude de l'effet Payne. Le module initial,  $G'_0$ , est fortement impacté par la dispersion des charges dans la matrice élastomère tandis que le module final,  $G'_\infty$ , semble surtout piloté par des effets hydrodynamiques et donc dépend de la fraction volumique en charges. Récemment Jancar et coll. [15] ont schématisé ce résultat (cf Figure I-14). Ils pointent également l'importance de la géométrie et de la dispersion des charges sur le renforcement, au niveau de  $G'_0$ . Les nanoplaquettes d'argile ainsi que les nanotubes de carbone ont des facteurs de forme élevés, la bonne dispersion de ces charges dans la matrice élastomère entraîne la formation d'un réseau de charges et un module de conservation élevé est obtenu. En revanche, lorsque ces renforts sont agglomérés, le réseau de charges ne se forme pas et un module de conservation plus faible est obtenu. Le cas des nanoparticules de silice est inverse puisqu'une aggrégation des charges permet la formation d'un réseau de charges alors que des nanoparticules bien dispersées ne le permettent pas.

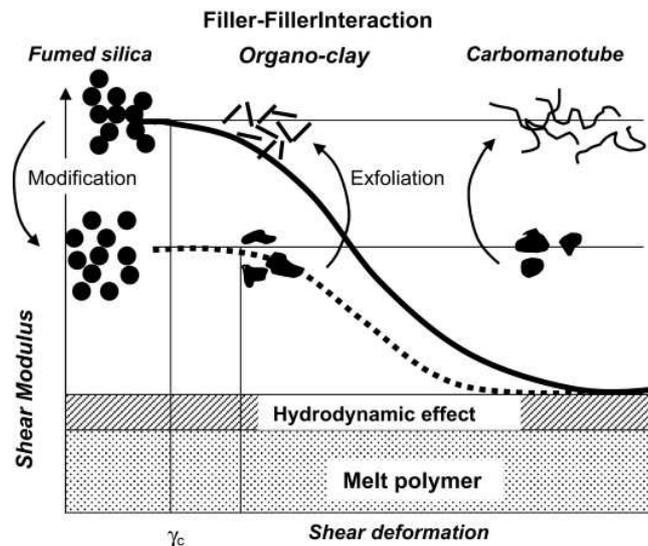


Figure I-14: Effet Payne en fonction de la dispersion des charges [15]

G. Kraus [64] a également montré dans des systèmes renforcés par du noir de carbone que lorsque la surface spécifique augmente, le module  $G'_0$ , et par conséquent l'amplitude de l'effet Payne augmentent.

### 1.3.2.2 Effet de la fonctionnalisation des nanoparticules

Aranguren et coll. [39] ont montré, dans des systèmes PDMS-silice, que les silanols de surface participent activement à l'effet Payne. Ils ont en effet observé que la diminution du nombre de silanols diminue significativement l'amplitude de l'effet Payne. De leur côté, Ramier et coll. [65] ont étudié l'influence de différents types de fonctionnalisation de nanoparticules de silice dispersées dans une matrice de styrène-butadiène sur l'effet Payne. Ils ont montré, pour des microstructures équivalentes, que le greffage d'agent de recouvrement (AR), limitant les interactions de surface, ou d'agent de couplage (AC), établissant des liaisons covalentes avec la matrice diminue l'amplitude de l'effet Payne (cf Figure I-15). Lorsqu'un excès d'agent de couplage ou d'agent de recouvrement est introduit, l'amplitude de l'effet réaugmente sous l'effet d'une surréticulation de la matrice provoquée par ces agents.

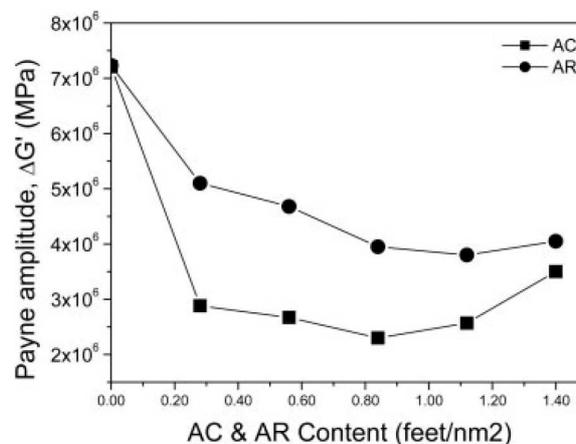


Figure I-15: Amplitude de l'effet Payne dans un nanocomposite SBR renforcé par 17 % vol. de silice en fonction de la fraction d'agent de recouvrement (AR) et d'agent de couplage (AC) greffés sur les nanoparticules [65]

### 1.3.2.3 Interprétations de l'effet Payne

Bien que l'effet Payne soit étudié depuis une cinquantaine d'année, le mécanisme lié à l'apparition de cette non-linéarité est toujours sujet à controverse. Différentes interprétations ont

été avancées pour expliquer ce phénomène. Les principales théories sont présentées dans le paragraphe ci-dessous.

Un grand nombre d'études expliquent cet effet par la rupture de liaisons entre charges ou par la rupture du réseau de charges [66]. Les premières études ont corrélé la chute de la conductivité électrique dans les noirs de carbone à la chute du module de conservation, laissant penser que le réseau percolant de charges se rompt sous l'effet de la déformation croissante [67].

Par la suite, G. Kraus [64] a développé une approche phénoménologique basée sur cette interprétation. Ce modèle part de l'hypothèse qu'il existe une force de rappel entre les charges par l'intermédiaire d'interactions faibles de type Van der Waals. Sous l'effet de la déformation, de plus en plus de contacts charge/charge sont rompus, ce qui entraîne une chute du module de conservation qui est proportionnelle au nombre de liens rompus. De plus, chaque processus de rupture-reformation entraîne une dissipation d'énergie, un pic de module de perte est obtenu lorsque le nombre de contacts interparticulaires rompus est important mais également lorsque la reformation des contacts est rapide. Bien que pouvant interpréter quantitativement l'effet Payne, ce modèle ne rend pas compte de la dépendance en fréquence ou en température.

Afin de tenir compte de la fractalité et de la connectivité du réseau de charges, Huber et Vilgis [68] ont introduit des paramètres supplémentaires dans le modèle de Kraus. Dans ce modèle, l'évolution de  $G'$  et  $G''$  est à relier à des paramètres morphologiques donnant une dimension physique au modèle de Kraus.

D'autres auteurs comme Wang et coll. [69] considèrent que le polymère occlus dans les agrégats peut expliquer l'effet Payne. Sous l'action de la déformation, le polymère piégé dans les agrégats est libéré entraînant ainsi une chute de la fraction volumique effective,  $\Phi_{\text{eff}}$ , (le polymère occlus participant ainsi à la déformation) et donc une chute de module.

Pour Sternstein et coll. [62], la contribution du réseau de charges à l'effet Payne peut exister mais semble mineure. Ils privilégient plutôt un phénomène lié à l'interaction entre les chaînes de polymère et la charge. Sous l'effet de la déformation, les liens entre les chaînes et la surface des nanoparticules se rompent, facilitant ainsi la relaxation des groupements de chaînes liées. Dans une autre étude [70], la même équipe affirme que le comportement non-linéaire est intrinsèque à la matrice de polymère et est amplifié par la présence de charges. Léopoldès et coll. [71] rejoignent cette interprétation : pour eux, l'effet Payne est dû au polymère faiblement lié à la surface des nanoparticules.

Maier et Goritz avaient déjà développé un modèle théorique basé sur cette approche [72]. Dans ce modèle, les chaînes peuvent établir des liens, stables ou instables à la surface des nanoparticules, augmentant ainsi la densité de réticulation, suivant leur nombre de points d'ancrage. Lorsque l'échantillon est soumis à une déformation, le nombre de liaisons instables diminue, entraînant une chute du module de conservation. Le pic du module de perte est attribué au glissement des chaînes à la surface des nanoparticules. Bien que ce modèle prenne en compte la dépendance en température, il ne tient pas compte ni des effets hydrodynamiques ni de la microstructure des charges ou de l'éventuel polymère occlus.

Pour finir, Lequeux et coll. [53] utilisent leur hypothèse de couche vitreuse autour des particules pour interpréter les effets Payne. Dans des systèmes où les charges (nanoparticules de silice) sont liées par des liaisons covalentes à la matrice réticulée de poly(éthyl acrylate), ils interprètent l'effet Payne comme une réduction de l'épaisseur de la couche vitreuse sous l'effet de la déformation. Cette interprétation prend en compte la dépendance en température et est également applicable quelle que soit la fraction volumique en charges. Dernièrement, Merabia et coll. [73] ont développé un modèle micromécanique basé sur cette approche. Cependant, l'existence même de cette couche de polymère vitreux fait encore débat dans la littérature.

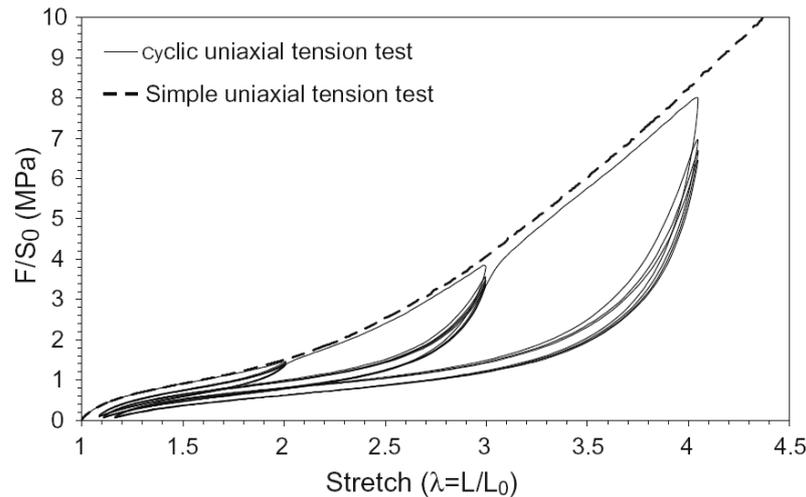
Les divergences liées à l'interprétation de l'effet Payne montrent que ce phénomène n'est pas bien compris et reste toujours sujet à discussion. Les modèles cités précédemment ne permettent généralement pas d'interpréter tous les aspects de ce phénomène comme le montrent les travaux de F. Clément [74]. Récemment Allegra et coll. [75] affirment dans leur revue que les effets de structure et les effets d'interactions sont très difficiles à décorrélérer et qu'il est difficile d'interpréter sans aucune ambiguïté l'origine des effets Payne.

### **I.3.3 Effet Mullins**

#### ***I.3.3.1 Description et caractérisation de l'effet Mullins***

Aux plus grandes déformations, le comportement des élastomères renforcés est modifié après une première traction. Comme le montre la Figure I-16 issue de la revue de Diani et coll. [76], un ramollissement, c'est à dire une perte de rigidité, est observé lors du second étirement de l'élastomère chargé. Lorsque le matériau est ensuite étiré à des déformations inférieures ou égales

à la première traction, les courbes contrainte-déformation se superposent, le ramollissement ne se produit que lors du premier étirement. Si l'élastomère chargé est étiré au-delà de la première déformation, la courbe de contrainte-déformation se superpose à nouveau à la courbe de traction simple. Cet effet de ramollissement devient de plus en plus important lorsque la déformation maximale augmente. Ce phénomène, caractéristique des élastomères chargés, est appelé effet Mullins [77].



**Figure I-16 : Essais de déformations cycliques en traction mettant en évidence l'effet Mullins pour un élastomère chargé [76]**

De nombreuses études ont été menées sur la réversibilité de l'effet Mullins et le débat n'est toujours pas clos. Certains auteurs comme Laraba-Abbes et coll. [76] montrent un total rétablissement de la rigidité (similaire à la première traction) après un traitement à 95°C pendant 48 heures dans des systèmes composés de caoutchouc naturel renforcé par du noir de carbone. En revanche, d'autres auteurs comme Hanson et coll. [77] montrent que le ramollissement n'est pas réversible, même après 6 mois sur des systèmes PDMS-silice. Ces études montrent que le processus de rétablissement de la rigidité du matériau dépend des systèmes étudiés et est un processus pouvant nécessiter des temps de relaxation importants.

Les effets Mullins engendrent également une déformation résiduelle. Diani et coll. [78] ont montré que cette déformation résiduelle peut s'atténuer sur des systèmes composés d'EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) renforcé selon le temps de relaxation. Ils ont observé qu'après une élongation de 200%, la déformation résiduelle diminuait de 31 à 13% après 20 min et restait à 12% après 48 heures. Ces études montrent que les effets Mullins ne sont pas totalement réversibles.

### ***1.3.3.2 Interprétations de l'effet Mullins***

Pour Blanchard et Parkinson [79], l'effet Mullins est dû à une rupture de liens entre les nanoparticules et les chaînes de polymère. Lorsque l'échantillon est soumis à une déformation, les chaînes de polymère se détachent de la surface des nanoparticules. F. Bueche [80] a repris cette hypothèse pour expliquer ce phénomène. Comme illustré sur le schéma de la Figure I-17a, il considère que les chaînes macromoléculaires sont reliées aux particules et que la rupture de ces liens explique la perte de rigidité observée après la première traction. Il considère ensuite que lorsque l'échantillon est soumis à une déformation, la distance entre les particules augmente, la contrainte sur les segments de chaînes les plus courts augmente entraînant leur rupture lorsqu'ils atteignent leur extensibilité limite. Les liens rompus lors du premier cycle de déformation ne contribuent plus au renforcement lors des cycles suivants, expliquant ainsi la perte de rigidité observée. En revanche, si l'échantillon est soumis à une déformation plus importante, d'autres liens entre les chaînes de polymère et les nanoparticules se rompent entraînant un ramollissement plus important.

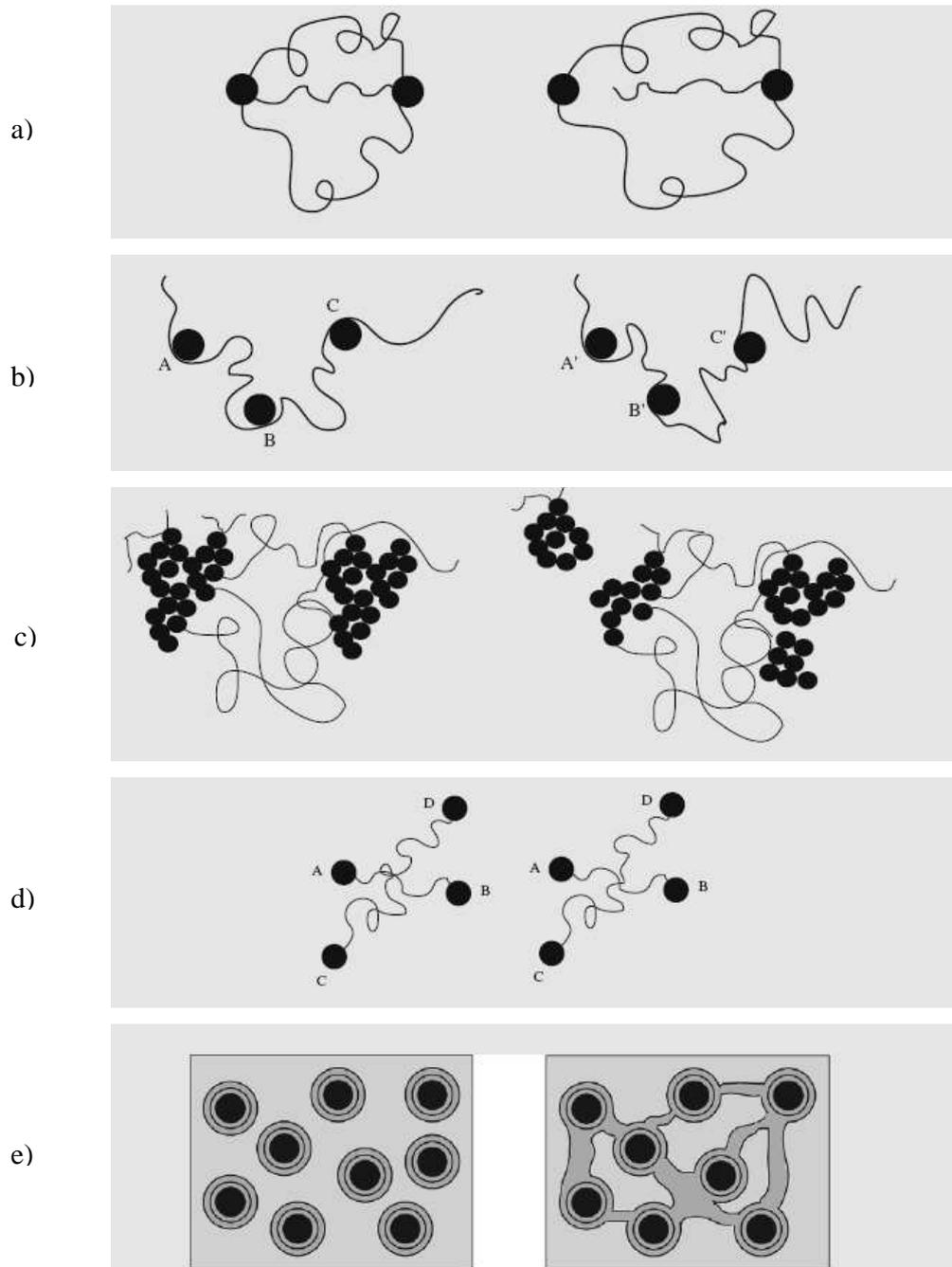
Selon R. Houwink [81], cette interprétation du phénomène ne prend pas en compte l'aspect réversible de l'effet Mullins à la température ambiante. Il considère alors que lors de la première extension les segments de chaîne adsorbés glissent sur la surface des nanoparticules et de nouvelles liaisons sont instantanément reconstituées. Ces nouvelles liaisons ont la même nature physique que les précédentes mais sont localisées différemment. Cela induit un changement dans l'entropie du système, pouvant être restaurée par une augmentation de la température. Dannenberg et Brennan [82] ont montré dans leur étude que la densité de réticulation restait constante au cours de leurs essais. Ils en ont donc conclu que l'effet Mullins peut être attribué à un glissement des chaînes de polymère et non à une rupture de liaisons (cf Figure I-17b). Clément et coll. [83] ont conclu pour des systèmes PDMS-silice que l'effet Mullins provenait d'une rupture de liaisons physiques ou d'un glissement des chaînes de polymère sur la surface des nanoparticules. Ils ont également observé un effet Mullins plus prononcé dans les systèmes où la silice n'est pas dispersée de manière homogène et ont supposé une déformation locale plus importante dans les régions à plus forte densité en silice. Les travaux de biréfringence de Bokobza et coll. [84] montrent également l'existence d'une orientation des chaînes lors de la déformation, ces expériences accèdent les hypothèses privilégiant des mécanismes liés au polymère comme le glissement ou la rupture des chaînes de polymère plutôt que ceux attribuant l'effet Mullins aux agrégats.

Dans leurs travaux, Kraus et coll. [85] n'ont pas observé de changement significatif de densité de réticulation lors de l'étirement d'élastomères chargés validant ainsi les résultats de Danneberg et Brennan. Lors de mesures d'expansion de volume, ils ont observé une augmentation de volume de quelques pourcents après 300% de déformation alors que la décohésion du polymère à la surface de la charge entraînerait la formation de vacuoles augmentant de manière significative le volume du matériau. Ils en ont donc conclu que la rupture de liens entre les chaînes de polymère et les nanoparticules ne peut pas être la raison principale de l'effet Mullins et, contrairement à Danneberg et Brennan, ils ont proposé une interprétation liée à la rupture d'agrégats (cf Figure I-17c).

Hanson et coll. [86] proposent, quant à eux, une autre interprétation des effets Mullins. Ils suggèrent que la perte de rigidité provient de la réduction de la densité d'enchevêtrement des chaînes lorsque l'échantillon est soumis à une déformation (cf Figure I-17d). La partie réversible de l'effet Mullins est expliquée dans ce cas par la production d'un nouvel enchevêtrement par mouvements thermiques lorsque l'échantillon relaxe.

Enfin, la dernière interprétation des effets Mullins a été proposée récemment par Y. Fukahori [87]. Pour cela, il considère un modèle à 3 phases dans lequel les particules sont recouvertes d'une double couche de polymère. Dans la première couche autour des particules, le polymère est à l'état vitreux tandis que, dans la seconde couche les chaînes ont une mobilité inférieure à celle des chaînes libres (cf Figure I-17e). Lors de la déformation, les chaînes à mobilité réduite s'orientent, les secondes couches de chaque particule tendent à se recouvrir pour former un réseau constitué de chaînes à mobilité réduite. Lors de la décharge, ce réseau de chaînes à mobilité réduite est rompu et se reforme lorsque l'échantillon est soumis à une déformation supérieure à la précédente.

Dans cette partie, nous avons vu que les divergences liées à l'interprétation de l'effet Mullins sont encore nombreuses. Les interprétations actuelles font aussi bien appel à la rupture de liens inter-agrégats qu'à la rupture de liens et au glissement des chaînes entre les nanoparticules et les chaînes de polymère en passant par des phénomènes liés uniquement aux chaînes de polymère.



**Figure I-17 : Schématisation des différentes interprétations de l'effet Mullins [76] a) La rupture de liens entre les nanoparticules et le polymère b) Le glissement des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules c) La rupture d'agrégats d) Le désenchevêtrement des chaînes e) Le modèle double couche**

## ***I.4 Les ionomères***

### **I.4.1 Présentation générale**

Les matériaux polymères contenant une faible quantité de groupements ioniques sur leurs chaînes macromoléculaires (jusqu'à 20% mol.) sont appelés ionomères. Ils présentent des propriétés mécaniques originales et des morphologies différentes comparées aux polymères non ioniques [88]. Ces matériaux sont étudiés depuis une trentaine d'années à partir de polymères tels que le polystyrène (PS), le polyisoprène (PIP), le polybutadiène (PB), le PDMS... La position des groupements ioniques sur la chaîne (téléchélique, aléatoire ou régulière) ainsi que la nature du contre-ion influencent grandement la microstructure ainsi que les propriétés du ionomère [89, 90].

### **I.4.2 Microstructure des ionomères**

Les ionomères combinent donc des espèces ioniques et non ioniques dans la même macromolécule. Cette différence de polarité peut conduire à une séparation de phases du fait des forces électrostatiques qui tendent vers la ségrégation des espèces ioniques tandis que les forces entropiques des chaînes de polymère s'y opposent.

Un concept général, introduit par Eisenberg et coll. [91, 92], est admis à l'heure actuelle dans la littérature. Il suppose que les groupements ioniques s'arrangent en paires ioniques où les ions de charges opposées sont séparés uniquement par leur rayon ionique. Il est également admis que ces paires ioniques s'agrègent pour former des multiplets (généralement assemblage de 5 à 15 paires ioniques). La formation de ces multiplets est dirigée par la force des interactions électrostatiques mais également par la fraction molaire de paires ioniques présentes sur les macromolécules. La nature chimique du polymère est également un paramètre important, un polymère avec une faible constante diélectrique et une faible température de transition vitreuse aura tendance à favoriser la formation de multiplets. La position des groupements ioniques sur la chaîne de polymère joue aussi un rôle dans cette structuration. Les polymères téléchéliques ont, par exemple, tendance à former de plus larges multiplets de part leurs plus faibles contraintes stériques [92].

Ces multiplets primaires peuvent également s'agréger entre eux et former de plus larges structures appelées cluster ou agrégats ioniques. La taille maximale (degré d'agrégation) des multiplets est gouvernée par les contraintes stériques du système, une fois cette taille atteinte, ils

sont entourés d'une couche de polymère contenant les segments de chaînes non ioniques. Il est donc impossible pour un multiplet d'en approcher un autre à une distance inférieure à l'épaisseur de cette couche de polymère, alors même que les forces électrostatiques les incitent à se rapprocher. Les clusters sont donc un assemblage non-dense de multiplets. Leur taille est limitée par les forces élastiques (entropiques) des chaînes de polymère qui tendent à dissocier ces clusters [93]. La Figure I-18 schématise la microstructure d'un ionomère à base de SPS neutralisé par des ions  $Zn^{2+}$  (SPS-Zn) à différentes échelles.

Batra et coll. [90] ont étudié par MET la microstructure de différents ionomères à base de PDMS neutralisé par différents cations. Ils montrent que la microstructure de ces ionomères diffère selon le cation utilisé. Les ionomères neutralisés par des ions  $Ba^{2+}$  ont une microstructure composée d'agrégats en forme de bâtonnets ou sphériques, ceux neutralisés par des ions  $Ga^{2+}$  sont plutôt sphériques et inhomogènes en taille. Une forte concentration en cations est nécessaire pour observer des agrégats en forme de bâtonnets dans les ionomères neutralisés par  $Zn^{2+}$  alors qu'aucun agrégat n'est observé pour les systèmes neutralisés avec  $Co^{2+}$ .

Des études ont montré que la quantité d'agrégats ioniques dépend de la fraction molaire en groupements ioniques mais également de la nature du cation, des traitements thermiques et de la méthode de synthèse [94-96].

La formation des multiplets et des clusters a été observée par différentes techniques d'analyses. Par exemple, la Figure I-18c, met en évidence la structure des agrégats ioniques dans le SPS-Zn par MET filtrée en énergie (EFTEM) [97]. D'autres études [98, 99] ont aussi montré la présence de ces agrégats, zones à plus fortes concentrations ioniques, par MET.

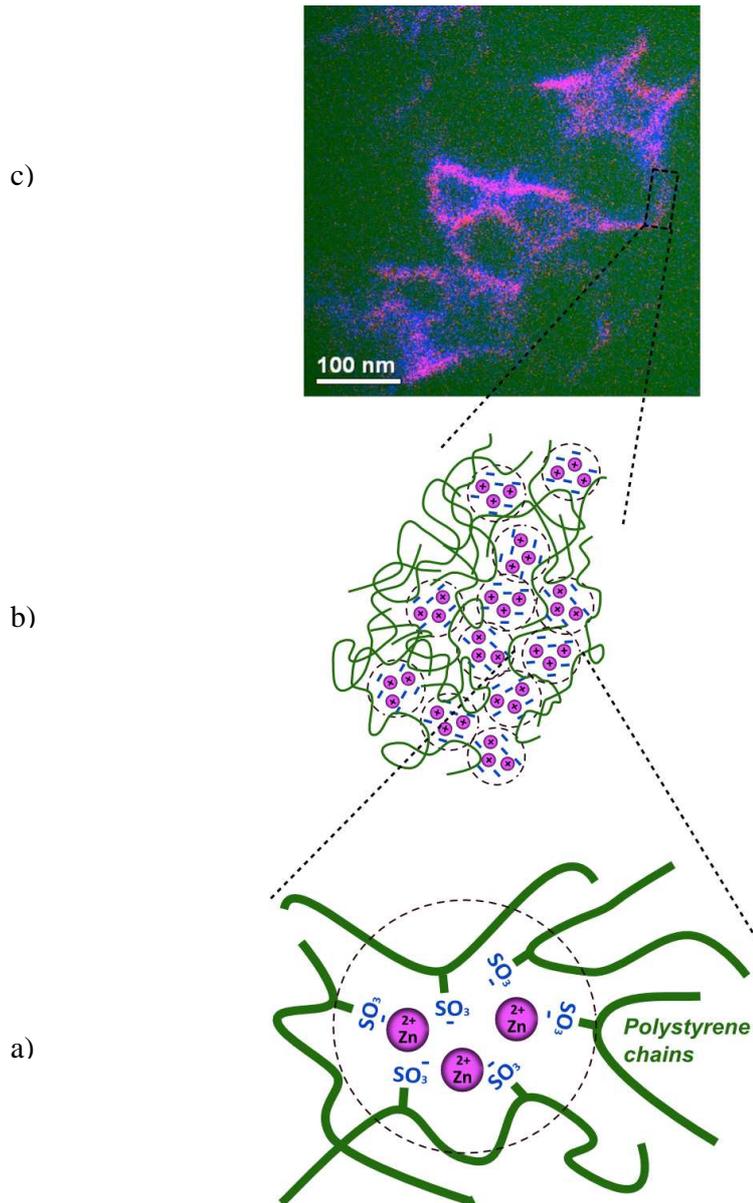


Figure I-18: Schématisation de la microstructure des ionomères a) Schéma d'un multiplet b) Schéma d'un cluster c) Image EFTEM d'un agrégat ionique [97]

La microstructure des ionomères est aussi étudiée par SAXS depuis de nombreuses années puisque Lantman et coll. la décrivaient déjà dans leur revue en 1989 [93]. Un pic dit « ionique » apparaît pour des valeurs de vecteur d'onde,  $q$ , comprises entre 0,05 et 0,5 Å<sup>-1</sup>. Sa position dépend de nombreux facteurs tels que la nature du polymère, le procédé de synthèse, le traitement thermique ou le degré de neutralisation (rapport entre le nombre de charges positives et négatives). La Figure I-19 met en évidence, par exemple, dans des systèmes composés de copolymère d'éthylène-propylène fonctionnalisés avec de l'anhydride maléique (MAN-g-EPM) et

neutralisés par des ions  $Zn^{2+}$ , l'augmentation et le décalage du pic de diffusion vers les plus petites valeurs de  $q$  lorsque le taux de neutralisation augmente. Ce comportement peut être expliqué par un changement de coordination ; l'arrangement stérique ainsi que l'état d'agrégation augmentent avec le degré de neutralisation. Les agrégats deviennent plus denses et plus larges, ce qui entraîne un décalage et une augmentation en intensité du pic de diffusion [100]. Tant et coll. [96] montrent que la position du pic caractéristique observé en SAXS ne dépend pas de la nature du cation.

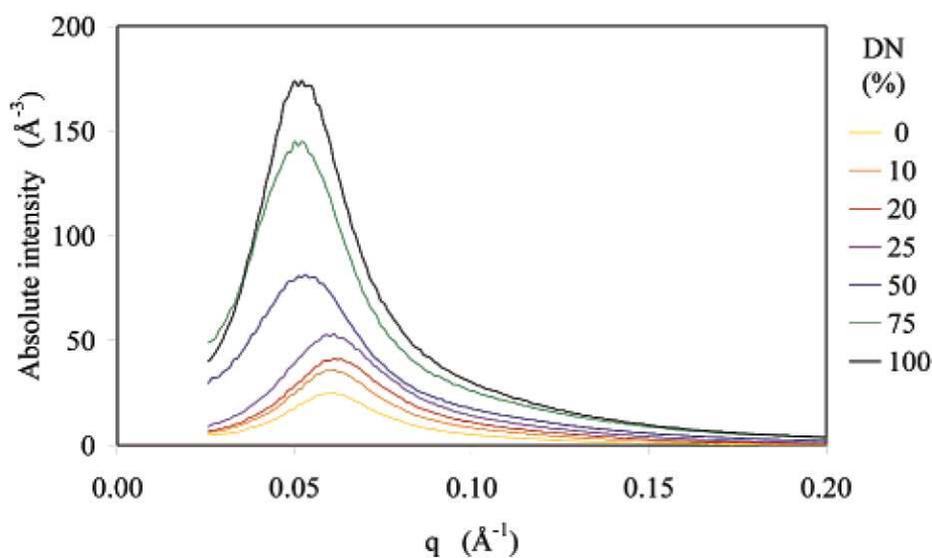


Figure I-19: Courbes de SAXS pour des ionomères MAn-g-EPM (7,33% Man) neutralisés par des ions  $Zn^{2+}$  pour différents taux de neutralisation (DN) [100]

L'interprétation théorique de ce pic fut longtemps sujette à discussion mais aujourd'hui les différentes études dans la littérature semblent s'accorder sur la validité de l'interprétation proposée par Yarusso et Cooper [101]. Ce modèle, représenté sur la Figure I-20, considère une sphère, constituée de paires ioniques, de rayon  $R_1$ . Cette sphère est ensuite recouverte d'une couche de polymère de rayon  $R_{CA}$  correspondant à la distance d'approche minimale entre deux de ces agrégats ( $2 R_{CA}$ ). Le pic mesuré en SAXS correspondrait à la diffusion de ces particules. Des auteurs comme Wouters et coll. [96] ainsi que Benetatos et coll. [100, 102] considèrent ce modèle comme le mieux adapté afin de décrire les observations de SAXS.

Enfin, d'autres auteurs comme Gao et coll. [103] ont aussi vérifié la présence de l'interaction ionique par spectroscopie infrarouge. Ils montrent que l'échange entre les protons de la fonction acide carboxylique et des cations  $Zn^{2+}$  fait apparaître des bandes autour de  $1500\text{-}1660 \text{ cm}^{-1}$ .

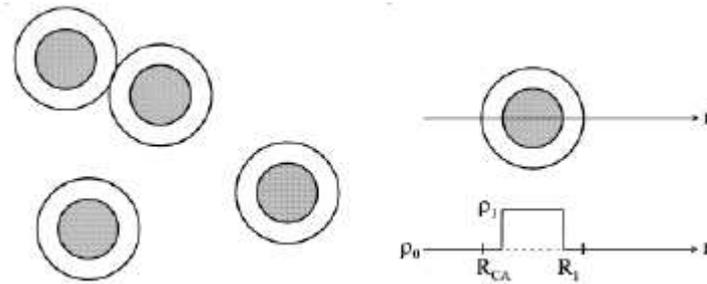


Figure I-20: Microstructure proposée par Yarusso et Cooper [101] pour interpréter les résultats de SAXS pour les ionomères. A droite : profil de densité électronique correspondant au voisinage d'un multiplet

### I.4.3 Propriétés mécaniques des ionomères

#### I.4.3.1 Comportement viscoélastique

Les matériaux ionomères présentent des propriétés mécaniques originales, comme le montre la Figure I-21, issue des travaux de Kim et coll. [104] et présentant l'analyse par DMA de poly(styrène-co-sodium méthacrylate), P(S-coMaNa), contenant différentes fractions molaires de groupements ioniques. Dans ces systèmes, les multiplets agissent comme des réticulants physiques réversibles. Un décalage de la relaxation principale,  $T_\alpha$ , vers les plus hautes températures est observé lorsque la fraction ionique augmente. L'augmentation de cette température est probablement due à la diminution de mobilité des chaînes de polymère provoquée par les interactions entre les groupements ioniques des chaînes et les multiplets de cations. La nature des groupements a également une forte importance. Par exemple, les cations alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) et les cations alcalino-terreux ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) induisent des comportements différents, laissant penser que la valence des ions jouent un rôle important [93].

Comme le montre la Figure I-21a, au-delà d'une certaine fraction molaire en groupements ioniques (4,5%), on remarque l'apparition d'un plateau caoutchoutique à  $T > T_\alpha$  dont la valeur augmente avec la fraction molaire d'ions. A haute température, un second pic de facteur de perte,  $\tan \delta$ , apparaît, associé à une chute du module de conservation,  $E'$ . L'interprétation de cette seconde relaxation, habituellement notée  $T_{\text{cluster}}$ , fait encore débat dans la littérature.

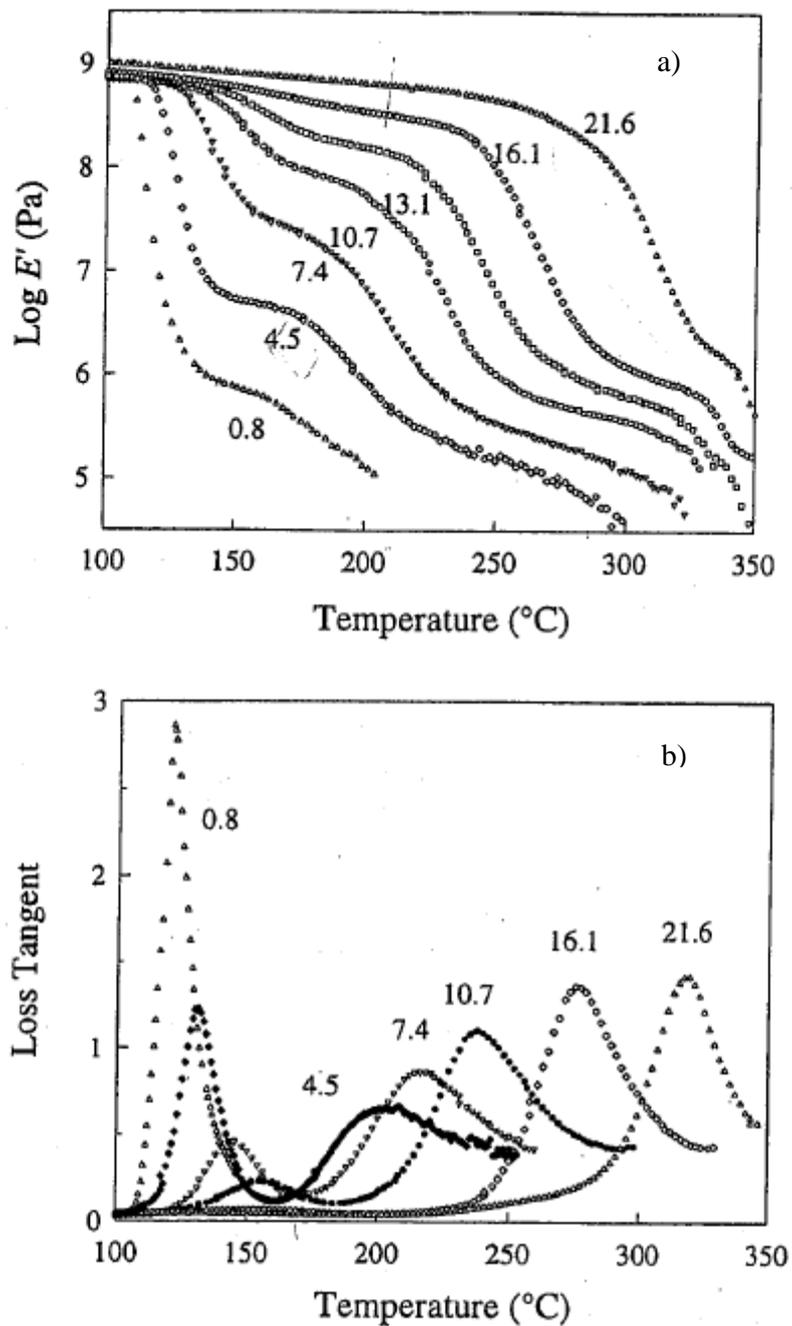
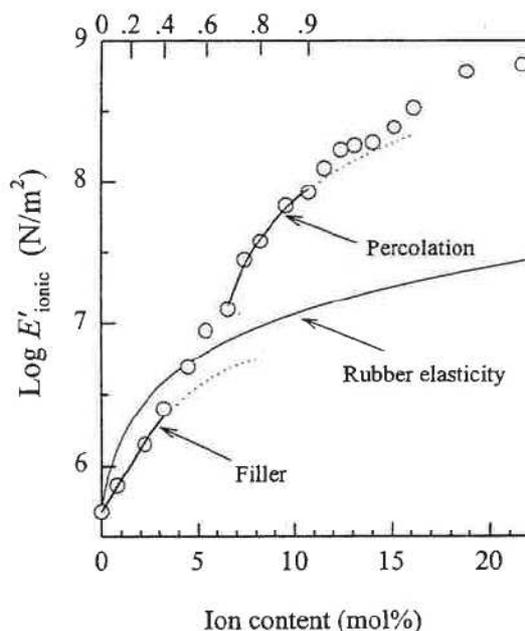


Figure I-21: Propriétés viscoélastiques d'un ionomère de poly(styrène-co-sodium méthacrylate) en fonction de la fraction molaire en groupements ioniques Na<sup>+</sup> a) Module de conservation,  $E'$ , et b) facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température [104]

Register et coll. [105] ont montré que la seule théorie de l'élasticité caoutchoutique ne permet pas d'expliquer la valeur du module observé pour le plateau caoutchoutique des ionomères. Ils en ont conclu que l'augmentation de module était due à des enchevêtrements supplémentaires des chaînes. Les extrémités des chaînes sont emprisonnées au sein d'un même agrégat, les boucles que forment les chaînes peuvent s'entrecroiser provoquant ainsi une augmentation de module.

Les travaux de Batra et coll. [90] sur des ionomères à base de PDMS neutralisé par différents cations corroborent ces résultats : ils ont en effet mesuré une diminution de la fluidité des systèmes lorsque des agrégats sont présents. Les agrégats ioniques améliorent donc le renforcement mécanique.

Kim et coll. ont étudié le renforcement induit par l'incorporation de groupements ioniques [104]. Par analogie aux nanocomposites, ils ont assimilé les agrégats ioniques à des particules agissant comme des renforts dans une matrice souple. Pour des fractions molaires inférieures à 5 %, ils ont montré que dans leurs ionomères composés de poly(styrène-co-sodium méthacrylate), les valeurs de module obtenues se superposent relativement bien à un modèle hydrodynamique, les agrégats ioniques agissent donc comme des particules rigides dispersées dans une matrice souple (cf Figure I-22). Au-delà de cette fraction molaire, ni le modèle hydrodynamique, ni la théorie de l'élasticité caoutchoutique, ne permettent d'expliquer les valeurs de module de conservation observée. En revanche, les auteurs ont réussi à obtenir une bonne corrélation entre ces valeurs expérimentales et un modèle basé sur la percolation d'objets rigides. Ces résultats suggèrent qu'aux fortes fractions molaires en cation, les agrégats ioniques forment un réseau au sein de la matrice polymère augmentant ainsi très fortement le module de conservation.



**Figure I-22: Ajustement du module caoutchoutique d'un ionomère de P(S-co-MANa) en fonction de la fraction molaire en groupements ioniques par un modèle hydrodynamique, la théorie de l'élasticité caoutchoutique et par la théorie de la percolation [106]**

La valeur de ce plateau caoutchoutique dépend également de la nature du cation. Sur des polyisoprènes téléchéliques dont les fonctions acide carboxylique sont neutralisées par des cations monovalents ou divalents de différentes tailles ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), Tant et coll. [96] montrent que la diminution de la taille du cation, ou l'augmentation de la valence, augmente la force de l'interaction conduisant à une réponse plus élastique dans les sollicitations en contrainte-déformation et à une rigidification du matériau.

#### ***1.4.3.2 Origine de la seconde relaxation***

Une des principales interprétations de la seconde relaxation observée à  $T > T_g$  a été développée par Eisenberg, Hird et Moore [91, 92] qui ont donné leurs noms au modèle EHM. Selon ce modèle, la taille et le nombre de paires ioniques par multiplet dépendent de nombreux facteurs comme l'encombrement stérique, la flexibilité des chaînes de polymère, la taille des groupements ioniques et la constante diélectrique du squelette polymère. Les auteurs considèrent que lorsque les paires ioniques s'agrègent en multiplets, une zone à mobilité réduite se forme à leur voisinage. Les multiplets agissent donc comme un réticulant multifonctionnel, physique et réversible, immobilisant ainsi les chaînes à leur surface. Ce comportement est schématisé sur la

Figure I-23. L'épaisseur de la zone à mobilité réduite dépend de l'ancrage de la chaîne dans le multiplet, de la masse molaire ou encore de l'étalement des chaînes sur les multiplets. La taille d'un unique multiplet est trop faible pour qu'il exhibe sa propre transition vitreuse à grande échelle. Cependant, lorsque la concentration en ions augmente, les zones à mobilité réduite se rapprochent et finissent par se superposer (Figure I-24). Il y a alors percolation de ces zones, le matériau exhibe une seconde relaxation associée à la transition vitreuse du polymère immobilisé. Selon les auteurs, cet effet joue un rôle clé dans les propriétés mécaniques originales des ionomères. Afin de valider leur modèle, les auteurs ont cherché à caractériser cette seconde température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Leurs analyses DSC du poly(styrène-co-méthacrylate) neutralisé par des ions  $\text{Na}^+$  ont montré l'apparition d'une seconde transition vitreuse à haute température ( $T_g + 75\text{-}100^\circ\text{C}$ ) [104]. Eisenberg et coll. [50] ont étudié différents polymères renforcés par des nanoparticules de silice et ils ont analysé leurs propriétés mécaniques par DMA. Ils ont systématiquement observé l'apparition d'un second pic de facteur de perte,  $\tan \delta$ , qu'ils attribuent à la relaxation des chaînes de polymère à mobilité réduite. Par analogie avec les ionomères, Eisenberg et coll. valident la théorie EHM.

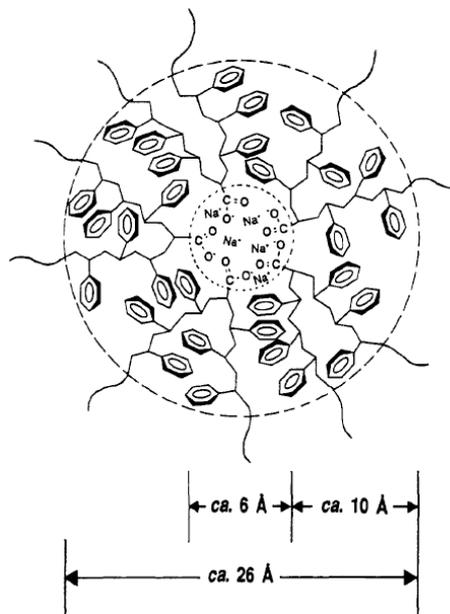


Figure I-23: Schéma illustrant la zone de restriction de mobilité autour des multiplets[91]

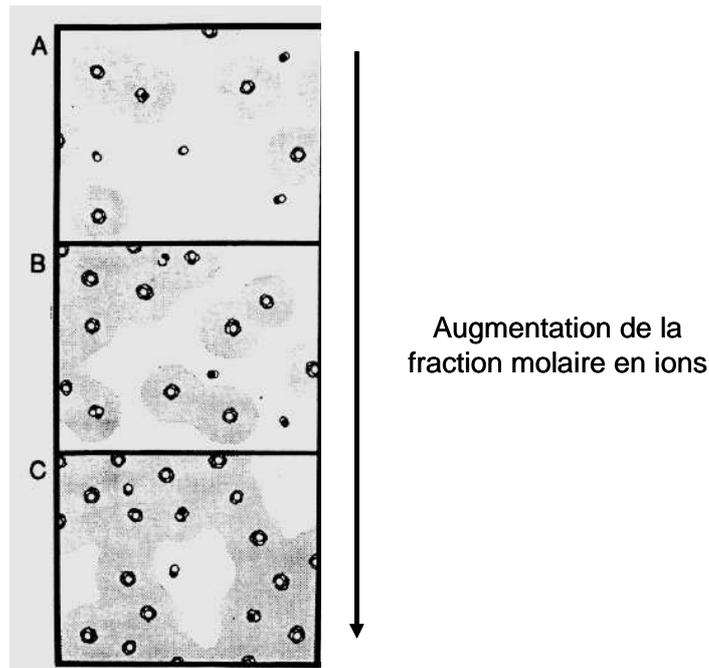


Figure I-24: Schéma illustrant le recouvrement du polymère à mobilité réduite selon le modèle EHM [91]

La seconde température de transition n'étant pas systématiquement observée par DSC, certains auteurs émettent l'hypothèse que cette seconde relaxation ne serait pas liée à la transition vitreuse du polymère à mobilité restreinte mais plutôt à la dissociation et à la mise en mouvement des groupements ioniques [107], concept connu sous le nom de « ion hopping » [108-110]. Une représentation schématique de ce phénomène est donnée sur la Figure I-25. Ce processus se caractérise par le « saut », d'un agrégat ionique à un autre agrégat ionique, d'espèces ioniques présentes sur une chaîne de polymère. Les associations ioniques sont dynamiques, elles sont caractérisées par une durée de vie,  $\tau$ , qui détermine le temps qu'un groupement ionique passe au sein d'un agrégat. Les groupements ioniques diffusent d'un agrégat à un autre permettant la relaxation des segments de chaînes auxquelles les groupements ioniques sont attachés. Lorsque ce mécanisme se produit sur toute la longueur des macromolécules, l'échantillon entier peut diffuser et s'écouler sans que toutes les interactions ioniques se rompent simultanément.

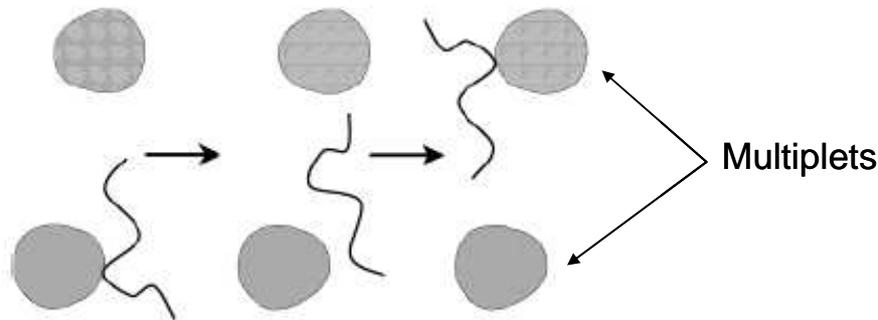


Figure I-25: Schéma illustrant le mécanisme de « ion hopping » [88]

Afin de caractériser la force de ces associations ioniques, la seconde relaxation a été caractérisée par des analyses mécaniques dynamiques multifréquences. Il a été montré que cette seconde relaxation est dépendante de la fréquence appliquée [107]. De ces mesures et en supposant un comportement de type arrhénien pour cette transition, l'énergie d'activation a pu être déterminée. Matsuura et coll. [111] ont trouvé des valeurs d'énergie d'activation comprises entre 108 et 122  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour des copolymères de styrène-méthacrylate de sodium (PS-MaNa), ce qui peut correspondre à une énergie de rupture de structures ioniques. Douglas et coll. [107], qui ont trouvé des énergies d'activation comprises entre 160 et 300  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour des polystyrènes sulfonés, suggèrent que cette énergie d'activation est dépendante de la force électrostatique entre les groupements ioniques et doit être reliée à la densité de charges. Sur des polystyrènes contenant des fonctions acide acrylique, K. Suchocka-Galaś [112, 113] a également trouvé des énergies d'activation autour de 150  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Il a montré par ailleurs que cette énergie ne dépend pas de la masse molaire du polymère mais plutôt de la taille du cation. Enfin, H.S. Jeon et coll. [114] considèrent également que la taille, la charge et le type de cation pilotent cette seconde relaxation.

## ***1.5 Conclusion***

Cette étude bibliographique a montré que l'analyse des propriétés mécaniques des nanocomposites n'est pas triviale et que des phénomènes autres que l'incorporation de particules infiniment rigides dans une matrice souple sont à considérer. Il est nécessaire de ne pas négliger la contribution des effets d'interface et des effets de microstructure dans l'interprétation du comportement mécanique aux petites et aux grandes déformations.

Les nanoparticules de silice offrent la possibilité de greffer de nombreux groupements fonctionnels *via* les silanols de surface. Il est ainsi possible de moduler les interactions charge-matrice et charge-charge. Par exemple, le greffage de groupements hydrophobes limite les interactions avec les chaînes de PDMS. Il est également possible de greffer des groupements réactifs permettant d'établir des liaisons covalentes avec la matrice de polymère.

La dispersion des charges est un des paramètres majeurs influençant les propriétés mécaniques des nanocomposites. Des nanoparticules isolées et parfaitement dispersées permettent d'améliorer la surface de contact entre le renfort et la matrice élastomère tandis que des particules agrégées peuvent emprisonner une certaine quantité de polymère ou former un réseau percolant.

A l'heure actuelle, l'enjeu principal dans l'étude des nanocomposites est de parvenir à décorrélérer les effets de structure des effets d'interface, ces deux contributions étant intimement liées. En effet, modifier l'interaction entre le polymère et les charges par le greffage de groupements modifie également l'interaction interparticulaire et donc potentiellement la dispersion des charges au sein de la matrice élastomère.

D'autre part, il apparaît intéressant de faire l'analogie entre les nanocomposites et les systèmes ionomères. Les groupements ioniques des chaînes ionomères ont tendance à s'agréger et à former des multiplets qui peuvent eux-mêmes s'agréger et former des clusters. Dans la littérature, ces clusters, dont la géométrie et la taille sont très variables, sont parfois assimilés à des renforts et les ionomères à des nanocomposites.

Afin de répondre à cette problématique, des nanocomposites modèles à base de PDMS et de silice seront synthétisés dans cette étude. Des systèmes à interactions électrostatiques équivalents où les mêmes chaînes de PDMS sont neutralisées par différents cations seront également synthétisés. La maîtrise des sites de réticulation, des interactions charge-charge et charge-matrice ainsi que des microstructures permettra de dissocier les effets de microstructure des effets d'interface. L'analyse des propriétés viscoélastiques de ces matériaux alimentera la discussion sur l'origine du renforcement dans les nanocomposites et dans les ionomères, les mécanismes régissant les phénomènes comme l'effet Payne ou l'effet Mullins seront également étudiés.

## I.6 Bibliographie

1. J. Perez, *Physics and Mechanics of amorphous polymer*. Ed A.A. Balkema, Rotterdam/broohfield, 1998.
2. F. Lauprêtre, L. Monnerie, and J.L. Halary, *Mécanique des matériaux polymères* Belin, 2008.
3. V. LeSaux, *Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure*. Thèse Université de Bretagne occidentale, 2010.
4. P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press ed., 1953.
5. H.M. James and E. Guth, *Theory of the Increase in Rigidity of Rubber during Cure*. The Journal of Chemical Physics, 1947. **15**(9): p. 669-683.
6. W. Noll, *The Chemistry and Technology of Silicones*. Academic Press, New York, 1968.
7. J.E. Mark, J.H. Ko, M. Kato, *Stress-strain isotherms for non-crystallizable networks at high elongation*. Journal of Polymer Science Part C Polymer Symposium, 1976. **54**: p. 217-225
8. P.B. C. George, *Caoutchoucs Plastiques*, 2002. **803**: p. 44-50.
9. R.C. Hedden, H. Saxena, and C. Cohen, *Mechanical Properties and Swelling Behavior of End-Linked Poly(diethylsiloxane) Networks*. Macromolecules, 2000. **33**(23): p. 8676-8684.
10. F. Ehrburger-Dolle, M. Hindermann-Bischoff, F. Livet, F. Bley, C. Rochas, and E. Geissler, *Anisotropic Ultra-Small-Angle X-ray Scattering in Carbon Black Filled Polymers*. Langmuir, 2000. **17**(2): p. 329-334.
11. L. Bokobza, *Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review*. Polymer, 2007. **48**(17): p. 4907-4920.
12. V. Favier, H. Chanzy, and J.Y. Cavaille, *Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers*. Macromolecules, 1995. **28**(18): p. 6365-6367.
13. D.J. Kohls and G. Beaucage, *Rational design of reinforced rubber*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002. **6**(3): p. 183-194.
14. D.R. Paul and J.E. Mark, *Fillers for polysiloxane ("silicone") elastomers*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(7): p. 893-901.
15. J. Jancar, J.F. Douglas, F.W. Starr, S.K. Kumar, P. Cassagnau, A.J. Lesser, S.S. Sternstein, and M.J. Buehler, *Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites*. Polymer, 2010. **51**(15): p. 3321-3343.
16. K.U. Kirst, F. Kremer, and V.M. Litvinov, *Broad-band dielectric spectroscopy on the molecular dynamics of bulk and adsorbed poly(dimethylsiloxane)*. Macromolecules, 1993. **26**(5): p. 975-980.
17. J. Ramier, L. Chazeau, C. Gauthier, L. Guy, and M.N. Bouchereau, *Influence of Silica and its Different Surface Treatments on the Vulcanization Process of Silica Filled SBR*. Rubber Chemistry and Technology, 2007. **80**(1): p. 183-193.
18. J. Ramier, L. Chazeau, C. Gauthier, L. Guy, and M.N. Bouchereau, *Grafting of silica during the processing of silica-filled SBR: Comparison between length and content of the silane*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006. **44**(1): p. 143-152.
19. C. Chevigny, F. Dalmas, E. Di Cola, D. Gigmes, D. Bertin, F.o. Boué, and J. Jestin, *Polymer-Grafted-Nanoparticles Nanocomposites: Dispersion, Grafted Chain Conformation, and Rheological Behavior*. Macromolecules, 2010. **44**(1): p. 122-133.

20. G. Carrot, A.E. Harrak, J. Oberdisse, J. Jestin, and F. Boue, *Polymer grafting from 10-nm individual particles: proving control by neutron scattering*. *Soft Matter*, 2006. **2**(12): p. 1043-1047.
21. L.T. Zhuravlev, *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*. *Colloids and Surfaces A -Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000. **173**(1-3): p. 1-38.
22. A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, C. Eychenne-Baron, and F. Boué, *Surface–Atom Transfer Radical Polymerization from Silica Nanoparticles with Controlled Colloidal Stability*. *Macromolecules*, 2004. **37**(17): p. 6376-6384.
23. L.T. Zhuravlev, *Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas*. *Langmuir*, 1987. **3**(3): p. 316-318.
24. X. Fang, X. Huang, Z. Lu, L. Chen, and S. Chen, *Synthesis of new superhydrophobic nanosilica and investigation of their performance in reinforcement of polysiloxane*. *Polymer Composites*, 2010. **31**(9): p. 1628-1636.
25. Q.W. Yuan and J.E. Mark, *Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by blended and in-situgenerated silica fillers having various sizes, size distributions, and modified surfaces*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999. **200**(1): p. 206-220.
26. Z.K. Zhang, A.E. Berns, S. Willbold, and J. Buitenhuis, *Synthesis of poly(ethylene glycol) (PEG)-grafted colloidal silica particles with improved stability in aqueous solvents*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. **310**(2): p. 446-455.
27. J.C. Castaing, C. Allain, P. Auroy, L. Auvray, and A. Pouchelon, *Nanosized Hairy Grains: A Model System to Understand the Reinforcement*. *Europhysics Letters*, 1996. **36**(2): p. 153-158.
28. J. Clarke and P.K. Freakley, *Reduction In Viscosity Of An SBR Compound Caused By Mastication And Disagglomeration During Mixing*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1994. **67**(4): p. 700-715.
29. J. Oberdisse and B. Demé, *Structure of Latex-Silica Nanocomposite Films: A Small-Angle Neutron Scattering Study*. *Macromolecules*, 2002. **35**(11): p. 4397-4405.
30. J.-N. Paquien, J. Galy, J.-F. Gérard, and A. Pouchelon, *Rheological studies of fumed silica–polydimethylsiloxane suspensions*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005. **260**(1–3): p. 165-172.
31. N. Suzuki, F. Yatsuyanagi, M. Ito, and H. Kaidou, *Effects of surface chemistry of silica particles on secondary structure and tensile properties of silica-filled rubber systems*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. **86**(7): p. 1622-1629.
32. S. Barus, M. Zanetti, M. Lazzari, and L. Costa, *Preparation of polymeric hybrid nanocomposites based on PE and nanosilica*. *Polymer*, 2009. **50**(12): p. 2595-2600.
33. G. Sun and H.-J. Butt, *Adhesion between Solid Surfaces in Polymer Melts: Bridging of Single Chains*. *Macromolecules*, 2004. **37**(16): p. 6086-6089.
34. F. Dalmas, *Composites à matrice polymère et nanorenforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques*. Thèse, INPG Grenoble, 2005.
35. A.I. Medalia, *Electrical Conduction in Carbon Black Composites*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1986. **59**(3): p. 432-454.
36. N. Jouault, *Nanocomposites silice/polymère: structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes, évolution sous déformation*. Thèse, Université de Bretagne Sud, 2009.
37. J. Ramier, *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, Influence de la morphologie*. Thèse, INSA Lyon, 2004.
38. G. Berrod, A. Vidal, E. Papirer, and J.B. Donnet, *Reinforcement of siloxane elastomers by silica. Interactions between an oligomer of poly(dimethylsiloxane) and a fumed silica*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979. **23**(9): p. 2579-2590.

39. M.I. Aranguren, E. Mora, and C.W. Macosko, *Compounding Fumed Silicas into Polydimethylsiloxane: Bound Rubber and Final Aggregate Size*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. **195**(2): p. 329-337.
40. V.M. Litvinov, H. Barthel, and J. Weis, *Structure of a PDMS Layer Grafted onto a Silica Surface Studied by Means of DSC and Solid-State NMR*. Macromolecules, 2002. **35**(11): p. 4356-4364.
41. M. Bailly, M. Kontopoulou, and K. El Mabrouk, *Effect of polymer/filler interactions on the structure and rheological properties of ethylene-octene copolymer/nanosilica composites*. Polymer, 2010. **51**(23): p. 5506-5515.
42. L. Bokobza, L. Ladouce, Y. Bomal, and B. Amram, *Infrared dichroism and birefringence studies of silica-filled styrene-butadiene rubbers*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(4): p. 1006-1012.
43. P. Mélé, S. Marceau, D. Brown, Y. de Puydt, and N.D. Albérola, *Reinforcement effects in fractal-structure-filled rubber*. Polymer, 2002. **43**(20): p. 5577-5586.
44. L. Bokobza, *Elastomeric composites. I. Silicone composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **93**(5): p. 2095-2104.
45. C. Chevigny, N. Jouault, F. Dalmas, F. Boué, and J. Jestin, *Tuning the mechanical properties in model nanocomposites: Influence of the polymer-filler interfacial interactions*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011. **49**(11): p. 781-791.
46. E. Guth and O. Gold, *On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions*. physical review, 1938. **53**: p. 322.
47. J. Oberdisse and B. Demé, *Structure of Latex-Silica Nanocomposite Films: A Small-Angle Neutron Scattering Study*. Macromolecules, 2002. **35**(11): p. 4397-4405.
48. J. Oberdisse, *Structure and Rheological Properties of Latex-Silica Nanocomposite Films: Stress-Strain Isotherms*. Macromolecules, 2002. **35**: p. 9441-9450.
49. M.-J. Wang, *The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1999. **72**(2): p. 430-448.
50. G. Tsagaropoulos and A. Eisenberg, *Dynamic-Mechanical Study Of The Factors Affecting The 2 Glass-Transition Behavior Of Filled Polymers - Similarities And Differences With Random Ionomers*. Macromolecules, 1995. **28**(18): p. 6067-6077.
51. C.G. Robertson and M. Rackaitis, *Further Consideration of Viscoelastic Two Glass Transition Behavior of Nanoparticle-Filled Polymers*. Macromolecules. **44**(5): p. 1177-1181.
52. J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, and P. Sotta, *Evidence for the Shift of the Glass Transition near the Particles in Silica-Filled Elastomers*. Macromolecules, 2002. **35**(26): p. 9756-9762.
53. H. Montes, F. Lequeux, and J. Berriot, *Influence of the Glass Transition Temperature Gradient on the Nonlinear Viscoelastic Behavior in Reinforced Elastomers*. Macromolecules, 2003. **36**(21): p. 8107-8118.
54. E.H. Kerner, *The Electrical Conductivity of Composite Media*. Proceedings of the Physical Society. Section B, 1956. **69**(8): p. 802.
55. R.M. Christensen and K.H. Lo, *Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1979. **27**(4): p. 315-330.
56. E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J.Y. Cavaillé, R. Dendievel, C. Gauthier, J.L. Putaux, and A. Zaoui, *Filler-filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **381**(1-2): p. 320-330.

57. E. Herve and A. Zaoui, *n-Layered inclusion-based micromechanical modelling*. International Journal of Engineering Science, 1993. **31**(1): p. 1-10.
58. M. Takayanagi, S. Uemura, and S. Minami, *Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer*. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1964. **5**(1): p. 113-122.
59. A.R. Payne and R.E. Whittaker, *Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers*. Rubber Chemistry and Technology, 1971. **44**(2): p. 440-478.
60. F. Clément, *Etude des mécanismes de renforcement dans les réseaux polydiméthylsiloxane chargés avec de la silice*. Thèse, Université Paris VI, 1999.
61. L. Chazeau, J.D. Brown, L.C. Yanyo, and S.S. Sternstein, *Modulus Recovery Kinetics and Other Insights into the Payne Effect for Filled Elastomers*. Polymer Composites, 2000. **21**(2): p. 202-222.
62. S.S. Sternstein and A.-J. Zhu, *Reinforcement Mechanism of Nanofilled Polymer Melts As Elucidated by Nonlinear Viscoelastic Behavior*. Macromolecules, 2002. **35**(19): p. 7262-7273.
63. A.I. Medalia, *Effect of Carbon Black on Dynamic Properties of Rubber Vulcanizates*. Rubber Chemistry and Technology, 1978. **51**(3): p. 437-523.
64. G. Kraus, *Mechanical losses in carbon black filled elastomers*. journal of Applied Polymer Science - Polymer Science Symposium, 1984. **39**: p. 75.
65. J. Ramier, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Stelandre, and L. Guy, *Payne effect in silica-filled styrene-butadiene rubber: Influence of surface treatment*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007. **45**(3): p. 286-298.
66. G. Heinrich and M. Klüppel, *Recent Advances in the Theory of Filler Networking in Elastomers Filled Elastomers Drug Delivery Systems*. 2002, Springer Berlin / Heidelberg. p. 1-44.
67. A. Voet, *Dynamic Mechanical and Electrical Resistance of Carbon Black Filled Vulcanized at Minor and Major Extensions*. colloque international CNRS, 1975: p. 247.
68. G. Huber and T.A. Vilgis, *Universal Properties of Filled Rubbers: Mechanisms for Reinforcement on Different Length Scales*. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1999. **52**(2): p. 102-107.
69. M.-J. Wang, *Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates*. Rubber Chemistry and Technology, 1998. **71**(3): p. 520-589.
70. A.-J. Zhu and S.S. Sternstein, *Nonlinear Viscoelasticity of Nanofilled Polymers: Interfaces, Chain Statistics and Properties Recovery Kinetics*. Composites Science and Technology, 2003. **63**(8): p. 1113-1126.
71. J. Léopoldès, C. Barrès, J.L. Leblanc, and P. Georget, *Influence of Filler-Rubber Interactions on the Viscoelastic Properties of Carbon-Black-Filled Rubber Compounds*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **91**(1): p. 577-588.
72. P.G. Maier and D. Goritz, *Molecular Interpretation of the Payne Effect*. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1996. **49**(1): p. 18-21.
73. S. Merabia, P. Sotta, and D.R. Long, *A Microscopic Model for the Reinforcement and the Nonlinear Behavior of Filled Elastomers and Thermoplastic Elastomers (Payne and Mullins Effects)*. Macromolecules, 2008. **41**(21): p. 8252-8266.
74. F. Clément, L. Bokobza, and L. Monnerie, *Investigation of the Payne Effect and its Temperature Dependence on Silica-Filled Polydimethylsiloxane Networks. Part II: Test of Quantitative Models*. Rubber Chemistry and Technology, 2005. **78**(2): p. 232-244.

75. G. Allegra, G. Raos, and M. Vacatello, *Theories and Simulations of Polymer-Based Nanocomposites: From Chain Statistics to Reinforcement*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(7): p. 683-731.
76. J. Diani, B. Fayolle, and P. Gilormini, *A Review on the Mullins Effect*. European Polymer Journal, 2009. **45**(3): p. 601-612.
77. L. Mullins, *Softening of Rubber by Deformation*. Rubber Chemistry and Technology, 1969. **42**(1): p. 339-362.
78. J. Diani, M. Brieu, and P. Gilormini, *Observation and Modeling of the Anisotropic Visco-Hyperelastic Behavior of a Rubberlike Material*. International Journal of Solids and Structures, 2006. **43**(10): p. 3044-3056.
79. A.F. Blanchard and D. Parkinson, *Breakage of Carbon-Rubber Networks by Applied Stress*. Industrial and Engineering Chemistry, 1952. **44** 2012: p. 799-812.
80. F. Bueche, *Molecular Basis for the Mullins Effect*. Journal of Applied Polymer Science, 1960. **4**(10): p. 107-114.
81. R. Houwink, *Slipping of Molecules during the Deformation of Reinforced Rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1956. **29**(3): p. 888-893.
82. E.M. Dannenberg and J.J. Brennan, *Strain Energy as a Criterion for Stress Softening in Carbon-Black-Filled Vulcanizates*. Rubber Chemistry and Technology, 1966. **39**(3): p. 597-608.
83. F. Clement, L. Bokobza, and L. Monnerie, *On the Mullins Effect in Silica-Filled Polydimethylsiloxane Networks*. Rubber Chemistry and Technology, 2001. **74**(5): p. 847-870.
84. L. Bokobza, *The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers*. Macromolecular Materials and Engineering, 2004. **289**(7): p. 607-621.
85. G. Kraus, C.W. Childers, and K.W. Rollmann, *Stress Softening in Carbon Black-Reinforced Vulcanizates. Strain Rate and Temperature Effects*. Journal of Applied Polymer Science, 1966. **10**(2): p. 229-244.
86. D.E. Hanson, M. Hawley, R. Houlton, K. Chitanvis, P. Rae, E.B. Orlor, and D.A. Wroblewski, *Stress Softening Experiments in Silica-Filled Polydimethylsiloxane Provide Insight into a Mechanism for the Mullins Effect*. Polymer, 2005. **46**(24): p. 10989-10995.
87. Y. Fukahori, *New Progress in the Theory and Model of Carbon Black Reinforcement of Elastomers*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **95**(1): p. 60-67.
88. R. Varley and S. Zwaag, *Ionomers as Self Healing Polymers Self Healing Materials*. 2008, Springer Netherlands. p. 95-114.
89. I. Capek, *Nature and Properties of Ionomer Assemblies. II*. Advances in Colloid and Interface Science, 2005. **118**(1-3): p. 73-112.
90. A. Batra, C. Cohen, H. Kim, K.I. Winey, N. Ando, and S.M. Gruner, *Counterion Effect on the Rheology and Morphology of Tailored Poly(dimethylsiloxane) Ionomers*. Macromolecules, 2006. **39**(4): p. 1630-1638.
91. A. Eisenberg, B. Hird, and R.B. Moore, *A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers*. Macromolecules, 1990. **23**(18): p. 4098-4107.
92. B. Hird and A. Eisenberg, *Sizes and Stabilities of Multiplets and Clusters in Carboxylated and Sulfonated Styrene Ionomers*. Macromolecules, 1992. **25**(24): p. 6466-6474.
93. C.W. Lantman, W.J. MacKnight, and R.D. Lundberg, *Structural Properties of Ionomers*. Annual Review of Materials Science, 1989. **19**(1): p. 295-317.
94. R.M. Walters, A. Taubert, J.S. Kim, K.I. Winey, and R.J. Composto, *Surface Segregation of Counterions in Ionomer Films*. Macromolecules, 2008. **41**(23): p. 9299-9305.

95. A. Taubert and K.I. Winey, *Imaging and X-ray Microanalysis of a Poly(Ethylene-Ran-Methacrylic Acid) Ionomer Melt Neutralized with Sodium*. *Macromolecules*, 2002. **35**(19): p. 7419-7426.
96. M.R. Tant, L.N. Venkateshwaran, J.H. Song, R. Subramanian, G.L. Wilkes, P. Charlier, and R. Jérôme, *Structure and properties of carboxylato-telechelic polyisoprene*. *Polymer*, 1992. **33**(7): p. 1347-1358.
97. F. Dalmas, J.F. Vonet, S. Randriamahefa, and C. Gaillet, *Correlation between Morphology and Mechanical Properties in Zn-Neutralized Sulfonated Polystyrene Ionomer/Poly(ethylene glycol) Blends: Contribution of EFTEM*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2010. **211**(16): p. 1765-1774.
98. N.M. Benetatos and K.I. Winey, *Ionic Aggregates in Zn- and Na-neutralized Poly(Ethylene-Ran-Methacrylic Acid) Blown Films*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2005. **43**(24): p. 3549-3554.
99. A. Biswas, A. Bandyopadhyay, N.K. Singha, and A.K. Bhowmick, *Ionomeric Modification of a Metallocene-Based Polyolefinic Elastomer and Its Influence on the Physicomechanical Properties: Effects of the Crystallinity and Pendent Chain Length*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **114**(6): p. 3906-3914.
100. M.E.L. Wouters, V.M. Litvinov, F.L. Binsbergen, J.G.P. Goossens, M. van Duin, and H.G. Dikland, *Morphology of Ethylene-Propylene Copolymer Based Ionomers as Studied by Solid State NMR and Small Angle X-ray Scattering in Relation to Some Mechanical Properties*. *Macromolecules*, 2003. **36**(4): p. 1147-1156.
101. D.J. Yarusso and S.L. Cooper, *Microstructure of Ionomers: Interpretation of Small-Angle X-Ray Scattering Data*. *Macromolecules*, 1983. **16**(12): p. 1871-1880.
102. N.M. Benetatos, P.A. Heiney, and K.I. Winey, *Reconciling STEM and X-ray scattering data from a Poly(Styrene-Ran-Methacrylic Acid) Ionomer: Ionic Aggregate Size*. *Macromolecules*, 2006. **39**(16): p. 5174-5176.
103. Y. Gao, N.R. Choudhury, and N.K. Dutta, *Effects of Neutralization on the Structure and Properties of an Ionomer*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. **124**(4): p. 2908-2918.
104. J.S. Kim, R.J. Jackman, and A. Eisenberg, *Filler and Percolation Behavior of Ionic Aggregates in Styrene Sodium Methacrylate Ionomers*. *Macromolecules*, 1994. **27**(10): p. 2789-2803.
105. R.A. Register, M. Foucart, R. Jerome, Y.S. Ding, and S.L. Cooper, *Structure-Property Relationships in Elastomeric Carboxy-Telechelic Polyisoprene Ionomers Neutralized with Divalent Cations*. *Macromolecules*, 1988. **21**(4): p. 1009-1015.
106. A. Eisenberg and J.-S. Kim, *Introduction to Ionomers*. 1998: Wiley. 327 pp.
107. E.P. Douglas, A.J. Waddon, and W.J. Macknight, *Viscoelastic and Morphological-Study of Ionic Aggregates in Ionomers and Ionomer Blends*. *Macromolecules*, 1994. **27**(15): p. 4344-4352.
108. K.A. Page, J.K. Park, R.B. Moore, and V.G. Sakai, *Direct Analysis of the Ion-Hopping Process Associated with the alpha-Relaxation in Perfluorosulfonate Ionomers Using Quasielastic Neutron Scattering*. *Macromolecules*, 2009. **42**(7): p. 2729-2736.
109. N.K. Tierney and R.A. Register, *Synthesis and Melt Dynamics of Model Sulfonated Ionomers*. *Macromolecules*, 2003. **36**(4): p. 1170-1177.
110. N.K. Tierney and R.A. Register, *Ion Hopping in Ethylene-Methacrylic Acid Ionomer Melts As Probed by Rheometry and Cation Diffusion Measurements*. *Macromolecules*, 2002. **35**(6): p. 2358-2364.
111. H. Matsuura, *Secondary Stress Relaxation Mechanism in Ion Containing Polymers I. New Analytical Method*. *Polymer journal*, 1986. **18**(12): p. 1027-1035.

112. K. Suchocka-Gałaś, *Some Properties of Styrene-Based Ionomers. I.* Journal of Applied Polymer Science, 2003. **89**(1): p. 55-62.
113. K. Suchocka-Gałaś, *Some Properties of Styrene-Based Ionomers II.* Journal of Applied Polymer Science, 2005. **96**(2): p. 268-275.
114. H.S. Jeon and J.S. Kim, *Dynamic Mechanical Properties and Morphology of Sulfonated Polystyrene Ionomers Neutralized with Mixtures of Various Cations.* Polymer Bulletin, 2003. **49**(6): p. 457-464.



## **Chapitre II : Synthèses et caractérisations physico-chimiques**

Ce deuxième chapitre de thèse décrit le principe des différents modes opératoires utilisés pour la synthèse des matériaux nanocomposites et ionomères, ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques. Les protocoles expérimentaux sont présentés plus en détail dans l'annexe I.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la fonctionnalisation du PDMS, à la synthèse d'un réseau de PDMS, à la fonctionnalisation des nanoparticules, ainsi qu'à la mise en place d'un protocole de mise en œuvre contrôlée et reproductible des nanocomposites. L'efficacité de ces synthèses a été vérifiée par différentes techniques (SEC, RMN, IR, ATG, XPS, gonflement...).

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse des ionomères. Ces matériaux sont synthétisés avec les mêmes chaînes de PDMS que celles utilisées pour les nanocomposites. Ces matériaux ont été caractérisés par IR, ICP et ATG.

## ***II.1 Synthèse et caractérisation des nanocomposites***

### **II.1.1 Préparation de la matrice PDMS**

#### ***II.1.1.1 Fonctionnalisation du PDMS***

La première étape de synthèse consiste à fonctionnaliser le PDMS  $\alpha,\omega$ -dihydroxy téléchélique commercial (PDMS). Dans ce projet, le PDMS est fonctionnalisé par des groupements acide carboxylique (PDMS-COOH) et il est utilisé comme macromonomère de référence afin de comparer les matériaux et les structures entre eux. Les mêmes chaînes de polymère sont utilisées pour la synthèse des ionomères et pour la réticulation de la matrice élastomère dans les nanocomposites. Le polymère choisi est téléchélique (les fonctions réactives sont situées aux extrémités des chaînes) afin de maîtriser les sites de réticulation et de synthétiser des réseaux modèles. La masse molaire du polymère utilisé est volontairement très faible ( $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  -  $n\sim 10$ ) afin d'avoir un nombre de fonctions acide carboxylique suffisant pour obtenir un ionomère ayant une structure cohésive. L'indice de polymolécularité de ce PDMS commercial a été mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et est égal à 1,35 (cf Figure II-1). Les conditions expérimentales sont détaillées dans l'annexe I. Cette valeur est acceptable pour la synthèse de nanocomposites. La valeur du dRI est négative car le rapport  $dn/dc$  du PDMS est négatif.

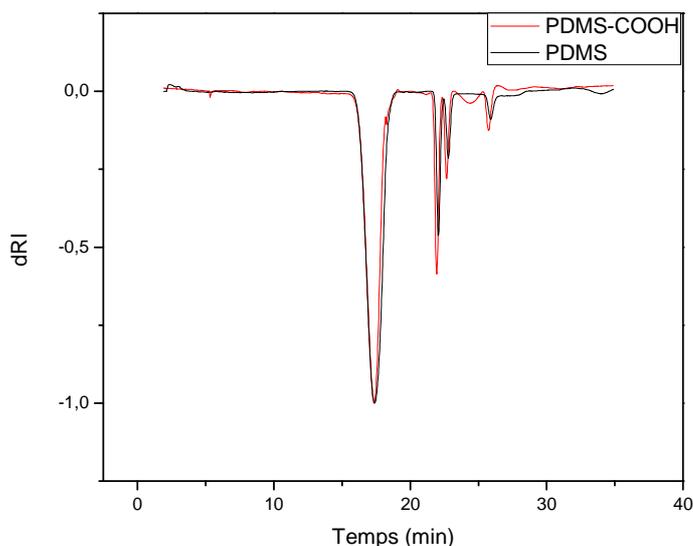


Figure II-1: Chromatogrammes du PDMS et PDMS-COOH dans le chloroforme

Le PDMS commercial possède des groupements fonctionnels alcool aux extrémités. La fonctionnalisation des extrémités du PDMS en groupements acide carboxylique est décrite dans la littérature. Différentes voies de synthèse faisant réagir l'anhydride succinique sur le PDMS commercial ont été explorées. La première méthode consiste à faire réagir l'anhydride succinique pendant 24 heures à 40°C en présence de pyridine, qui joue à la fois le rôle de solvant et de catalyseur. Les résultats RMN ont montré la présence d'une impureté qu'il a été impossible de caractériser et d'éliminer. De ce fait, une autre voie de synthèse en solvant a été étudiée. La réaction consiste à faire réagir à 60°C pendant 24 heures le PDMS et l'anhydride succinique dans le tétrahydrofurane (THF) en présence d'un catalyseur, la triéthylamine. Les résultats RMN montrent que toutes les chaînes de polymère ont été fonctionnalisées par des groupements acide carboxylique mais un rendement faible (de 50%) est obtenu. Une troisième méthode de synthèse a donc été envisagée. Elle consiste à faire réagir à 110°C pendant 24 heures l'anhydride succinique sur le PDMS en masse (milieu visqueux) en présence d'un catalyseur, l'oxyde de dibutyle étain (cf Figure II-2) [1].

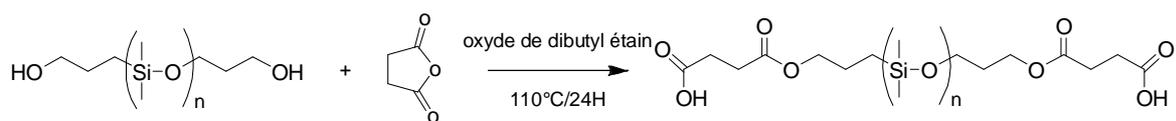


Figure II-2: Réaction de fonctionnalisation du PDMS

L'efficacité de la fonctionnalisation a été caractérisée par RMN dans du chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Les conditions expérimentales sont détaillées dans l'annexe I. Le spectre de la Figure II-3 montre l'apparition des pics e' et f' suite à la fonctionnalisation par l'anhydride succinique et le déplacement des protons a en a'. L'absence des protons a sur le spectre du PDMS fonctionnalisé acide carboxylique prouve que la réaction est totale. La valeur des intégrales des pics est également concordante et montre qu'il n'y a pas de réticulation du macromonomère ou de dimérisation. Les résultats RMN montrent que toutes les chaînes ont été fonctionnalisées et que la réaction est quantitative. Cette méthode de synthèse a donc été adoptée pour la suite des travaux.

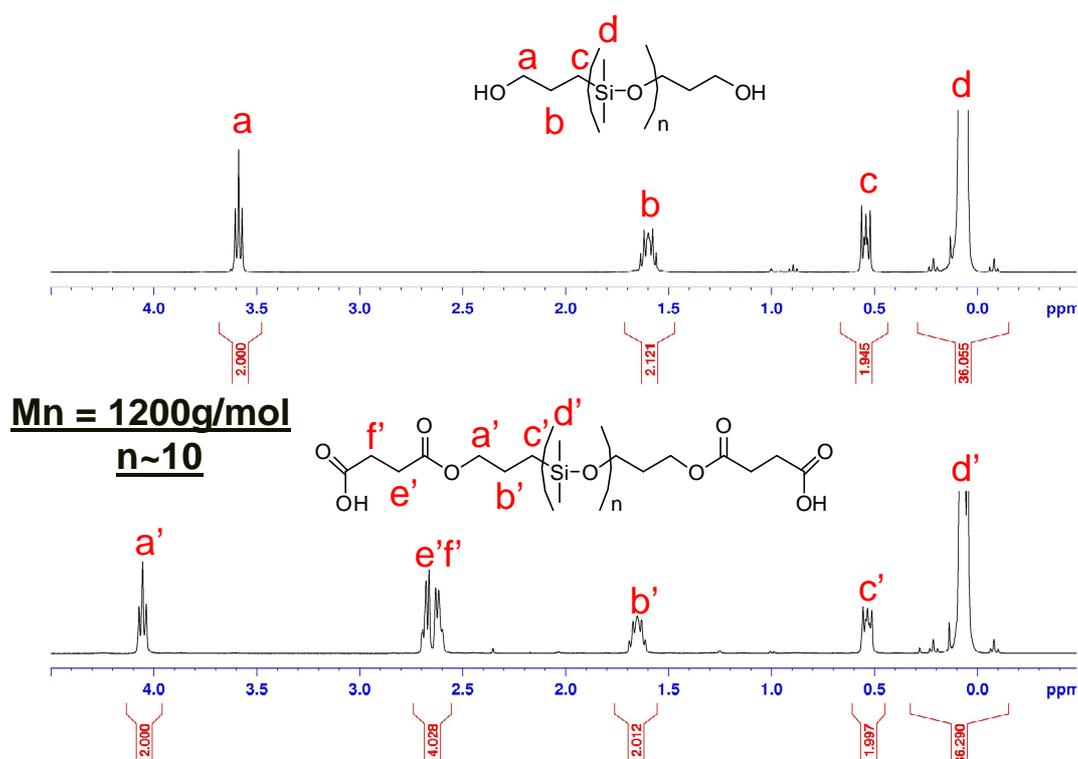


Figure II-3: Spectres RMN du proton du PDMS et PDMS-COOH dans  $\text{CDCl}_3$

L'analyse des spectres infrarouge (conditions expérimentales dans l'annexe I) de la Figure II-4 confirme également la fonctionnalisation du PDMS : la bande  $\nu_{\text{OH}}$  à environ  $3300 \text{ cm}^{-1}$  disparaît et un pic dû aux vibrations de la bande d'élongation  $\nu_{\text{COOH}}$  apparaît à  $1740 \text{ cm}^{-1}$ . La polymolécularité du PDMS-COOH a également été déterminée par SEC : une valeur de 1,33 a été obtenue. Cette valeur est comparable à celle obtenue pour le PDMS commercial, il n'y a donc pas eu de couplage entre les chaînes de PDMS lors de la fonctionnalisation.

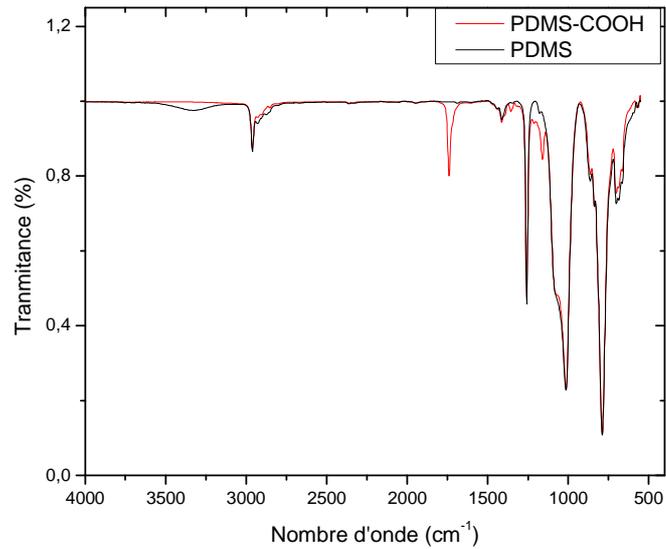


Figure II-4: Spectre infrarouge du PDMS et du PDMS-COOH

### II.1.1.2 Réticulation chimique du PDMS fonctionnalisé

Afin d'obtenir un réseau tridimensionnel, les chaînes de PDMS-COOH ont été réticulées. Il est décrit dans la littérature que l'oxyde de tris(2-méthyl-1-aziridinyl)phosphine, autrement appelé MAPO, peut réagir sur les fonctions acide carboxylique du PDMS-COOH et donner un réseau tridimensionnel grâce à sa triple fonctionnalité (cf Figure II-5) [2, 3].

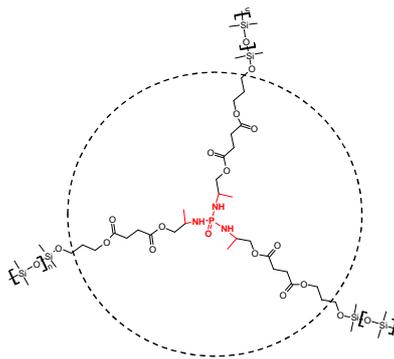


Figure II-5: Réaction de réticulation des chaînes de PDMS-COOH avec le MAPO

Une quantité de MAPO légèrement supérieure à la stœchiométrie (excès de 20 % mol.) a été homogénéisée avec le PDMS-COOH. Ce mélange a ensuite été introduit dans un moule

pendant 4 jours à 65°C. Un film mince de  $5 \times 4 \times 0.1 \text{ cm}^3$  est obtenu. Le taux d'extractible a été déterminé par mesure du taux de gonflement. Cette analyse consiste à placer une masse  $M_0$  du réseau de polymère dans un solvant - le toluène - pendant une semaine à 23°C [4]. Le solvant est renouvelé tous les jours afin d'extraire la totalité des chaînes de polymère n'ayant pas réagi. La masse  $M_s$  du réseau de polymère gonflé est ensuite mesurée, puis une fois le réseau de polymère séché, sa masse  $M_d$  est mesurée. Le taux de gonflement  $Q$ , ainsi que le taux d'extractible  $F$ , sont calculés à partir des équations 4 et 5 [5]:

$$Q = 1 + \frac{\rho_{\text{Polymère}}}{\rho_{\text{toluène}}} \frac{M_s - M_d}{M_d (1 - \varepsilon_d)} \quad (4)$$

$$F = \frac{(1 - \varepsilon_i)M_i - (1 - \varepsilon_d)M_d}{(1 - \varepsilon_i)M_i} \quad (5)$$

Avec  $\rho_{\text{polymère}}$  la masse volumique du PDMS,  $\rho_{\text{toluène}}$  la masse volumique du toluène,  $\varepsilon_i$  la fraction massique initiale de silice,  $\varepsilon_d$  la fraction massique de silice après gonflement,  $M_i$  la masse initiale,  $M_s$  la masse gonflée et  $M_d$  la masse séchée.  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_d$  ont été déterminés par ATG (voir conditions annexe I)

Un taux massique d'extractible inférieur à 7% a été obtenu pour tous les nanocomposites. Cette valeur est comparable à celle déterminée dans la littérature [6] ; la réticulation peut donc être considérée comme efficace. A partir de la valeur de gonflement  $Q$ , il est possible d'estimer la masse  $M_c$  entre nœuds de réticulation. L'équation 6 part de l'hypothèse que le gonflement du réseau suit le modèle affine et se base sur le modèle de Flory-Rehner, développé à partir du calcul de la variation d'énergie libre du réseau gonflé à l'équilibre [4].  $\Phi_2$  correspond à la fraction volumique de polymère à l'équilibre dans le réseau gonflé et est égal à  $Q^{-1}$ ,  $V_1$  est le volume molaire du solvant ( $106,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  pour le toluène) et  $\chi$  est le coefficient d'interaction de Flory entre le solvant et le polymère (une valeur moyenne de 0,60 a été choisie pour le couple PDMS-toluène [4]).

$$\ln(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + \chi \Phi_2^2 = -V_1 \times \left( \frac{1}{M_c \rho} \right) \left[ \frac{\Phi_2}{2} - \Phi_2^{1/3} \right] \quad (6)$$

Une valeur de  $M_c$  d'environ  $6500 \text{ g.mol}^{-1}$  est obtenue, ce qui est pratiquement 5 fois plus élevé que la valeur théorique attendue ( $1200 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Une valeur plus faible et plus conforme avec la valeur attendue aurait vraisemblablement été obtenue si le calcul avait été réalisé suivant l'hypothèse du réseau fantôme. Cette différence peut être expliquée par la non réactivité de

certaines cycles aziridinyles. L'efficacité de la réaction entre un cycle aziridinyle et le PDMS-COOH est donc estimée à 70 %.

## II.1.2 Protocoles de fonctionnalisation des nanoparticules

Les charges utilisées sont des nanoparticules de silice de type Ludox TMA (Tétra Méthyle Ammonium). Ces nanoparticules commerciales sont initialement dispersées à 35% massique dans l'eau. Le PDMS-COOH ainsi que certains réactifs étant insolubles dans l'eau, il est nécessaire de transférer les particules dans un solvant organique : l'éthanol. Le transfert des particules de l'eau à l'éthanol a été effectué par dilution d'un facteur 7 de la suspension aqueuse initiale.

### II.1.2.1 Greffage de groupements hydrophobes

Le greffage de groupements sur les nanoparticules de silice permet de contrôler les interactions charge-matrice et charge-charge. Le greffage de groupements hydrophobes sur les particules de silice se base sur de précédentes études [7, 8] et il a été réalisé en faisant réagir l'octyltriméthoxysilane sur les fonctions hydroxyles des nanoparticules pendant 18 heures à température ambiante dans l'éthanol (cf Figure II-6).

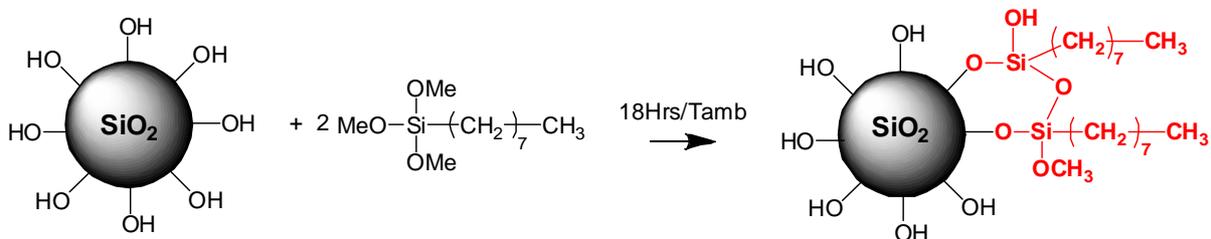


Figure II-6: Réaction de greffage de groupements hydrophobes sur les nanoparticules de silice

### II.1.2.2 Greffage de groupements portant des extrémités acide carboxylique

Afin d'établir des liaisons covalentes entre les particules et la matrice de PDMS-COOH par l'intermédiaire du MAPO, nous avons envisagé le greffage de groupements dotés d'extrémités acide carboxylique. Selon la littérature ce type de greffage peut être réalisé en faisant réagir le 3-aminopropyl-triméthoxysilane (APTS) sur les silanols des nanoparticules, puis en faisant réagir

les fonctions amine de l'APTS sur l'anhydride succinique [9, 10]. Ce greffage, comprenant deux étapes, a été adapté à nos systèmes.

Lors de la première étape, l'anhydride succinique réagit sur l'APTS. Dans un tricol préalablement dégazé sous argon, l'APTS est d'abord dissous dans le dioxane, puis une quantité équimolaire d'anhydride succinique est introduite. Le mélange est chauffé à 35°C en début de réaction et est laissé à température ambiante sous agitation pendant 4 heures. La solution obtenue est filtrée puis évaporée sans chauffer. Le produit résultant est alors caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  (cf Figure II-7). Le greffage de l'anhydride succinique sur l'APTS est vérifié par le décalage des protons e de la fonction amine en e'. L'apparition de protons h est caractéristique des fonctions acide carboxylique alors que les protons f et g correspondent aux protons des  $\text{CH}_2$  de l'anhydride succinique greffé. Les valeurs d'intégrales correspondent aux nombres de protons des différentes fonctions chimiques. Le pic à 3,34 ppm sur le réactif final correspond au signal de l'eau.

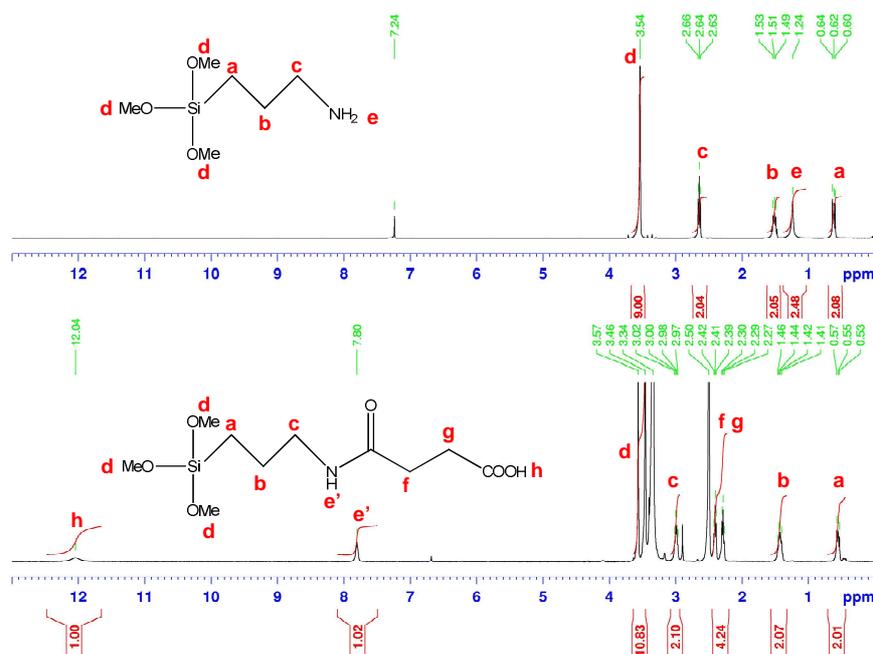
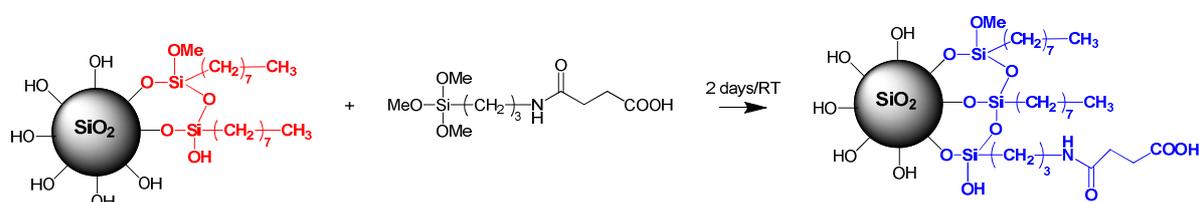


Figure II-7: Spectre RMN proton de l'aminopropyl-triméthoxysilane dans  $\text{CDCl}_3$  et du silane fonctionnalisé dans DMSO

La seconde étape consiste à faire réagir l'agent de greffage précédemment synthétisé sur les nanoparticules en suspension à 5% massique dans l'éthanol. Pour cela, le réactif est mis en

solution dans l'éthanol, puis il est ajouté goutte à goutte à la suspension de nanoparticules. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant deux jours avant dialyse. Les nanoparticules ainsi fonctionnalisées sont peu stables et ont tendance à former des agrégats. Afin d'améliorer leur stabilité en suspension, des nanoparticules doublement modifiées ont été synthétisées. Les nanoparticules sont tout d'abord hydrophobisées (cf II.1.2.1) avant le greffage des groupements acide carboxylique (cf Figure II-8). Les suspensions de nanoparticules alors doublement greffées sont stables (les suspensions ne se troublent plus). Ce double greffage permet à la fois de limiter les interactions physiques interparticulaires responsables de l'agrégation et d'envisager la formation de liaisons covalentes entre la matrice et les nanoparticules.



**Figure II-8: Réaction de greffage de groupements portant des fonctions acide carboxylique sur les nanoparticules de silice hydrophobisées**

### II.1.2.3 Purification des nanoparticules fonctionnalisées

Afin d'éliminer l'excès de réactif pour qu'il ne joue pas le rôle de plastifiant ou qu'il ne perturbe pas la réticulation de la matrice élastomère, les suspensions de nanoparticules ont été dialysées. L'évolution de la perte de masse des nanoparticules (avec le nombre de dialyses effectuées) est suivie par analyse thermogravimétrique (conditions expérimentales détaillées dans l'annexe I) en fonction du nombre de dialyses (cf Figure II-9). Le prélèvement P0 où une perte de masse d'environ 7,50% est observée, correspond à la suspension de nanoparticules avant la première dialyse. La quantité de masse perdue diminue ensuite avec le nombre de dialyses, jusqu'à atteindre une valeur considérée comme constante pour les prélèvements P5 et P6. Ces prélèvements correspondent respectivement à 10 et 12 dialyses. Lors de la synthèse des nanoparticules, les suspensions ont donc été dialysées 10 fois afin d'éliminer la totalité du réactif qui n'a pas réagi.

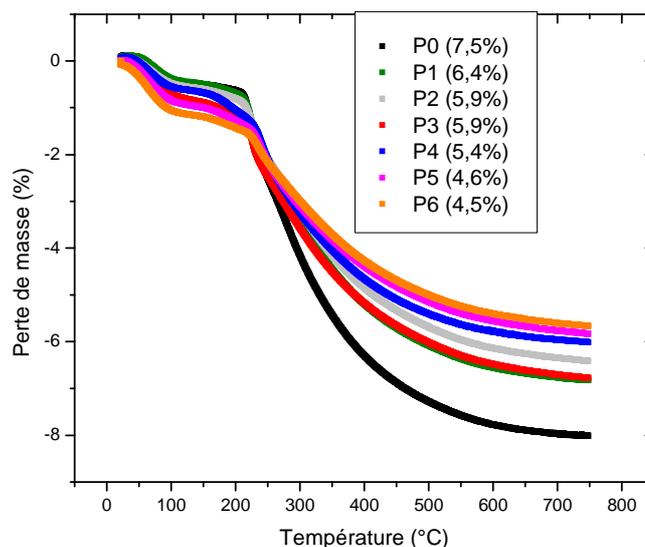


Figure II-9: Perte de masse obtenue par ATG pour les nanoparticules hydrophobisées après dialyse (les chiffres entre parenthèses indiquent la perte de masse due aux silanes)

## II.1.3 Caractérisation des nanoparticules

### II.1.3.1 Taille des nanoparticules initiales

La taille des silices utilisées ainsi que leur polydispersité ont été déterminées par microscopie électronique à transmission (MET) et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Les conditions expérimentales sont détaillées dans l'annexe I.

Les images acquises par microscopie montrent par l'analyse d'image, que les particules sont parfaitement sphériques avec un diamètre moyen de 29 nm et une déviation standard de 6 nm (cf Figure II-10). Les mesures de SAXS ont été réalisées sur des nanoparticules dispersées dans le DMAc. Le transfert des nanoparticules dans le DMAc a été effectué par dilution d'un facteur 2 de la solution de départ, puis par évaporation de l'eau à l'évaporateur rotatif. Les mesures de SAXS (cf Figure II-11), réalisées sur une suspension diluée (~ 1 % massique), corroborent bien celles de microscopie puisque l'ajustement des points expérimentaux par un modèle de sphères dures (cf annexe I) donne un diamètre moyen de 28 nm et une déviation standard de 5 nm. Les particules sont donc parfaitement dispersées et aucune agrégation n'est observée.

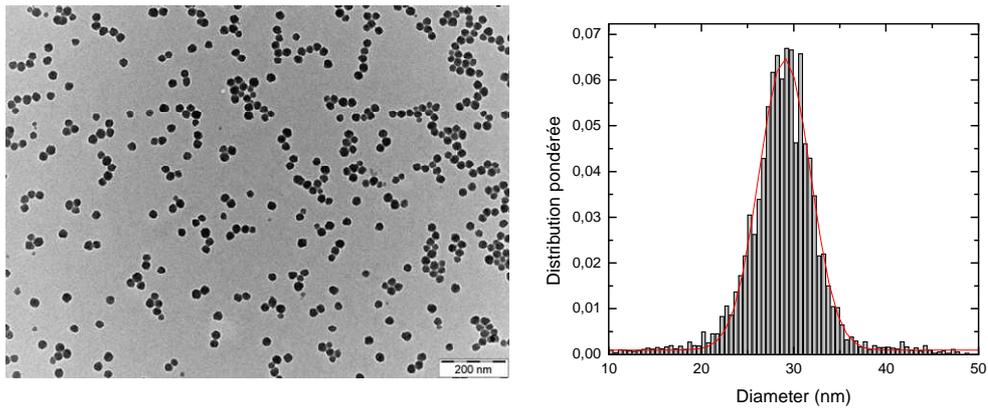


Figure II-10: Image par MET des nanoparticules et distribution des diamètres correspondants

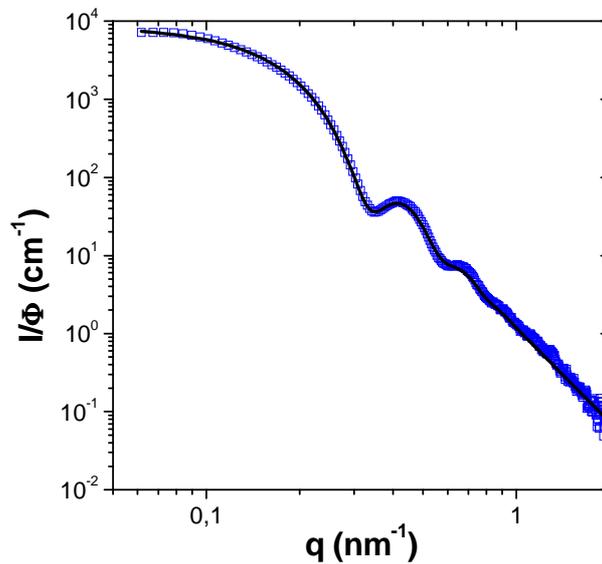


Figure II-11: Intensité diffusée obtenue en SAXS sur une suspension diluée de nanoparticules dans du DMAc- la ligne continue représente l'ajustement des données expérimentales par un modèle de sphères dures

### II.1.3.2 Caractérisation par RMN des nanoparticules modifiées

Afin de s'assurer que les groupements octyle et acide carboxylique soient bien greffés sur les nanoparticules de silice et non pas simplement adsorbés à la surface, des analyses par RMN du silicium en phase solide ont été réalisées (conditions expérimentales détaillées dans l'annexe I). Il est capital que les groupements comportant les extrémités acide carboxylique soient greffés et non

pas adsorbés puisque ces groupements doivent établir des liaisons covalentes avec la matrice. Les propriétés mécaniques dépendront de l'établissement ou non de ces liaisons covalentes.

Les mesures ont été réalisées en polarisation croisée, une technique non quantitative mais qui permet d'augmenter l'intensité du signal. Elle permet ainsi de caractériser les atomes de silicium d'une nanoparticule de silice. Pour les nanoparticules nues (cf Figure II-12), les signaux  $Q^4$ ,  $Q^3$  et  $Q^2$  représentent respectivement les siloxanes de surface, les silanols et les silanediols. Pour les nanoparticules greffées, les signaux  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$  correspondent respectivement aux atomes de silicium du silane greffé et qui a formé une, deux ou trois liaisons avec la nanoparticule de silice ou avec un autre silane [11]. Sur la Figure II-12, les déplacements chimiques des atomes de silice  $Q^4$ ,  $Q^3$  et  $Q^2$  sont respectivement identifiés à : -112,5, -103 et -92 ppm. Après greffage les signaux correspondants aux atomes de silicium  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$ , apparaissent à : -47,5, -57 et -67,5 ppm. Ces signaux sont identifiables aussi bien pour les nanoparticules hydrophobisées ( $SiO_2 H$ ) que pour les nanoparticules doublement greffées ( $SiO_2 HA$ ). Ces mesures mettent en évidence les liaisons covalentes entre les silanes et les nanoparticules : les silanes ne sont donc pas simplement adsorbés à la surface des nanoparticules. Néanmoins, cette technique ne permet pas d'identifier le silane greffé, c'est-à-dire de différencier les groupements hydrophobes des groupements portant la fonction acide.

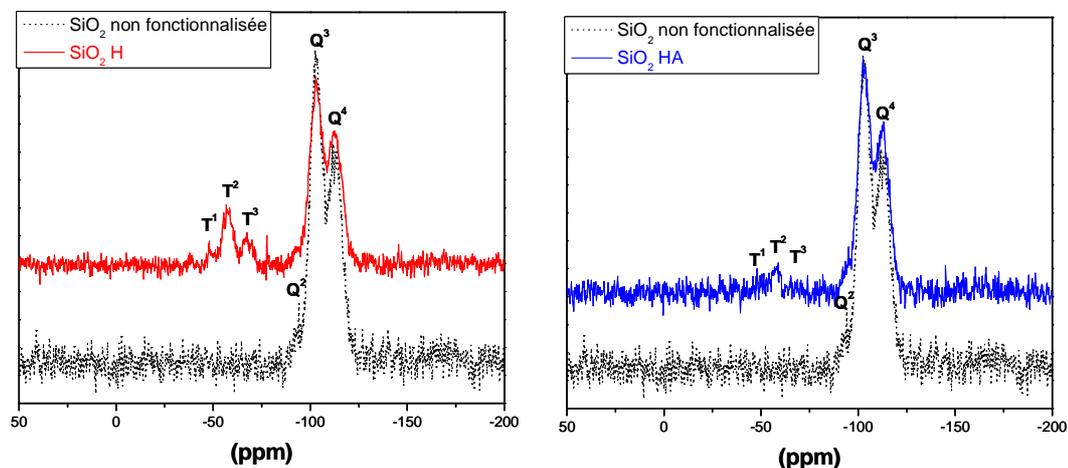


Figure II-12: Spectres RMN du silicium en phase solide des nanoparticules H et HA

### ***II.1.3.3 Caractérisation par XPS des nanoparticules modifiées***

L'identification du type de silanes greffés à la surface des nanoparticules a été effectuée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Les conditions expérimentales sont détaillées dans l'annexe I. La Figure II-13 représente les points expérimentaux et les ajustements théoriques des énergies de liaison du carbone, caractéristiques des différentes fonctions chimiques. Les points expérimentaux ont été déconvolués en différentes gaussiennes afin de faire apparaître les énergies de liaison [9, 12]. Il existe une bonne corrélation entre les points expérimentaux et les ajustements théoriques. Le signal des nanoparticules de silice greffées avec des groupements hydrophobes ( $\text{SiO}_2\text{H}$ ) a été déconvolué en trois gaussiennes : le premier pic centré à 283,5 eV correspond à l'énergie de liaison Si-C, le pic à 285 eV peut être attribué aux liaisons C-H tandis que le pic à 287 eV est assimilé aux liaisons C-O issues des groupements méthoxy n'ayant pas réagi.

La déconvolution du signal des nanoparticules doublement greffées par des groupements hydrophobes et des groupements acide carboxylique ( $\text{SiO}_2\text{HA}$ ), a permis d'obtenir cinq pics distincts. Les trois pics centrés à 284, 285 et 286,5 eV possèdent les mêmes énergies de liaisons que ceux obtenus pour la silice H, caractéristiques des groupements hydrophobes. Par contre, le pic à 286,5 eV n'est plus seulement attribué aux liaisons C-O issues des groupements méthoxy n'ayant pas réagi, mais aussi aux liaisons C-O présentes dans le silane portant les fonctions acide carboxylique. Le pic à 289 eV peut être attribué aux liaisons N-C=O présentes dans le silane fonctionnalisé COOH tandis que le pic à 290,5 eV est quant à lui attribué aux liaisons O-C=O.

Les analyses XPS ont donc permis de vérifier le greffage et de différencier la nature des groupements greffés sur la surface des nanoparticules. Les nanoparticules  $\text{SiO}_2\text{H}$  sont effectivement greffées par des groupements hydrophobes alors que les nanoparticules  $\text{SiO}_2\text{HA}$  sont greffées non seulement par des groupements hydrophobes mais aussi par des groupements portant des fonctions acide carboxylique.

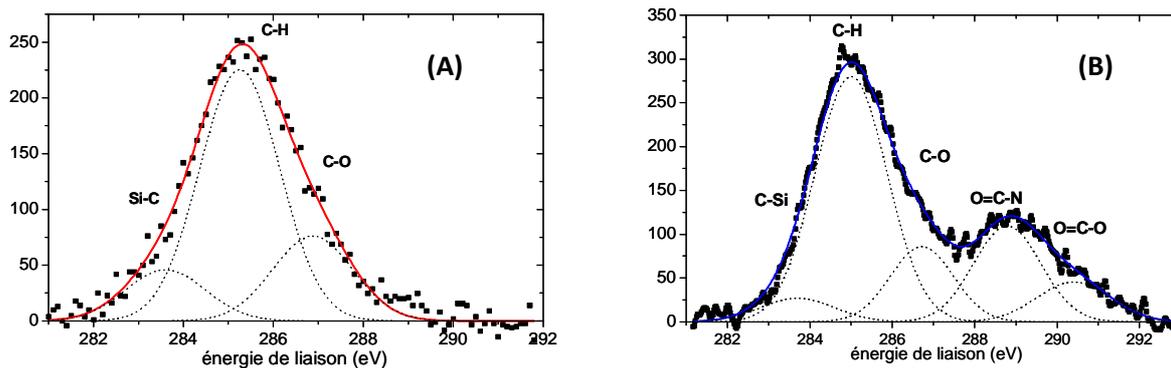
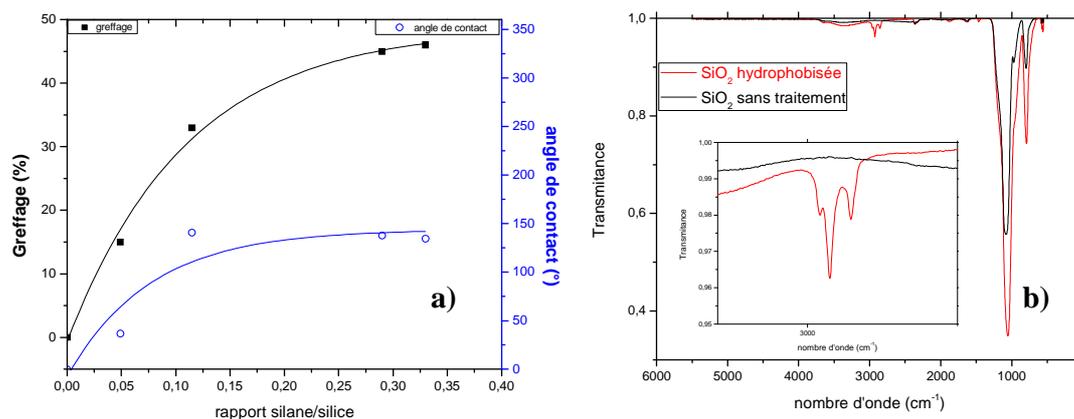


Figure II-13: Spectres XPS des nanoparticules H (A) et HA (B) par XPS, ajustement des points expérimentaux par une somme des gaussiennes en trait pointillé

#### II.1.3.4 Caractérisation de l'hydrophobie et analyse infrarouge des nanoparticules hydrophobisées

Les nanoparticules greffées avec des groupements hydrophobes ont également été caractérisées par spectroscopie infrarouge et par mesures d'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur une pastille de silice greffée. La valeur de l'angle de contact augmente avec le rapport silane/silice et tend vers un plateau à partir d'une valeur de rapport massique initial de 0,10 (cf Figure II-14a). Au niveau du plateau, l'angle de contact est de  $150^\circ$ , indiquant la forte hydrophobie de la surface [8]. Dans la suite de l'étude, un rapport massique initial silane/silice de 0,15 a été utilisé pour la modification des nanoparticules de silice lors de la synthèse des matériaux. Les silices ont été également caractérisées par infrarouge (cf Figure II-14b). Les spectres montrent l'apparition de trois bandes autour de  $2925\text{ cm}^{-1}$ , elles sont caractéristiques des vibrations d'élongation asymétrique des liaisons  $-\text{CH}_2-$  des groupements octyle. Les nanoparticules doublement greffées n'ont pas pu être caractérisées par infrarouge, la quantité de groupements portant des fonctions acide carboxylique étant inférieure au seuil de détection de l'appareil.



**Figure II-14: a) Variation de l'angle de contact et du taux de greffage en fonction du rapport silane/silice – b) Spectre infrarouge des nanoparticules H**

### II.1.3.5 Détermination du taux de greffage par analyse thermogravimétrique

La quantité de groupements greffés a été obtenue par analyse thermogravimétrique (ATG). Les mesures ont été faites de 20 à 750°C avec une rampe de 10°C/min sous air. Les nanoparticules ont été préalablement séchées pendant 15h sous vide à 135°C. La première perte de masse observée sur les Figure II-15a et Figure II-15b autour de 100°C correspondent à l'eau adsorbée ou liée à la surface des nanoparticules. Malgré le séchage à 135°C, une quantité d'eau non négligeable reste liée à la surface des nanoparticules. La quantité d'eau présente est plus importante pour les silices nues que pour les silices greffées, le greffage de groupements hydrophobes ne favorise donc pas la reprise en eau. La différence entre la perte de masse des silices nues et des silices fonctionnalisées entre 225 et 750°C correspond à la perte de masse des groupements hydrophobes. Pour estimer le taux de greffage, on a considéré 5 fonctions silanols par nm<sup>2</sup> et une surface spécifique de 150m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La Figure II-14a montre que pour un rapport silane/silice supérieur à 0,30 on tend vers un plateau correspondant à un taux de greffage de 45% de groupements silanols. Lors de la synthèse des matériaux, un rapport massique silane/silice de 0,15 a été utilisé, ce qui permet d'atteindre un taux de greffage moyen de 31% (cf Figure II-15a) et une hydrophobicité maximale des nanoparticules comme discuté précédemment.

Pour la synthèse des nanoparticules doublement greffées, un rapport massique silane CO<sub>2</sub>H/silice de 0,03 a été utilisé pour le deuxième greffage. Les analyses ATG (cf Figure II-15b) ont été faites avant (prélèvement P0) et après 10 dialyses (prélèvement P3). Le taux de greffage a été calculé à partir de la perte de masse après dialyse. Un taux de greffage en groupements portant

des fonctions acide carboxylique de 1,65% a été obtenu. Ceci correspond à environ 250 fonctions acide carboxylique greffées par nanoparticule.

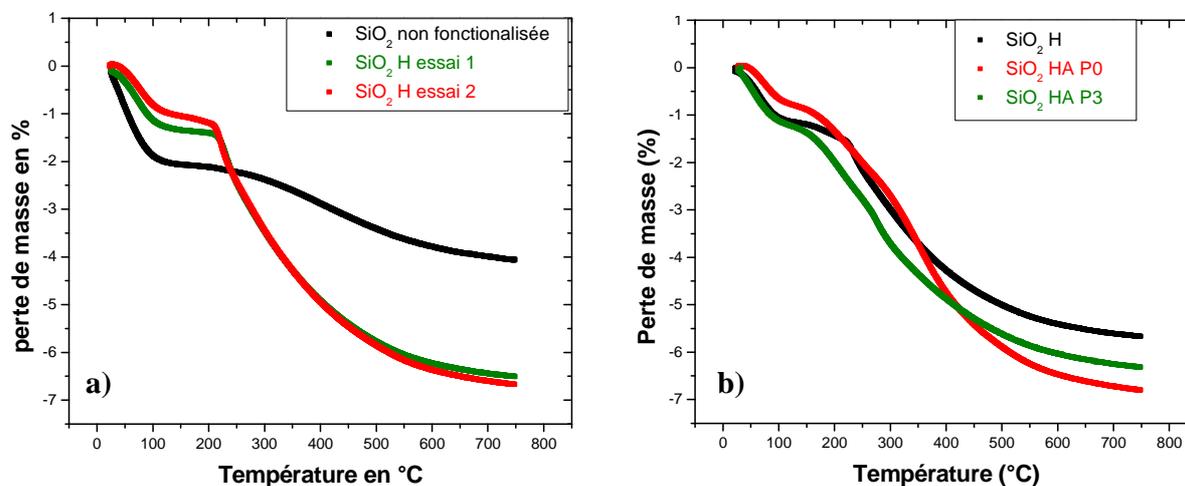


Figure II-15: Perte de masse suivie par ATG pour les nanoparticules a) H et b) HA

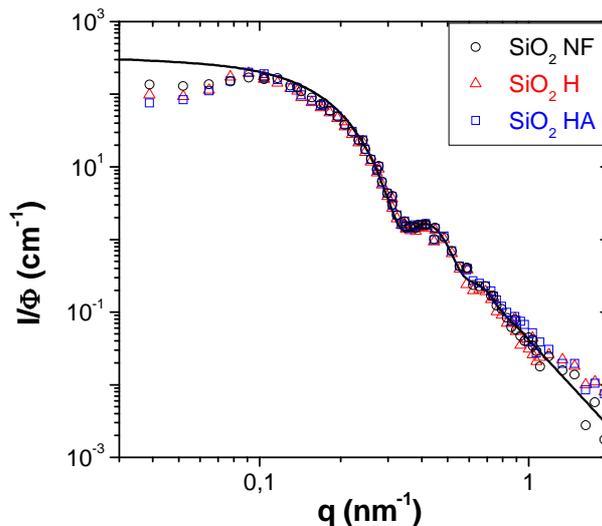
## II.1.4 Synthèse et caractérisation des nanocomposites

### II.1.4.1 Stabilité des suspensions de départ

Les mesures en SAXS (non présentées ici) ont montré qu'après fonctionnalisation, le transfert des nanoparticules dans le DMAc n'avait pas d'influence sur leur taille moyenne ni sur leur état d'agrégation. Les intensités diffusées par les suspensions de nanoparticules H et HA se superposent sur l'ajustement théorique obtenu avec les nanoparticules NF. Quel que soit l'état de surface des silices, les nanoparticules restent parfaitement dispersées dans le DMAc.

La stabilité des suspensions a été comparée pour différents solvants (DMAc ou EtOH) et différents traitements de surface. Les suspensions dans l'éthanol à 5% massique ont été analysées par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS), le protocole expérimental est détaillé dans l'annexe I. La Figure II-16 représente l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion  $q$  pour les différentes suspensions dans l'éthanol comparée au facteur de forme des nanoparticules d'origine. Dans des gammes de  $q$  comprises entre  $0,1 \text{ nm}^{-1}$  et  $1 \text{ nm}^{-1}$ , le signal des suspensions se superpose parfaitement à l'ajustement du facteur de forme des nanoparticules. Le greffage de groupements ne modifie donc pas la taille des nanoparticules. A petit  $q$  ( $q < 0,1 \text{ nm}^{-1}$ ), l'intensité diffusée est inférieure au facteur de forme des nanoparticules et un pic de structure apparaît à

$q \sim 0,1 \text{ nm}^{-1}$ . Ce comportement peut être expliqué par un effet de concentration des nanoparticules avec interactions répulsives. Aucune agrégation ne peut donc être déduite de ces mesures. Cependant, les suspensions dans l'éthanol sont plus troubles que les suspensions dans le DMAc. Des analyses à des valeurs de  $q$  plus faibles permettraient de déterminer avec exactitude l'état d'agrégation des suspensions. Des analyses en diffusion de lumière ont également été menées mais elles n'ont pas permis de caractériser correctement les suspensions dans l'EtOH et dans le DMAc.



**Figure II-16: Intensité diffusée obtenue en SANS pour les différentes nanoparticules dispersées dans l'éthanol. La ligne pleine correspond au facteur de forme obtenu pour les nanoparticules initiales**

#### II.1.4.2 Synthèse des nanocomposites

La synthèse des nanocomposites a été effectuée dans deux solvants différents : l'EtOH et le DMAc et elle se réalise en deux étapes. La première consiste à introduire goutte à goutte la suspension de nanoparticules (dans l'EtOH ou le DMAc) dans le PDMS-COOH en solution dans le même solvant. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 10 min puis chauffé à  $60^{\circ}\text{C}$  sous flux d'air afin d'évaporer lentement le solvant. La suspension visqueuse ou le gel (suivant la fraction de silice introduite) ainsi obtenu est mis sous vide secondaire pendant quelques heures de manière à éliminer les dernières traces de solvant. L'agent réticulant (MAPO) est ensuite additionné et le mélange est homogénéisé. La seconde étape consiste à introduire le mélange final dans un moule en verre afin de préparer un film de 1 mm d'épaisseur. L'utilisation d'une presse à

chaud est parfois nécessaire afin d'éliminer les bulles d'air pour les mélanges les plus visqueux. Le moule est ensuite placé pendant quatre jours à 65°C. Le paragraphe précédent a suggéré que la stabilité des suspensions de départ peut varier selon le solvant utilisé. De plus, la vitesse d'évaporation de l'éthanol est plus rapide que celle du DMAc, ce dernier ayant un point d'ébullition supérieur (153°C) à l'éthanol (79°C). Une microstructure avec de plus larges agrégats est donc attendue pour les nanocomposites synthétisés à partir des suspensions dans l'éthanol. La nomenclature des différents échantillons synthétisés est rassemblée dans le Tableau 2.

### II.1.4.3 Mesures de gonflement

La qualité de la réticulation a ensuite été évaluée par des mesures de gonflement comme décrit pour la matrice (cf II.1.1.2). A partir de ces mesures, il est possible de calculer (cf équations 4 et 5) la fraction de soluble (cf Figure II-17a) ; elle est globalement inférieure à 10 % massique indiquant la bonne réticulation des matériaux (voire inférieure à 7 % pour les matériaux synthétisés dans le DMAc). La meilleure réticulation pour les matériaux synthétisés dans le DMAc peut être expliquée par la meilleure dispersion des nanoparticules. De manière générale, le taux de gonflement  $Q$  diminue avec la fraction volumique de silice (cf Figure II-17b). Incorporer des nanocharges dans une matrice polymère conduit à une légère augmentation de la rigidité du réseau limitant ainsi le gonflement du polymère. De plus, le traitement de surface des nanoparticules, ou la dispersion des nanoparticules, ne semble pas avoir une influence majeure sur le taux de gonflement.

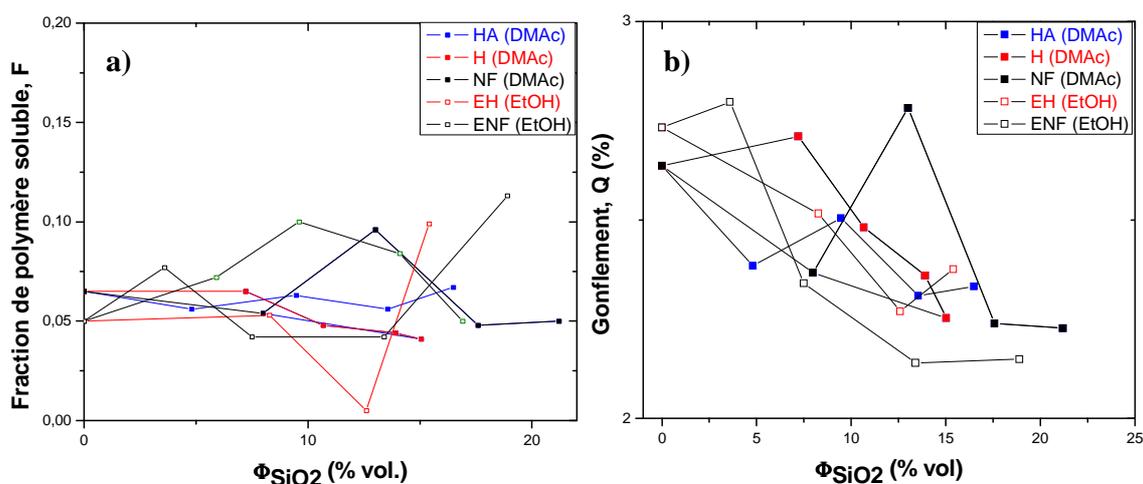


Figure II-17: a) Taux d'extractible et b) Taux de gonflement exprimé en % massique pour les différents nanocomposites synthétisés en fonction de la fraction volumique de silice

#### II.1.4.4 Détermination de la fraction volumique de silice des nanocomposites

La fraction volumique de silice dans les nanocomposites a été déterminée par ATG comme le montre la Figure II-18. Les analyses ont été réalisées de 20 à 750°C sous air avec une rampe de température de 10°C.min<sup>-1</sup>. La différence entre la perte de masse à 750°C de la matrice et celle des nanocomposites permet de déduire la fraction volumique de nanoparticules de silice présente dans le matériau. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2.

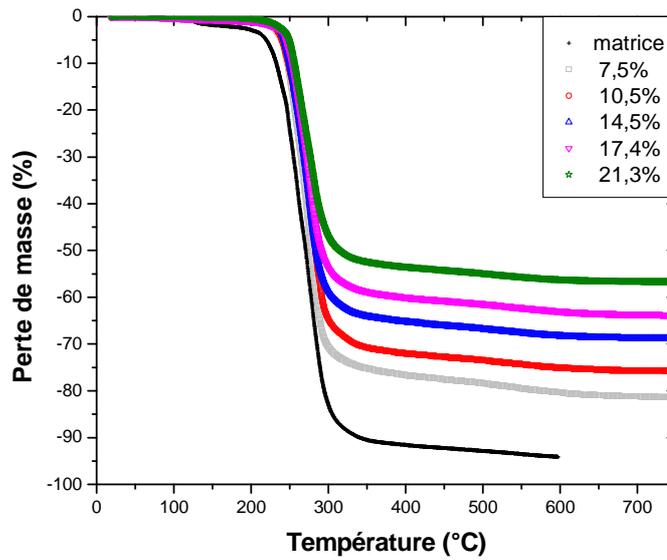


Figure II-18: Perte de masse obtenue par ATG pour différents nanocomposites H

échantillons	Solvant	Surface des nanoparticules	% volumique de silice		
NF5 NF10 NF15 NF18 NF23	DMAc	NON GREFFEE	5.1 10.2 14.6 18.1 22.6		
ENF3 ENF7 ENF13 ENF19 ENF23	EtOH		2.5 7.5 13.3 18.9 22.8		
H5 H7 H10 H17 H21 H30	DMAc		HYDROPHOBISEE	4.8 7.5 10.4 17.4 21.3 29.6	
EH8 EH13 EH16	EtOH			8.3 12.6 15.4	
HA5 HA9 HA14 HA16	DMAc			DOUBLEMENT GREFFEE HYDROPHOBISEE ET ACIDE CARBOXYLIQUE	5.2 9.5 13.6 16.5

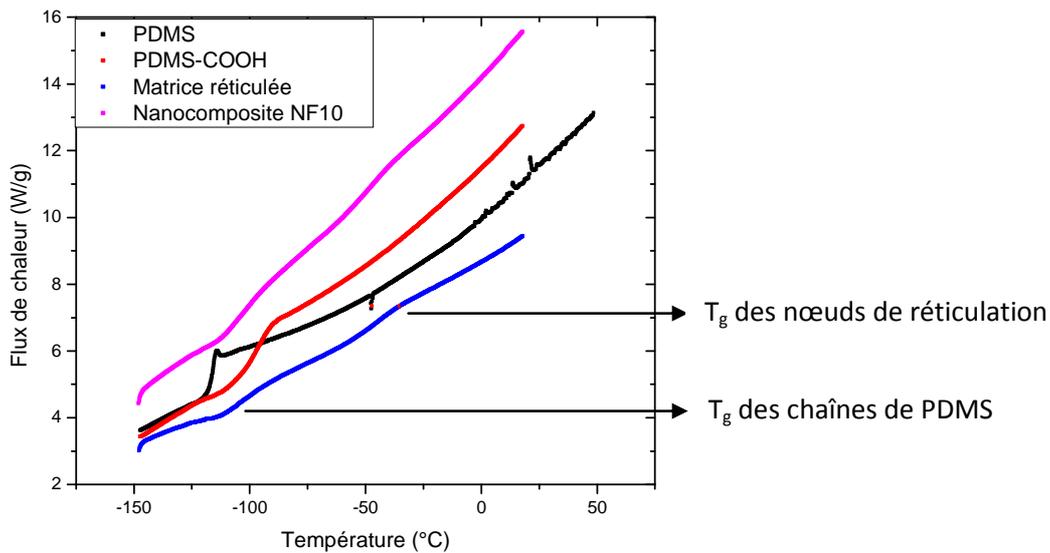
Tableau 2: Nomenclature des nanocomposites synthétisés et la fraction volumique de silice correspondante

#### II.1.4.5 Détermination de la température de transition vitreuse

Les propriétés physiques des nanocomposites ont été caractérisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), les conditions expérimentales sont détaillées dans l'annexe I. La Figure II-19 représente la deuxième montée en température pour les huiles de départ, la matrice réticulée et le nanocomposite NF10. Seul le thermogramme du nanocomposite NF10 est donné, les thermogrammes des autres nanocomposites étant semblables.

Une seule transition vitreuse est observable pour le PDMS commercial et pour le PDMS-COOH, respectivement à  $-118^{\circ}\text{C}$  et à  $-104^{\circ}\text{C}$ , correspondant à la transition vitreuse des chaînes de PDMS (unité de répétition). La fonctionnalisation du PDMS augmente sa transition vitreuse d'une quinzaine de degrés (cf Tableau 3), ce qui peut s'expliquer par la création de liaisons

hydrogène inter-chaînes dans le PDMS-COOH. Sur les thermogrammes de la matrice réticulée et du nanocomposite, deux transitions vitreuses sont observables : celle relative à la transition vitreuse des chaînes de PDMS à  $-109^{\circ}\text{C}$  et une à plus haute température à  $-54^{\circ}\text{C}$ . D. Katz et I.G. Zewi [2, 3] assimilent cette transition à la température de transition vitreuse des nœuds de réticulation. Dans les nanocomposites, les chaînes de PDMS sont extrêmement courtes ( $1200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), les extrémités représentent une partie importante du réseau polymère. Cette seconde transition sera discutée plus en détails dans l'analyse des propriétés mécaniques. Les transitions vitreuses des nanocomposites sont de plus faible amplitude par rapport à la matrice. Les échantillons analysés par DSC ont approximativement la même masse, la quantité de polymère diminue avec la fraction de silice, le signal est donc atténué. Il est également important de noter qu'aucun pic de cristallisation n'est observable, les nanocomposites synthétisés ne contiennent donc que du polymère amorphe.



**Figure II-19: Thermogrammes obtenus par DSC pour les oligomères de départ, la matrice réticulée et le nanocomposite NF10**

	Tg <sub>1</sub> onset (°C)	Tg <sub>1</sub> inflection (°C)	Tg <sub>2</sub> onset (°C)	Tg <sub>2</sub> inflection (°C)
PDMS	-117,73	-115,78	-	-
PDMS-COOH	-104,46	-96,89	-	-
matrice	-108,94	-105,38	-53,73	-44,83
NF10	-111,48	-101,49	-57,7	-49,49

Tableau 3: Valeurs de températures des transitions vitreuses pour le PDMS, le PDMS-COOH, la matrice réticulée et le nanocomposite NF 10

## II.2 Synthèse et caractérisation des ionomères

### II.2.1 Neutralisation du PDMS-COOH par différents cations

#### II.2.1.1 Synthèse

La synthèse des ionomères a été effectuée à partir du PDMS-COOH (cf Figure II-20), et elle consiste à échanger le proton  $H^+$  de la fonction acide carboxylique par un cation métallique ( $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  ou  $Ca^{2+}$ ). Dans un premier temps, le sel métallique (cf Tableau 4) est dissous dans un minimum de méthanol. La solubilité des sels dans le méthanol étant très différente, le volume de méthanol utilisé lors de la synthèse varie en fonction du cation. Cette solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à une solution de PDMS-COOH préalablement dissous dans le méthanol. Il est important de noter qu'aucun excès en cation n'est ajouté, un cation divalent réagissant avec deux extrémités acide carboxylique. Le mélange est maintenu à température ambiante pendant deux jours sous forte agitation, le précipité formé est ensuite récupéré et séché sous vide puis mis en forme par pressage à chaud. La réaction n'est pas totale, on ne récupère pas 100% du PDMS-COOH neutralisé initialement introduit.

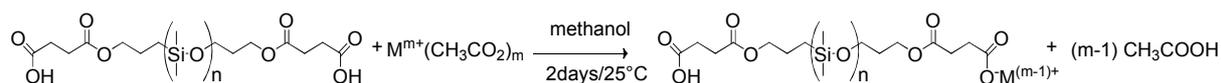


Figure II-20: Réaction de neutralisation entre le PDMS-COOH et un cation

### II.2.1.2 Caractérisation des matériaux

Les ionomères synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge ainsi que par plasma à couplage inductif (ICP), les conditions expérimentales sont détaillées dans l'annexe I. Les spectres infrarouge (cf Figure II-21) permettent qualitativement de s'assurer de la réaction du PDMS-COOH avec le cation. En effet, la neutralisation fait apparaître une ou plusieurs bandes entre 1500 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations d'élongation des fonctions carboxylate métallique [13].

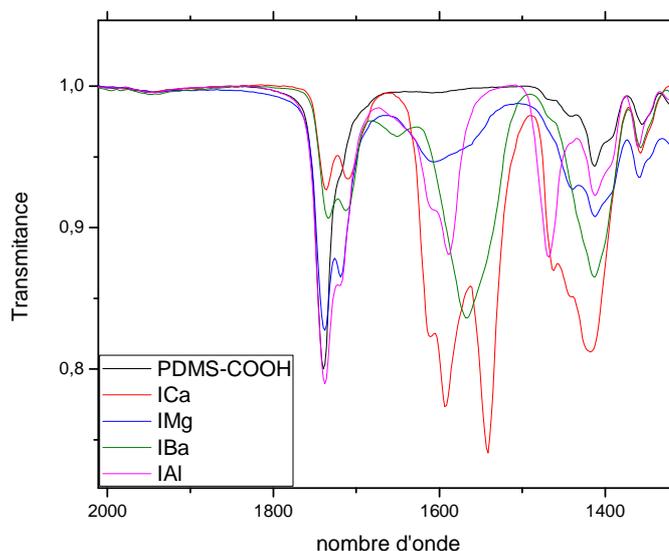


Figure II-21: Spectres infrarouge des différents ionomères

Les analyses par ICP regroupées dans le Tableau 4 permettent de déterminer les fractions massiques de chaque élément. Avec ces valeurs, il est possible de déterminer le taux de neutralisation (nombre de charges positives / charges négatives). Ce taux détermine le nombre de cations ayant réagi avec les extrémités acide carboxylique. Une neutralisation complète (~ 100%) a été obtenue pour les ionomères neutralisés par le baryum et le calcium (IBa et ICa). IMg, ionomère neutralisé par le magnésium, présente une neutralisation supérieure à 100%, ceci peut s'expliquer par la présence d'acétate de magnésium qui n'aurait pas réagi. En effet, même si aucun excès en cation n'a été introduit, il est possible de conserver de l'acétate de magnésium résiduel à l'intérieur du matériau. IAl, ionomère neutralisé par l'aluminium, présente un taux de

neutralisation inférieur à 100%, la réaction est incomplète entre les extrémités acide carboxylique et l'acétylacétonate d'aluminium.

Ionomère	Sel utilisé	% massique théorique	% massique de cations	Taux de neutralisation (%)
IMg	Acétate de magnésium	1.98	2.28	115
ICa	Acétate de calcium	3.23	3.38	104
IAI	Acétylacétonate d'aluminium	1.48	1.12	76
IBa	Acétate de baryum	10.32	9.98	96

**Tableau 4: Pourcentage massique théorique, pourcentage massique mesuré par ICP et taux de neutralisation**

Les propriétés physiques des différents ionomères ont été évaluées par DSC. La Figure II-22a représente la deuxième montée en température pour le PDMS-COOH et l'ionomère IBa. Seul le thermogramme du ionomère IBa est donné, les thermogrammes des autres ionomères (ICa, IMg et IAI) étant semblables. Une seule transition vitreuse est observable pour les différents ionomères à  $-108^{\circ}\text{C}$ , elle correspond à la transition vitreuse des chaînes de PDMS. La seconde transition vitreuse à  $-54^{\circ}\text{C}$ , assimilée aux nœuds de réticulation, n'est pas observée pour les ionomères contrairement aux matériaux réticulés chimiquement. Dans les systèmes électrostatiques, les extrémités de chaînes ont donc la même transition vitreuse que les unités de répétition. Il est également important de noter que les mesures représentées sur la Figure II-22a ont été effectuées jusqu'à  $25^{\circ}\text{C}$ . Des analyses complémentaires allant jusqu'à  $80^{\circ}\text{C}$  ont par la suite été réalisées ne révélant aucune transition supplémentaire.

La stabilité thermique des ionomères a été évaluée en fonction de la nature du cation par ATG sous argon, le PDMS-COOH se dégradant sous air (cf Figure II-22b). L'incorporation des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  améliore la stabilité thermique du PDMS-COOH, les températures de dégradation sont respectivement augmentées de  $45^{\circ}\text{C}$  et  $75^{\circ}\text{C}$ . La stabilité thermique est en revanche semblable à celle du PDMS-COOH pour les ionomères IMg et IAI.

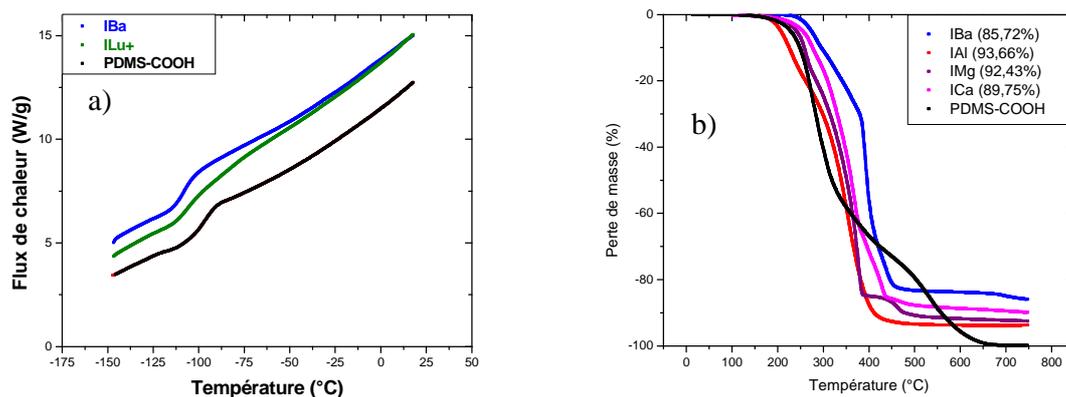


Figure II-22: a) Thermogrammes obtenus par DSC pour les différents ionomères et b) Perte de masse suivie par ATG

### II.2.2 Renforcement de l'ionomère IAl par des nanoparticules

L'ionomère IAl a été renforcé par les nanoparticules synthétisées dans la partie II.1.2. Pour réaliser ces matériaux, la suspension de nanoparticules dans le DMAc est ajoutée goutte à goutte au PDMS-COOH préalablement dissous dans le DMAc. Une solution d'acétylacétate d'aluminium dans le DMAc est ensuite ajoutée goutte à goutte au mélange. Le DMAc est ensuite évaporé sous flux d'air à 40°C jusqu'à évaporation totale. Les nanocomposites ainsi synthétisés sont mis en forme par pressage à chaud.

La fraction volumique de nanoparticules de silice a été déterminée par ATG. Les analyses ont été effectuées de 20 à 750°C à 20°C/min sous atmosphère inerte. Le Tableau 5 indique les différentes fractions volumiques de nanoparticules de silice obtenues dans les nanocomposites à matrice ionomère.

échantillons	Solvant	Surface des nanoparticules	% volumique de silice
IAI-NF6 IAI-NF12 IAI-NF16 IAI-NF20 IAI-NF24	DMAc	NON GREFFEE	6,5 12,4 16,3 20,1 24,3
IAI-H4 IAI-H9 IAI-H13 IAI-H16 IAI-H20	DMAc	HYDROPHOBISEE	3,8 9,4 12,9 16,4 20,4
IAI-HA5 IAI-HA11 IAI-HA15 IAI-HA20 IAI-HA24	DMAc	HYDROPHOBISEE FONCTIONNALISEE ACIDE CARBOXYLIQUE	5,1 11,4 15,5 20,4 23,7

Tableau 5: Nomenclature des ionomères renforcés par des nanoparticules et fraction volumique de silice correspondante

### II.2.3 Neutralisation des chaînes de PDMS-COOH avec des nanoparticules chargées positivement

La neutralisation des fonctions acide carboxylique du PDMS-COOH a également été effectuée par des nanoparticules de silice commerciale de type Ludox Cl. Ces nanoparticules sont recouvertes d'une couche d'alumine, leur conférant une charge de surface positive (cf Figure II-23).

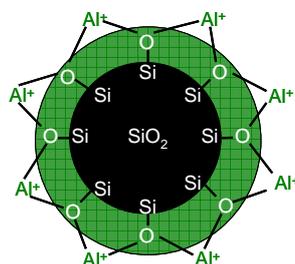


Figure II-23: Schéma d'une nanoparticule de silice Ludox Cl recouverte d'une couche d'alumine

Le diamètre et la polydispersité des nanoparticules dans la suspension de départ ont été mesurés par SANS et MET. L'ajustement théorique des données expérimentales de SANS par le

modèle de sphères dures (Figure II-24) indique que le diamètre des nanoparticules est de 19 nm avec une déviation standard de 6 nm. Ces valeurs sont confirmées par les résultats de microscopie où un diamètre de 20 nm avec une déviation standard de 5 nm sont obtenus par analyse d'images (cf Figure II-25).

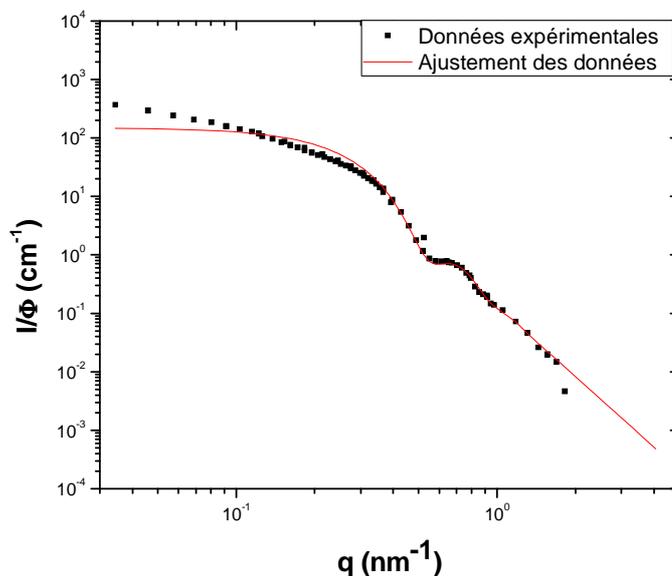


Figure II-24: Intensité diffusée obtenue en SANS pour les nanoparticules Ludox Cl

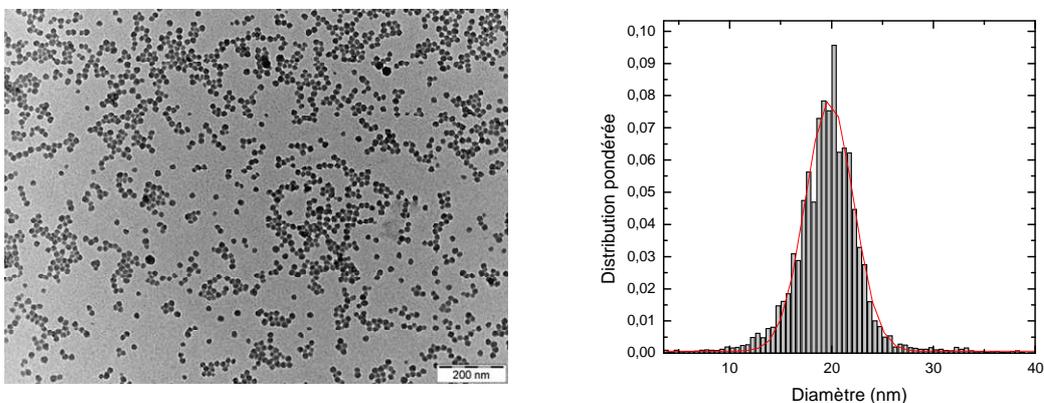


Figure II-25: Analyse de la taille des nanoparticules de silice Ludox Cl par MET

Les particules commerciales sont en suspension à 35% massique dans l'eau. La première étape consiste à les transférer dans l'éthanol par dilution de la suspension de départ par un facteur 10. Cinq nanocomposites ont ensuite été synthétisés avec des fractions volumiques approximatives en nanoparticules de silice de 5, 10, 13, 17 et 20%. Le PDMS-COOH et les

nanoparticules de silice dans l'éthanol sont homogénéisés puis l'éthanol du mélange est évaporé pendant 72 heures. Les mélanges avec 5, 10 et 13% en volume de silice ont un aspect liquide visqueux, la quantité de nanoparticules est insuffisante, les interactions sont trop peu nombreuses pour obtenir un matériau solide et cohésif. Le matériau avec 17% en volume de silice a un aspect solide, homogène, la quantité de nanoparticules est suffisante pour assurer la cohésion du matériau, on est proche de l'équilibre des charges. Le matériau chargé avec 20% en volume de nanoparticules a un aspect solide mais inhomogène et fragile, la quantité de silice est trop importante. Seul le matériau renforcé avec 17% de Ludox Cl (ILu+) a été conservé pour la suite du travail après mise en forme à l'aide d'une presse à chaud. La quantité de silice a été déterminée par ATG sous atmosphère inerte (cf Figure II-26), la valeur est de 17% volumique.

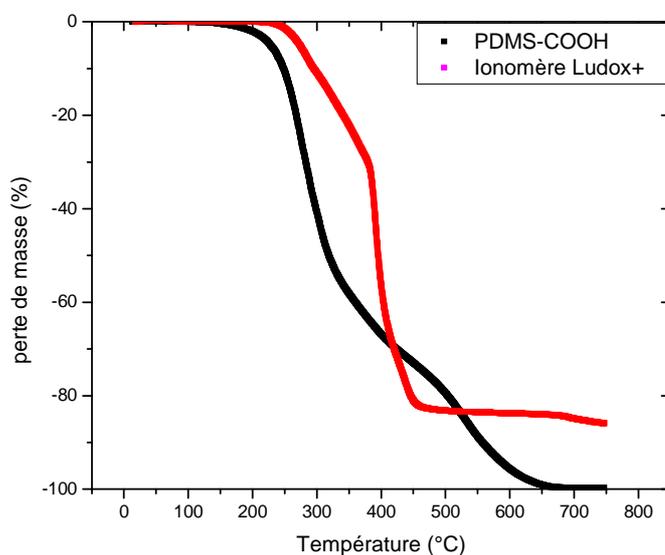


Figure II-26: Perte de masse suivie par ATG pour le nanocomposite ILu+

Le spectre infrarouge de la Figure II-27 présente les bandes d'absorption entre 1500 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations d'élongation des fonctions carboxylate métallique confirmant la réaction entre la couche d'alumine des nanoparticules et le PDMS-COOH. Les bandes d'absorption de ILu<sup>+</sup> se superposent à celles de IAl, les chaînes étant neutralisées par le même cation.

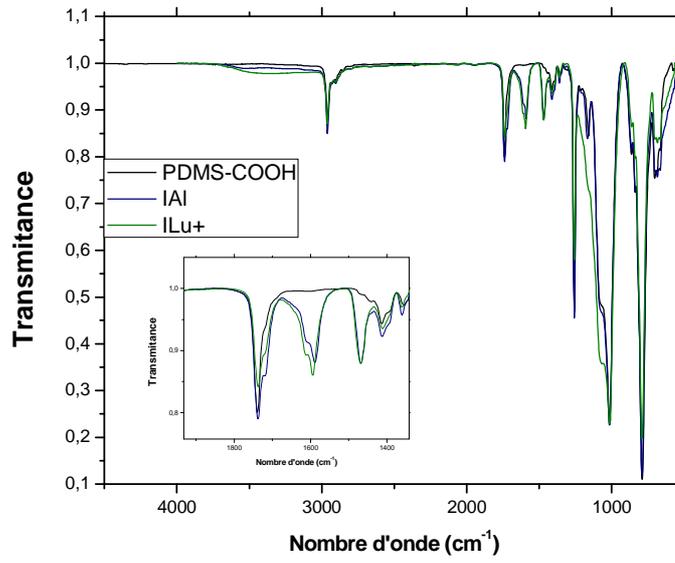


Figure II-27: Spectres infrarouge du PDMS-COOH, du ionomère IAI et du nanocomposite ILu+

### ***II.3 Bibliographie***

1. M. Rutnakornpituk, P. Ngamdee, and P. Phinyocheep, *Synthesis, Characterization and Properties of Chitosan Modified with Poly(Ethylene Glycol)-Polydimethylsiloxane Amphiphilic Block Copolymers*. *Polymer*, 2005. **46**(23): p. 9742-9752.
2. D. Katz, *Correlation between Molecular Structure and Some Bulk Properties of Highly Crosslinked Polysiloxanes*. *Journal of Polymer Science : Polymer Symposia*, 1974. **46**(1): p. 139-148.
3. D. Katz, I.G. Zewi, *Some Rheological Properties of Highly Crosslinked Polysiloxanes*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1975. **13**(3): p. 645-658.
4. R.C. Hedden, H. Saxena, and C. Cohen, *Mechanical Properties and Swelling Behavior of End-Linked Poly(diethylsiloxane) Networks*. *Macromolecules*, 2000. **33**(23): p. 8676-8684.
5. E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, and T. Stuhldreier, *Influence of Silica Fillers on the Ageing by Gamma Radiation of EDPM Nanocomposites*. *Composites Science and Technology*. 2010. **70**(10): p. 1530-1536.
6. S.H. Yoo, C. Cohen, and C.Y. Hui, *Mechanical and Swelling Properties of PDMS Interpenetrating Polymer Networks*. *Polymer*, 2006. **47**(17): p. 6226-6235.
7. G. Chen, S. Zhou, G. Gu, H. Yang, and L. Wu, *Effects of Surface Properties of Colloidal Silica Particles on Redispersibility and Properties of Acrylic-Based Polyurethane/Silica Composites*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. **281**(2): p. 339-350.
8. X. Huang, X. Fang, Z. Lu, and S. Chen, *Reinforcement of Polysiloxane with Superhydrophobic Nanosilica*. *Journal of Materials Science*, 2009. **44**(17): p. 4522-4530.
9. Y. An, M. Chen, Q. Xue, and W. Liu, *Preparation and Self-Assembly of Carboxylic Acid-Functionalized Silica*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. **311**(2): p. 507-513.
10. K.N. Pham, D. Fullston, and K. Sagoe-Crentsil, *Surface Charge Modification of Nano-Sized Silica Colloid*. *Australian Journal of Chemistry*, 2007. **60**(9): p. 662-666.
11. A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, C. Eychenne-Baron, and F. Boué, *Surface-Atom Transfer Radical Polymerization from Silica Nanoparticles with Controlled Colloidal Stability*. *Macromolecules*, 2004. **37**(17): p. 6376-6384.
12. H. Zhang, X. Lei, Z. Su, and P. Liu, *A Novel Method of Surface-Initiate Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene from Silica Nanoparticles for Preparation of Monodispersed Core-Shell Hybrid Nanospheres*. *Journal of Polymer Research*, 2007. **14**(4): p. 253-260.
13. A. Batra, C. Cohen, and T.M. Duncan, *Synthesis and Rheology of Tailored Poly(dimethylsiloxane) Zinc and Sodium Ionomers*. *Macromolecules*, 2005. **39**(1): p. 426-438.

**Chapitre III : Caractérisation  
microstructurale des nanocomposites et  
ionomères**

Ce troisième chapitre est consacré à la description microstructurale des différents nanocomposites et ionomères synthétisés dans la partie précédente. Pour les nanocomposites, la dispersion des nanoparticules de silice au sein de la matrice de polymère a été décrite de manière précise en couplant deux techniques : la diffusion des rayons X aux petits angles et la microscopie électronique à transmission. Cette étude a été réalisée en fonction de la concentration en charges, du solvant et de l'état de surface des nanoparticules. Pour les systèmes ionomères, la caractérisation microstructurale a principalement été réalisée par microscopie électronique à transmission.

### ***III.1 Introduction à la technique SAXS***

La dispersion des charges dans un nanocomposite est un des paramètres clés dans les propriétés mécaniques d'un matériau. Pour un système donné (charge-matrice), les propriétés mécaniques peuvent être fondamentalement différentes suivant la répartition des charges à l'intérieur du matériau (charges bien dispersées, agrégats non connectés, réseau percolant). La microstructure des matériaux synthétisés dans cette étude a été contrôlée de manière précise en fonction de deux paramètres : l'état de surface des nanoparticules et la nature du solvant des suspensions colloïdales de départ. La caractérisation des microstructures finales a été réalisée en couplant la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la microscopie électronique à transmission (MET). Combiner ces deux techniques permet de caractériser précisément les matériaux sur une large gamme d'échelles. La microscopie nous a permis d'obtenir des images des matériaux avec des grossissements allant de x5000 à x30000. La technique de SAXS donne, quant à elle, accès à des informations quantitatives, dans l'espace réciproque, sur la dispersion d'objets ayant une taille comprise entre 1 et 1000 nm. Ces résultats fournissent des informations essentielles sur la dispersion des nanoparticules ainsi que sur la taille et la forme des éventuels agrégats dans l'ensemble du volume de l'échantillon. Les mesures de SAXS sont particulièrement bien adaptées pour la caractérisation microstructurale grâce au fort contraste de densité électronique existant entre le polymère et la silice [1, 2]. Les configurations utilisées (cf annexe I) permettent d'accéder à une large gamme de vecteur de diffusion, typiquement de  $q = 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  à  $q = 6 \text{ nm}^{-1}$ . Dans le cas de nos systèmes, les objets diffusants sont les nanoparticules de silice dans la matrice de polymère. Pour de tels objets centrosymétriques, l'intensité diffusée  $I(q)$ , est proportionnelle à  $P(q)$  et  $S(q)$ , respectivement le facteur de forme et le facteur de structure des

nanoparticules, et  $K$  une constante proportionnelle à la fraction volumique de silice et au facteur de contraste (cf équation 7)

$$I(q) \approx K \times P(q) \times S(q) \quad (7)$$

Afin de pouvoir comparer les données entre elles, les intensités diffusées  $I_{\text{nanocomposite}}$  ont été normalisées en divisant le signal par la fraction volumique de silice  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  et en soustrayant le signal de la matrice non chargée  $I_{\text{matrice}}$  (cf équation 8).

$$I(q)/\Phi_{\text{SiO}_2} = I_{\text{nanocomposite}}/\Phi_{\text{SiO}_2} - ((1 - \Phi_{\text{SiO}_2})I_{\text{matrice}}/\Phi_{\text{SiO}_2}) \quad (8)$$

Typiquement, après traitement des données, le signal obtenu pour les nanocomposites peut se décomposer en plusieurs zones (cf Figure III-1). Aux grandes valeurs de  $q$  ( $q > 0,2 \text{ nm}^{-1}$ ), plusieurs informations peuvent être déduites dont le facteur de forme des particules seules ( $P_{\text{particules}}$ ) et le facteur de structure interparticulaire ( $S_{\text{particules}}$ ). La pente dans le régime de Porod (grandes valeurs de  $q$ ) est caractéristique de l'interface entre les nanoparticules et la matrice (une pente en  $q^{-4}$  est caractéristique d'une interface nette). L'épaule autour de  $0,2 \text{ nm}^{-1}$  correspond au pic de structure interparticulaire, sa position permet de calculer la distance moyenne entre deux nanoparticules. Les valeurs à petits  $q$  ( $q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$ ) permettent d'extraire des informations sur les éventuels agrégats. La position du pic de structure inter-agrégats ( $S_{\text{agrégats}}$ ) permet de déterminer la distance moyenne entre deux agrégats ainsi que leur taille. La pente aux valeurs de  $q$  intermédiaires donne des informations sur le facteur de forme des agrégats ( $P_{\text{agrégats}}$ ). La représentation en  $Iq^3$  permet de mieux mettre en évidence les différents pics ou épaulements.

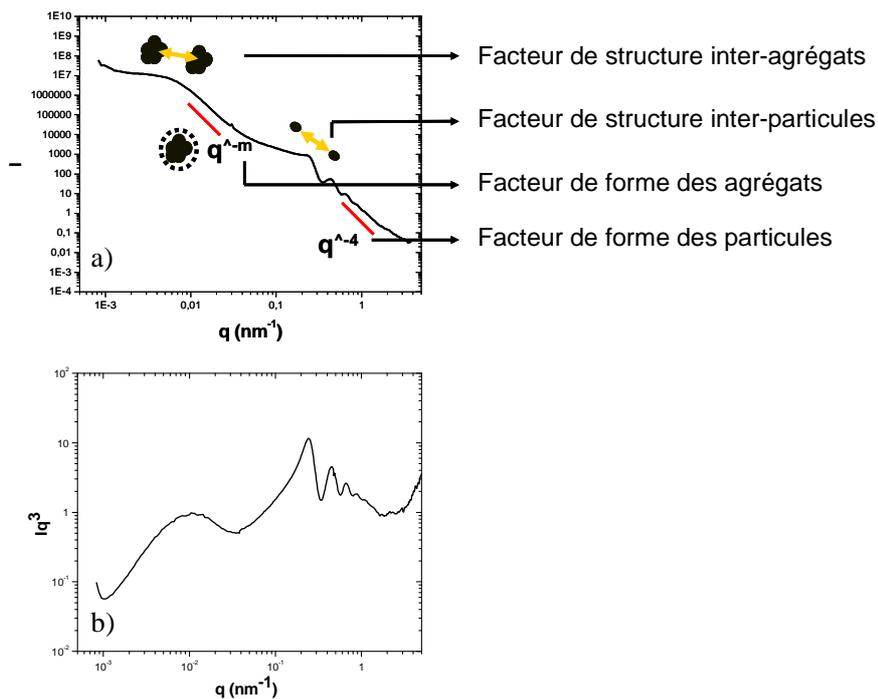


Figure III-1: Spectre de SAXS typique pour un nanocomposite. a) Représentation  $I/\Phi = f(q)$  b) Représentation  $Iq^3/\Phi = f(q)$

### III.2 Analyse de la matrice de PDMS

Avant de caractériser les dispersions des nanoparticules dans les nanocomposites, il est indispensable de caractériser la matrice de polymère. La Figure III-2 représente les mesures de diffusion obtenues par SAXS de la matrice réticulée. Aux grandes valeurs de  $q$ , un épaulement et un pic apparaissent à  $0,09 \text{ nm}^{-1}$  et  $1,6 \text{ nm}^{-1}$  respectivement. Les distances correspondantes,  $D$ , dans l'espace réel, peuvent être calculées avec l'équation 9.

$$q^* = 2\pi / D \quad (9)$$

Les distances obtenues sont  $70 \text{ nm}$  et  $3,90 \text{ nm}$ . Le pic de structure à  $1,6 \text{ nm}^{-1}$  peut s'expliquer par la composition chimique de la matrice de PDMS. Les chaînes de PDMS-COOH utilisées ont une faible masse molaire ( $M_n = 1200 \text{ g.mol}^{-1}$ ), ce qui correspond à environ 10 unités de répétition. Les extrémités de chaînes représentent donc une large portion de la longueur totale. L'agent réticulant, le MAPO, réagit avec les extrémités du PDMS conduisant à trois segments de chaîne identiques au niveau du nœud de réticulation (cf Figure III-3). Les nœuds de réticulation et les unités de répétition de PDMS n'ayant pas la même densité électronique, la distance de  $3,90 \text{ nm}$ , correspondant au pic de structure à  $1,60 \text{ nm}^{-1}$ , peut être interprétée comme la distance séparant

deux nœuds de réticulation [3, 4] comme illustré sur la figure III-3. L'épaulement autour de  $q = 0,09 \text{ nm}^{-1}$  reste plus difficile à interpréter.

Aux petites valeurs de  $q$  ( $q < 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ), l'intensité diffusée diminue en  $q^{-3}$ . Cette pente peut être attribuée à des microbulles formées lors de la synthèse des matériaux. Le signal de ces microbulles devient important aux petites valeurs de  $q$ . Pour la suite du travail, le signal de la matrice a été soustrait.

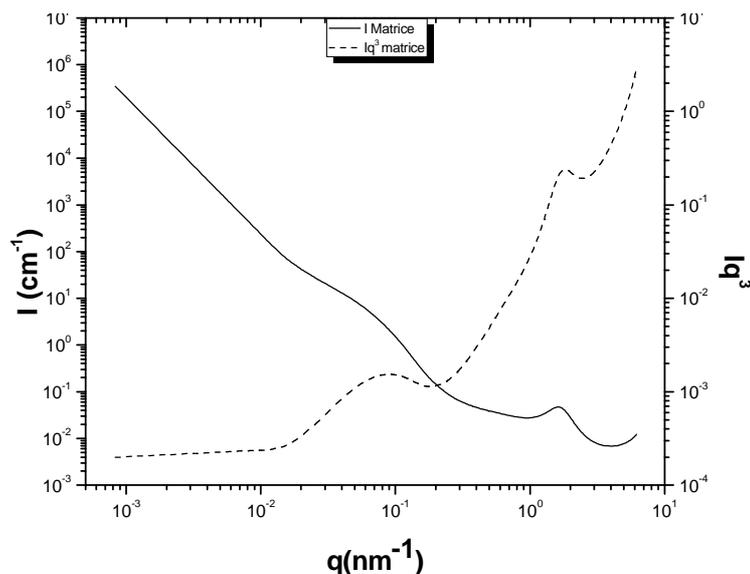


Figure III-2: Spectre de SAXS de la matrice de PDMS- Trait plein : représentation  $I/\Phi = f(q)$  – Pointillé : représentation  $Iq^3/\Phi = f(q)$

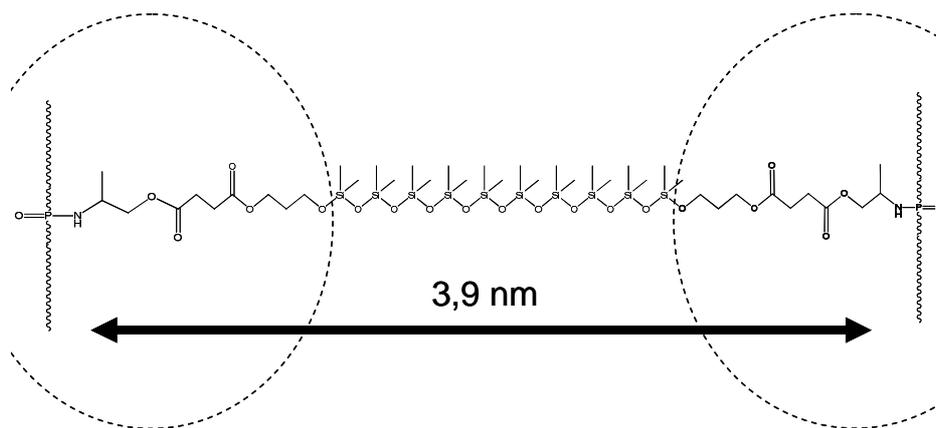


Figure III-3: Schéma illustrant le pic de structure observé à  $q = 1,60 \text{ nm}^{-1}$  pour la matrice de PDMS réticulé chimiquement

### ***III.3 Analyse microstructurale des nanocomposites préparés dans le DMAc***

La partie suivante de ce chapitre détaille la microstructure des nanocomposites synthétisés dans le DMAc. Comme il a été montré dans le chapitre précédent, les suspensions colloïdales de départ (SiO<sub>2</sub> NF, H, HA) sont stables dans le DMAc, les nanoparticules y sont parfaitement dispersées.

#### **III.3.1 Nanocomposites renforcés avec des nanoparticules de silice hydrophobisées (H)**

La Figure III-4 présente le résultat des analyses microstructurales par SAXS et MET pour les nanocomposites H. Ces matériaux sont synthétisés dans le DMAc et sont renforcés avec des nanoparticules greffées par des groupements hydrophobes. Le greffage de ces groupements permet de réduire les interactions entre nanoparticules et entre les nanoparticules et la matrice de polymère. La courbe continue noire sur la figure est le résultat de l'ajustement du facteur de forme des nanoparticules de départ,  $P(q)$  (cf II.1.3.1), elle est donnée à titre de comparaison. Les premières oscillations de  $P(q)$ , caractéristiques d'une sphère dure, sont observées à  $0,4 \text{ nm}^{-1}$ , ces oscillations sont visibles pour tous les matériaux synthétisés. Aux grandes valeurs de  $q$  ( $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ ), toutes les courbes se superposent parfaitement à  $P(q)$ . Les données de diffusion ont donc été normalisées correctement par la fraction volumique en nanoparticules de silice et par l'épaisseur de l'échantillon. A ces valeurs de  $q$  ( $0,6 \text{ nm}^{-1} < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ ), l'intensité diffusée,  $I(q)$ , diminue suivant une loi puissance en  $q^{-4}$ , ce qui est caractéristique d'une interface nette entre la surface des particules et la matrice de polymère. Ces observations sont valables pour tous les matériaux synthétisés.

Sur la Figure III-4a, un plateau peut être observé pour les petites valeurs de  $q$  ( $q < 0,1 \text{ nm}^{-1}$ ). Dans cette gamme de  $q$ , l'intensité diffusée des nanocomposites est inférieure à celle du facteur de forme des nanoparticules de départ, ce qui signifie qu'aucun objet de taille supérieure à la simple nanoparticule ne diffuse. Aucun agrégat n'est formé au sein des nanocomposites, toutes les nanoparticules sont parfaitement dispersées dans la matrice de polymère. Au niveau de ce plateau, l'intensité diffusée diminue avec l'augmentation de la fraction volumique en silice, ceci peut s'expliquer par un effet de concentration (apparition d'un facteur de structure  $S(q) < 1$  dû aux forces de répulsion entre objets). D'autre part, la représentation en  $Iq^3$  sur la Figure III-4b permet de

mettre en évidence l'épaule visible autour de  $0,2 \text{ nm}^{-1}$ . La position de ce pic de corrélation, noté  $q^*$ , varie en position et en intensité avec la concentration en silice. A partir de la position du pic, la distance moyenne  $D$  dans l'espace réel entre deux objets diffusants peut être déduite en utilisant la relation  $q^* = 2\pi/D$ . La distance calculée est comprise entre 30 nm et 35 nm pour les nanocomposites H21 et H5 respectivement, ce qui correspond à une distance légèrement supérieure à deux fois le rayon des nanoparticules ( $R = 14 \text{ nm}$ ). Ces observations, similaires aux résultats obtenus dans les travaux de Chevigny et coll. [5, 6] confirment que les nanoparticules sont parfaitement dispersées et tendent à se rapprocher avec des interactions répulsives quand la fraction de silice augmente. L'évolution de la position du pic  $q^*$  (relevée sur la représentation du facteur de structure,  $S(q)$  donnée dans l'annexe II) en fonction de la fraction volumique en silice est reportée sur la Figure III-5. La position de ce pic suit une loi puissance telle que :  $q^* \sim \Phi_{\text{SiO}_2}^{0,19 \pm 0,02}$ . Pour une loi de concentration, l'exposant devrait être égal à 0,33, signifiant que les nanoparticules s'arrangent dans la matrice de polymère comme dans un liquide avec des interactions répulsives [7]. La valeur inférieure obtenue traduit le fait que des interactions spécifiques entre nanoparticules subsistent malgré la présence des groupements hydrophobes à leur surface.

Les analyses en MET ont été réalisées sur les nanocomposites renforcés par environ 10% vol. de nanoparticules. Cette concentration permet d'obtenir des images représentatives de l'état de dispersion des nanoparticules. Les images de microscopie du nanocomposite H10 sur la Figure III-4c sont en accord avec les interprétations des données de SAXS. Les nanoparticules sont parfaitement dispersées dans la matrice de PDMS. Aucun contact entre nanoparticules et aucun agrégat ne sont observables sur ces images.

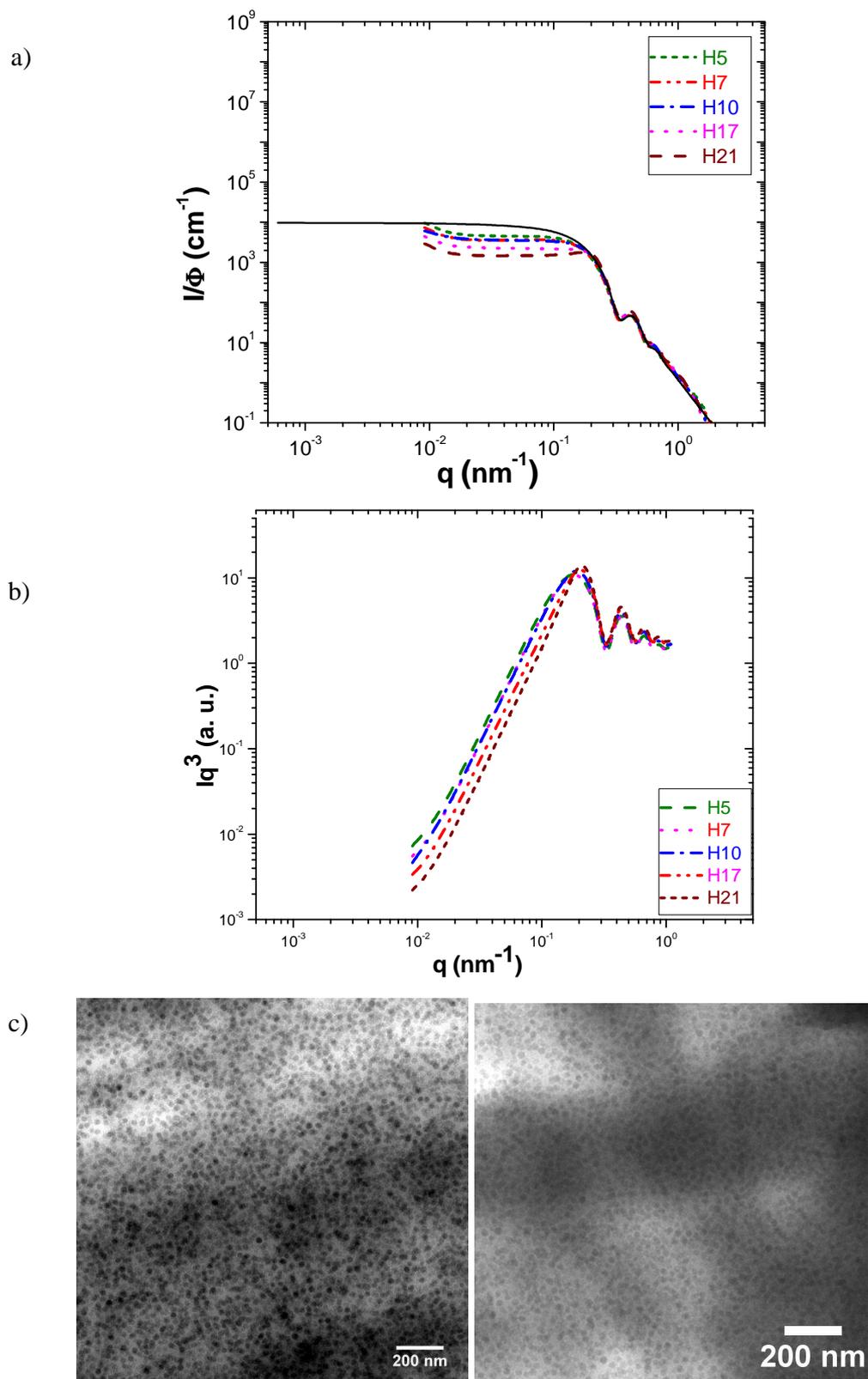


Figure III-4: Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites H à différentes fractions volumiques en silice- a) Représentation  $I/\Phi = f(q)$  - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b) Représentation  $Iq^3/\Phi = f(q)$  c) Images de MET du nanocomposite H10

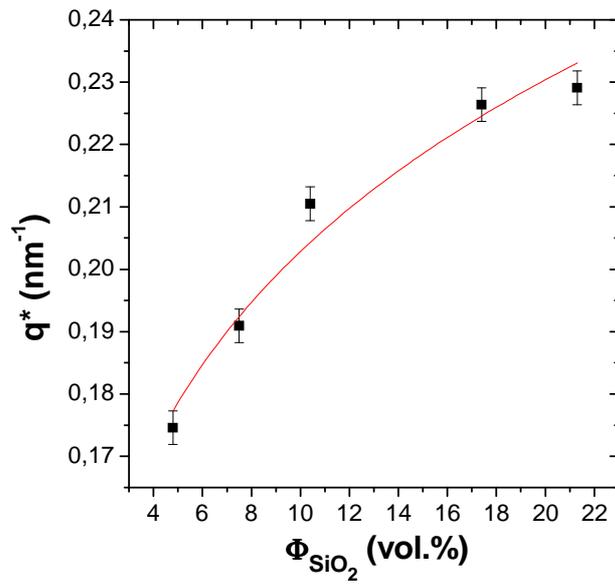


Figure III-5: Evolution de la position du pic  $q^*$  en fonction de la fraction volumique. L'ajustement de la loi puissance,  $q^* \sim \Phi^{0,19 \pm 0,02}$  est représenté par une ligne continue.

### III.3.2 Nanocomposites renforcés avec des nanoparticules de silice non fonctionnalisées (NF)

Les résultats des analyses microstructurales des nanocomposites NF sont rapportés sur la Figure III-6. Aux valeurs de  $q < 0,1 \text{ nm}^{-1}$ , l'intensité diffusée par les nanocomposites NF est supérieure à l'intensité du facteur de forme des nanoparticules de départ. L'intensité diffusée est proportionnelle à la masse des objets diffusants, la forte intensité diffusée traduit donc un état d'agrégation, des objets plus gros que de simples nanoparticules diffusent. Ce comportement est confirmé par le suivi de la position du pic de corrélation  $q^*$ . La représentation en  $Iq^3$  met en évidence la position constante de  $q^*$  à environ  $0,2 \text{ nm}^{-1}$  avec la fraction volumique de silice. La distance correspondante dans l'espace réel est de 27 nm, ce qui équivaut à environ deux fois le rayon d'une nanoparticule. La présence de forces attractives interparticulaires (absence des groupements hydrophobes à la surface des nanoparticules) conduit à la formation de liaisons hydrogène et entraîne l'agrégation des nanoparticules. Pour des valeurs de  $q$  comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ , l'intensité diffusée diminue en  $q^{-2}$ . Cette pente n'est pas due au signal des nanoparticules seules (plateau) mais à celui des agrégats. La pente en  $q^{-2}$  indique que les agrégats ne sont pas compacts mais ont une structure ramifiée ou allongée comme le suggèrent les travaux de Jouault et coll. [8]. Pour les valeurs de  $q$  très faibles, on attendrait l'apparition d'un pic de corrélation  $q^{**}$ , caractéristique du facteur de structure inter-agrégats. Pour les nanocomposites NF10 et NF15, un épaulement est visible autour de  $0,06 \text{ nm}^{-1}$  correspondant à une distance de 110 nm. Pour les nanocomposites NF18 et NF23, aucun épaulement n'est observable, un réseau de silice a dû se former. Jouault et coll. [8] ont interprété ce comportement par la diffusion d'agrégats de taille infinie faisant ainsi disparaître le pic de structure inter-agrégats. On remarque également une diminution de l'intensité diffusée lorsque la fraction volumique en charges augmente, ce qui traduit une augmentation des interactions entre les agrégats fractals.

L'analyse des images de microscopie montre que les nanoparticules dans les nanocomposites NF sont moins bien dispersées que dans les nanocomposites H, on observe en effet des zones plus claires, et pauvres en nanoparticules. De plus, les nanoparticules apparaissent plus rapprochées, en contact les unes avec les autres. Les agrégats ont une forme ramifiée et non allongée. De telles images laissent penser qu'un réseau percolant apparaîtra aux fortes fractions volumiques.

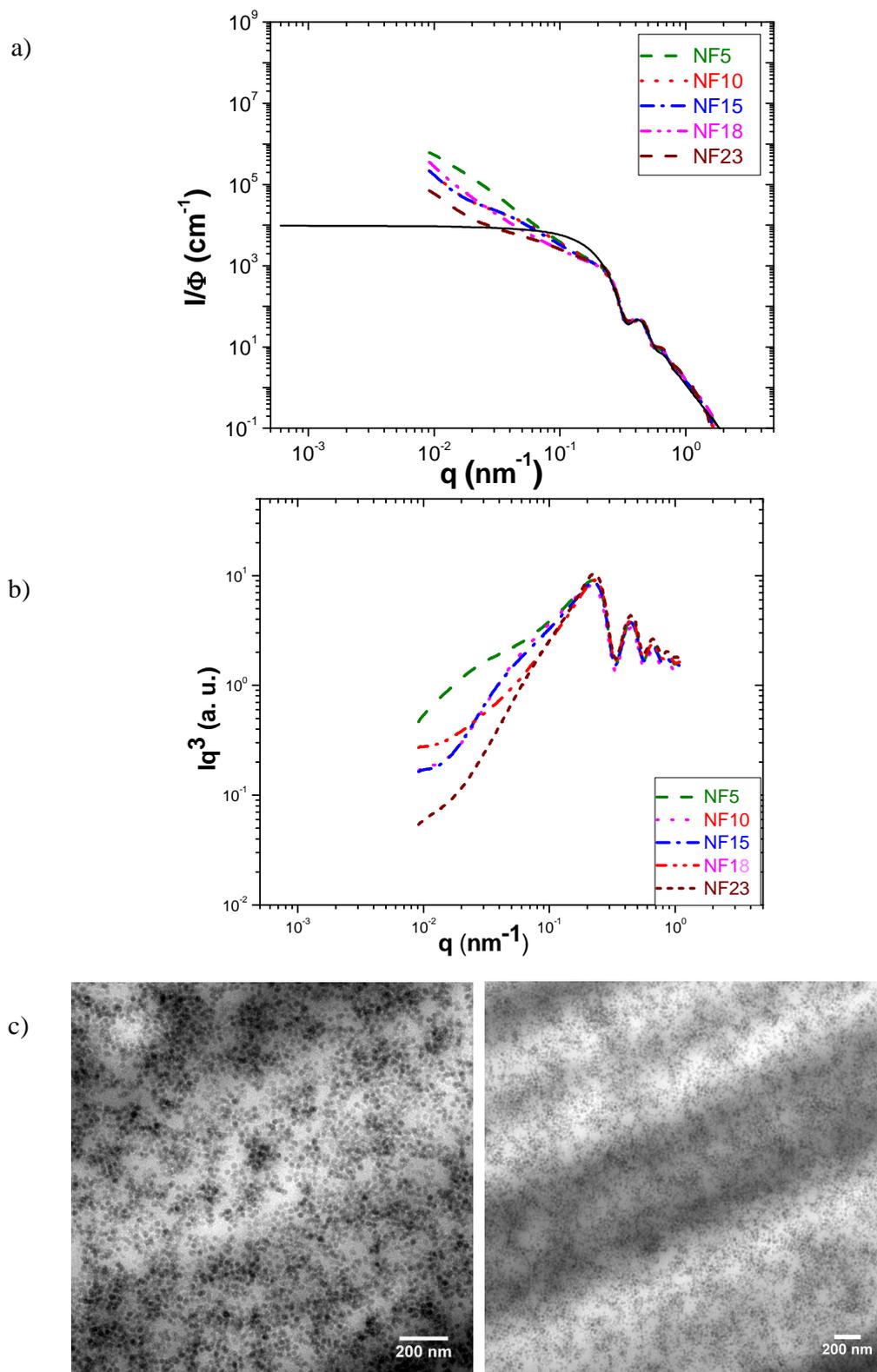


Figure III-6: Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites NF à différentes fractions volumiques en silice- c) Représentation  $I/\Phi = f(q)$  - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b) Représentation  $Iq^3/\Phi = f(q)$  c) Images de MET à différents grossissements du nanocomposite NF10

### III.3.3 Nanocomposites renforcés avec des nanoparticules de silice doublement fonctionnalisées (HA)

Les mêmes caractérisations ont été menées pour les matériaux HA, synthétisés dans le DMAc et renforcés avec des nanoparticules greffées par des groupements hydrophobes et des groupements acide carboxylique. La Figure III-7b met en évidence la présence d'un pic de structure,  $q^*$ , à environ  $0,2 \text{ nm}^{-1}$  dont la position reste fixe avec la fraction de silice. Dans l'espace réel, la distance calculée entre ces deux objets diffusants est de 27 nm soit environ deux fois le rayon des nanoparticules. Les nanoparticules sont donc en contact, le système présente un certain état d'agrégation. Ceci est également confirmé par l'intensité diffusée élevée à petits  $q$ . Cette intensité, supérieure à celle du facteur de forme des nanoparticules et qui augmente avec la fraction volumique, traduit une agrégation du système. Dans la gamme de  $q$  comprise entre  $10^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ , la diminution de l'intensité en  $q^{-2}$  indique la présence d'agrégats ramifiés ou allongés et non compacts. Aux petites valeurs de  $q$  (de  $10^{-3}$  à  $3 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ), les nanocomposites ont un comportement différent suivant la fraction de silice. A faible concentration en silice (HA5 et HA9), l'intensité diffusée est stable, un plateau est observé entre  $3 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  et  $2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ . Les agrégats diffusants ont donc une taille finie qui peut être estimée en divisant l'intensité du nanocomposite au niveau du plateau par l'intensité du facteur de forme des billes primaires. A partir de ce calcul, des valeurs de  $N_{ag}$  (nombre de particules par agrégat) comprises entre 4 et 8 sont obtenues. Les images de microscopie de la Figure III-7c sont en accord avec ce résultat, de petits agrégats très ramifiés sont observés pour le matériau HA9. A plus fortes concentrations en nanoparticules de silice (HA14 et HA16), ce plateau n'est plus observé, l'intensité diffusée augmente. Ce comportement peut être expliqué par la coalescence des agrégats primaires diffusants à des vecteurs d'onde,  $q$ , plus petits. Cette hypothèse semble cohérente au vu des images de microscopie représentant le nanocomposite HA9. A cette fraction volumique (9 % vol), les agrégats apparaissent proches les uns des autres. Il est donc probable qu'ils coalescent à des fractions volumiques proches de 14 % vol. Il est également possible que ces agrégats forment un réseau percolant au sein de la matrice de PDMS mais des analyses supplémentaires à des fractions volumiques plus importantes permettraient de confirmer cette hypothèse.

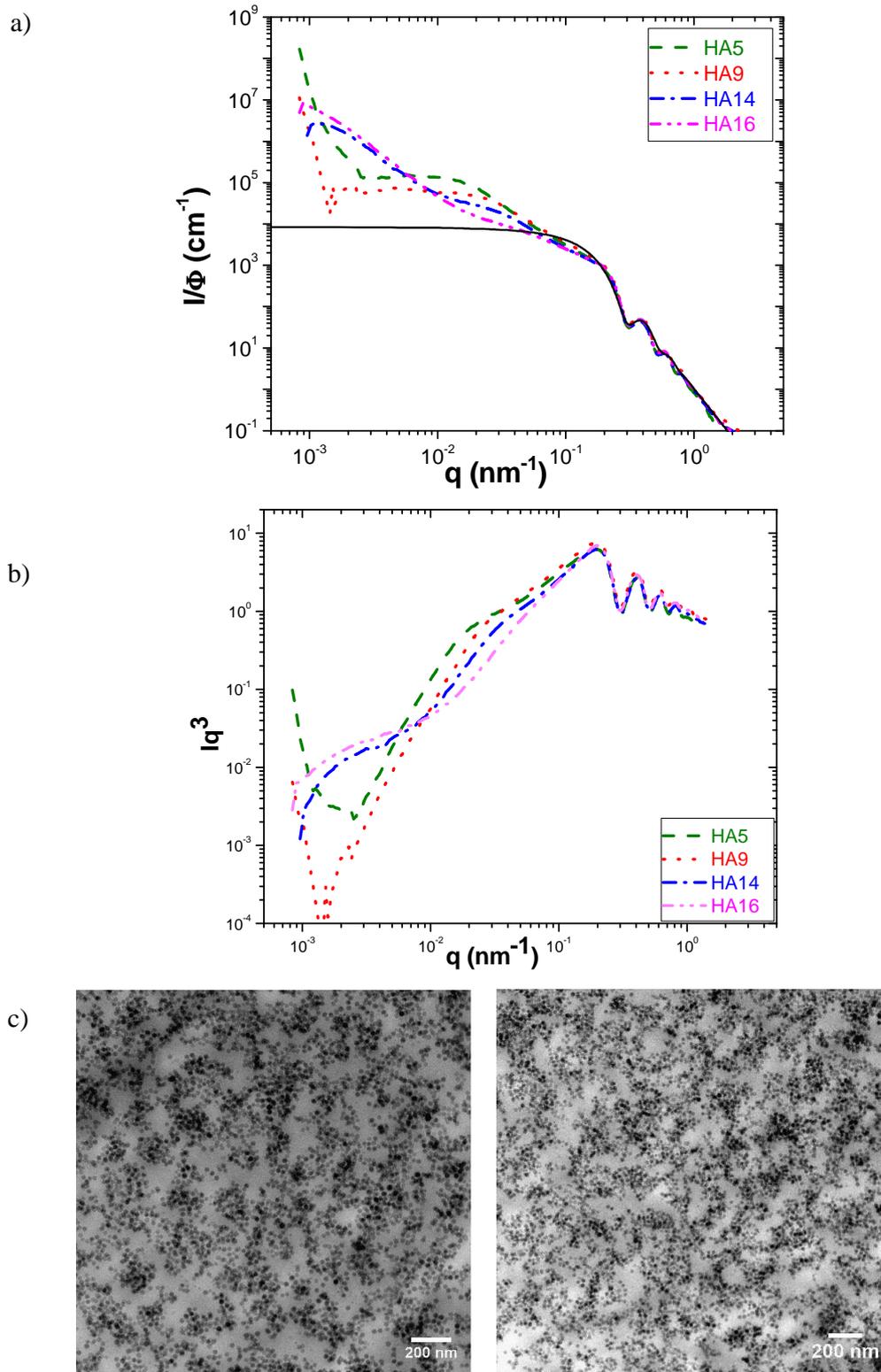


Figure III-7 : Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites HA à différentes fractions volumiques en silice- a) Représentation  $I/\Phi = f(q)$  - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b) Représentation  $Iq^3/\Phi = f(q)$  c) Images de MET du nanocomposite HA9

### III.3.4 Conclusion

La synthèse des nanocomposites dans le DMAc conduit à une dispersion homogène des objets dans la matrice de PDMS. Selon l'état de surface des nanoparticules, ces objets sont soit les nanoparticules isolées (nanocomposites H) soit des agrégats primaires (nanocomposites NF et HA). Les nanocomposites H renforcés par des nanoparticules hydrophobes présentent une dispersion quasi parfaite, aucun contact entre nanoparticules n'est observé. La synthèse des nanocomposites NF et HA conduit à la formation d'agrégats ramifiés relativement bien dispersés. Dans ces deux derniers cas, les résultats suggèrent qu'un réseau percolant de charges se forme aux fortes fractions volumiques de silice.

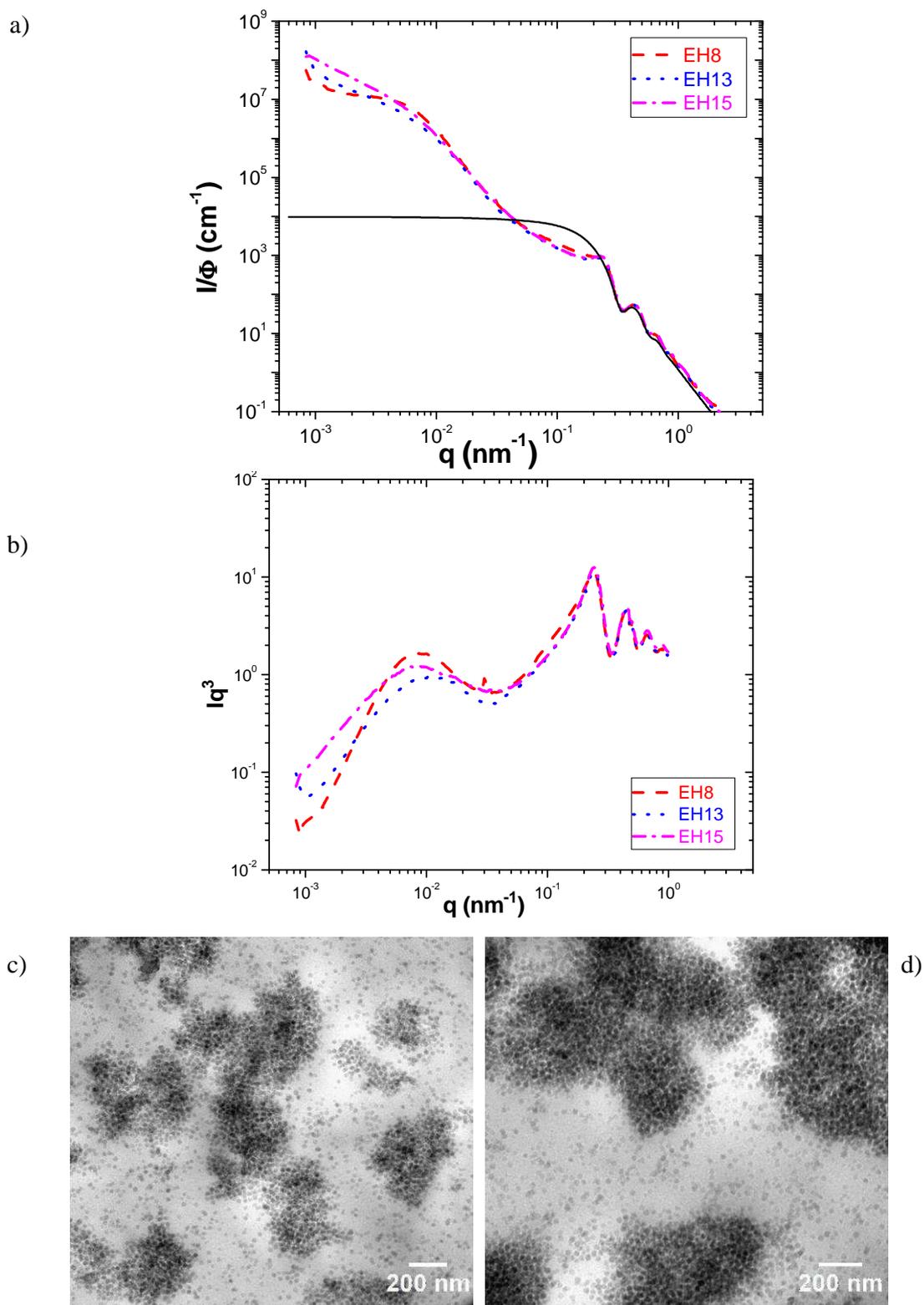
### ***III.4 Analyse microstructurale des nanocomposites préparés dans l'EtOH***

Ce chapitre détaille la microstructure des nanocomposites synthétisés dans l'éthanol. Nous avons indiqué dans la partie II.1.4.1 que la stabilité des suspensions colloïdales (SiO<sub>2</sub> NF, H, HA) de départ ainsi que la vitesse d'évaporation sont différentes dans l'éthanol par rapport au DMAc. Des microstructures finales différentes sont donc attendues.

#### **III.4.1 Nanocomposites renforcés avec des nanoparticules de silice hydrophobisées (EH)**

L'observation aux petites valeurs de  $q$  des spectres SAXS de la Figure III-8a montre que l'intensité diffusée pour les nanocomposites EH est supérieure au facteur de forme des billes primaires. Les nanoparticules ne sont donc pas parfaitement dispersées au sein de la matrice de polymère mais elles sont agrégées. Un pic de corrélation,  $q^*$ , dont la position ne varie pas avec la concentration en silice est également observé à  $0,23 \text{ nm}^{-1}$  (27 nm dans l'espace réel). La valeur de ce pic confirme le contact entre nanoparticules et l'état d'agrégation du système. La diminution de l'intensité diffusée varie en  $q^{-4}$  pour des valeurs de  $q$  comprises entre 0,01 et  $0,05 \text{ nm}^{-1}$ . Cette pente est caractéristique de la diffusion d'objets compacts, les agrégats ne sont donc pas ramifiés comme pour les nanocomposites NF et HA synthétisés dans le DMAc. Aux faibles valeurs de  $q$  ( $q < 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ), le comportement du nanocomposite EH8 est différent de celui des nanocomposites plus chargés. L'intensité diffusée tend vers un plateau alors que l'intensité

diffusée des nanocomposites EH13 et EH15 est plus importante et augmente quand  $q$  diminue. Ce comportement est similaire à celui des nanocomposites HA5 et HA9. Aux faibles fractions volumiques ( $\Phi_{\text{SiO}_2} < 13 \text{ \% vol}$ ), les nanocomposites sont composés d'agrégats de taille finie. La taille de ces agrégats peut également être estimée en divisant l'intensité diffusée du nanocomposite au niveau de ce plateau par l'intensité du facteur de forme des billes primaires. Une valeur de  $N_{\text{ag}}$  d'environ 1350 particules par agrégat a été obtenue. Cette valeur est cohérente avec les images de microscopie de la Figure III-8c où de larges agrégats compacts sont observés. Contrairement aux nanocomposites H, les nanoparticules des nanocomposites EH sont en contact les unes avec les autres. Le plateau à  $q < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  n'est plus observé à partir de fractions volumiques de 13%. Des agrégats de plus grandes tailles doivent se former, et ils diffusent à des vecteurs d'onde,  $q$ , plus petits. Ce comportement est clairement observable sur les images de microscopie, les agrégats du nanocomposite EH16 contiennent davantage de nanoparticules que ceux du nanocomposites EH8.



**Figure III-8 : Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites EH à différentes fractions volumiques en silice- a) Représentation  $I/\Phi = f(q)$  - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b) Représentation  $Iq^3/\Phi = f(q)$  c) Image de MET du nanocomposite EH8 d) Image de MET du nanocomposite**

**EH16**

### III.4.2 Nanocomposites renforcés avec des nanoparticules de silice non fonctionnalisées (ENF)

Les nanocomposites chargés avec des nanoparticules non fonctionnalisées et synthétisés dans l'éthanol présentent également un état d'agrégation (cf Figure III-9). Tout d'abord, un pic de corrélation,  $q^*$ , est observé à  $0,23 \text{ nm}^{-1}$  (27 nm dans l'espace réel), ce qui traduit le contact interparticulaire. Ensuite, aux faibles valeurs de  $q$ , l'intensité diffusée des nanocomposites ENF est supérieure au facteur de forme des billes primaires, indiquant la présence d'agrégats. La diminution en intensité diffusée varie en  $q^{-2}$  pour des valeurs de  $q$  comprises entre 0,1 et  $0,01 \text{ nm}^{-1}$ . Cette pente est caractéristique de la diffusion d'objets ramifiés ou allongés. Un second pic de corrélation  $q^{**}$  dont la position est dépendante de la fraction volumique de silice est observé et correspond au facteur de structure inter-agrégat. La valeur de  $q^{**}$  montre la diminution de la distance entre les agrégats avec l'augmentation de  $\Phi_{SiO_2}$  (750 nm pour le nanocomposite ENF3 et 500 nm pour le nanocomposite ENF13). En considérant un réseau cubique, le nombre de particules par agrégats peut être évalué avec l'équation 10.

$$N_{ag} = (2\pi / q^{**})^3 \times (\Phi_{SiO_2} / V_{SiO_2}) \quad (10)$$

Contrairement aux nanocomposites EH, le nombre de particules par agrégat ne varie peu ou pas (sauf pour ENF19) avec  $\Phi_{SiO_2}$  alors que la distance inter-agrégat diminue avec l'augmentation de  $\Phi_{SiO_2}$  (cf Tableau 6). Dans le cas des nanocomposites ENF, la suspension de nanoparticules dans l'éthanol est stabilisée par le PDMS (fortes interactions entre le PDMS et les nanoparticules), la taille des agrégats ne varie quasiment pas avec la fraction volumique en silice [9]. En revanche, dans les nanocomposites EH, les nanoparticules hydrophobisées ne sont pas stabilisées par le PDMS (faibles interactions entre le PDMS et les nanoparticules hydrophobisées), la taille des agrégats augmente avec  $\Phi_{SiO_2}$ . Pour le nanocomposite ENF19, un réseau percolant de charges a dû se former puisque les agrégats ne seraient plus composés que de 250 nanoparticules. Pour ENF19, l'équation 10 n'a plus de sens puisque le pic de corrélation  $q^{**}$  ne correspond plus à la distance entre agrégats mais à la distance entre deux trous de matrice du réseau comme suggéré dans la référence [8].

Les images de microscopie de la Figure III-9c montrent que les nanoparticules ne sont pas dispersées de manière homogène dans la matrice de PDMS. Aucune nanoparticule isolée n'est observable sur les images. Les nanocomposites ENF sont composés uniquement de larges agrégats légèrement ramifiés et moins denses que ceux observés sur la Figure III-8 pour les

matériaux EH. La comparaison des images obtenues pour les nanocomposites ENF7 et ENF19 montre que la taille des agrégats reste globalement constante, leur nombre augmente et la distance inter-agrégats diminue, ces observations valident les hypothèses faites à partir des observations en SAXS. La percolation pour les matériaux synthétisés dans l'éthanol semble avoir lieu à une fraction volumique en silice plus élevée par rapport aux matériaux synthétisés dans le DMAc.

Nanocomposite	ENF3	ENF7	ENF13	ENF19
$\Phi_{\text{SiO}_2}$ (vol %)	2,5	7,5	13,3	18,9
$q^{**}_{\text{max}}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	0,008	0,010	0,013	0,025
$N_{\text{ag}}$	950	1600	1400	250
D (nm)	750	630	500	250

**Tableau 6: Evolution de la position du pic  $q^{**}$ , de la taille des agrégats et de la distance entre agrégats en fonction de la fraction volumique en silice pour les nanocomposites ENF**

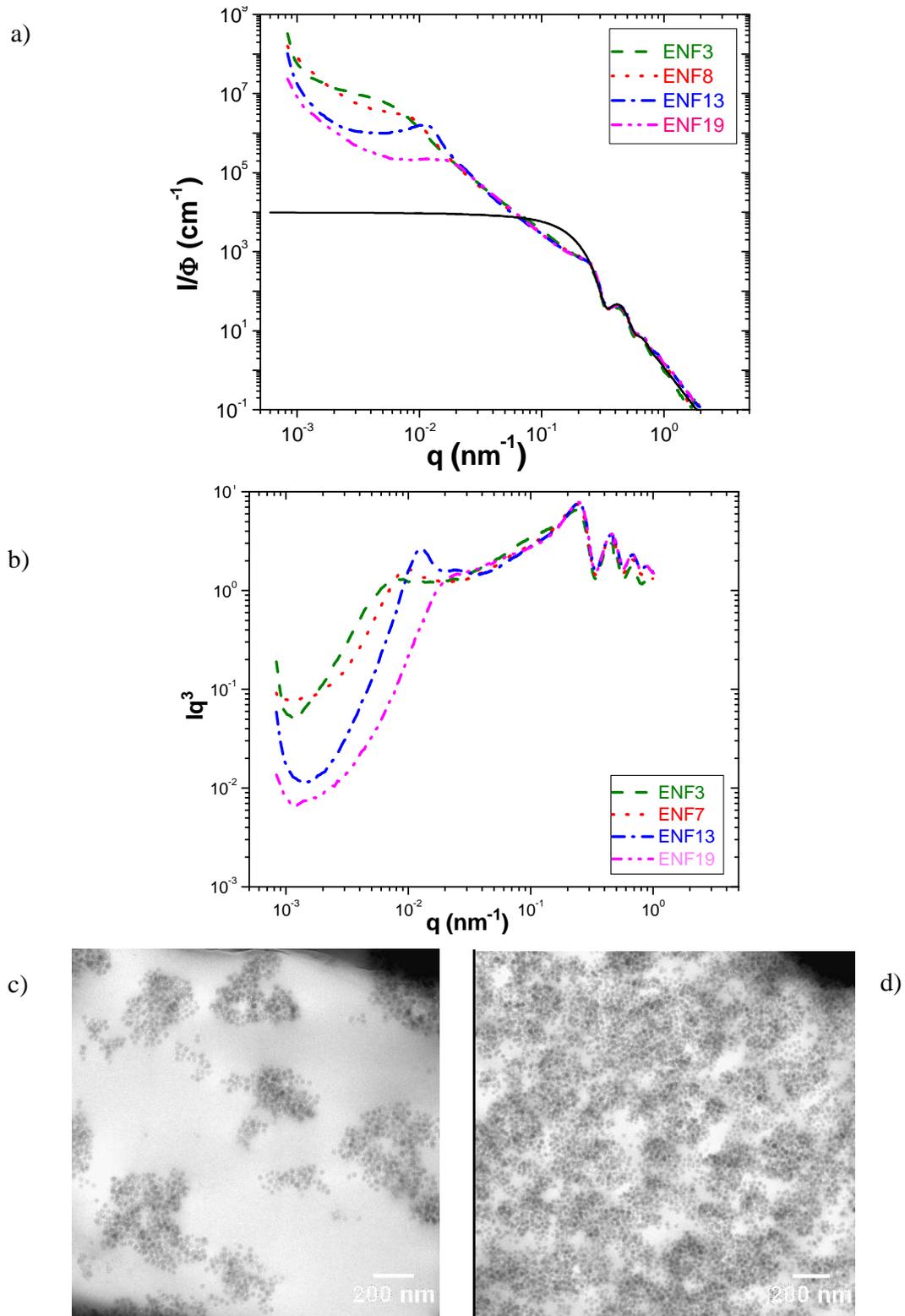


Figure III-9: Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites ENF à différentes fractions volumiques en silice- a) Représentation  $I/\Phi = f(q)$  - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b) Représentation  $Iq^3/\Phi = f(q)$  c) Image de MET du nanocomposite ENF7 d) Image de MET du nanocomposite ENF19

### **III.4.3 Conclusion**

Quel que soit le type de nanoparticules utilisées comme renfort, la synthèse des nanocomposites dans l'éthanol conduit à la formation d'agrégats dans la matrice de PDMS. Les agrégats formés ne sont pas ramifiés comme lors des synthèses dans le DMAc mais beaucoup plus compacts et denses. De plus, leur taille est significativement plus importante et peu de nanoparticules isolées sont observables. Ces résultats s'expliquent par la meilleure stabilité des suspensions de départ dans le DMAc et par l'évaporation plus rapide de l'éthanol lors de la synthèse des matériaux.

Dans les nanocomposites H, les interactions répulsives charge-charge et charge-matrice conduisent à une dispersion parfaite des nanoparticules lors de la synthèse dans le DMAc. Lorsque le solvant est évaporé rapidement comme lors de la synthèse des nanocomposites EH, les forces de Van der Waals ne sont pas suffisamment compensées par l'augmentation de viscosité et les nanoparticules s'agrègent entre elles.

D'un autre côté, quand des interactions interparticulaires fortes sont mises en jeu (nanocomposites NF et HA), la synthèse des matériaux dans le DMAc conduit à la formation d'agrégats fractals et ramifiés ayant tendance à percoler aux fortes fractions volumiques. La synthèse dans l'éthanol des nanocomposites ENF forme des agrégats dont la taille reste relativement constante. Dans ce cas, les interactions attractives entre le PDMS et les nanoparticules permettent de stabiliser les agrégats.

### ***III.5 Analyse des nanocomposites à interactions électrostatiques***

La microstructure des systèmes ionomères a également été caractérisée par des analyses en MET et en SAXS. Seule une partie de ces systèmes a pu être caractérisée par SAXS par manque de temps de faisceau à l'ESRF. Dans un premier temps, l'influence du cation sur la microstructure a été mise en évidence puis dans un second temps, la microstructure des nanocomposites neutralisés par le cation  $Al^{3+}$  et renforcés par des nanoparticules de silice a été analysée en fonction de l'état de surface des nanoparticules.

### III.5.1 Influence du cation sur la microstructure des ionomères

La microstructure des ionomères a été étudiée en fonction du cation utilisé pour la neutralisation ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ ). Une attention particulière a été portée à la présence ou non d'agrégats de cations autrement appelés multiplets. Ces multiplets peuvent s'assembler en agrégats plus gros et jouer un rôle important dans les propriétés mécaniques des ionomères [10].

#### III.5.1.1 Ionomère neutralisé par le baryum (IBa)

La Figure III-10 présente les images de microscopie obtenues à différents grossissements pour l'ionomère neutralisé par un sel de baryum. Ces images mettent en évidence la présence d'agrégats ioniques. A fort grossissement, on observe la présence d'agrégats isolés de forme sphérique avec un diamètre compris entre 10 et 15 nm. Sur les images à plus faible grossissement apparaissent de plus larges zones d'agrégats non-uniformément répartis dans la matrice de polymère ; ils forment des structures allongées pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres. La présence de baryum a été mise en évidence au cours des observations en MET par analyse EDX (Energy Dispersive X-ray) de la zone observée. Le spectre de la Figure III-11, obtenu sur une large zone de l'échantillon, montre l'apparition des raies caractéristiques du Baryum.

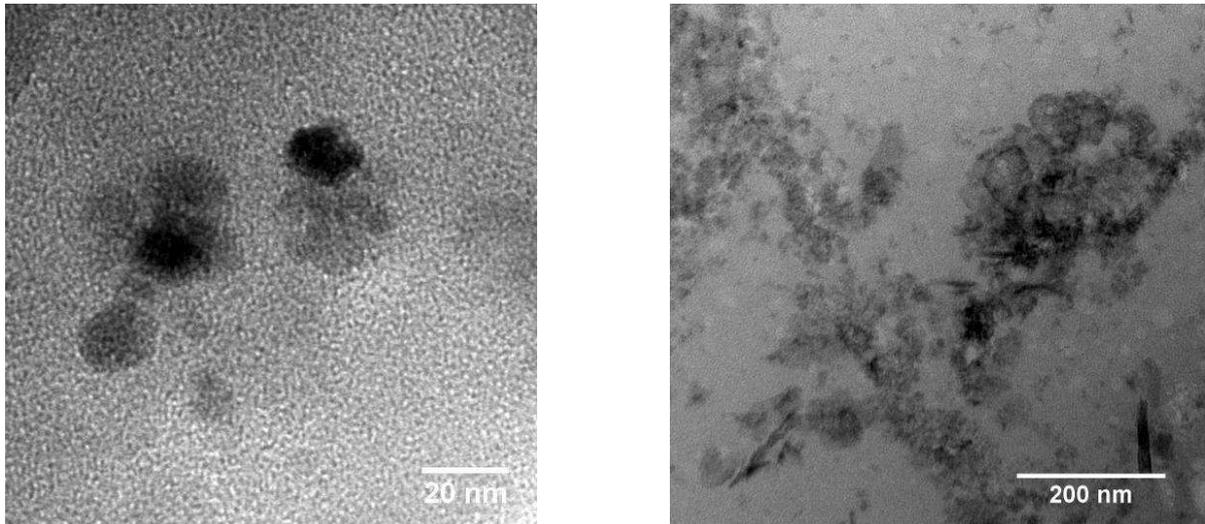


Figure III-10: Images de MET à différents grossissements du ionomère IBa

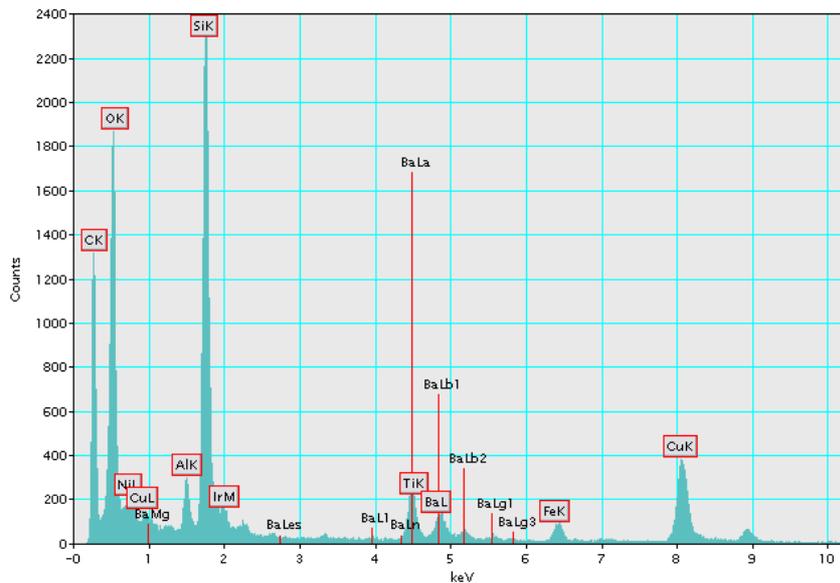


Figure III-11: Spectre EDX du ionomère IBA

### III.5.1.2 Ionomère neutralisé par le magnésium (IMg)

La Figure III-12 présente une image à fort grossissement de microscopie obtenue pour l'ionomère neutralisé par un sel de magnésium. Elle met en évidence la présence d'agrégats ioniques. Cette image suggère que le matériau est composé d'agrégats isolés ayant une taille d'environ 30 nm. Les agrégats sont des zones ayant une plus forte concentration en cations. La présence de magnésium a également été mise en évidence par l'analyse du spectre EDX du matériau sur la Figure III-13.

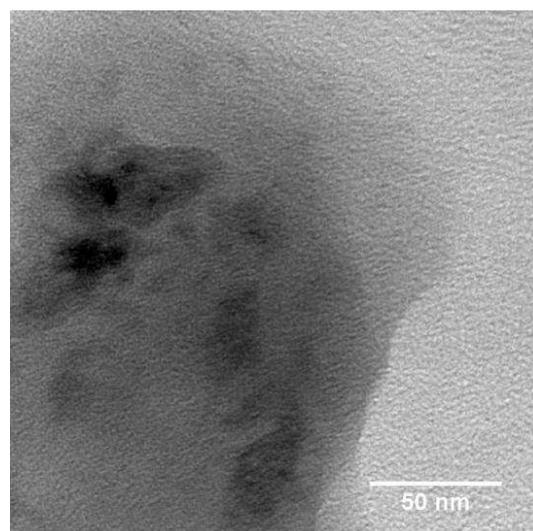


Figure III-12: Images de MET du ionomère IMg

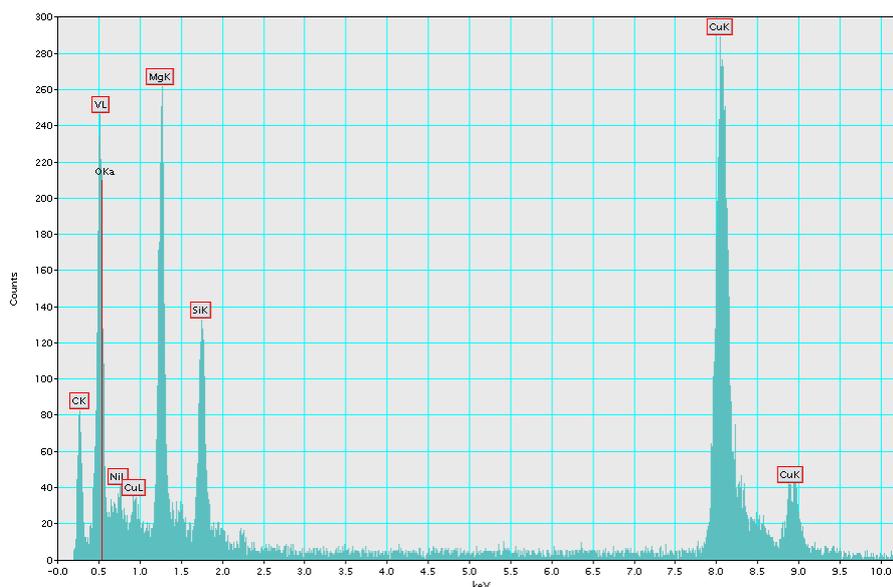


Figure III-13: Spectre EDX du ionomère IMg

### III.5.1.3 Ionomère neutralisé par l'aluminium (IAI)

Les images de MET de la Figure III-14 montrent la microstructure de l'ionomère neutralisé par un sel d'aluminium. A fort grossissement, les images mettent en évidence l'homogénéité de matériau. Contrairement aux ionomères IBa et IMg, aucun agrégat n'est observable, seulement quelques petites zones plus concentrées en cations sont visibles (taille de quelques nm). La présence d'aluminium a été également mise en évidence par analyse EDX (cf Figure III-15). A plus faible grossissement, le matériau IAI apparaît également très homogène (les quelques fissures observables sont probablement issues de la découpe de l'échantillon). Dans l'ionomère IAI, les cations sont donc mieux répartis dans le matériau que dans les systèmes IMg et IBa. Il est possible que des agrégats plus petits (voire des cations isolés) et indétectables par MET soient présents (l'épaisseur de l'échantillon est trop importante pour obtenir une telle résolution).

La microstructure de IAI a été analysée par SAXS (cf Figure III-16). Comme observé précédemment pour la matrice réticulée chimiquement à partir des mêmes chaînes de PDMS, l'intensité diffusée diminue en  $q^{-3}$  aux faibles valeurs de  $q$ . Ceci peut être expliqué par la présence de microbulles à l'intérieur du matériau. Un pic de structure, caractéristique des ionomères, est observé à  $2,0 \text{ nm}^{-1}$ , correspondant à une distance de  $3,2 \text{ nm}$  [10]. Les cations  $\text{Al}^{3+}$  et les unités de répétition de PDMS n'ayant pas la même densité électronique, la distance peut être assimilée à la distance entre deux cations  $\text{Al}^{3+}$  assurant les nœuds de réticulation (cf Figure III-17). Cette valeur

est plus faible que celle obtenue avec la matrice réticulée chimiquement (3,9 nm contre de 3,2 nm). Ceci s'explique par le fait que l'agent réticulant, le MAPO, augmente la distance entre les nœuds de réticulation. La représentation en  $Iq^3$  met également en évidence un épaulement à  $0,29 \text{ nm}^{-1}$ , la distance correspondante calculée est de 22 nm. Cette distance peut correspondre à la distance séparant les agrégats plus larges de cations  $\text{Al}^{3+}$ .

Pour conclure, l'ionomère IAl est composé de cations parfaitement dispersés dans le matériau. Dans ce cas, l'aluminium peut être considéré comme un « agent réticulant » trivalent comme le MAPO. Des agrégats plus riches en aluminium sont aussi observés, ces agrégats sphériques ont un diamètre inférieur à 10 nm.

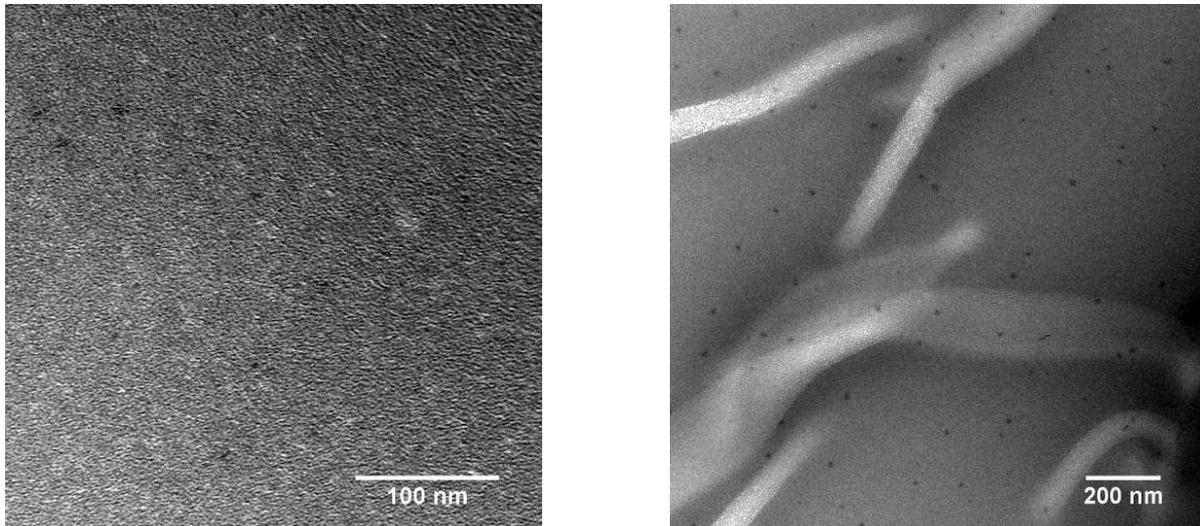


Figure III-14: Images de MET à différents grossissements du ionomère IAl

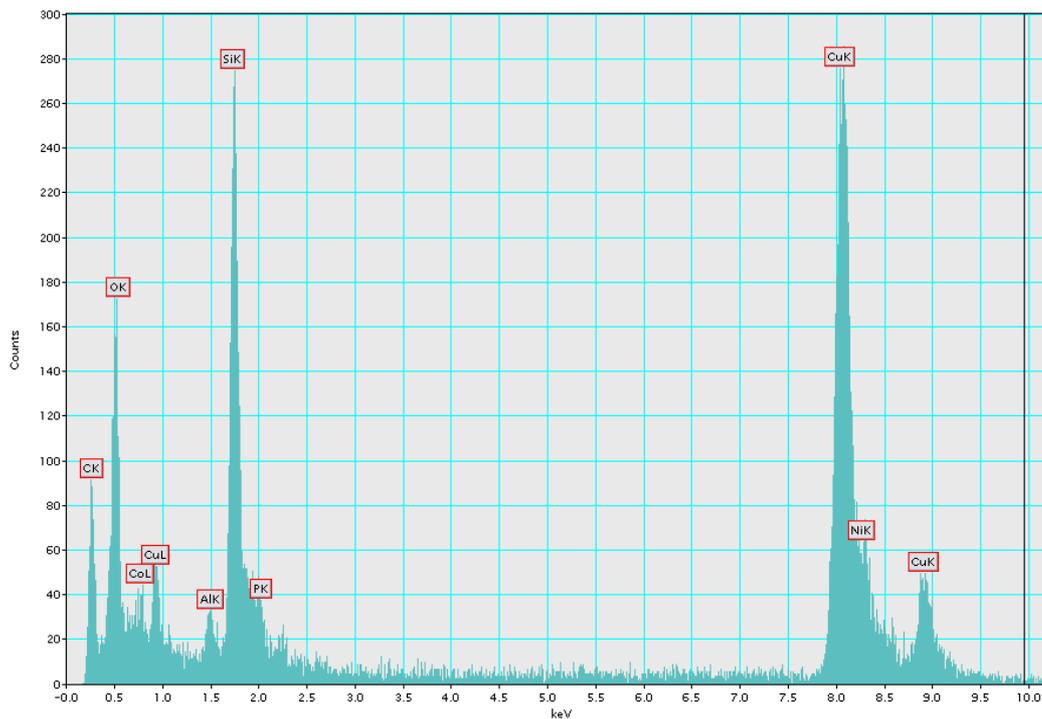


Figure III-15: Spectre EDX du ionomère IAI

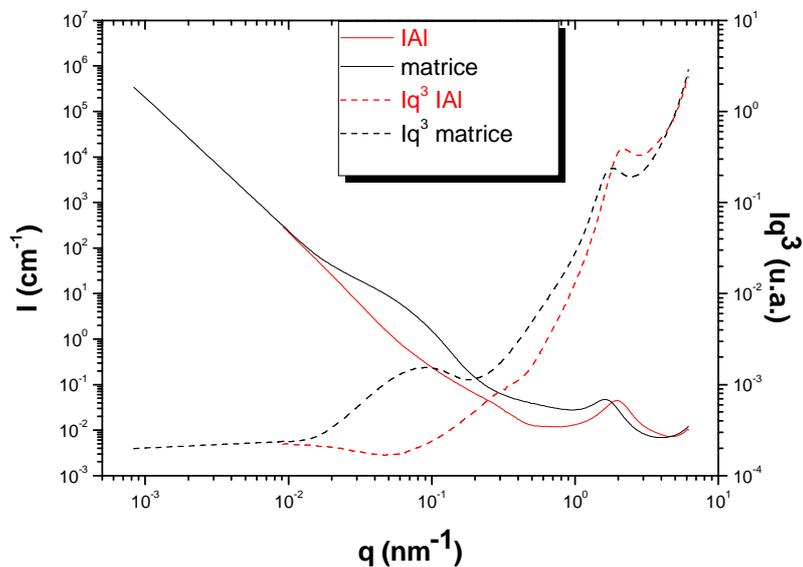


Figure III-16: Spectres de SAXS du ionomère IAI et de la matrice de PDMS- Traits pleins : représentation  $I/\Phi = f(q)$  – Pointillés : représentation  $Iq^3/\Phi = f(q)$

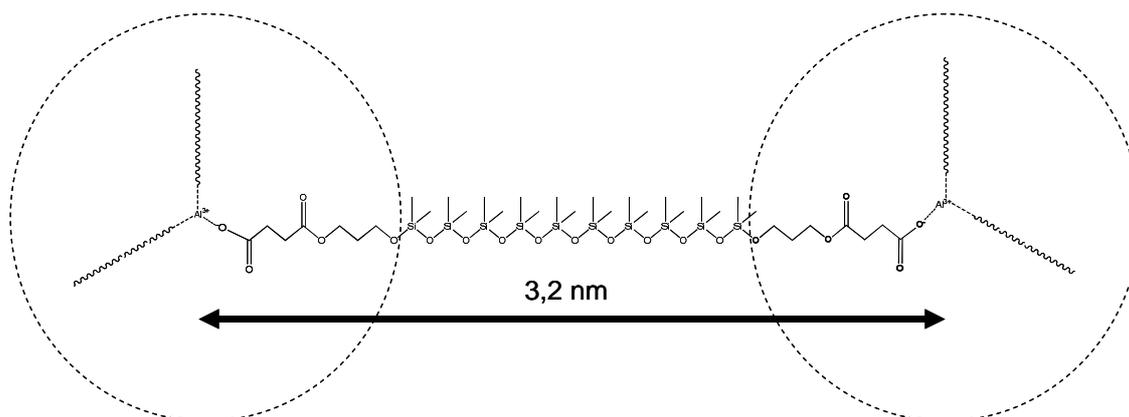


Figure III-17: Schéma illustrant le pic de structure à  $q = 2,0 \text{ nm}^{-1}$  de matrice de PDMS réticulée avec des interactions électrostatiques

### III.5.1.4 Conclusion

Les analyses en microscopie et en SAXS ont montré l'influence de la nature du cation sur la microstructure du matériau. Des agrégats ioniques de forme quasi-sphérique sont observés pour les matériaux IBa et IMg. Batra et coll. [11] ont déjà montré que la neutralisation du PDMS par  $\text{Ba}^{2+}$  entraîne la formation d'agrégats sphériques ou en forme de bâtonnets. Une microstructure similaire est obtenue dans cette étude pour l'ionomère IMg. L'ionomère neutralisé par le cation aluminium présente, quand à lui, une microstructure plus homogène. En effet, seuls de petits agrégats sphériques sont visibles ( $d < 10 \text{ nm}$ ). Les mesures de SAXS confirment que l'aluminium est réparti de manière homogène dans la matrice de polymère ; les cations agissent comme un agent réticulant. La microstructure du ionomère neutralisé par le calcium, ICa, n'a pas pu être analysée, il a été impossible de découper le matériau en cryo-ultramicrotomie du fait de sa grande fragilité.

### III.5.2 Ionomères IAl renforcés par des nanoparticules

L'ionomère IAl présente une microstructure proche de la matrice réticulée chimiquement par le MAPO, le renforcer avec les différentes nanoparticules précédemment synthétisées (cf II.1.2) permettra d'établir des comparaisons intéressantes.

Les images de l'ionomère renforcé par les nanoparticules de silice non fonctionnalisées IAl-NF (cf Figure III-18) montrent que celles-ci sont parfaitement dispersées. Aucun contact interparticulaire n'est observé pour ces matériaux. En revanche, les nanoparticules

hydrophobisées forment de larges agrégats dans le nanocomposite IAl-H10 (Figure III-19). Les agrégats pour le matériau IAl-H10 sont de forme allongée et ramifiée. Ces microstructures sont différentes de celles obtenues pour les nanocomposites réticulés chimiquement par le MAPO. En effet, une dispersion optimale a été obtenue pour les nanocomposites H alors que des agrégats fractals ont été obtenus pour les nanocomposites NF. Ces différents résultats montrent que les interactions électrostatiques ont une influence sur la qualité de la dispersion des nanoparticules. Les silices non fonctionnalisées possèdent une charge de surface négative. L'ajout de cations aluminium améliore l'interaction nanoparticules-matrice et facilite l'adsorption du polymère à la surface des nanoparticules. A l'inverse, les nanoparticules hydrophobisées ne sont pas chargées en surface, l'ajout de cations peut donc déstabiliser la suspension.

La microstructure du ionomère renforcé par les nanoparticules doublement greffées, IAl-HA10, est globalement similaire à celle des ionomères renforcés par des nanoparticules hydrophobisées (cf Figure III-20). Cependant, la microstructure est plus homogène, les agrégats sont moins denses et des nanoparticules isolées sont observées. Les nanoparticules HA étant recouvertes d'un greffage hydrophobe comme les nanoparticules H, les interactions électrostatiques entre les nanoparticules HA et les cations sont donc globalement faibles. Néanmoins, les quelques fonctions  $\text{COO}^-$  (~250 par nanoparticules) sur les nanoparticules HA permettent de mieux stabiliser la suspension et de mieux disperser les nanoparticules dans les systèmes IAl-HA que dans les systèmes IAl-H.

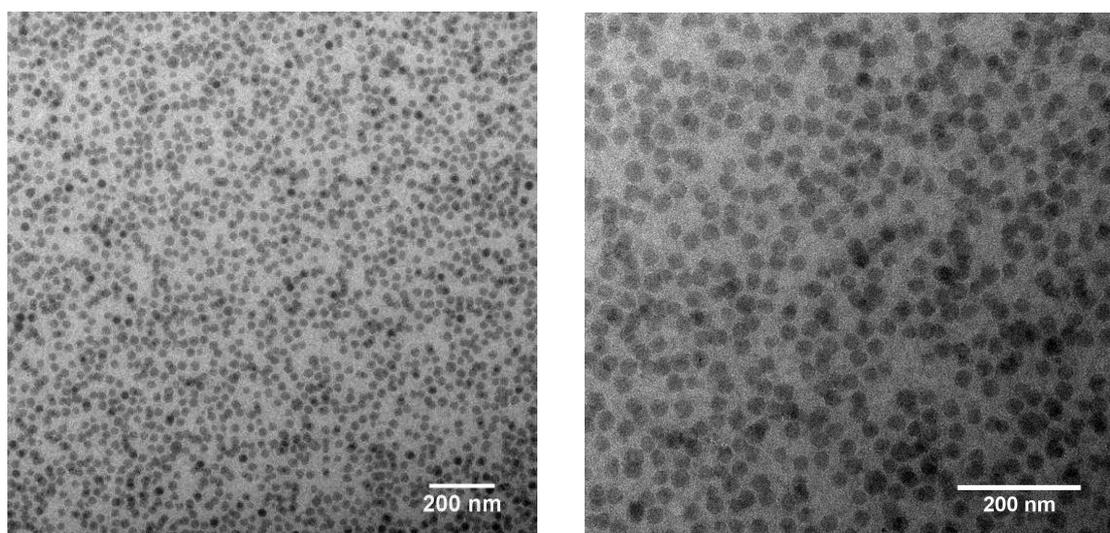


Figure III-18: Images de MET du nanocomposite IAl-NF10

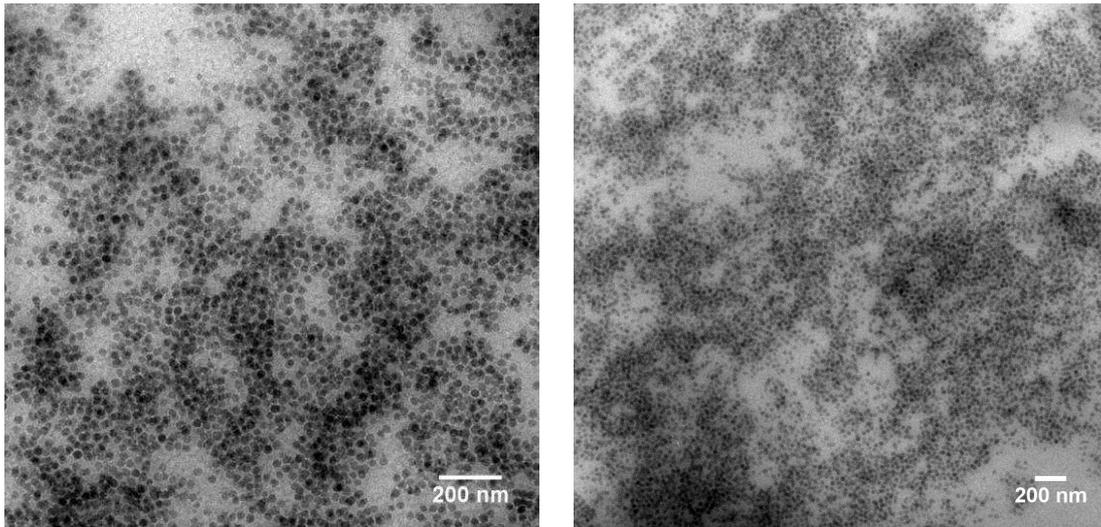


Figure III-19: Images de MET à différents grossissements du nanocomposite IAl-H10

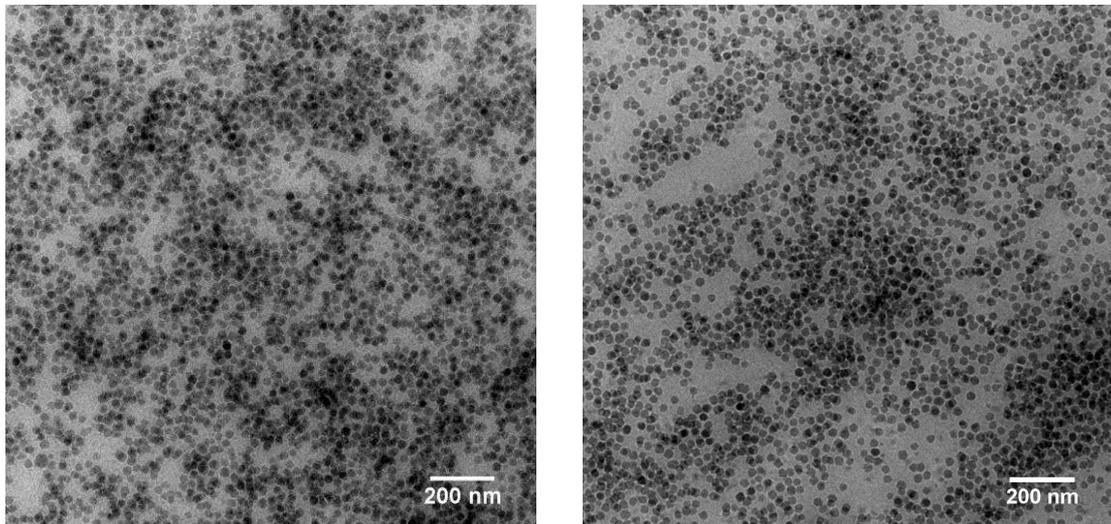


Figure III-20: Images de MET du nanocomposite IAl-HA10

### III.5.3 Ionomère neutralisé par des nanoparticules de silice positives (ILu+)

La microstructure décrite dans ce paragraphe est celle obtenue par neutralisation des chaînes de PDMS avec des nanoparticules de silice recouverte d'une couche d'alumine. Cette couche confère une charge de surface positive aux nanoparticules. La microstructure du nanocomposite chargé avec 17% volumique (taux optimal obtenu, voir paragraphe II.2.3) a été étudiée par SAXS et par MET.

La Figure III-21 présente l'intensité diffusée en SAXS du nanocomposite ILu+ et de l'ionomère IAI, ainsi que le facteur de forme des nanoparticules (SiO<sub>2</sub> Cl). Il est important de noter que le signal du nanocomposite a uniquement été divisé par la fraction volumique de silice afin d'éviter de masquer, par la soustraction du signal de la matrice IAI, les éventuelles modifications de la structure des agrégats ioniques. D'autre part, le signal des chaînes de PDMS-COOH non réticulées n'a pas été soustrait, son signal n'ayant pas pu être mesuré à l'ESRF.

Un pic de corrélation est visible à  $0,33 \text{ nm}^{-1}$ , correspondant à une distance de 19,5 nm dans l'espace réel. Cette valeur est équivalente à environ deux fois le rayon des nanoparticules SiO<sub>2</sub> Cl ( $R = 10 \text{ nm}$ ), les charges sont donc en contact et la microstructure présente un état d'agrégation. L'augmentation de l'intensité diffusée à petits  $q$  ( $q < 2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ) peut être expliquée par la présence de microbulles à l'intérieur du matériau ou par la présence d'agrégats. L'image de MET (cf Figure III-21c) montre que les nanoparticules sont réparties de manière homogène dans le matériau. Ces images confirment que des contacts charge-charge sont établis mais il est difficile de déterminer si les nanoparticules forment un réseau percolant.

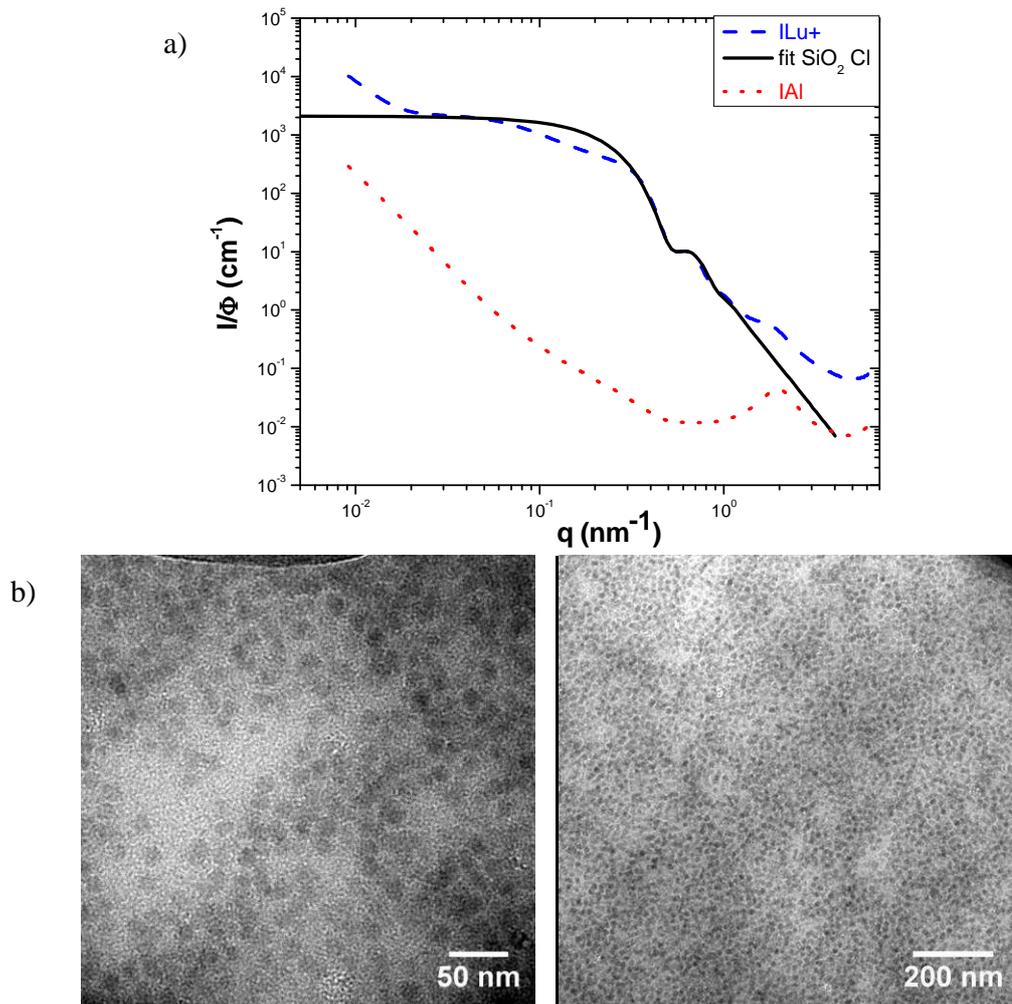


Figure III-21 : Spectres SAXS et images de MET des nanocomposites ILu+ - a) Représentation  $I/\Phi = f(q)$  - le trait plein correspond au facteur de forme des billes primaires b) Image de MET à différents grossissements du nanocomposite ILu+

### III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, la microstructure des différents nanocomposites et ionomères a été analysée. Il apparaît que le procédé de synthèse ainsi que le traitement de surface modifient la dispersion des nanoparticules dans la matrice de PDMS. La bonne stabilité des suspensions colloïdales dans le DMAc combinée à sa lente évaporation permet d'obtenir des nanocomposites avec des nanoparticules parfaitement dispersées lorsque celles-ci sont hydrophobisées. Des agrégats ramifiés sont obtenus lorsque des interactions attractives sont présentes entre les

nanoparticules (nanocomposites HA et NF). L'évaporation rapide de l'éthanol ainsi que la faible stabilité colloïdale entraînent la formation d'agglomérats de nanoparticules quelles que soient les interactions mises en jeu.

Les microstructures des systèmes à interactions électrostatiques présentent de larges agrégats de cations pour les ionomères IBa et IMg alors que les cations du ionomère IAl semblent répartis de manière homogène. La qualité de la dispersion des nanoparticules incorporées dans l'ionomère IAl est déterminée par le nombre de points d'interaction électrostatique disponibles à la surface des nanoparticules. Les nanoparticules NF présentent davantage de charges négatives de surface que les nanoparticules HA et H, elles sont donc mieux réparties dans la matrice. Les nanoparticules de l'ionomère ILu<sup>+</sup> sont réparties de manière homogène dans le PDMS, les sites d'interaction de ces nanoparticules étant très nombreux.

Les différentes microstructures obtenues sont résumées dans le Tableau 7.

### ***III.7 Bibliographie***

1. N. Jouault, F. Dalmas, F. Boué, and J. Jestin, *Multiscale Characterization of Filler Dispersion and Origins of Mechanical Reinforcement in Model Nanocomposites*. Polymer, 2012. **53**(3): p. 761-775.
2. C. Chevigny, N. Jouault, F. Dalmas, F. Boué, and J. Jestin, *Tuning the Mechanical Properties in Model Nanocomposites: Influence of the Polymer-Filler Interfacial Interactions*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011. **49**(11): p. 781-791.
3. D. Katz, *Correlation Between Molecular Structure and Some Bulk Properties of Highly Crosslinked Polysiloxanes*. Journal of Polymer Science : Polymer symposia, 1974. **46** (1): p. 139-148.
4. D. Katz, I.G. Zewi, *Some Rheological Properties of Highly Crosslinked Polysiloxanes*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1975. **13**(3): p. 645-658.
5. C. Chevigny, F. Dalmas, E. Di Cola, D. Gigmes, D. Bertin, F. Boué, and J. Jestin, *Polymer-Grafted-Nanoparticles Nanocomposites: Dispersion, Grafted Chain Conformation, and Rheological Behavior*. Macromolecules, 2010. **44**(1): p. 122-133.
6. C. Chevigny, J. Jestin, D. Gigmes, R. Schweins, E. Di-Cola, F. Dalmas, D. Bertin, and F. Boué, *“Wet-to-Dry” Conformational Transition of Polymer Layers Grafted to Nanoparticles in Nanocomposite*. Macromolecules, 2010. **43**(11): p. 4833-4837.
7. H. Benoit, D. Decker, R. Duplessix, C. Picot, P. Rempp, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, and R. Ober, *Characterization of Polystyrene Networks by Small-Angle Neutron Scattering*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1976. **14**(12): p. 2119-2128.
8. N. Jouault, P. Vallat, F. Dalmas, S. Said, J. Jestin, and F. Boué, *Well-Dispersed Fractal Aggregates as Filler in Polymer–Silica Nanocomposites: Long-Range Effects in Rheology*. Macromolecules, 2009. **42**(6): p. 2031-2040.
9. J.S. Meth, S.G. Zane, C. Chi, J.D. Londono, B.A. Wood, P. Cotts, M. Keating, W. Guise, and S. Weigand, *Development of Filler Structure in Colloidal Silica Polymer Nanocomposites*. Macromolecules, 2011. **44**(20): p. 8301-8313.
10. C.W. Lantman, W.J. MacKnight, and R.D. Lundberg, *Structural Properties of Ionomers*. Annual Review of Materials Science, 1989. **19**(1): p. 295-317.
11. A. Batra, C. Cohen, H. Kim, K.I. Winey, N. Ando, and S.M. Gruner, *Counterion Effect on the Rheology and Morphology of Tailored Poly(dimethylsiloxane) Ionomers*. Macromolecules, 2006. **39**(4): p. 1630-1638.

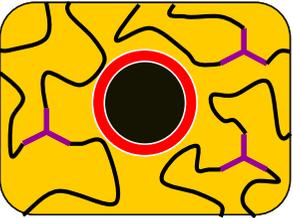
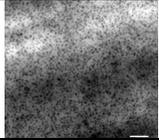
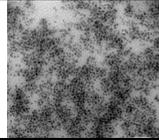
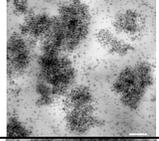
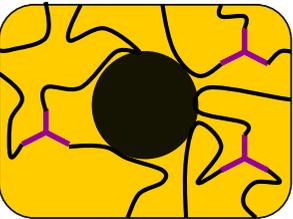
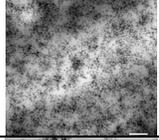
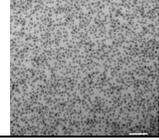
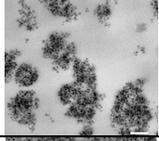
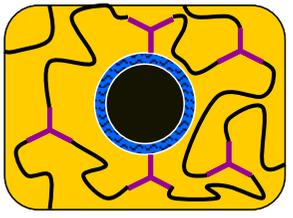
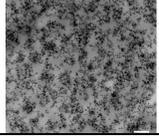
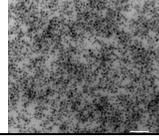
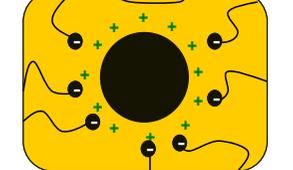
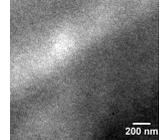
Type de nanoparticules	Solvant	Interaction	Réticulé chimiquement		Interactions électrostatiques	
			Images	Description	Images	Description
H	DMAc			Nanoparticules parfaitement dispersées		Agrégats ramifiés
	EtOH			Agrégats compacts grossissant avec la fraction de silice	X	X
NF	DMAc			Agrégats fractals et ramifiés, percolation à fraction élevée en silice		Nanoparticules parfaitement dispersées
	EtOH			Agrégats compacts et allongés, percolation à fraction élevée en silice	X	X
HA	DMAc			Agrégats fractals et ramifiés, percolation à fraction élevée en silice		Nanoparticules isolées et agrégats peu denses et ramifiés
	EtOH		X	X	X	X
Lu+	EtOH		X	X		Nanoparticules réparties de façon homogène, contacts interparticulaires

Tableau 7: Récapitulatif des interactions et des microstructures obtenues pour les différents nanocomposites et ionomères synthétisés



**Chapitre IV : Caractérisation mécanique :  
viscoélasticité linéaire**

Ce quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés mécaniques des nanocomposites par analyse mécanique dynamique (DMA). Dans un premier temps, les propriétés mécaniques seront discutées et corrélées aux mesures réalisées dans les chapitres II et III. Puis, nous analyserons et discuterons les valeurs de renforcement des nanocomposites à l'aide de modèles théoriques.

## ***IV.1 Analyse des propriétés viscoélastiques***

### **IV.1.1 Analyse du comportement de la matrice élastomère**

Les propriétés mécaniques de la matrice ont été étudiées par DMA. L'évolution du module de conservation,  $E'$ , et du facteur de perte,  $\tan \delta = E''/E'$ , a été mesurée en fonction de la température et est donnée sur la Figure IV-1 (les conditions expérimentales sont détaillées dans l'annexe I). A haute température ( $T > 0^\circ\text{C}$ ), un plateau caoutchoutique est observé (élasticité entropique). Deux transitions distinctes sont également visibles sur les courbes de la matrice. La relaxation à basse température, observée à  $-95^\circ\text{C}$ , correspond à la relaxation principale des blocs siloxanes tandis que la relaxation à haute température, observée à  $-28^\circ\text{C}$ , peut être attribuée à la partie organique des extrémités des chaînes de PDMS-COOH. Dans la suite de cette étude, la relaxation à haute température sera considérée comme la relaxation principale et appelée  $T_\alpha$ . Comme il a été précisé précédemment, les chaînes de PDMS-COOH utilisées dans cette étude ont une très faible masse molaire ( $M_n = 1200 \text{ g.mol}^{-1}$ ), ce qui correspond à environ dix unités siloxanes, les extrémités représentent donc une forte proportion de la longueur totale de la chaîne. L'agent réticulant trifonctionnel, le MAPO, réagit avec les extrémités acide carboxylique du PDMS-COOH afin de former trois segments de chaînes identiques émanant de chaque nœud de réticulation (cf Figure III-3). La structure résultante est un copolymère dans lequel la distance entre les parties organiques est déterminée par la longueur des blocs siloxanes. Les mesures de SAXS ont montré, dans le chapitre III, l'existence d'une telle microstructure dans la matrice réticulée, une distance inter-nœud de 3,9 nm a été déterminée. Une séparation de phase apparaît entre les blocs siloxanes et les parties organiques des nœuds de réticulation conduisant à deux relaxations à des températures différentes [1, 2]. Ces observations sont en accord avec les analyses de DSC du chapitre II où deux transitions vitreuses sont également observables.

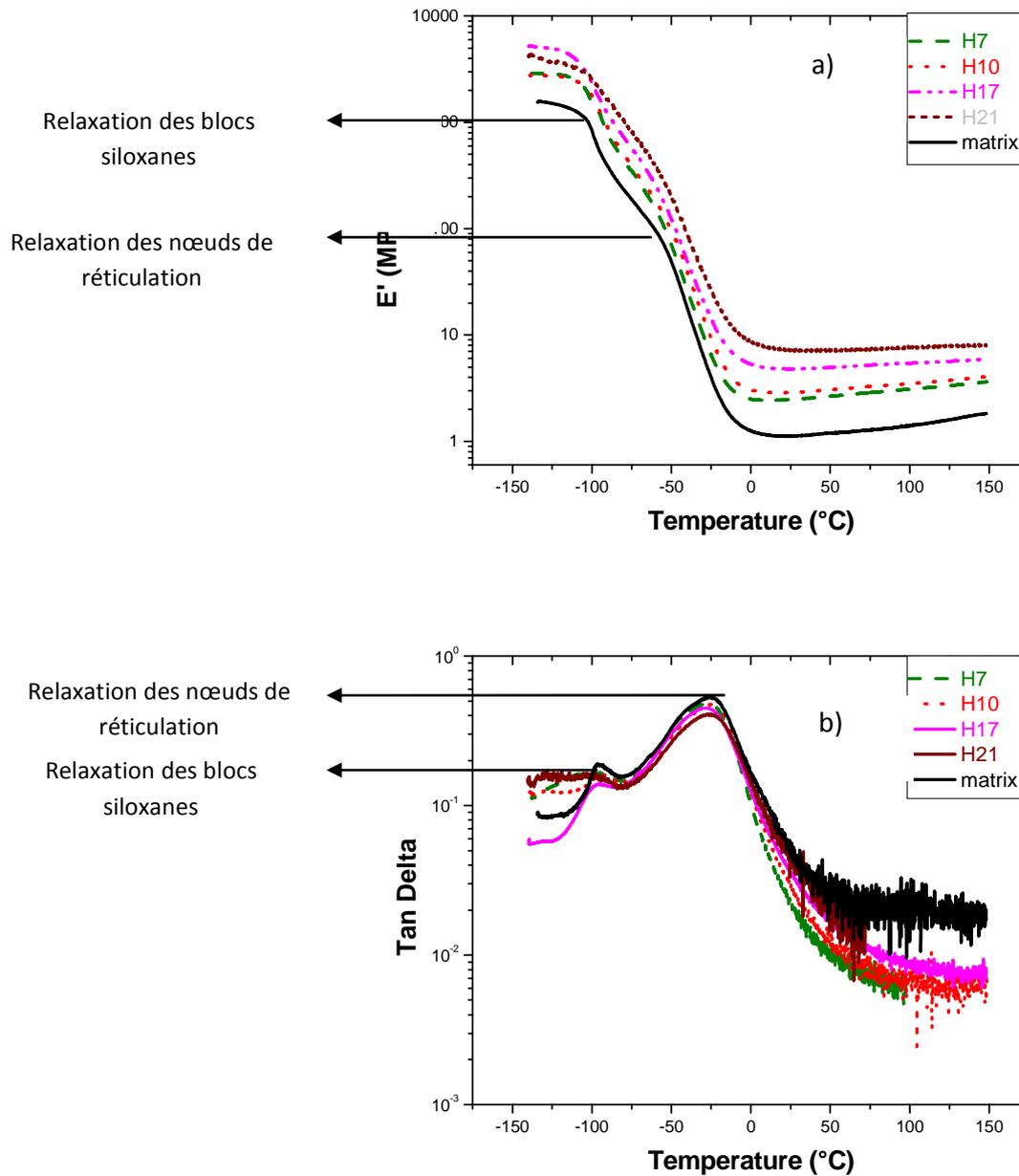


Figure IV-1: Analyse des propriétés viscoélastiques par DMA en fonction de la température pour les nanocomposites H a) Module de conservation,  $E'$  b) facteur de perte,  $\tan \delta$

Dans le but de vérifier l'efficacité de la réticulation, la masse entre deux nœuds de réticulation,  $M_c$ , est calculée à partir de la théorie de l'élasticité caoutchoutique [3] et comparée à la valeur attendue. La valeur de la réticulation effective est calculée avec l'équation 11 en utilisant la valeur de module  $E' = 1,25 \text{ MPa}$  obtenu par DMA au niveau du plateau caoutchoutique à  $323\text{K}$  (soit à  $50^{\circ}\text{C}$ ),  $\rho$  étant la densité du PDMS-COOH ( $\rho = 0,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E} \quad (11)$$

Une valeur de 6400 g.mol<sup>-1</sup> est obtenue. Cette valeur est en accord avec les mesures de gonflement réalisées dans le chapitre II qui estimaient l'efficacité des cycles aziridinyles du MAPO à environ 70%.

#### **IV.1.2 Analyse du comportement des nanocomposites à interactions physiques faibles (H et EH)**

Le comportement des films renforcés par des silices hydrophobisées a été étudié en fonction de la fraction volumique en nanoparticules. Le comportement viscoélastique global des matériaux n'est pas modifié lorsque de telles nanoparticules de silice sont incorporées, quel que soit l'état de dispersion (cf Figure IV-1 et Figure IV-2). Cependant, les résultats montrent, pour les nanocomposites H et EH, que le module de conservation augmente avec la fraction de silice. Cette augmentation de E' est plus importante au niveau du plateau caoutchoutique puisque la différence de module entre les nanoparticules et la matrice de polymère est plus marquée à l'état caoutchoutique qu'à l'état vitreux. Le facteur de perte est également affecté par l'incorporation de charges dans la matrice de polymère. L'aire sous le pic diminue avec la fraction de polymère, ce qui traduit le fait que la quantité de chaînes mises en jeu dans la transition est moins importante. La position du pic de relaxation principale (pic de tan δ) reste constante avec l'incorporation de nanoparticules, il n'y a donc pas de variation de T<sub>α</sub> (T<sub>α</sub> = -28°C), ce qui est en accord avec les mesures de DSC du chapitre II. Le comportement entropique (augmentation linéaire du module de conservation avec la température au niveau du plateau caoutchoutique) est conservé pour tous les nanocomposites excepté pour l'échantillon EH15 où le module apparaît constant à haute température. Le pic de tan δ est également plus élargi. La perte du comportement entropique sur la gamme de température analysée et l'élargissement de la relaxation principale peuvent résulter du volume de polymère occlus à l'intérieur des agrégats qui relaxe à des températures plus élevées [4].

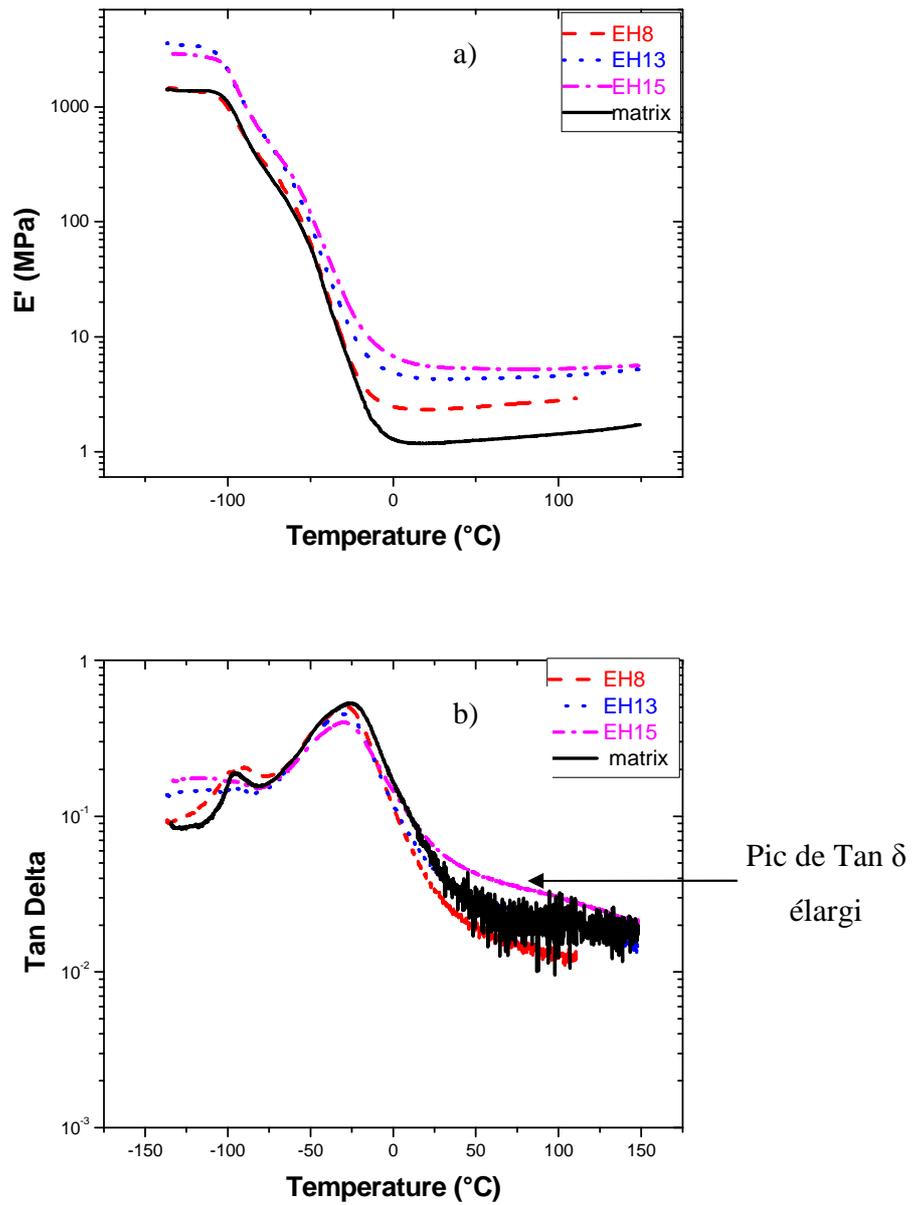


Figure IV-2: Analyse des propriétés viscoélastiques par DMA en fonction de la température pour les nanocomposites EH a) Module de conservation,  $E'$  b) facteur de perte,  $\tan \delta$

### **IV.1.3 Analyse du comportement des nanocomposites à interactions physiques fortes (NF et ENF)**

Les nanocomposites chargés avec des nanoparticules non fonctionnalisées ont des propriétés viscoélastiques qui dépendent de la concentration en nanoparticules (cf Figure IV-3 et Figure IV-4). A faible fraction volumique ( $\Phi_{\text{SiO}_2} < 15 \%$ ), le comportement des nanocomposites est similaire à celui de la matrice, uniquement un effet de renforcement est observé. A plus forte fraction volumique de silice ( $\Phi_{\text{SiO}_2} > 15 \%$ ), le comportement entropique caractéristique des élastomères n'est plus observable sur la gamme de température analysée, le module de conservation diminue avec la température au niveau du plateau caoutchoutique. La relaxation principale  $T_\alpha$ , déduite des Figure IV-3b et Figure IV-4b n'est plus correctement définie mais elle s'étale jusqu'à 50°C. Les analyses microstructurales par SAXS et MET ont montré que les nanocomposites NF et ENF présentent respectivement une structure percolante (agrégat de taille infinie) pour des fractions volumiques supérieures à 15 % vol et 19 % vol. Les chaînes de polymère peuvent donc, en plus de s'adsorber (liaisons hydrogène) à la surface des nanoparticules, être piégées et contraintes dans le réseau de charges [5]. Ce phénomène peut éventuellement réduire la mobilité des chaînes de polymère et engendrer un étalement de la  $T_\alpha$ .

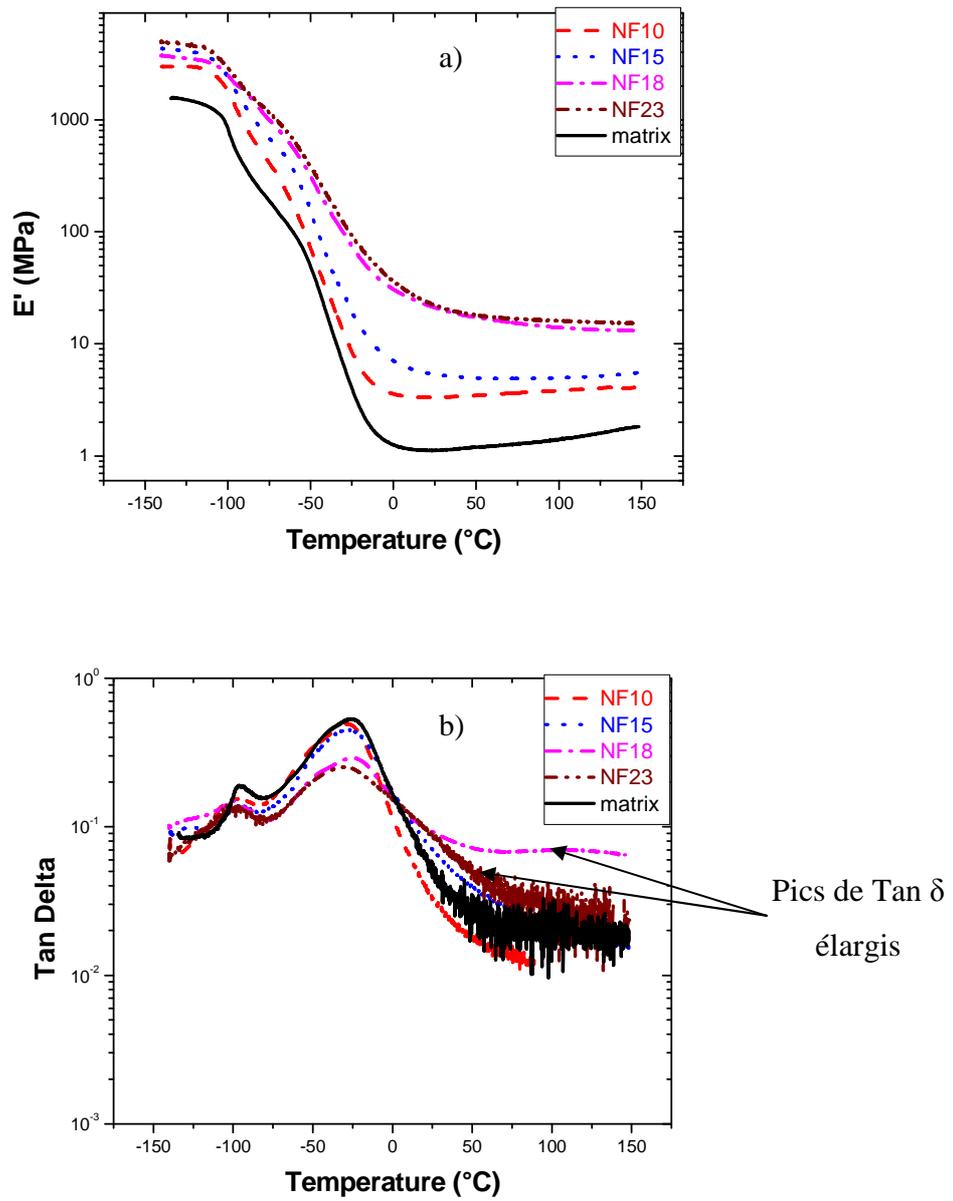


Figure IV-3: Analyse des propriétés viscoélastiques par DMA en fonction de la température pour les nanocomposites NF a) Module de conservation,  $E'$  b) facteur de perte,  $\tan \delta$

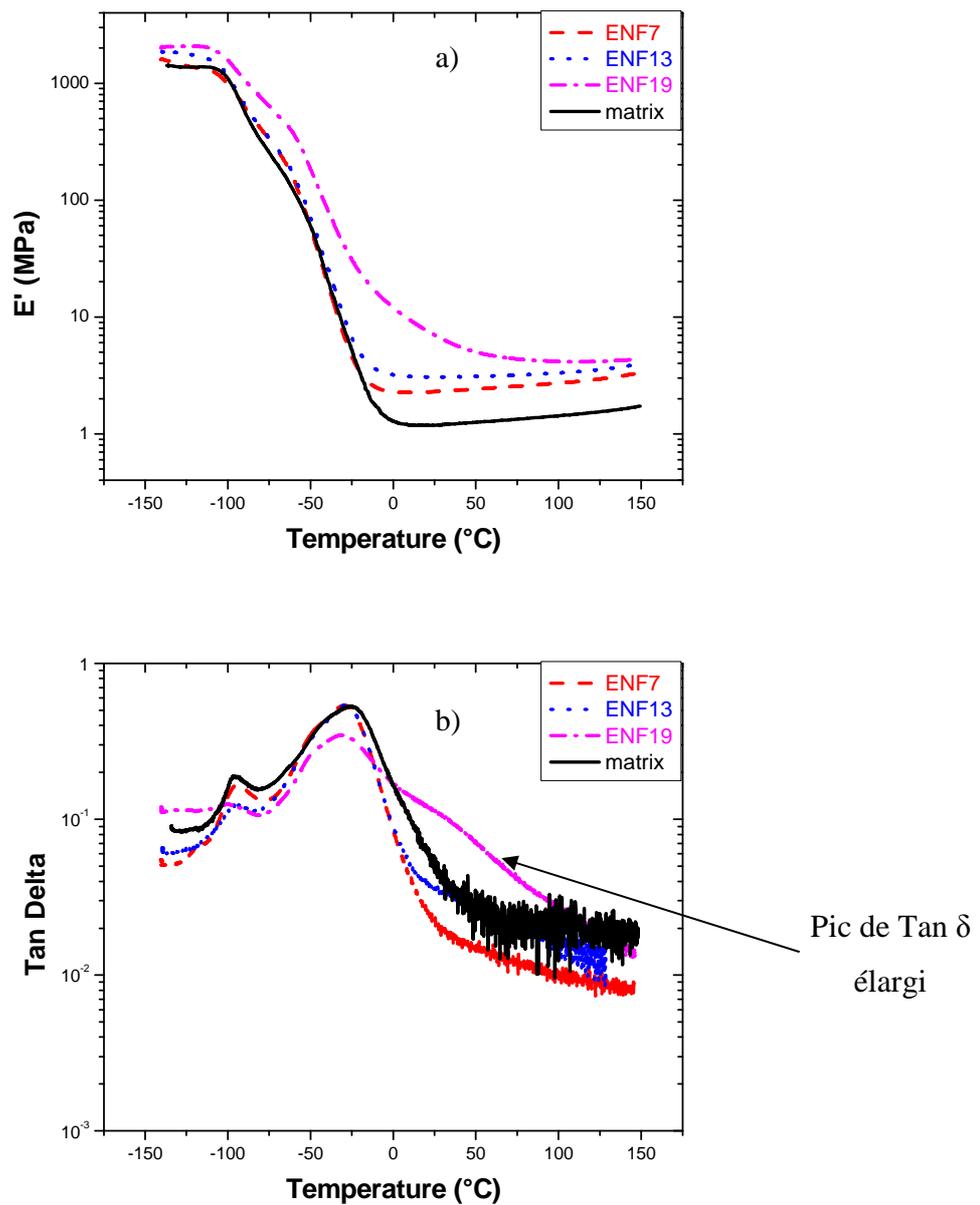


Figure IV-4: Analyse des propriétés viscoélastiques par DMA en fonction de la température pour les nanocomposites ENF a) Module de conservation,  $E'$  b) facteur de perte,  $\tan \delta$

#### **IV.1.4 Analyse du comportement des nanocomposites à interactions covalentes (HA)**

Les nanocomposites renforcés par les nanoparticules doublement greffées présentent un comportement mécanique similaire à celui des nanocomposites NF (cf Figure IV-5). Le comportement caoutchoutique est conservé pour les faibles fractions volumiques ( $\Phi_{\text{SiO}_2} < 14 \%$ ), seul un effet de renforcement est observé. Au-delà de cette fraction volumique, ce comportement n'est plus conservé et on observe un léger étalement du facteur de perte au dessus de  $T_\alpha$ . Comme il a été montré dans le chapitre III, les nanocomposites HA fortement chargés en silice sont proches du seuil de percolation. De plus, dans ces systèmes, des liaisons covalentes s'établissent entre les nanoparticules et la matrice. L'étalement de la relaxation principale,  $T_\alpha$ , peut donc s'expliquer par la relaxation à plus haute température du polymère lié par liaisons covalentes ou par le polymère occlus entre les mailles du réseau de silice.

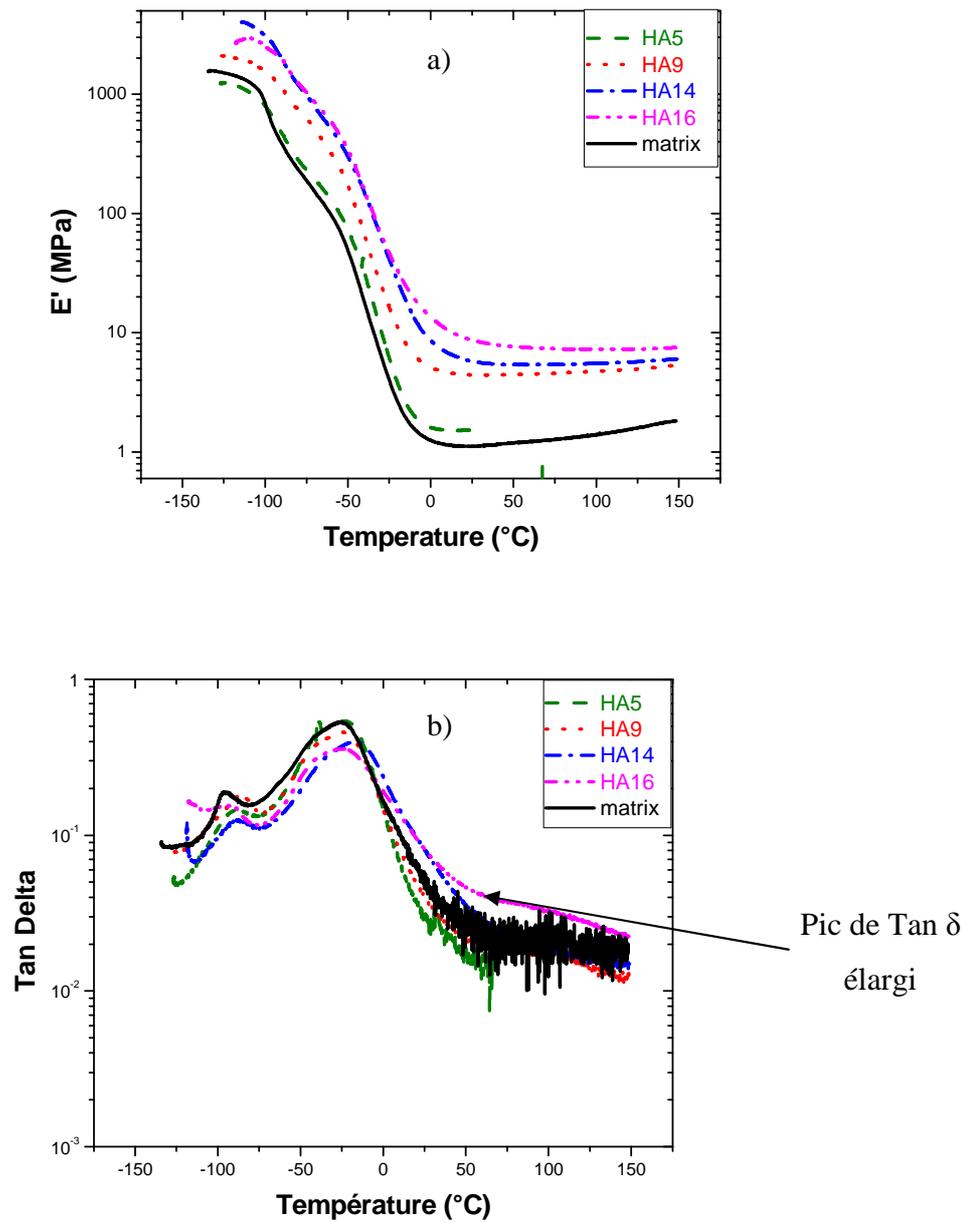


Figure IV-5: Analyse des propriétés viscoélastiques par DMA en fonction de la température pour les nanocomposites HA a) Module de conservation,  $E'$  b) facteur de perte,  $\tan \delta$

## ***IV.2 Renforcement mécanique***

L'incorporation de charges dans une matrice de polymère induit donc systématiquement une augmentation du module de conservation du nanocomposite. Le renforcement mécanique est une écriture largement utilisée dans la littérature et permet de mettre en évidence cette augmentation de module. Il est calculé en divisant le module du nanocomposite par le module de la matrice élastomère. Dans le paragraphe suivant, le renforcement des nanocomposites synthétisés est comparé à différents modèles théoriques.

### **IV.2.1 Modèles théoriques**

#### ***IV.2.1.1 Modèles hydrodynamiques***

Afin de prédire le renforcement mécanique dans les nanocomposites, de nombreux modèles théoriques ont été développés en se basant sur l'équation de A. Einstein [6] développée en 1906. Dans l'équation 12, des charges rigides, sphériques, isolées, incompressibles et entièrement mouillables sont dispersées dans un milieu continu de viscosité  $\eta_0$ . L'expression résultante relie la viscosité du mélange  $\eta$  à la fraction volumique en charge  $\Phi$ :

$$\eta = \eta_0 \times (1 + 2,5\Phi) \quad (12)$$

H.M. Smallwood [7], par analogie, a remplacé la viscosité par le module de conservation afin d'obtenir l'équation 13 où  $E'_0$  est le module de conservation de la matrice non chargée :

$$E' = E'_0 \times (1 + 2,5\Phi) \quad (13)$$

Cette relation n'étant pas applicable pour les fortes fractions volumiques, E. Guth et O. Gold [8] ont introduit un terme du second ordre afin de tenir compte des interactions interparticulaires intervenant aux fortes fractions volumiques (cf équation 14)

$$E' = E'_0 \times (1 + 2,5\Phi + 14,1\Phi^2) \quad (14)$$

Le modèle de Guth et Gold prend uniquement en compte les effets hydrodynamiques, il ne tient donc pas compte des éventuelles interactions spécifiques (agrégations) entre charges ni des interactions entre le polymère et les nanoparticules. Ce modèle ne fait intervenir ni les notions de chaînes de polymère liées à la surface des nanoparticules, de chaînes de polymère occluses au sein, ou entre les agrégats, ni des effets de microstructure.

### IV.2.1.2 Modèles de percolation

La théorie de la percolation est une loi géométrique mais elle peut être transposée aux propriétés mécaniques. En effet, des auteurs comme Chabert et coll. [10] ont mis en évidence, dans des systèmes composés d'une matrice de polybutylacrylate renforcée par des nanoparticules rigides de polystyrène, une augmentation exponentielle du module d'Young lorsqu'un réseau de polystyrène est formé au sein de la matrice. Un traitement thermique préalable a permis la coalescence des sphères rigides au sein de la matrice souple. Le schéma de la Figure IV-6 rappelle les différents constituants d'une microstructure percolante de sphères [9].

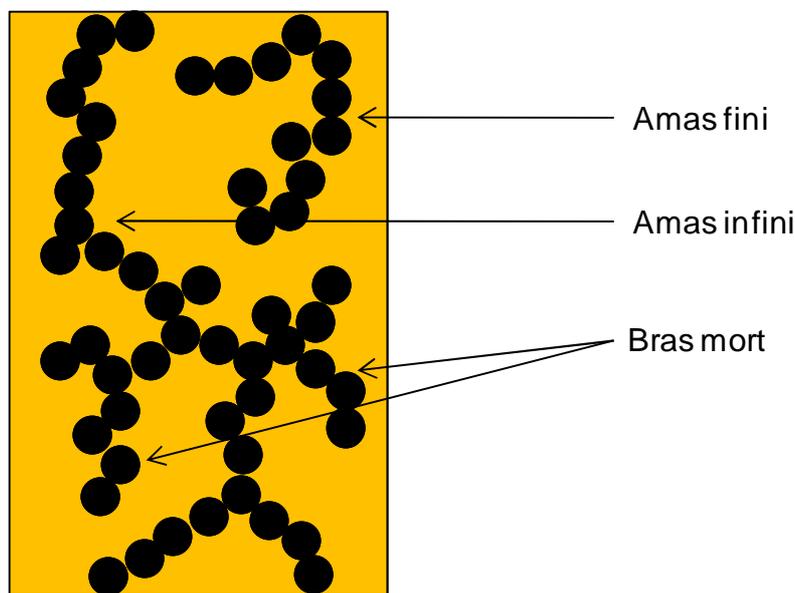


Figure IV-6: Schéma illustrant la percolation d'un réseau de charges sphériques

Le comportement de ces composites peut être modélisé avec un modèle série-parallèle de Takayanagi et coll. [11] adapté aux phénomènes de percolation par Ouali et coll. [12] puis par J. Kolařík [13] (cf Figure IV-7). Dans ce modèle, le composite est décrit par le couplage en parallèle d'une phase rigide, composée de la fraction volumique théorique de réseau de charges, et d'une phase souple, composée de la matrice renforcée par les charges ne composant pas le réseau (agrégats isolés, bras morts). La fraction volumique de nanoparticules composant le réseau de charges est calculée à partir de la théorie de la percolation avec deux paramètres :  $\Phi_c$ , le seuil de percolation et  $b$ , un exposant critique.

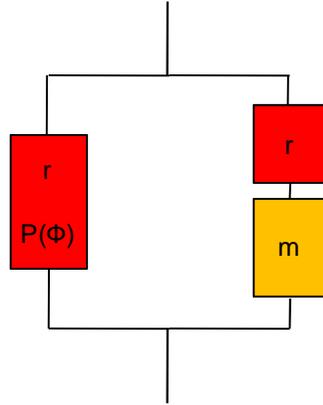


Figure IV-7: Modèle série-parallèle de Takayanagi adapté à la théorie de la percolation

Dans ce modèle,  $P$  représente la fraction volumique de renfort percolant composant l'agrégat de taille infinie.  $P$  peut s'exprimer en fonction de la fraction volumique,  $\Phi$ , de renfort suivant l'équation 15 issue de la théorie de la percolation:

$$P(\Phi) = 0 \quad \Phi < \Phi_c \quad (15)$$

$$P(\Phi) = \left( \frac{\Phi - \Phi_c}{1 - \Phi_c} \right)^b \quad \Phi > \Phi_c$$

Une valeur de  $b$  égale à 1,8 est communément utilisée, P.G. De Gennes [14] ayant justifié cette valeur par le fait que les bras morts de l'agrégat infini ne participent pas à la transmission des efforts. Le modèle développé est constitué d'une phase rigide correspondant au réseau percolant de renforts et d'une autre phase composée de la matrice,  $m$ , montée en série avec les renforts non percolants,  $r$ . Le module,  $E'$ , peut s'écrire selon l'équation 16.

$$E' = \frac{3 \times (1 - 2P(\Phi) + P(\Phi)\Phi)E_m E_r + (1 - \Phi)P(\Phi)E_r^2}{(1 - \Phi)E_r + (\Phi - P(\Phi))E_m} \quad (16)$$

où  $E_r$  est le module de la phase rigide (réseau percolant) et  $E_m$ , le module de la matrice.

Ce modèle permet d'estimer le module et donc le renforcement des nanocomposites dont les charges forment un réseau percolant. La percolation géométrique des nanoparticules de silice a été montrée dans le chapitre III pour les nanocomposites à interactions fortes. La comparaison de leurs propriétés mécaniques avec celles obtenues à partir de ce modèle peut nous apporter de précieuses informations sur le transfert des efforts dans ces matériaux.

## IV.2.2 Etude du renforcement pour les systèmes à interactions physiques faibles

Une analyse plus précise du renforcement mécanique pour les cinq séries de nanocomposites permet une interprétation complète du rôle joué par la microstructure et par les interactions charge-charge et charge-matrice. Le renforcement calculé au niveau du plateau caoutchoutique (à une température de 60°C correspondant à  $T/T_\alpha = 1,35$ ) pour tous les nanocomposites est représenté sur la Figure IV-8 en fonction de la fraction volumique en silice,  $\Phi_{\text{SiO}_2}$ .

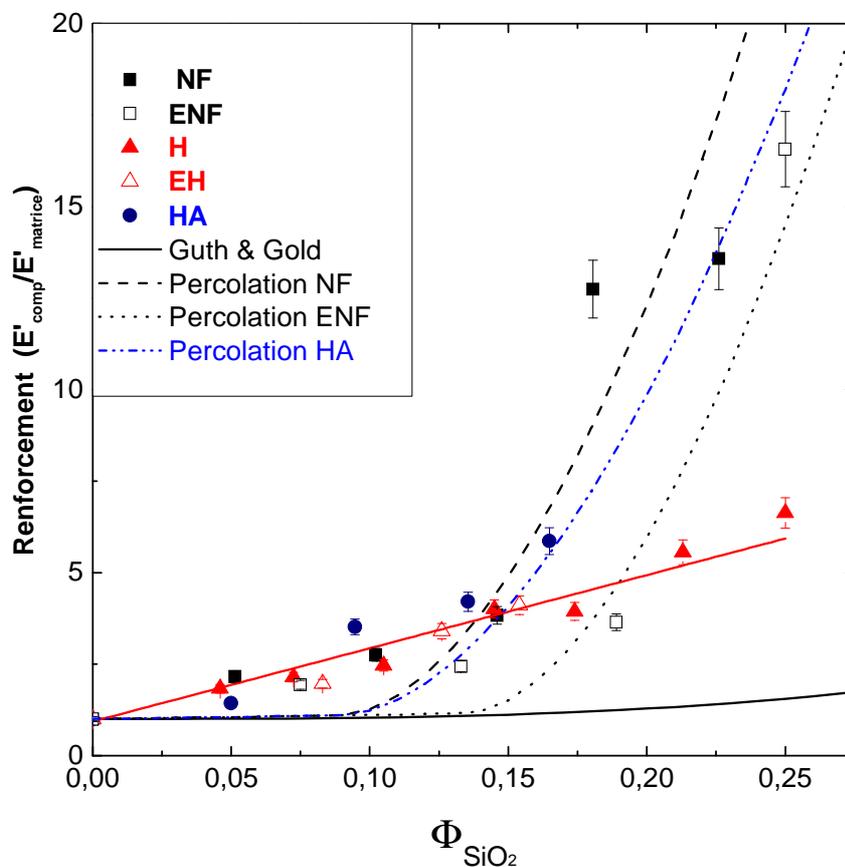


Figure IV-8: Analyse du renforcement mécanique,  $E'_{\text{comp}}/E'_{\text{matrice}}$ , mesuré à  $T/T_\alpha = 1,35$  à partir des mesures de DMA en fonction de la fraction volumique en silice,  $\Phi_{\text{SiO}_2}$ . La ligne noire correspond au renforcement estimé par le modèle de Guth et Gold (équation 14), les courbes pointillées correspondent au renforcement calculé avec le modèle de percolation (équation 16), NF (- - -), ENF (. . . .), HA (- . - . -)

Pour tous les matériaux synthétisés, une légère augmentation du renforcement mécanique est observée pour les faibles fractions volumiques ( $\Phi_{\text{SiO}_2} < 10\%$ ). La fraction volumique en nanoparticules est trop faible pour observer une influence de la microstructure ou des effets

d'interface. Le renforcement reste proche de celui calculé par le modèle de Guth et Gold. Aux taux de silice plus élevés, pour les nanocomposites H et EH, le renforcement mécanique augmente quasi linéairement avec la fraction volumique en nanoparticules de silice quel que soit l'état d'agrégation. Pour les nanocomposites H, les mesures de SAXS ont montré que les nanoparticules restent parfaitement dispersées (forces répulsives entre nanoparticules) quelle que soit la fraction volumique. Dans ce cas, le renforcement mécanique observé résulte de la simple incorporation de sphères dures dans une matrice souple. Cependant, bien que le modèle de Guth et Gold ne soit plus pertinent aux fortes fractions volumiques et qu'il sous-estime la valeur du renforcement [10], on peut en conclure, pour les matériaux renforcés par des nanoparticules hydrophobisées, que le renforcement mécanique dépend uniquement de la fraction volumique en nanoparticules. L'état de dispersion des nanoparticules ne paraît pas avoir un effet sur la valeur du module d'Young, Ces nanocomposites H et EH se comportent comme des matériaux souples renforcés par une fraction volumique donnée de particules dures dont la taille n'importe pas.

### IV.2.3 Etude du renforcement pour les systèmes à interactions physiques fortes

Dans les systèmes à interactions physiques fortes entre nanoparticules (nanocomposites NF et ENF), le renforcement augmente de façon exponentielle (cf Figure IV-8) à partir d'une fraction volumique critique ( $\Phi_{\text{SiO}_2} = 18\%$  pour NF et  $23\%$  pour ENF), ce comportement est caractéristique du phénomène de percolation mécanique. Les résultats de SAXS et de MET ont mis en évidence la formation d'un réseau percolant infini aux fortes fractions volumiques. Au-delà de la percolation géométrique, ce comportement mécanique critique peut être expliqué par la formation de liaisons physiques rigides entre les nanoparticules (*via* les liaisons hydrogène entre les groupements silanols de la surface des nanoparticules), permettant ainsi le transfert des forces mécaniques au sein du réseau de charges.

Le modèle de percolation mécanique (paragraphe IV.2.1.2) a été appliqué aux valeurs de renforcement déterminées pour les nanocomposites NF et ENF et le résultat est donné sur la Figure IV-8. Les points expérimentaux peuvent être correctement décrits par la courbe calculée avec comme paramètres d'entrée  $b = 1,8$ ,  $E_r = 900$  MPa et  $\Phi_c = 9\%$  et  $13,5\%$  respectivement pour les nanocomposites NF et ENF. Pour des fractions volumiques,  $\Phi_{\text{SiO}_2}$ , inférieures au seuil de percolation,  $\Phi_c$ , les nanoparticules sont connectées en petits agrégats isolés, le modèle est alors réduit à un modèle en série induisant un faible renforcement mécanique. Dès que la fraction

volumique dépasse le seuil de percolation ( $\Phi_{\text{SiO}_2} > \Phi_c$ ), un agrégat de taille infini commence à se former. Un réseau rigide de charges connectées (avec un module d'environ 900 MPa, valeur qui paraît cohérente pour un réseau de silice) est alors formé au sein de la matrice ce qui induit un saut de module. Les seuils de percolation ajustés par le modèle sont proches des valeurs déduites des résultats de SAXS ( $\Phi_c \sim 15\%$  et  $19\%$  pour les nanocomposites NF et ENF respectivement). Le seuil de percolation plus élevé obtenu pour les nanocomposites ENF s'explique par la forme plus compacte des agrégats de silice formés dans la matrice élastomère. Dans ce cas, la percolation correspond à la percolation d'agrégats de taille finie comme montré dans le chapitre III.

#### IV.2.4 Etude du renforcement pour les systèmes à interactions covalentes

Le comportement des nanocomposites HA apparaît relativement similaire à celui des nanocomposites NF. En effet, le renforcement augmente avec la fraction volumique mais il est supérieur à celui des systèmes NF pour des fractions volumiques comprises entre 10 et 15%. Bien avant le seuil de percolation (attendu pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} \sim 15\%$  d'après les analyses SAXS du chapitre III), le transfert de contrainte entre les nanoparticules et la matrice PDMS au travers des liaisons covalentes dans le cas des nanocomposites HA est plus efficace que par les interactions physiques (liaisons hydrogène entre les silanols de surface des nanoparticules et le PDMS) mises en jeu dans les nanocomposites NF. Par conséquent, un renforcement mécanique plus important est observé pour les nanocomposites HA aux faibles fractions volumiques.

D'autre part, aux fortes fractions volumiques ( $\Phi_{\text{SiO}_2} > 15\%$ ), la valeur du renforcement du nanocomposite HA16 semble diverger. L'augmentation exponentielle du renforcement est plus forte pour les nanocomposites NF que pour les nanocomposites HA. En effet, bien que ces nanocomposites n'aient pas pu être obtenus aux fortes fractions volumiques avec le même état de dispersion et la même densité de réticulation, on peut supposer qu'une sorte de percolation souple apparaît (c'est-à-dire avec un plus faible module d'Young du réseau de charges). Dans le cas des nanoparticules non fonctionnalisées, de très nombreuses liaisons hydrogène se créent au travers des silanols de surface (pouvant être estimés à 10 000 par nanoparticule), un réseau extrêmement rigide et cassant en résulte (module estimé à 900 MPa). Au contraire, les nanoparticules HA sont fonctionnalisées à partir des nanoparticules hydrophobisées, H, sur lesquelles environ 250 groupes portant une fonction acide carboxylique sont greffés. Le nombre de liaisons covalentes créées à partir de la nanoparticule est donc parfaitement contrôlé par le greffage des fonctions acide carboxylique et aucune autre interaction forte n'est mise en jeu de part la présence des

groupements hydrophobes. Lorsque le réseau de charges est créé au dessus du seuil de percolation, les nanoparticules sont reliées entre elles, soit par liaison chimique directe (par le MAPO, l'agent réticulant trifonctionnel) soit par l'intermédiaire d'une ou plusieurs chaînes de PDMS pontant deux nanoparticules. De cette manière, on peut s'attendre à un réseau de charges plus souple pour les nanocomposites HA que dans le cas des nanocomposites NF. En extrapolant les valeurs de renforcement avec le modèle de percolation précédent (cf Figure IV-8), une valeur de module de réseau de charges,  $E_r$ , de 700 MPa est estimée (avec  $b = 1,8$  et  $\Phi_c = 9\%$ ), plus faible que la valeur du réseau de charges des nanocomposites NF et ENF. Le seuil de percolation,  $\Phi_c = 9\%$ , est équivalent pour les nanocomposites HA et NF. Ces nanocomposites étant tous deux composés d'agrégats ramifiés et fractals, il est cohérent qu'ils aient des seuils de percolation proches.

La percolation mécanique des nanocomposites HA est moins prononcée que pour les nanocomposites NF à cause de la souplesse du réseau de charges formé. L'existence de liaisons fortes entre la matrice et les nanoparticules HA (comparées aux liaisons physiques entre les nanoparticules NF et la matrice) permet d'obtenir une augmentation plus graduelle du renforcement mécanique aux plus faibles fractions volumiques de nanoparticules.

### ***IV.3 Conclusion***

Les propriétés mécaniques dans le domaine linéaire des différents nanocomposites synthétisés ont été analysées dans ce chapitre. Aux faibles fractions volumiques ( $\Phi_{\text{SiO}_2} < 10\%$ ), le comportement viscoélastique est peu influencé par la microstructure ou par la nature des interactions charge-polymère. Le renforcement s'explique principalement par le simple effet de la dispersion de particules primaires ou d'agrégats primaires rigides au sein d'une matrice élastomère. Le module d'Young des nanocomposites augmente linéairement avec la fraction volumique en silice jusqu'à atteindre deux fois la valeur de la matrice pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} \approx 10\%$ .

Pour les systèmes à interactions faibles, nanocomposites H et EH, dont les particules primaires isolées ont des interactions répulsives entre elles, le renforcement mécanique augmente linéairement quelles que soient la fraction volumique en nanoparticules et la microstructure du matériau. Dans ce cas, l'état d'agrégation des charges n'influence donc pas le renforcement mécanique. Un étalement de la relaxation principale,  $T_{\alpha}$ , est cependant visible pour la structure agglomérée aux plus fortes fractions volumiques (nanocomposite EH15), pouvant être attribué à un volume occlus de chaînes de polymère au sein des agrégats retardant sa relaxation principale.

Dans le cas où les interactions sont plus fortes (nanocomposites NF, ENF et HA), la formation d'un réseau percolant mécaniquement actif peut avoir lieu au dessus d'une fraction volumique critique, ou seuil de percolation,  $\Phi_c$ . Le seuil de percolation apparait à des fractions volumiques plus faibles lorsque la dispersion des nanoparticules ainsi que la ramification des agrégats formés sont augmentées. Dans ce cas, un réseau dense avec une maille bien définie est formé alors qu'un réseau plus compact est formé lorsque les agrégats primaires sont compacts et peu ramifiés. Au dessus du seuil de percolation, la valeur du renforcement mécanique est uniquement dirigée par la rigidité du réseau ainsi formé (c'est-à-dire la densité et la force des liaisons interparticulaires). De ces mesures, nous avons émis l'hypothèse que le réseau composé des nanoparticules non fonctionnalisées (interactions par liaisons hydrogène entre les silanols de surface des nanoparticules) est plus rigide que celui formé par les nanoparticules HA (interactions par liaisons covalentes ou pont de chaînes de PDMS *via* les 250 fonctions acide carboxylique greffées à leur surface). Le comportement entropique au niveau du plateau caoutchoutique disparaît pour les nanocomposites renforcés par un réseau percolant, la relaxation principale,  $T_a$ , est également étalée vers les plus hautes températures. Les fortes interactions entre la matrice de PDMS et les nanoparticules ainsi que le polymère emprisonné à l'intérieur du réseau percolant peuvent expliquer ce changement dans les propriétés viscoélastiques.

**IV.4 Bibliographie**

1. D. Katz, *Correlation Between Molecular Structure and Some Bulk Properties of Highly Crosslinked Polysiloxanes*. Journal of Polymer Science : Polymer Symposia, 1974. **46** (1): p. 139-148.
2. D. Katz et I.G. Zewi, *Some Rheological Properties of Highly Crosslinked Polysiloxanes*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1975. **13**(3): p. 645-658.
3. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press ed., 1953.
4. J. Ramier, *Comportement Mécanique d'élastomères Chargés, Influence de l'adhésion Charge-Polymère, Influence de la Morphologie*. Thèse, INSA Lyon, 2004.
5. M.I. Aranguren, E. Mora, and C.W. Macosko, *Compounding Fumed Silicas into Polydimethylsiloxane: Bound Rubber and Final Aggregate Size*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. **195**(2): p. 329-337.
6. A. Einstein, *Zur Theorie der Brownschen Bewegung*. Annalen der Physik, 1906. **324**(2): p. 371-381.
7. H.M. Smallwood, *Limiting Law of the Reinforcement of Rubber*. Journal of Applied Physics, 1944. **15**(11): p. 758-766.
8. E. Guth and O. Gold, *On the Hydrodynamical Theory of the Viscosity of Suspensions*. physical review, 1938. **53**: p. 322.
9. E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J.Y. Cavaille, R. Dendievel, C. Gauthier, J.L. Putaux, and A. Zaoui, *Filler-Filler Interactions and Viscoelastic Behavior of Polymer Nanocomposites*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **381**(1-2): p. 320-330.
10. F. Dalmas, *Composites à Matrice Polymère et Nanorenforts Flexibles : Propriétés Mécaniques et Electriques*. Thèse, INPG Grenoble, 2005.
11. M. Takayanagi, S. Uemura, and S. Minami, *Application of Equivalent Model Method to Dynamic Rheo-Optical Properties of Crystalline Polymer*. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1964. **5**(1): p. 113-122.
12. N. Ouali, J.Y. Cavaille, and J. Perez, *Elastic, Viscoelastic and Plastic Behavior of Multiphase Polymer Blends*. Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 1991. **16** (1): p. 55-60.
13. J. Kolarik, *Simultaneous Prediction of the Modulus, Tensile Strength and Gas Permeability Of Binary Polymer Blends*. European Polymer Journal, 1997. **34**(5/6): p. 585-590.
14. P.G. De Gennes, *On the relation between percolation theory and the elasticity of gels*. Journal de Physiques Lettres, 1976. **37** (1): p. 1-3.



**Chapitre V : Caractérisation mécanique :  
viscoélasticité non-linéaire**

Les différentes caractérisations réalisées dans les chapitres précédents ont permis d'aboutir à une bonne connaissance des microstructures et des propriétés mécaniques dans le domaine linéaire des différents nanocomposites synthétisés. Ces résultats constituent une importante base de données pour analyser de manière précise le comportement mécanique des matériaux dans le domaine non-linéaire (effet Payne). Dans cette étude, les résultats sont analysés avec différents modèles théoriques permettant de discuter l'origine de l'effet Payne observé.

### ***V.1 Aspects réversibles et irréversibles de l'effet Payne***

Les propriétés mécaniques dynamiques (module de conservation et module de perte) en cisaillement ont été étudiées en fonction de la déformation appliquée. Les mesures ont été réalisées à une température constante (308 K) et à une fréquence constante (1 Hz) sur une gamme de déformation allant de 0,05 à 30%, l'échantillon étant serré à  $0,5 \text{ lb.in}^{-1}$  dans les mors et soumis à 10 cycles de déformation. Typiquement, un nanocomposite conduit aux résultats présentés dans la Figure V-1 où une chute du module de conservation  $G'$ , associée à un pic du module de perte  $G''$ , est observée. Ce comportement, caractéristique de l'effet Payne, est observé uniquement pour les élastomères renforcés alors que les valeurs de  $G'$  et de  $G''$  de la matrice restent constantes avec la déformation. L'amplitude de cet effet est plus importante lors du premier balayage en déformation, alors que lors des suivants, les courbes se superposent parfaitement. Le premier balayage en déformation peut impliquer une décohésion à l'interface charge-matrice ou une rupture d'agrégats. Ces ruptures de liens, dépendantes de la déformation appliquée, ne sont pas réversibles, expliquant la différence d'amplitude entre le premier balayage et les suivants. Pour la suite de l'étude, le premier balayage en déformation ne sera pas analysé et nous nous focaliserons sur les balayages suivants. Les valeurs de modules à déformation initiale et finale sont appelées respectivement  $G'_0$  et  $G'_\infty$ . Il est important de noter que la notion de module infini est parfois mal adaptée dans le cas de nos résultats. En effet, pour certains nanocomposites présentant des valeurs de module de conservation élevées, il est difficile d'observer un plateau de module à déformation maximale. La limitation de l'appareillage utilisé (force maximale de 11N) n'a pas permis d'accéder à des déformations supérieures même en réduisant la taille des échantillons analysés. Néanmoins, toutes les courbes présentées dans cette étude tendent vers un plateau de module infini. Enfin, on peut également noter que pour la matrice, on retrouve la même valeur de module de traction *via* la relation  $E' = 3G'$ , classique pour un élastomère.

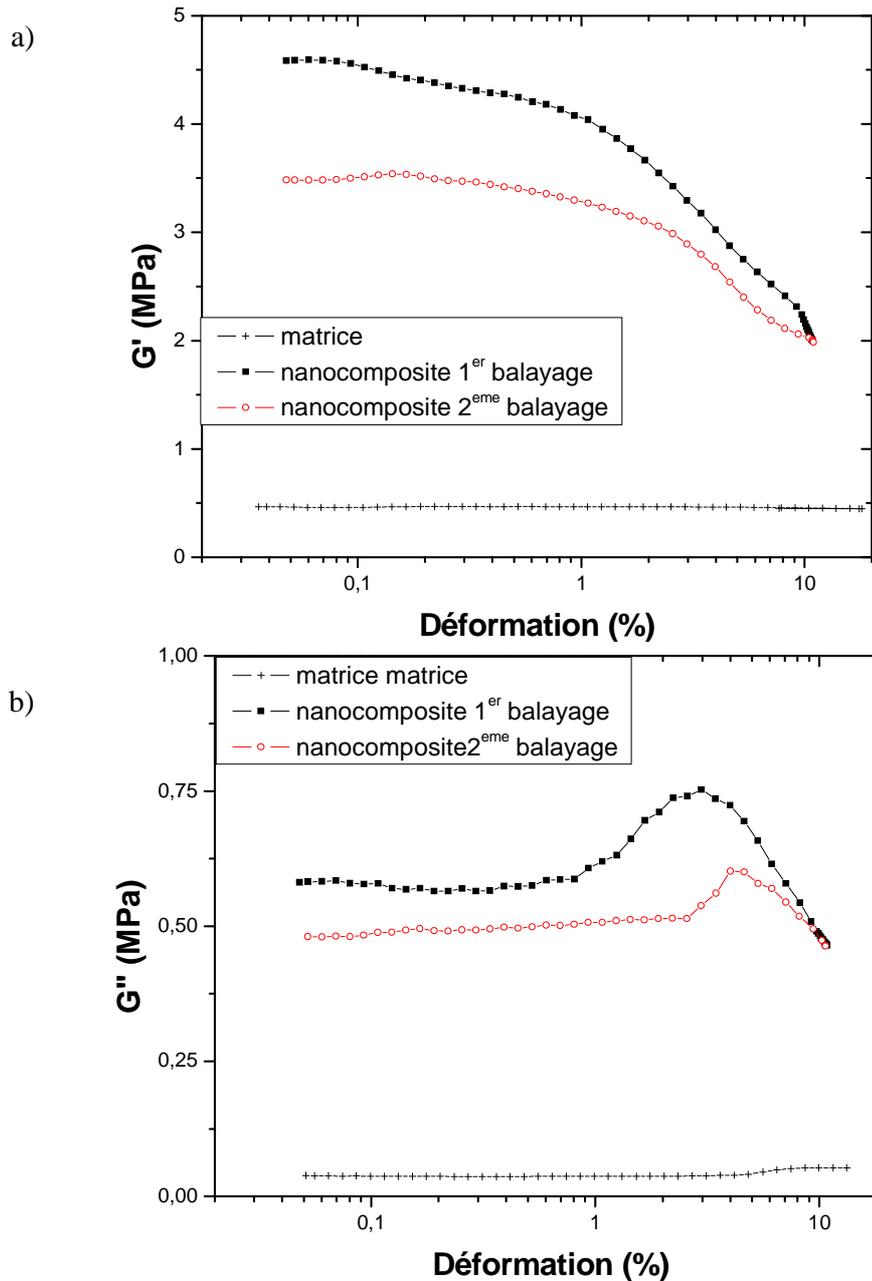


Figure V-1: Influence du nombre de balayages en déformation sur a) le module de conservation b) le module de perte

## V.2 Etude de l'effet Payne sur les nanocomposites à interactions physiques fortes

Dans un premier temps, l'effet Payne a été analysé sur les nanocomposites NF et ENF qui ont une microstructure composée d'agrégats fractals et ramifiés (NF) ou d'agrégats compacts et peu ramifiés (ENF) à faible fraction volumique en nanoparticules, et qui présentent un réseau

percolant de silice pour des fractions volumiques supérieures à 15 et 19% respectivement pour les nanocomposites NF et ENF.

### V.2.1 Analyse du comportement des nanocomposites NF et ENF

Les Figure V-2 et Figure V-3 décrivent les résultats obtenus. Un effet non-linéaire, type effet Payne, est nettement observé pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} > 10\%$  dans les deux types de systèmes. Conformément aux données de la littérature, l'amplitude de l'effet Payne ( $\Delta G' = G'_0 - G'_\infty$ ) est très faible pour les faibles valeurs de  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  et devient plus marquée pour les nanocomposites renforcés avec plus de 18% de silice [1]. De plus, le maximum du module de perte,  $G''_{\text{max}}$  augmente avec  $\Phi_{\text{SiO}_2}$ . Pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} < 10\%$ ,  $G''$  reste semblable à celui de la matrice. Au-delà, sa valeur ainsi que son maximum,  $G''_{\text{max}}$  diffèrent fortement des valeurs obtenues pour la matrice. La valeur de déformation critique à laquelle apparait le maximum de  $G''$ ,  $\gamma_c$ , diminue avec  $\Phi_{\text{SiO}_2}$ .  $\gamma_c$  varie fortement aux faibles taux de charge jusqu'à atteindre une valeur quasi constante pour les matériaux ayant une fraction volumique supérieure à 18%. A ces fractions volumiques, l'existence d'un réseau de charges percolant mécaniquement actif a été précédemment montrée aussi bien pour les nanocomposites NF que pour les nanocomposites ENF :  $\gamma_c$  dépend donc de la microstructure tant que le seuil de percolation n'est pas atteint [1].

Les valeurs de module de conservation à déformation initiale,  $G_0$ , et finale,  $G_\infty$ , sont relativement similaires pour les nanocomposites ENF et NF jusqu'à des fractions volumiques respectivement de 19 et 18%. L'amplitude de l'effet semble toutefois légèrement supérieure pour les nanocomposites ENF. Il est donc possible d'en déduire qu'en dessous du seuil de percolation mécanique, l'effet Payne dépend peu de la microstructure. Pour des valeurs de  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  supérieures, le nanocomposite NF23 présente une valeur de module initiale  $G'_0$  supérieure au nanocomposite ENF23 alors que la valeur de leur module finale  $G'_\infty$  est du même ordre de grandeur (5-6 MPa). Les seuils de percolation sont respectivement de 15% et de 19% pour les nanocomposites NF et ENF. La fraction volumique de réseau percolant est donc plus importante pour le nanocomposite NF23 que pour ENF23. Le module  $G'_0$  et l'amplitude de l'effet Payne augmentent avec la fraction volumique de réseau percolant. Le maximum de  $G''$  de NF23 est également plus élevé que pour ENF23. Dans ces systèmes, la rupture d'agrégats peut interpréter l'effet Payne, la rupture d'un réseau plus large étant plus dissipative qu'un réseau peu dense. Après l'effet Payne, une fois le réseau rompu, la valeur de module  $G'_\infty$  est similaire pour les nanocomposites NF et ENF. Le module  $G'_\infty$  est principalement gouverné par des effets hydrodynamiques.

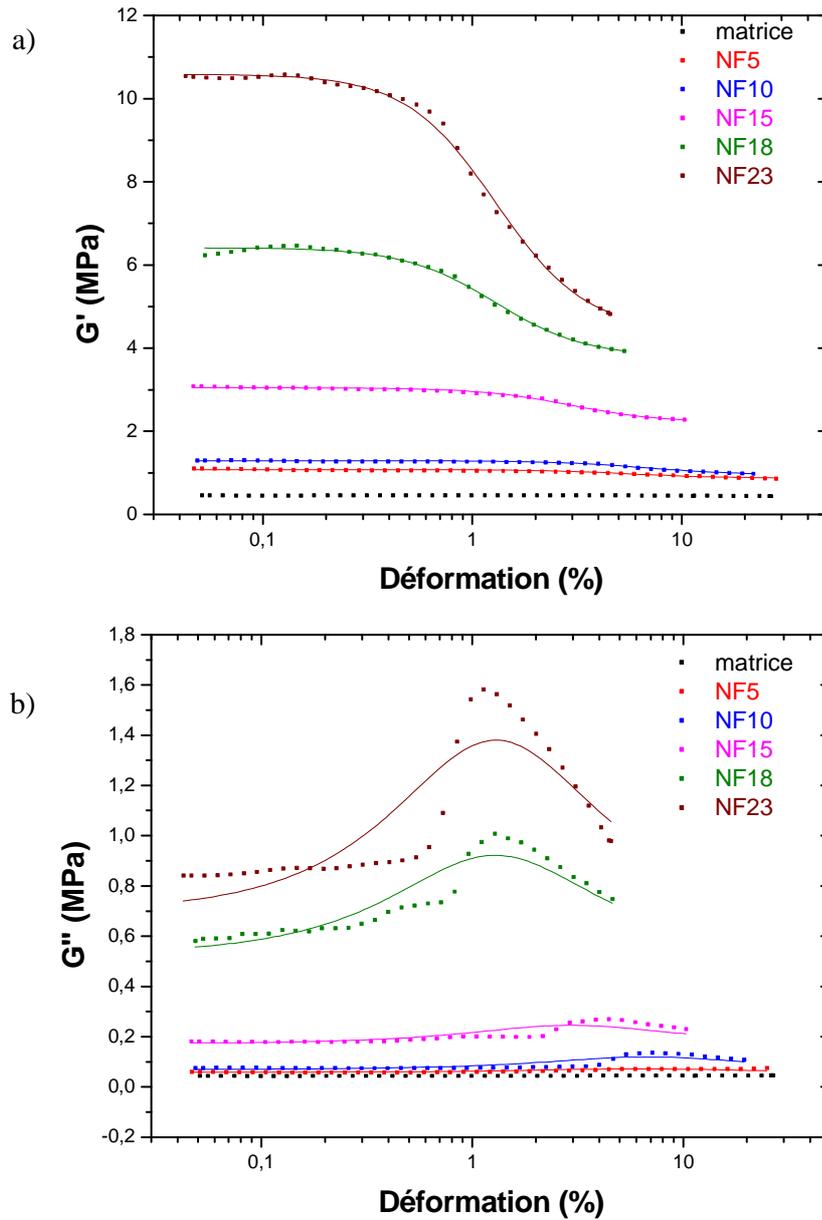


Figure V-2: Evolution a) du module de conservation et b) du module de perte en fonction de la déformation pour les nanocomposites NF. L'ajustement des points expérimentaux par le modèle de Kraus est représenté en trait plein

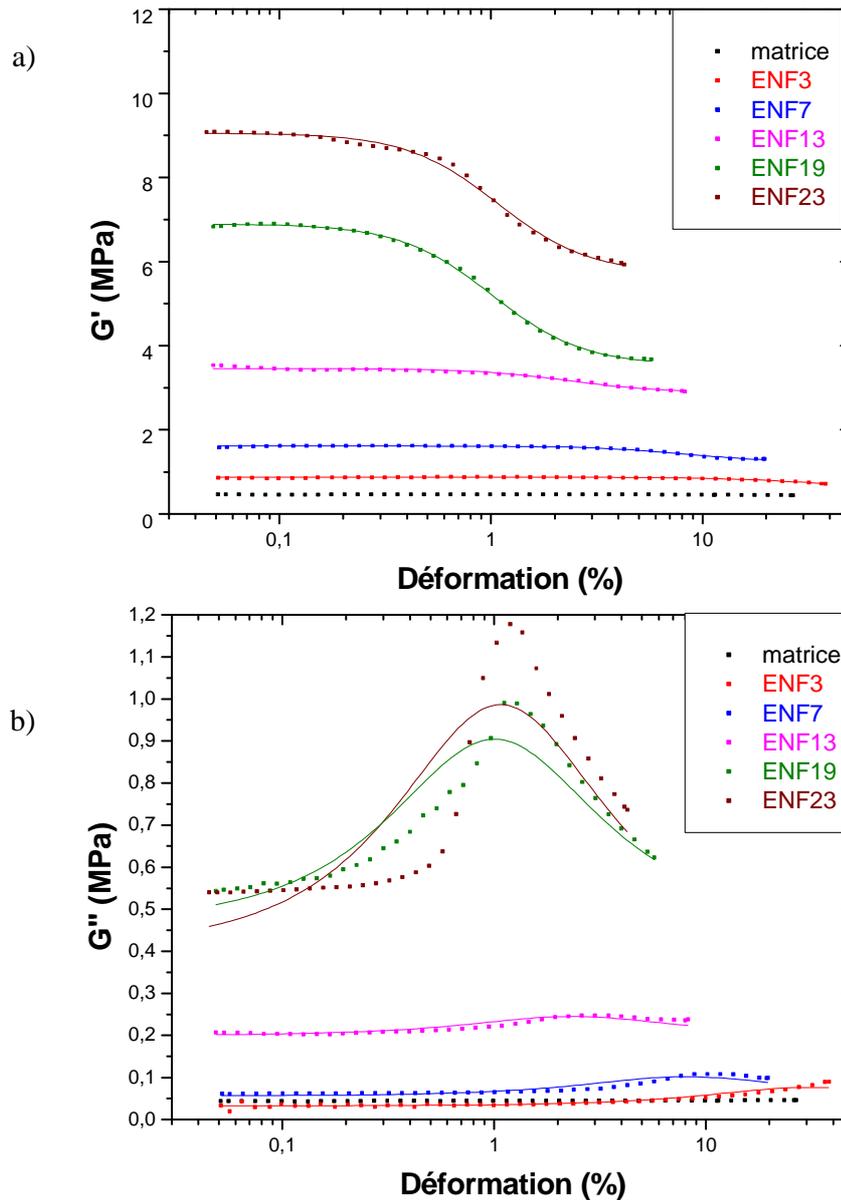


Figure V-3: Evolution a) du module de conservation et b) du module de perte en fonction de la déformation pour les nanocomposites ENF. L'ajustement des points expérimentaux par le modèle de Kraus est représenté en trait plein

## V.2.2 Description du modèle de Kraus

Les résultats précédents ont montré l'importance des interactions interparticulaires sur l'effet Payne, la rupture de liens charge-charge pouvant certainement expliquer ce phénomène. Le modèle de Kraus interprète l'effet Payne comme une rupture de liens entre charges et est donc adapté aux nanocomposites NF et ENF [2].

Ce modèle se base sur l'hypothèse que l'aspect réversible de l'effet Payne est dû à l'agglomération-désagglomération de particules. G. Kraus a fondé sa théorie sur l'hypothèse que les forces de Van der Waals exercent une force de rappel,  $F_r$ , sur les particules provoquant une réagglomération du système après déformation. Au repos, la force de rappel est nulle et le potentiel d'interaction  $V$  est minimal lorsque les agrégats sont séparés d'une distance  $d_0$ , les agrégats sont alors dits « en contact » (cf Figure V-4). Lorsque le matériau est déformé, la distance  $d_0$  augmente de  $\delta d$  et la force de rappel,  $F_r$ , agit comme un ressort non-linéaire.

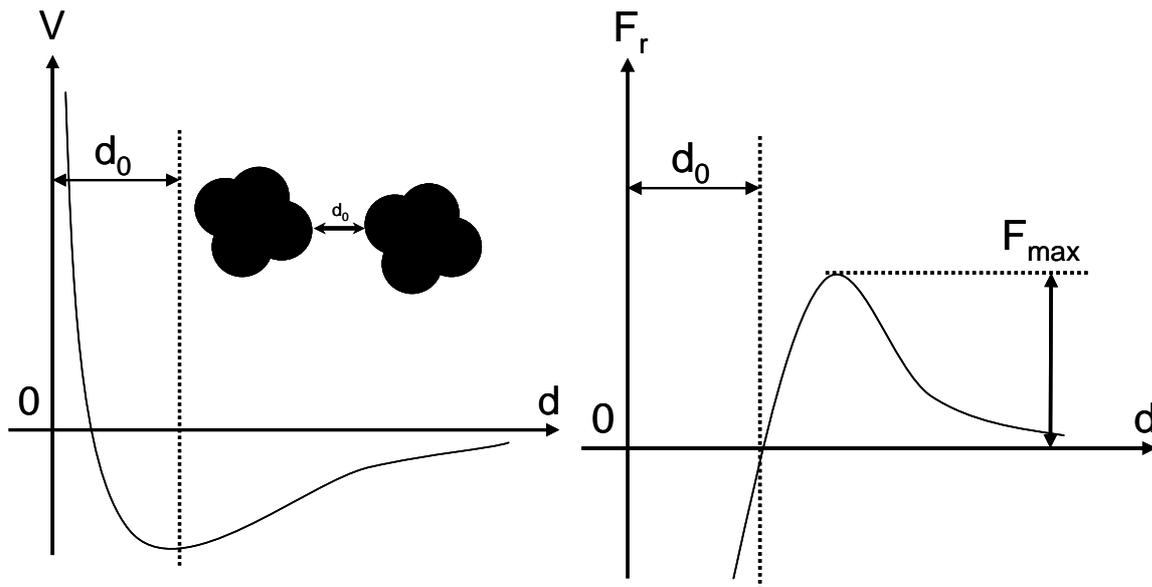


Figure V-4: Schéma de l'évolution du potentiel d'interaction,  $V$ , et de la force,  $F_r$ , en fonction de la distance dans le modèle de Kraus

Au repos, on considère  $N_0$  contacts entre agrégats par unité de volume,  $N_0$  dépendant de la fraction volumique de charge et de l'état de dispersion. Lorsque le nanocomposite est soumis à une déformation sinusoïdale tel que  $\gamma^* = \gamma \sin \omega t$ , G. Kraus émet l'hypothèse que des contacts charge-charge sont rompus et reformés. La vitesse de rupture résultante,  $V_r$ , dépend de l'amplitude de la déformation  $\gamma$ , du nombre de contacts entre agrégats,  $N$ , ainsi que d'une constante de vitesse de rupture  $k_r$  (cf équation 17 où  $m$  est une constante)

$$V_r = k_r \times \gamma^m \times N \quad (17)$$

De la même manière, la vitesse de reformation  $V_f$  peut s'écrire suivant l'équation 18 avec  $k_f$ , une constante de reformation.

$$V_f = k_f \times \gamma^{-m} \times (N_0 - N) \quad (18)$$

A l'équilibre les vitesses de rupture,  $V_r$ , et de reformation,  $V_f$ , sont égales, le nombre de contacts peut alors s'écrire suivant l'équation 19 avec  $\gamma_c = (k_f / k_r)^{1/2m}$  :

$$N = \frac{N_0}{1 + \left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right)^{2m}} \quad (19)$$

$(G'_0 - G'_\infty)$  est égal à  $N_0$  et  $(G'(\gamma) - G'_\infty)$  est égal à  $N$ , ce qui conduit à l'expression du module de conservation,  $G'$ , en fonction de la déformation suivant l'équation 20.

$$\frac{G'(\gamma) - G'_\infty}{G'_0 - G'_\infty} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right)^{2m}} \quad (20)$$

En considérant que les ruptures et reformations de contacts interparticulaires dans l'élastomère chargé dissipent davantage d'énergie que l'élastomère, on obtient l'expression du module de perte en fonction de la déformation avec l'équation 21 où  $G''_{\max}$  est le maximum du module  $G''$  à la déformation  $\gamma_c$ :

$$\frac{G''(\gamma) - G''_\infty}{G''_{\max} - G''_\infty} = \frac{2 \times \left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right)^m}{1 + \left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right)^{2m}} \quad (21)$$

### V.2.3 Application du modèle de Kraus aux nanocomposites NF et ENF

Les résultats obtenus pour les nanocomposites NF et ENF ont été analysés à l'aide du modèle de Kraus. Les points expérimentaux et les ajustements obtenus sont représentés sur les Figure V-2 et Figure V-3. Pour chacun des matériaux, le même paramètre  $\gamma_c$  a été utilisé pour modéliser la chute de module  $G'$  et le pic du module  $G''$ . L'ajustement et les points expérimentaux se superposent parfaitement pour le module de conservation  $G'$ , mais moins bien pour le module de perte  $G''$ . Les pics expérimentaux de  $G''$  sont asymétriques et décalés vers les déformations plus élevées. Le serrage des échantillons lors des mesures induit des frottements pouvant expliquer la forme des pics ainsi que ce décalage, les pics sont donc

difficiles à modéliser. Les résultats de l'ajustement du module de conservation  $G'$  sont regroupés dans le Tableau 8.

Le paramètre  $m$  définit la sensibilité du mécanisme de rupture des contacts à la déformation et une valeur optimisée de 1 a été choisie. Cette valeur, constante pour tous les matériaux quels que soient l'état de dispersion et la fraction volumique en silice, permet d'ajuster correctement les points expérimentaux. Dans des études sur des caoutchoucs chargés de noir de carbone, G. Kraus a utilisé une valeur de  $m$  égale à 0,6 alors que F. Clément a utilisé des valeurs de  $m$  proche de 0,45 pour des systèmes composés de PDMS renforcés par des nanoparticules de silice [3, 4]. Il est important de signaler que dans ces études, les mesures de l'effet Payne ont été réalisées au dessus du seuil de percolation. La valeur de  $m$  utilisée dans de cette étude est donc supérieure à celles trouvées dans la littérature, ce qui signifie que les chutes de module  $G'$  sont, par conséquent, plus « brusques » dans nos systèmes. G. Kraus, n'a pas donné de signification physique à ce paramètre mais G. Huber et T.A. Vilgis, dans un modèle très proche, ont relié  $m$  à la morphologie des charges [5]. Les nanocomposites NF et ENF sont composés de nanoparticules de silice de taille bien définies formant des agrégats ramifiés (NF), ou compacts (ENF) aux faibles fractions volumiques. La percolation mécanique des charges est observée aux fortes fractions volumiques. Il est difficile dans ce cas d'interpréter la différence de paramètre  $m$  entre la littérature et nos systèmes par la morphologie des charges.

Le paramètre  $\gamma_c$  diminue avec  $\Phi_{SiO_2}$  jusqu'à une valeur proche de 1 % lorsque les charges forment un réseau percolant. La variation de  $\gamma_c (= (k_f/k_r)^{1/2m})$  implique que les constantes  $k_r$  et  $k_f$  dépendent de  $\Phi_{SiO_2}$ . En admettant que la vitesse de reformation  $V_f$  soit constante (c'est-à-dire  $k_f$  constant) quel que soit  $\Phi_{SiO_2}$ , la vitesse de rupture,  $V_r$ , augmente avec  $\Phi_{SiO_2}$ .

	$G'_0$ (MPa)	$G'_\infty$ (MPa)	$\gamma_c$ (%)	$m$
ENF7	1,615 ± 0,003	1,23 ± 0,02	8,1 ± 0,4	1
ENF13	3,452 ± 0,007	2,88 ± 0,02	2,3 ± 0,2	1
ENF19	6,89 ± 0,02	3,53 ± 0,02	1,01 ± 0,02	1
ENF23	9,05 ± 0,02	5,71 ± 0,05	1,04 ± 0,02	1
NF5	1,075 ± 0,003	0,870 ± 0,008	6,0 ± 0,5	1
NF10	1,288 ± 0,002	1,956 ± 0,007	6,3 ± 0,3	1
NF15	3,044 ± 0,005	2,21 ± 0,02	2,9 ± 0,1	1
NF18	6,42 ± 0,02	3,78 ± 0,04	1,28 ± 0,04	1
NF23	10,58 ± 0,03	4,44 ± 0,07	1,29 ± 0,03	1

**Tableau 8: Paramètres utilisés dans le modèle de Kraus appliqué au module  $G'$  des nanocomposites ENF et NF**

## V.2.4 Conclusion

Les essais mécaniques non-linéaires ont montré que les nanocomposites à interactions physiques fortes (type liaisons hydrogène) entre les charges, NF et ENF, ont un comportement relativement similaire en dessous du seuil de percolation. Au dessus de ce seuil, le réseau percolant des nanocomposites ENF occupe une fraction volumique plus faible que dans le réseau NF ; pour une même fraction volumique, ces derniers présentent donc un effet Payne plus faible. Le modèle de Kraus permet de modéliser la variation de  $G'$  avec la déformation.

## V.3 Etude de l'effet Payne sur les nanocomposites à interactions physiques faibles

L'effet Payne a également été analysé pour les nanocomposites renforcés par des nanoparticules hydrophobisées, H et EH. Le greffage de groupements hydrophobes sur la surface des nanoparticules réduit les interactions entre les nanoparticules et la matrice, et induit des interactions interparticulaires répulsives. Une dispersion quasi parfaite des nanoparticules a été obtenue pour les nanocomposites H synthétisés dans DMAc alors qu'une microstructure plus agrégée a été obtenue pour les nanocomposites EH synthétisés dans EtOH.

### V.3.1 Analyse du comportement des nanocomposites H et EH

Les résultats obtenus sont rassemblés sur les Figure V-5 et Figure V-6. Pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} < 10\%$ , le comportement des nanocomposites H et EH est semblable à celui de la matrice, seule une augmentation du module de conservation,  $G'$ , est observée alors que les valeurs de module de perte,  $G''$ , sont similaires. Comme pour les nanocomposites NF et ENF, l'effet Payne devient significatif au-delà de ce taux de charge avec une forte augmentation du module. La position de cet effet,  $\gamma_c$ , évolue vers les plus faibles déformations avec l'augmentation de  $\Phi_{\text{SiO}_2}$ . Pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} > 15\%$ , les valeurs de  $\gamma_c$  sont comprises entre 1 et 2%. Les nanocomposites H sont renforcés par des nanoparticules parfaitement dispersées dans la matrice, sans contact interparticulaire (cf chapitre III). L'effet Payne ne peut donc pas s'expliquer par la rupture des liaisons charge-charge. Un phénomène d'adsorption-désorption des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules pourrait être responsable des effets observés. Les nanocomposites EH présentent, quant à eux, une

microstructure composée de larges agrégats. A même  $\Phi_{\text{SiO}_2}$ , l'amplitude de l'effet Payne ainsi que les valeurs des modules  $G'_0$  et  $G'_\infty$  des nanocomposites EH sont supérieures à celles des nanocomposites H. Le maximum de  $G''$  du matériau EH16 est également supérieur à celui de H17. La dissipation d'énergie est donc plus faible pour les nanocomposites H que pour EH. Pour des interactions physiques faibles, la microstructure influence l'effet Payne et plus généralement les propriétés viscoélastiques non-linéaires mesurées en cisaillement. A.I. Medalia [6] a également observé qu'une meilleure dispersion du noir de carbone (après augmentation du temps de mélangeage) diminue les modules  $G'_0$  et  $G'_\infty$ , ainsi que l'amplitude de l'effet Payne. Dans notre cas, aucun effet de structure n'avait été mis en évidence sur les propriétés viscoélastiques linéaires mesurées en traction par DMA pour les nanocomposites à interactions physiques faibles.

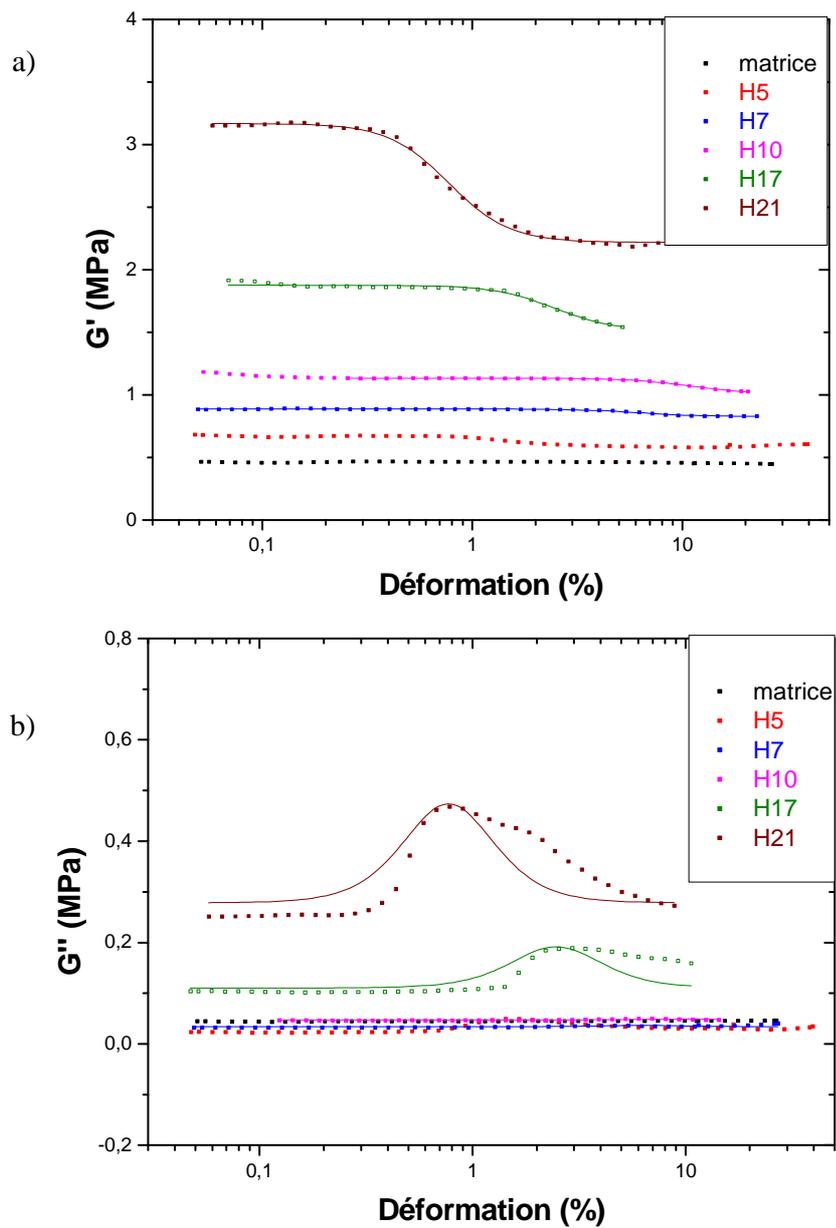


Figure V-5: Evolution a) du module de conservation et b) du module de perte en fonction de la déformation pour les nanocomposites H. L'ajustement des points expérimentaux par le modèle de Goritz Maier modifié est représenté en trait plein

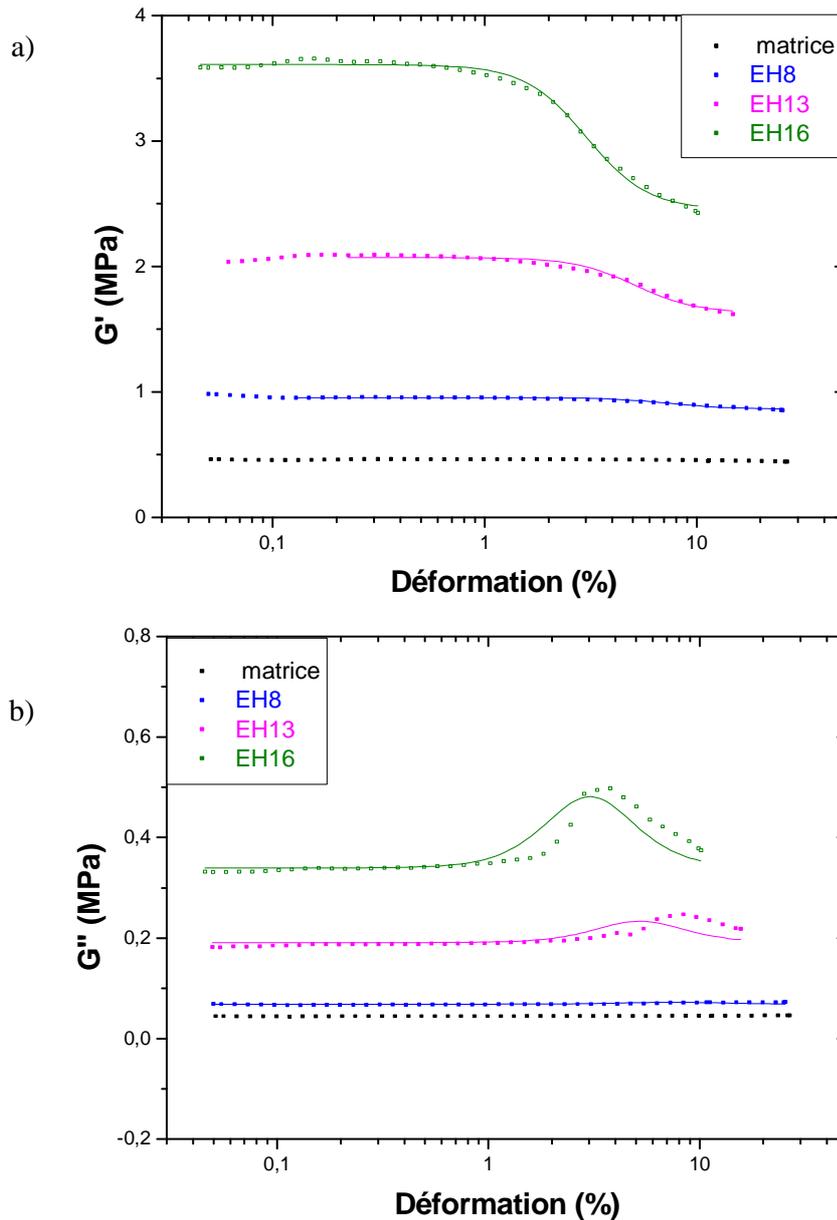


Figure V-6: Evolution a) du module de conservation et b) du module de perte en fonction de la déformation pour les nanocomposites EH. L'ajustement des points expérimentaux par le modèle de Goritz Maier modifié est représenté en trait plein

### V.3.2 Description du modèle de Goritz Maier modifié

Le modèle de Goritz et Maier [7] interprète l'effet Payne comme une adsorption-désorption des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules ; ce modèle semble donc adapté aux nanocomposites H et EH.

Le modèle part de l'hypothèse que dans le cas d'une matrice élastomère renforcée par des nanoparticules, une certaine quantité de chaînes de polymère s'adsorbe à la surface des nanoparticules, créant une augmentation de la densité de réticulation et donc une augmentation du module de conservation,  $G'_0$ . Lorsque l'échantillon est soumis à une déformation, les chaînes de polymère adsorbées à la surface des nanoparticules par des liaisons instables peuvent se désorber tandis que les chaînes de polymère adsorbées par des liaisons stables (adsorption de plusieurs segments de la chaîne sur la nanoparticule) restent adsorbées sur la particule. La diminution de la densité de réticulation provoquée par la rupture des nœuds de réticulation physique instables serait à l'origine de la chute de module caractéristique de l'effet Payne.

Selon le modèle de Goritz Maier, le module  $G'$  peut s'exprimer selon l'équation 22 en fonction de  $K_B$ , la constante de Boltzman,  $N_c$ , la densité de réticulation chimique du réseau,  $N_{st}$  et  $N_{inst}$ , respectivement la densité de liaisons stables et instables entre les chaînes de polymère et les nanoparticules et  $T$ , la température absolue.

$$G'(\gamma) = (N_c + N_{st} + N_{inst}(\gamma)) \times K_B \times T \quad (22)$$

A une déformation donnée, un équilibre s'installe entre l'adsorption et la désorption des chaînes, conduisant à l'équation 23 avec  $\Theta$ , la fraction de sites libres d'interaction,  $v_A$ , la vitesse d'adsorption et  $v_D$ , la vitesse de désorption:

$$\Theta \times v_A = (1 - \Theta) \times v_D \quad (23)$$

La vitesse d'adsorption,  $v_A$ , est supposée constante tandis que la vitesse de désorption,  $v_D$ , varie avec la déformation. Dans ce modèle,  $v_D$  varie linéairement avec la déformation. Dans notre cas, afin d'obtenir un plus grand degré de liberté, nous avons supposé que  $v_D$  varie suivant une loi puissance selon l'équation 24,  $K$  et  $m$  étant des constantes.

$$v_D = K \times \gamma^m \quad (24)$$

Le nombre de sites libres d'interaction  $\Theta$  peut donc s'écrire suivant l'équation 25 avec  $c = K/v_A$  :

$$\Theta = \frac{1}{1 + c \times \gamma^m} \quad (25)$$

Enfin, on obtient l'équation 26 qui exprime le module  $G'$  en fonction de la déformation :

$$G'(\gamma) = G'_{st} + G'_{inst} \times \frac{1}{1 + c \times \gamma^m} \quad (26)$$

$$\text{Avec } G'_{st} = (N_c + N_{st}) \times K_B \times T \text{ et } G'_{inst} = N_{inst} \times K_B \times T$$

Toujours selon le modèle de Goritz Maier, la dissipation d'énergie associée (pic de  $G''$ ) est reliée aux frottements des segments de chaînes de polymère glissant sur la surface de la charge. Le module de perte est proportionnel aux nombres de liaisons instables et à la probabilité pour que ces liaisons se déplacent sur un site voisin. On aboutit à l'équation 27.

$$G''(\gamma) = G''_{st} + G''_{inst} \times \frac{2 \times c \times \gamma^m}{(1 + c \times \gamma^m)^2} \quad (27)$$

### V.3.3 Application du modèle de Goritz Maier modifié

Les points expérimentaux des Figure V-5 et Figure V-6 ont été ajustés avec le modèle de Goritz Maier modifié. Le paramètre  $m$  a été optimisé et une valeur de 3 a été utilisée pour tous les ajustements. Ce paramètre traduit la sensibilité du mécanisme d'adsorption-désorption des chaînes à la déformation. Dans ce cas, nous avons fait l'hypothèse que ce paramètre ne dépend ni de la fraction volumique en silice ni de l'état de dispersion du système. Une valeur de  $m$  égale à 3 pour le modèle de Goritz Maier modifié est équivalente à une valeur de 1,5 pour le modèle de Kraus. La chute de module est donc moins étalée pour les nanocomposites H et EH que pour les nanocomposites NF et ENF où une valeur  $m = 1$  a été utilisée. Cette observation peut être interprétée en considérant les interactions charge-charge et charge-matrice. Les interactions mises en jeu pour les nanocomposites H et EH sont plus faibles que pour les nanocomposites NF et ENF. La chute de module  $G'$  sera donc plus brusque pour les nanocomposites H et EH, ce qui se traduit par une valeur de  $m$  plus grande.

Les points expérimentaux de  $G'$  s'ajustent correctement avec le modèle de Goritz Maier modifié mais le modèle ne fonctionne pas pour les modules de perte  $G''$  pour les mêmes raisons que pour les nanocomposites NF et ENF (forte asymétrie des pics).

Les résultats de la modélisation du module élastique  $G'$  sont regroupés dans le Tableau 9. Le paramètre  $c$  ( $c \propto (1/\gamma_c)^m$ ) détermine la position de la chute de module et sa valeur augmente avec  $\Phi_{SiO_2}$  dans les systèmes H et EH. En première approximation, ce paramètre  $c$  ne devrait pas varier avec  $\Phi_{SiO_2}$  puisqu'il est égal au rapport entre la constante  $K$ , liée à la vitesse de désorption, et  $V_A$ , la vitesse d'adsorption supposée constante. Néanmoins, ce raisonnement néglige le renforcement mécanique induit par l'incorporation des nanoparticules. En effet, ce modèle ne considère que le nombre de points d'adsorption entre les nanoparticules et les chaînes de polymère pour expliquer le renforcement mécanique. A déformation équivalente, la force requise pour cisailer un matériau augmente avec  $\Phi_{SiO_2}$ . L'énergie nécessaire pour désorber les chaînes de

polymère de la surface des nanoparticules sera atteinte pour des déformations,  $\gamma_c$ , plus faibles (valeurs de  $c$  plus élevées) pour les matériaux les plus chargés en nanoparticules et donc les plus rigides. Le paramètre  $K$  doit donc lui aussi augmenter avec  $\Phi_{SiO_2}$ . Au-delà d'une certaine fraction volumique ( $\Phi_{SiO_2} > 16\%$ ), une valeur minimale de  $\gamma_c$  est atteinte ( $c = 2,2$ , ce qui correspond à une valeur de  $\gamma_c$  d'environ  $0,9\%$ ).

L'amplitude de l'effet Payne, déterminée par le paramètre  $G'_{inst}$ , est supérieure pour les nanocomposites EH par rapport aux nanocomposites H. Ce résultat est difficilement explicable par ce modèle qui prend en compte uniquement la désorption des chaînes à la surface des nanoparticules quelles que soient leur taille et leur forme. En effet, les nanocomposites H sont renforcés par des nanoparticules de silice parfaitement dispersées contrairement aux nanocomposites EH où de larges agrégats sont observés. La surface spécifique ainsi que le nombre de sites libres d'interaction,  $\Theta$ , entre les nanoparticules et les chaînes de polymère sont donc supérieurs pour les nanocomposites H. Si l'effet Payne était dû uniquement à l'adsorption-désorption de chaînes de polymère à la surface des nanoparticules, il devrait donc être plus prononcé pour les nanocomposites H, et le contraire est observé. L'effet Payne pour les nanocomposites EH doit donc être expliqué par un mécanisme combiné d'adsorption-désorption de chaînes de polymère à la surface des agglomérats et d'agrégation-désagrégation de ces agglomérats. Dans le cas des matériaux EH, l'association de ces deux phénomènes conduit à une amplitude d'effet Payne plus importante ainsi qu'à un effet dissipatif supérieur ( $G''_{max} = 0,5$  MPa pour EH16 par rapport à  $0,2$  MPa pour H17).

	$G'_{st}$ (MPa)	$G'_{inst}$ (MPa)	$c$ (%)	$m$
H7	$0,827 \pm 0,009$	$0,06 \pm 0,02$	$0,004 \pm 0,001$	3
H17	$1,510 \pm 0,002$	$0,36 \pm 0,02$	$0,067 \pm 0,009$	3
H21	$2,218 \pm 0,002$	$0,951 \pm 0,002$	$2,186 \pm 0,004$	3
EH8	$0,863 \pm 0,003$	$0,092 \pm 0,003$	$0,002 \pm 0,0004$	3
EH13	$1,63 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$	$0,0070 \pm 0,0009$	3
EH16	$2,45 \pm 0,02$	$1,15 \pm 0,02$	$0,036 \pm 0,003$	3

**Tableau 9: Paramètres utilisés dans le modèle de Goritz Maier modifié appliqué au module  $G'$  dans les nanocomposites H et EH**

### V.3.4 Conclusion

L'analyse des essais mécaniques aux petites déformations dans le domaine non-linéaire pour les nanocomposites ayant des faibles interactions entre charges montrent que l'amplitude de l'effet Payne est plus important pour les microstructures agrégées (nanocomposites EH) que pour celles contenant des nanoparticules bien dispersées (nanocomposites H). Ces résultats montrent que, pour des microstructures hétérogènes, l'effet Payne ne se justifie pas uniquement par l'adsorption-désorption des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules comme le suggère le modèle de Goritz Maier. Un mécanisme d'agglomération-désagglomération de particules doit être considéré.

## **V.4 Etude de l'effet Payne sur les nanocomposites à interactions covalentes**

L'effet Payne a également été analysé pour les nanocomposites HA. Les groupements COOH à la surface des nanoparticules permettent d'établir des liaisons covalentes directement entre les nanoparticules ou indirectement *via* les chaînes de PDMS, les interactions physiques étant minimisées entre les nanoparticules par les groupements hydrophobes. L'analyse microstructurale du chapitre III a montré que les nanoparticules forment des agrégats fractals et ramifiés aux faibles fractions volumiques puis nous avons émis l'hypothèse de la percolation de charges pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} > 16\%$ .

La Figure V-7 montre les résultats obtenus pour le module de conservation  $G'$ , et le module de perte,  $G''$ . L'effet Payne devient significatif pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} > 10\%$ . En deçà de cette concentration, seule une augmentation du module  $G'$  est observable. Comme pour les autres nanocomposites, la position de l'effet,  $\gamma_c$ , évolue vers les plus faibles déformations lorsque le taux de charge augmente. Les modules  $G'_0$  et  $G'_\infty$  des nanocomposites HA sont légèrement plus faibles que ceux des nanocomposites NF. L'amplitude de l'effet Payne est donc légèrement plus faible pour HA que pour NF mais elle est supérieure à celle des nanocomposites H. La valeur de  $G''_{\text{max}}$  est également légèrement plus faible pour les nanocomposites HA que pour les NF.

Les données expérimentales ont été modélisées avec le modèle de Kraus (cf Tableau 10). Pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} < 16\%$ , les points expérimentaux ont été ajustés avec une valeur du paramètre  $m$  égale à 1, comme dans le cas des nanocomposites NF. En revanche, pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} > 16\%$ , une valeur de 1 ne permet plus d'ajuster les points expérimentaux, la chute de module est beaucoup plus étalée,

une valeur de  $m$  égale à 0,5 est nécessaire. L'évolution de ce paramètre avec  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  accreditte l'hypothèse selon laquelle un réseau de charges est créé pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} > 16\%$ . Ce réseau de charges se forme par l'intermédiaire de chaînes de polymère (liaisons covalentes nanoparticules-chaînes de PDMS-nanoparticules) et rigidifie le matériau, ce qui conduit à un étalement plus important de l'effet Payne.

L'amplitude de cet effet,  $\Delta G'$ , est plus faible pour les nanocomposites HA que celle des nanocomposites à interactions physiques (NF et ENF) et est plus forte que celle des nanocomposites à interactions faibles (H). Le réseau de charges formé par les nanoparticules HA est donc plus souple que celui formé par les nanoparticules NF.

Pour HA16, une valeur de  $\gamma_c$  égale à 0,82 a permis d'ajuster convenablement les points expérimentaux du module de conservation,  $G'$ . La chute de module a donc lieu à des déformations légèrement plus faibles que pour les nanocomposites NF et ENF où  $\gamma_c$  est compris entre 1,1 et 1,3. Ce faible écart est significatif puisque la position du maximum du  $G''$  a lieu à des déformations proche de 0,2% pour HA16 contre 1% pour NF18 et ENF19. Ce résultat renforce l'idée que le réseau de charges entre particules des nanocomposites HA est plus souple.

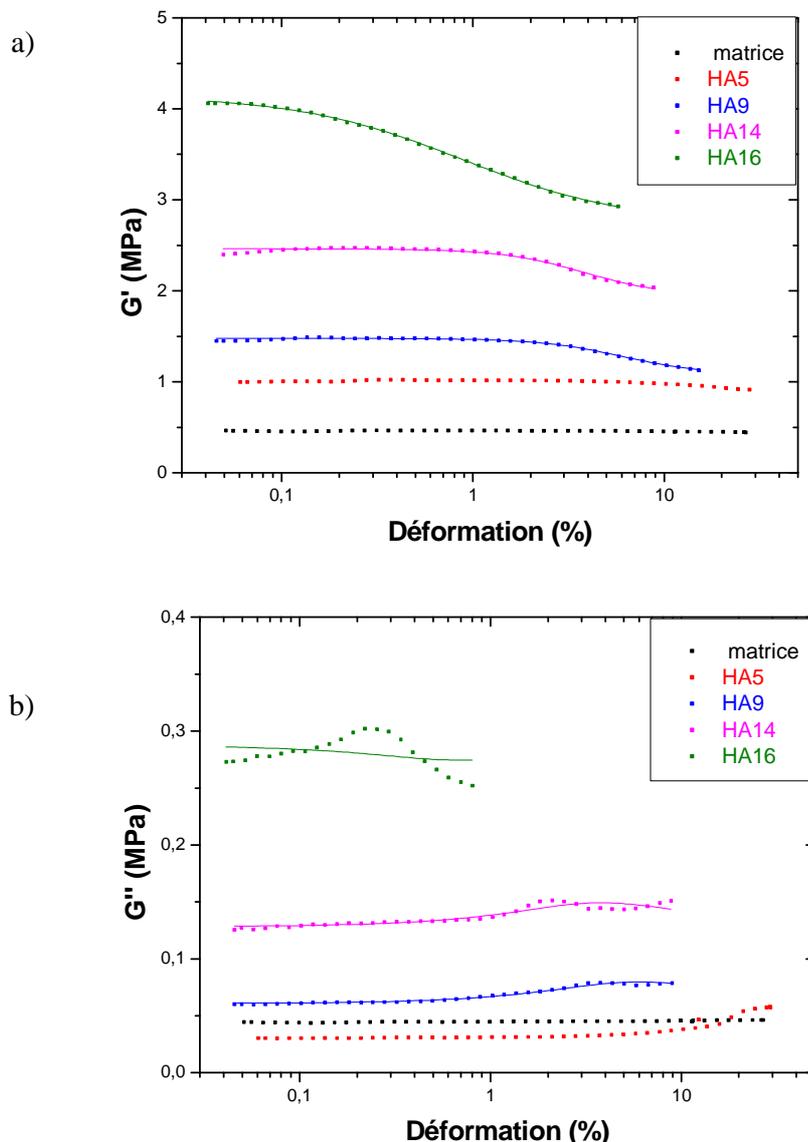


Figure V-7: Evolution a) du module de conservation et b) du module de perte en fonction de la déformation pour les nanocomposites HA. L'ajustement des points expérimentaux par le modèle de Kraus est représenté en trait plein

	$G'_0$ (MPa)	$G'_\infty$ (MPa)	$\gamma_c$ (%)	m
HA9	$1,480 \pm 0,002$	$1,080 \pm 0,009$	$6,0 \pm 0,3$	1
HA14	$2,461 \pm 0,005$	$1,94 \pm 0,03$	$3,83 \pm 0,03$	1
HA16	$4,01 \pm 0,02$	$2,82 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,05$	0,5

Tableau 10: Paramètres utilisés dans le modèle de Kraus appliqué au module  $G'$  des nanocomposites HA

## ***V.5 Influence de la microstructure et des interactions sur l'effet Payne***

### **V.5.1 Etude de l'amplitude de l'effet Payne**

A partir des valeurs expérimentales et pour l'ensemble des systèmes étudiés, les variations du maximum du module de perte  $G''_{\max}$  ainsi que l'amplitude de l'effet Payne ( $G'_0 - G'_\infty$ ) sont représentées sur les Figure V-8 et Figure V-9 en fonction  $\Phi_{\text{SiO}_2}$ . L'énergie dissipée ainsi que l'amplitude de l'effet Payne sont relativement similaires pour les nanocomposites NF et ENF avant le seuil de percolation, une différence apparaît au-delà de ce seuil. Les nanocomposites EH ont un comportement similaire aux nanocomposites NF confirmant que, malgré la présence des groupements hydrophobes à la surface des nanoparticules limitant les interactions interparticulaires, des phénomènes d'agglomération-désagglomération au sein des agrégats sont aussi à prendre en compte pour expliquer l'effet Payne. Ces phénomènes de désagglomération peuvent également s'accompagner de libération de polymère occlus augmentant ainsi l'amplitude de l'effet. Les nanocomposites H présentent un comportement totalement différent des autres nanocomposites, l'énergie dissipée ainsi que l'amplitude de la chute de module sont beaucoup plus faibles pour ces nanocomposites que pour ceux discutés précédemment (EH, NF, ENF). Dans ce cas, les analyses SAXS ont montré que les nanoparticules étaient parfaitement dispersées, sans aucun contact entre elles. L'effet Payne observé pour ces nanocomposites est donc dû uniquement à la désorption de chaînes de polymère à la surface des nanoparticules. La faible amplitude de l'effet Payne peut être justifiée par les groupements hydrophobes à la surface des nanoparticules qui réduisent les interactions charge-matrice limitant ainsi la quantité de polymère adsorbée à la surface des nanoparticules [8]. Les nanocomposites HA présentent un comportement intermédiaire. L'énergie dissipée ainsi que l'amplitude de l'effet Payne sont plus faibles que pour les nanocomposites NF, ENF et EH mais plus fortes que pour les nanocomposites H. Les nanocomposites HA ayant une microstructure proche des nanocomposites NF, un effet non-linéaire semblable devrait être attendu. Les nanoparticules doublement greffées des nanocomposites HA peuvent établir des liaisons covalentes directement entre nanoparticules ou par l'intermédiaire des chaînes de PDMS. Aux fortes fractions volumiques de nanoparticules, l'hypothèse d'un réseau de charges est accréditée. Le réseau formé est moins rigide que celui formé par les nanoparticules NF du fait du plus faible nombre de points de contact (environ 250 par nanoparticule) et par la plus grande souplesse du pontage nanoparticule-matrice-

nanoparticule. L'effet non-linéaire observé est donc de plus faible amplitude que celui observé pour les nanocomposites NF mais supérieur aux nanocomposites H.

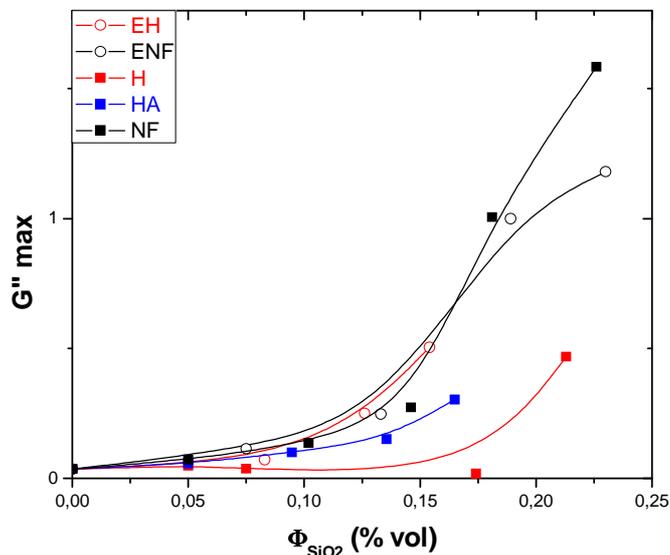


Figure V-8: Evolution du maximum du module de perte en fonction de la fraction volumique en silice,  $\Phi_{SiO_2}$

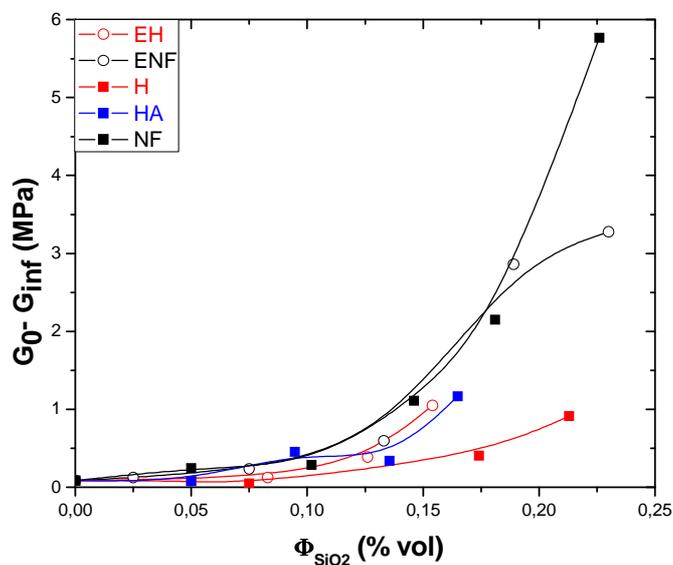


Figure V-9: Evolution de l'amplitude de l'effet Payne en fonction de la fraction volumique en silice,  $\Phi_{SiO_2}$

A.R. Payne [9] a établi la relation 28 entre l'énergie dissipée et l'amplitude de la chute du module d'élasticité.

$$G''_{\max} = K \times (G'_0 - G'_{\infty}) \quad (28)$$

La Figure V-10 montre que cette relation est validée pour toutes les séries de nanocomposites synthétisés. Quelle que soit la nature des interactions charge-charge ou charge-matrice, la droite est obtenue avec une constante K égale à 0,42. Dans des études sur des élastomères diéniques (NR : caoutchouc naturel, SBR : styrène butadiène rubber...) renforcés par divers noirs de carbone, A.R. Payne trouve une valeur de K égale à 0,17 [9]. La constante supérieure trouvée dans notre cas pourrait être due à la composition chimique différente.

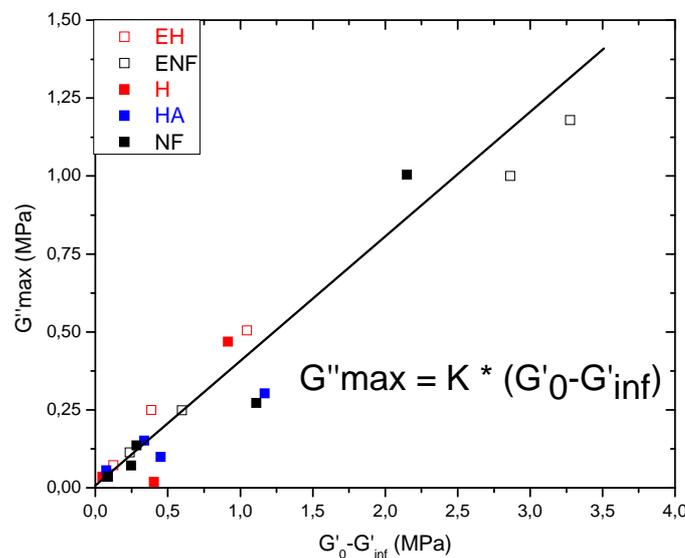


Figure V-10: Evolution du maximum du module de perte en fonction de l'amplitude de l'effet Payne

La Figure V-11 représente, à partir des données expérimentales, la position de la chute de module,  $\gamma_c$ , en fonction de  $\Phi_{SiO_2}$ . La valeur de  $\gamma_c$  évolue vers les plus faibles déformations lorsque  $\Phi_{SiO_2}$  augmente. Pour les nanocomposites NF et ENF,  $\gamma_c$  atteint un plateau autour de 1-2 % au-delà du seuil de percolation. Pour les nanocomposites H, EH, et HA les échantillons synthétisés n'ont pas un taux de charge suffisant pour mettre en évidence un plateau à fort taux de charges. Néanmoins,  $\gamma_c$  devrait tendre vers un plateau pour les nanocomposites HA après percolation, la valeur du plateau devant être inférieure aux nanocomposites NF et ENF du fait de la plus grande souplesse du réseau. Pour les nanocomposites H et EH,  $\gamma_c$  n'atteint pas un plateau, la percolation géométrique n'est pas intervenue.

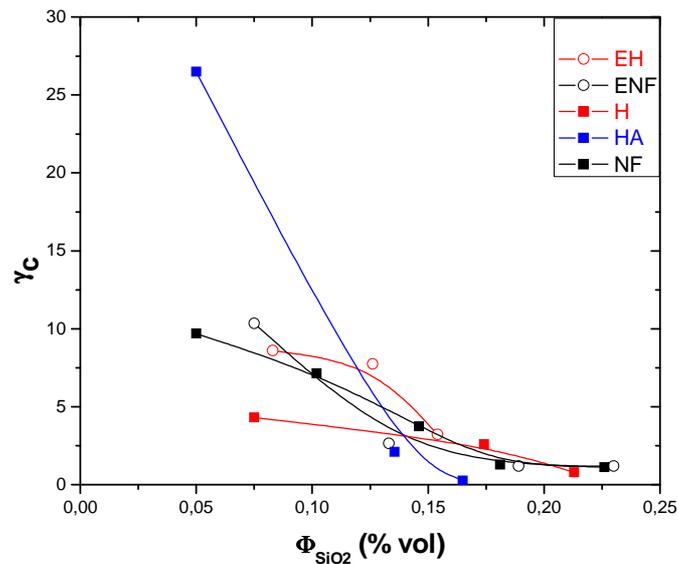


Figure V-11: Evolution de la position de la chute,  $\gamma_C$ , en fonction de la fraction volumique en silice,  $\Phi_{SiO_2}$

## V.5.2 Etude du renforcement mécanique en cisaillement avant et après l'effet Payne

L'évolution du renforcement mécanique en cisaillement  $G'/G'_m$  ( $G'_m$  étant le module de la matrice de PDMS) a été étudiée en fonction de  $\Phi_{SiO_2}$  avant l'effet Payne,  $G'_0/G'_m$  (cf Figure V-12) et après l'effet Payne  $G'_\infty/G'_m$  (cf Figure V-13). Avant l'effet Payne, pour les faibles fractions volumiques en nanoparticules ( $\Phi_{SiO_2} < 10\%$ ), un renforcement similaire est observé pour tous les nanocomposites. Pour  $\Phi_{SiO_2} > 10\%$ , les effets de microstructure deviennent prépondérants devant les effets d'interaction. En effet, les microstructures agrégées ou percolantes (nanocomposites NF, ENF, HA et EH) présentent un renforcement de type percolation mécanique [10]. Ce comportement confirme les résultats de renforcement obtenus en traction dans le chapitre IV pour les nanocomposites NF et ENF. Le seuil de percolation pour les nanocomposites NF apparaît à des fractions volumiques plus faibles que pour les nanocomposites ENF. Les nanocomposites HA présentent également un renforcement de type réseau percolant, la microstructure composée d'agrégats fractals ainsi que l'établissement de liaisons covalentes entre la matrice de PDMS et les nanoparticules, ou entre nanoparticules, favorisent ce type de comportement. En cisaillement, les nanocomposites EH présentent le même renforcement que les nanocomposites ENF alors qu'en traction leur renforcement est davantage semblable à celui des nanocomposites H (cf chapitre IV). Lors des mesures en cisaillement, l'échantillon est comprimé entre les deux mors (shear

sandwich) ; les agrégats sont donc plus « sollicités » dans la géométrie cisaillement que dans la géométrie traction (cf Figure V-14).

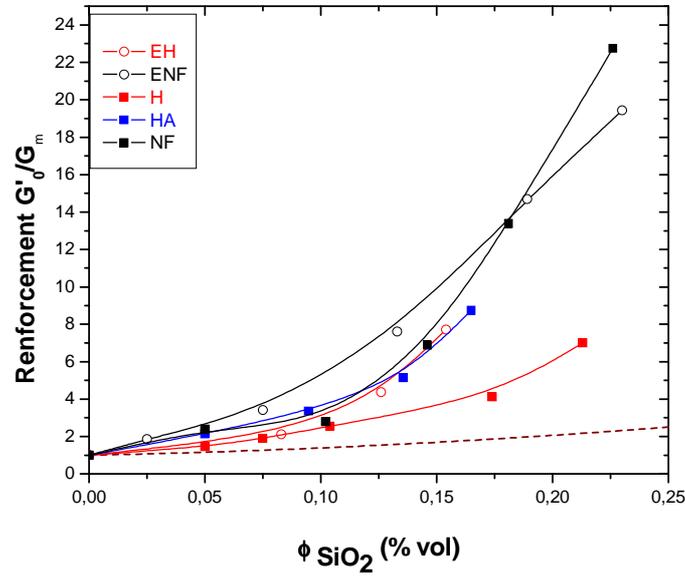


Figure V-12: Evolution du renforcement mécanique avant effet Payne en fonction de la fraction volumique en silice. Le trait pointillé correspond au renforcement calculé par la modèle de Guth et Gold

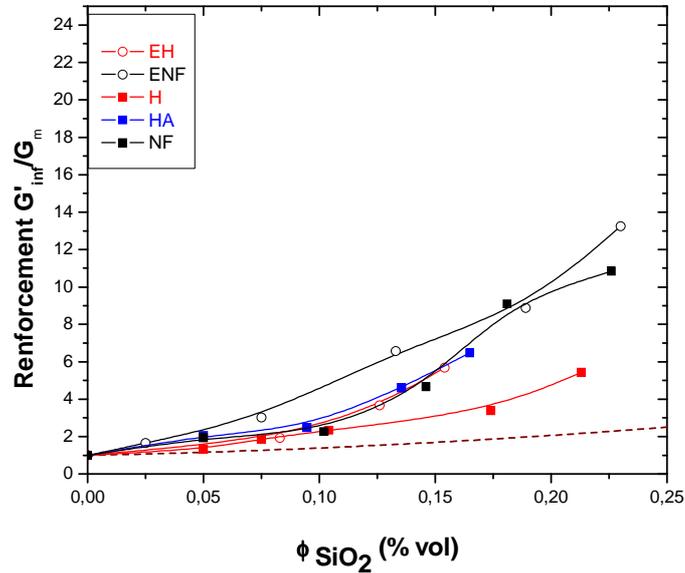


Figure V-13 : Evolution du renforcement mécanique après effet Payne en fonction de la fraction volumique en silice Le trait pointillé correspond au renforcement calculé par la modèle de Guth et Gold

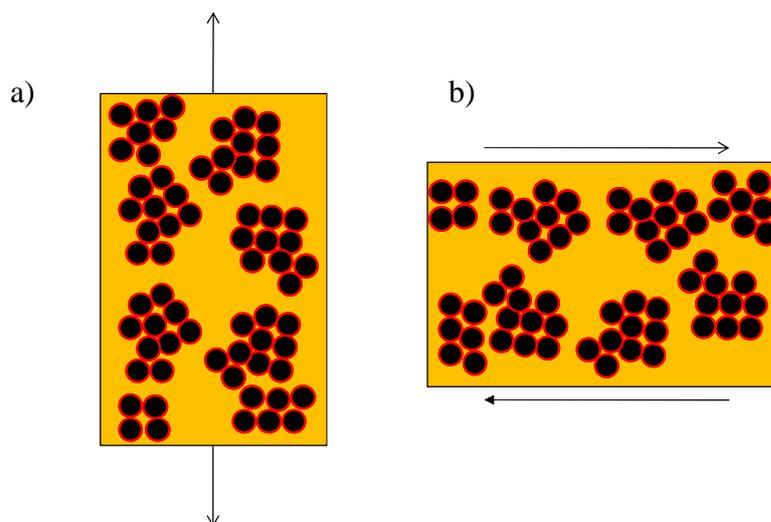


Figure V-14: Schéma illustrant la sollicitation d'un échantillon EH a) en traction et b) en cisaillement

L'analyse de la Figure V-13 montre que le renforcement est nettement atténué après l'effet Payne pour les nanocomposites NF, ENF, HA et EH ayant une microstructure agrégée ( $\Phi > 10\%$  vol.) alors que pour  $\Phi < 10\%$  vol., les valeurs de renforcement sont similaires à celles obtenues avant l'effet Payne. L'effet Payne est majoritairement dû dans ces systèmes à un effet d'agglomération-désagglomération des agrégats puisque quelles que soient les interactions charge-polymère, l'amplitude de la chute de module est semblable dès lors que le matériau a une structure agrégée. Après l'effet Payne, les agrégats sont rompus, les courbes de renforcement pour ces matériaux n'ont plus un comportement de type matériau percolant. L'effet de renfort s'explique comme une dispersion d'objets rigides dans un élastomère avec des interactions similaires. En revanche, l'effet Payne est beaucoup moins important quand il est piloté uniquement par des mécanismes d'adsorption-désorption ; le renforcement est similaire avant et après effet Payne (nanocomposites H).

## V.6 Conclusion

Dans ce chapitre, la partie réversible de l'effet Payne a été analysée et discutée, la partie irréversible sera discutée dans le chapitre VI lors des essais de traction cyclique. Les analyses mécaniques réalisées aux petites déformations dans le domaine non-linéaire ont montré que la microstructure des matériaux a une importance prépondérante sur l'effet Payne. En effet, les nanocomposites NF, ENF, HA et EH dont la structure est agrégée conduisent à une amplitude de chute de module supérieure à celle des nanocomposites H où les nanoparticules sont bien

dispersées, le pic du module  $G''$  associé est également plus élevé pour les nanocomposites NF, ENF, HA et EH. L'amplitude de l'effet Payne est donc majoritairement pilotée par la microstructure, c'est-à-dire par la rupture de liens entre charges. La forme des agrégats (agrégats ramifiés ou agrégats compacts) a un faible impact sur la partie réversible des effets. En revanche, la percolation des charges a une forte influence conduisant à une nette augmentation de l'amplitude de la chute de module associée à une augmentation du pic de  $G''$ . L'amplitude de l'effet Payne dépend également de la rigidité de ce réseau de charges, elle est moins importante pour les nanocomposites HA que pour les nanocomposites NF du fait de la plus grande souplesse des pontages nanoparticule-polymère-nanoparticule et au plus faible nombre de points de contact.

Les nanocomposites H présentent la plus faible amplitude de chute de module. Dans ce cas, l'effet Payne est provoqué par la faible adsorption des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules. L'allure des courbes de renforcement avant et après effet Payne varie très peu pour les nanocomposites H alors que le renforcement est fortement diminué après l'effet Payne pour les nanocomposites dont la microstructure est agrégée. Le renforcement de type percolation mécanique n'est plus observable après l'effet Payne, signe que des liens interparticulaires ont été rompus.

Dans cette étude, la position de la chute de module de conservation,  $\gamma_c$  a été également analysée. Quel que soit le système étudié,  $\gamma_c$  diminue avec la fraction volumique en silice. Pour les systèmes à interactions physiques fortes (ENF et NF), ce paramètre tend vers un plateau quand la fraction volumique augmente et reste stable au-delà du seuil de percolation. Les nanocomposites HA semblent présenter ce même comportement, la valeur de  $\gamma_c$  au niveau du plateau est toutefois plus faible du fait de la moins grande rigidité du réseau de charges. Pour les nanocomposites à interactions faibles, il est difficile de conclure quant à une valeur de plateau de  $\gamma_c$ , sans analyser le comportement de nanocomposites à plus forts taux de charges.

Les effets d'interactions se manifestent davantage sur l'étalement de la chute de module, un effet Payne plus étalé est observé pour les nanocomposites NF que pour les nanocomposites H. La diminution des interactions charge-charge et charge-matrice réduit donc l'étalement du phénomène. Les nanocomposites HA ont un comportement différent, l'étalement de la chute est relative à  $\Phi_{SiO_2}$ . Aux faibles fractions volumiques, l'étalement de la chute de module est équivalent au système NF tandis qu'à  $\Phi > 16\%$  vol., la chute de module est beaucoup plus étalée.

## Bibliographie

1. S.S. Sternstein and A.-J. Zhu, *Reinforcement Mechanism of Nanofilled Polymer Melts As Elucidated by Nonlinear Viscoelastic Behavior*. *Macromolecules*, 2002. **35**(19): p. 7262-7273.
2. G. Kraus, *Mechanical Losses in Carbon Black Filled Elastomers*. *Journal of Applied Polymer Science - Polymer Science Symposium*, 1984. **39**: p. 75.
3. F. Clément, *Etude des Mécanismes de Renforcement dans les Réseaux Polydiméthylsiloxane Chargés avec de la Silice*. Thèse, Université Paris VI, 1999.
4. G. Heinrich and M. Klüppel, *Recent Advances in the Theory of Filler Networking in Elastomers*. *Advances in Polymer Science*, 2002. **160** p. 1-44.
5. G. Huber and T.A. Vilgis, *Universal Properties of Filled Rubbers: Mechanisms for Reinforcement on Different Length Scales*. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1999. **52**(2): p. 102-107.
6. A.I. Medalia, *Effect of Carbon Black on Dynamic Properties of Rubber Vulcanizates*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1978. **51**(3): p. 437-523.
7. P.G. Maier and D. Goritz, *Molecular Interpretation of the Payne Effect*. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1996. **49**(1): p. 18-21.
8. J. Ramier, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Stelandre, and L. Guy, *Payne Effect in Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubber: Influence of Surface Treatment*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007. **45**(3): p. 286-298.
9. W.R. Smith, *Reinforcement of Elastomers*. *Gerard Kraus, Ed. Interscience, New York, 1965*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1967. **11**(10): p. 2079-2079.
10. E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J.Y. Cavaillé, R. Dendievel, C. Gauthier, J.L. Putaux, and A. Zaoui, *Filler-Filler Interactions and Viscoelastic Behavior of Polymer Nanocomposites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2004. **381**(1-2): p. 320-330.



**Chapitre VI : Caractérisation mécanique :  
Propriétés aux grandes  
déformations**

Les chapitres précédents ont permis de caractériser précisément la microstructure ainsi que les propriétés mécaniques, aux petites déformations dans le domaine linéaire et dans le domaine non-linéaire, des différents nanocomposites. Ces études menées pour des déformations inférieures à 10% ont montré que la dispersion des nanoparticules et la nature des interactions sont des paramètres majeurs dans les propriétés finales des matériaux. Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'influence de ces paramètres sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations. Le comportement des matériaux lors d'essais de traction monotone et cyclique sera discuté pour les différents systèmes et nous proposerons un scénario de l'évolution sous traction des différentes microstructures.

## VI.1 *Essais de traction simple*

### VI.1.1 Répétabilité des essais de traction et analyse du comportement de la matrice PDMS

Les conditions expérimentales utilisées lors des essais de traction simple sont détaillées en annexe I. Ces essais ont été réalisés à température ambiante avec une vitesse de déformation de  $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Afin de s'assurer de la répétabilité des essais réalisés, deux éprouvettes par échantillon ont été analysées. Les résultats de la Figure VI-1 obtenus pour la matrice et le nanocomposite ENF15, et donnés à titre d'exemple, montrent que les courbes se superposent parfaitement et que les essais sont répétables. En cas de forte différence entre les deux éprouvettes, un troisième essai a été réalisé.

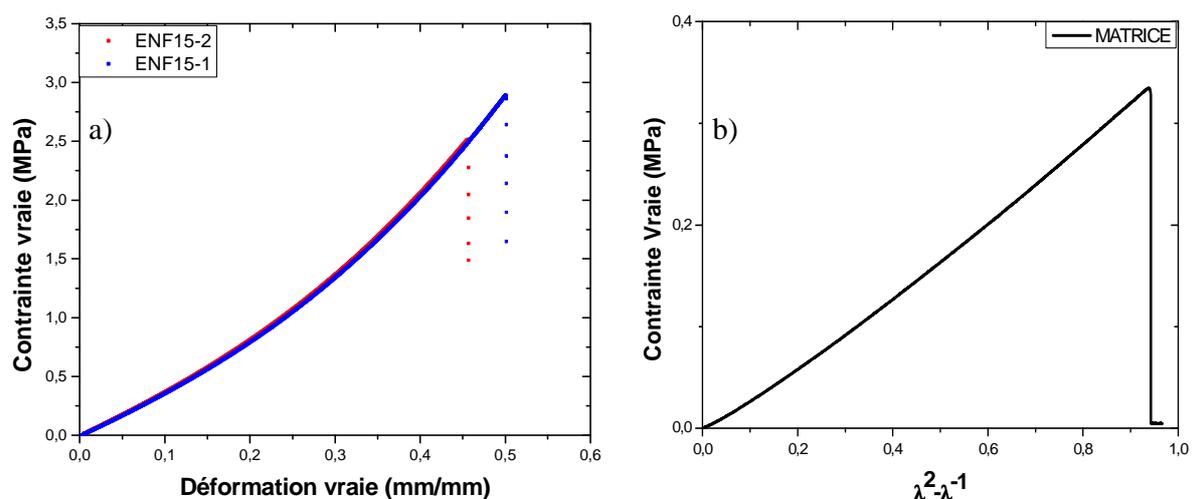


Figure VI-1: a) Répétabilité des essais de traction sur le nanocomposite ENF15. Courbe de contrainte vraie en fonction de la déformation vraie et b) Analyse de la linéarité de la matrice.

La contrainte à la rupture et l'élongation à la rupture sont notées respectivement  $\sigma_r$  et  $\varepsilon_r$ . Même si les courbes de traction se superposent, les valeurs de  $\varepsilon_r$  et  $\sigma_r$  peuvent varier d'une éprouvette à une autre, ces valeurs ne peuvent donc pas être considérées comme des valeurs absolues et nous discuterons plutôt leurs tendances.

La courbe de traction de la matrice PDMS de la Figure VI-1b est relativement linéaire, alors qu'habituellement, on observe pour les élastomères un point d'inflexion qui précède une remontée plus importante aux plus grandes déformations due à l'extensibilité limite des chaînes de polymère. La linéarité de la droite obtenue montre que  $\lambda^2 - \lambda^{-1}$  est proportionnel à la contrainte vraie. Ce résultat vérifie l'équation 1 du modèle de réseau affine, le régime non-linéaire lié à l'extensibilité limite des chaînes n'est pas atteint. Dans notre système, la densité de réticulation est très importante du fait de la faible longueur des chaînes de polymère. Les chaînes de polymère atteignent donc rapidement leur extensibilité limite et le point d'inflexion n'est plus observable.

### VI.1.2 Comportement des systèmes à interactions physiques faibles

Les propriétés mécaniques aux grandes déformations des nanocomposites H et EH sont représentées sur la Figure VI-2. De manière systématique, pour tous les nanocomposites étudiés et quelles que soient les interactions charge-matrice, l'incorporation de nanoparticules dans une matrice élastomère augmente la pente à l'origine des courbes et donc la valeur du module d'Young. On retrouve l'effet de renforcement des nanoparticules discuté dans le chapitre IV à partir des résultats de DMA.

Dans le cas où les interactions particule-particule et particule-matrice sont faibles, la différence majeure entre les nanocomposites H et EH est la plus faible contrainte à la rupture des nanocomposites EH ainsi que leur plus faible élongation à la rupture. La Figure VI-3 propose un scénario des mécanismes de rupture lors de l'élongation. Pour les nanocomposites H, composés de nanoparticules parfaitement dispersées dans la matrice élastomère,  $\sigma_r$  passe par un maximum avant de diminuer avec la fraction volumique. Ce comportement peut s'expliquer par les faibles interactions qui limitent le transfert de contrainte et engendrent des décohésions ainsi que la formation de vacuoles autour des charges. Aux fortes déformations, les zones de décohésion coalescent et entraînent la rupture du matériau. Quand les nanoparticules sont fortement concentrées et très proches les unes des autres, on peut supposer que des zones de décohésion « pontant » plusieurs nanoparticules se créent très rapidement au cours de la déformation,

entraînant une rupture du matériau à des niveaux de contraintes et de déformations plus faibles [1].

En revanche, les nanocomposites EH sont composés de larges agrégats dont la taille augmente avec la fraction volumique en silice ; ils atteignent des tailles importantes (agrégats d'environ 1350 particules) pour des fractions volumiques supérieures à 8%. La surface spécifique entre les nanoparticules et la matrice est donc réduite par rapport aux nanocomposites H, les contraintes sont moins bien stabilisées, les propriétés à la rupture sont diminuées. De plus, pour  $\Phi_{\text{SiO}_2} > 10\%$ , la décohésion intra-agrégats semble prédominer dans le mécanisme de rupture,  $\sigma_r$  et  $\varepsilon_r$  étant relativement constants avec la fraction volumique en silice. Leur rupture, peu dissipative d'énergie, entraîne la scission de l'éprouvette pour des faibles taux de déformation ( $\varepsilon_r$  inférieur à la valeur obtenue pour la matrice). La Figure VI-3 schématise ce comportement, la création de décohésion ou de vacuoles autour des agrégats provoque la rupture du matériau lorsque ces zones de décohésion se superposent. Ces résultats corroborent les hypothèses de rupture d'agrégats peu cohésifs émises dans chapitre V lors de l'étude de l'effet Payne.

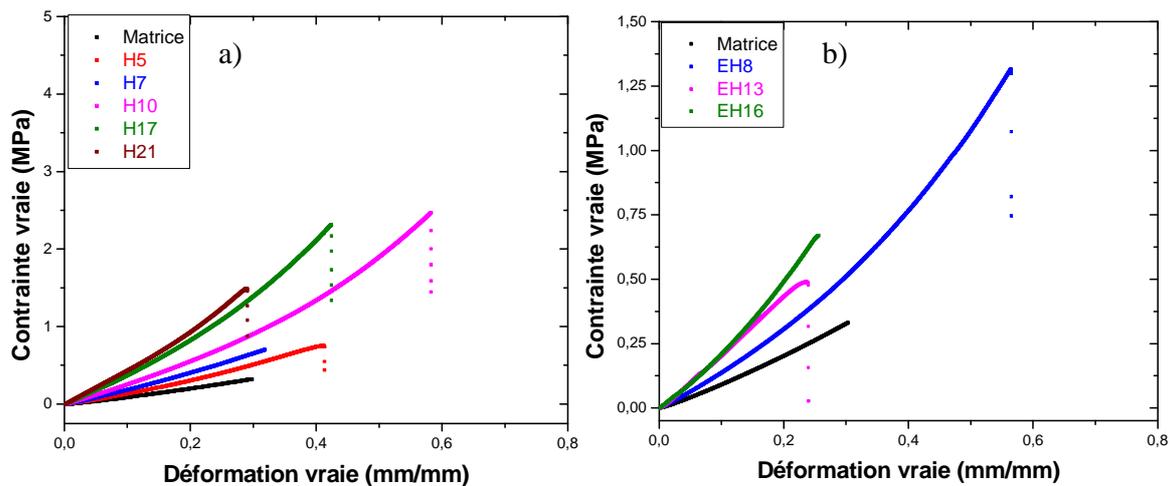


Figure VI-2: Essais de traction a) pour les nanocomposites H et b) pour les nanocomposites EH ( $T_{\text{amb}}$ , vitesse de traction de  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ )

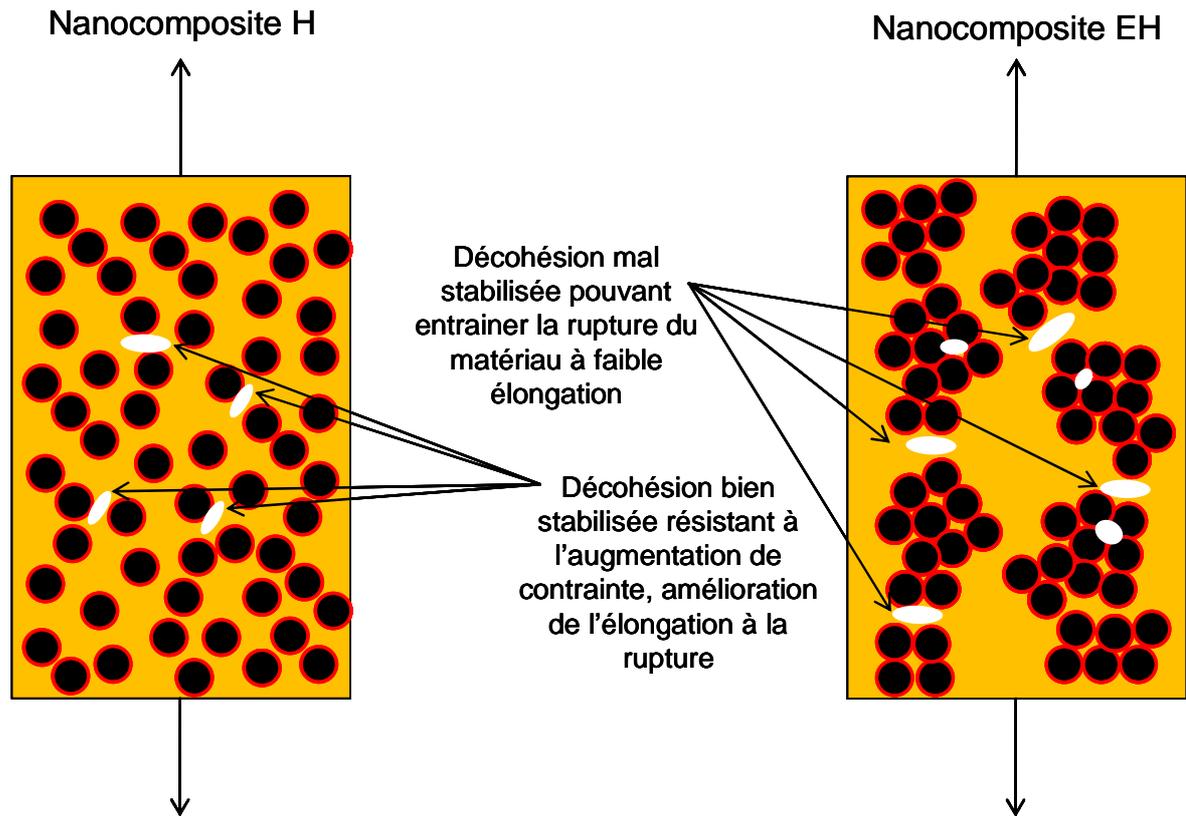


Figure VI-3: Schéma illustrant le mécanisme de rupture pour les nanocomposites H et EH

### VI.1.3 Comportement des systèmes à interactions physiques fortes

Le comportement des nanocomposites NF et ENF représenté sur la Figure VI-4 diffère suivant que la valeur du taux de charge est inférieure ou supérieure au seuil de percolation ( $\phi_c = 15\%$  et  $19\%$  respectivement pour NF et ENF).

En dessous du seuil de percolation, les nanocomposites ENF présentent une élongation à la rupture plus faible que les nanocomposites NF. Pour rappel, les nanocomposites ENF sont composés de larges agrégats compacts dont le nombre augmente avec la fraction volumique en silice alors que les nanocomposites NF sont constitués d'agrégats fractals et ramifiés formant un réseau percolant aux forts taux de charge. Aux faibles fractions volumiques, la surface spécifique entre les nanoparticules et la matrice de polymère est donc plus importante pour les nanocomposites NF que pour les ENF. De plus, les interactions physiques (liaisons hydrogène) entre les nanoparticules NF et le PDMS favorisent l'adsorption de chaînes de polymère à la surface des nanoparticules, ce qui favorise le transfert des contraintes et augmente l'élongation à la rupture d'autant plus que la surface spécifique est importante. Par contre, contrairement aux agrégats des nanocomposites EH, les agrégats des nanocomposites ENF sont des objets rigides

dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène interparticulaires. Ils concentrent donc davantage de contrainte. De ce fait, les valeurs de  $\sigma_r$  et  $\epsilon_r$  des nanocomposites ENF sont également significativement supérieures à celles obtenues pour les nanocomposites EH et la matrice.

Au dessus du seuil de percolation, les courbes de traction des nanocomposites NF18, NF23 et ENF23 deviennent « quasi linéaire ». A ces fractions volumiques, les nanoparticules forment un réseau percolant, la linéarité des courbes provient de la sollicitation de ce réseau de charges avant sa rupture. Il est également important de noter que dans ces nanocomposites, la rupture du réseau percolant entraîne la rupture de l'éprouvette. Dans le cas général, le comportement des nanocomposites composés d'un réseau percolant de charges est marqué par une zone de linéarité suivi d'une seconde zone ayant l'allure d'un phénomène d'écoulement pour les thermodurcissables. Dans notre cas, les chaînes de polymère sont très courtes et l'extensibilité limite des chaînes est déjà atteinte lors de la rupture du réseau de charges, cette seconde zone n'est donc pas observable. Dans ces matériaux (NF18, NF23 et ENF23), la contrainte à la rupture augmente continument avec la fraction volumique en silice du fait du transfert des contraintes entre les nanoparticules et la matrice qui est favorisé par les interactions physiques, et de la rigidité intrinsèque des agrégats de silice.

Au dessus du seuil de percolation, la rupture du matériau est donc gouvernée par la rupture du réseau rigide de charges formé au sein du matériau (absence d'un phénomène d'écoulement) entraînant une diminution de l'élongation à la rupture,  $\epsilon_r$  par rapport aux matériaux en dessous du seuil de percolation. Ce comportement, illustré sur la Figure VI-5, s'explique par la nature du réseau de silice formé. Il est composé par « l'assemblage » d'agrégats compacts pour le nanocomposite ENF23 alors qu'il est formé par l'agrégation d'objets fractals et ramifiés pour les nanocomposites NF18 et NF23. Les courbes de traction des nanocomposites NF23 et ENF23 semblent se superposer. Néanmoins, le plus grand nombre de contacts particules-particules créés au sein du réseau percolant plus compact dans le nanocomposite ENF23, comparé au réseau plus ramifié du NF23, permet d'accéder à des contraintes à la rupture plus importantes.

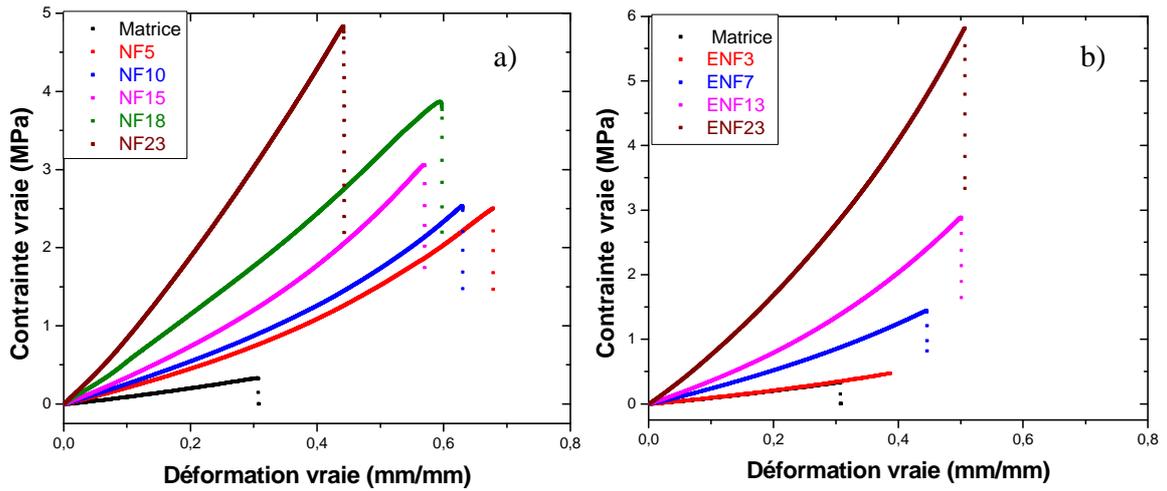


Figure VI-4: Essais de traction a) pour les nanocomposites NF et b) pour les nanocomposites ENF ( $T_{amb}$ , vitesse de traction de  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ )

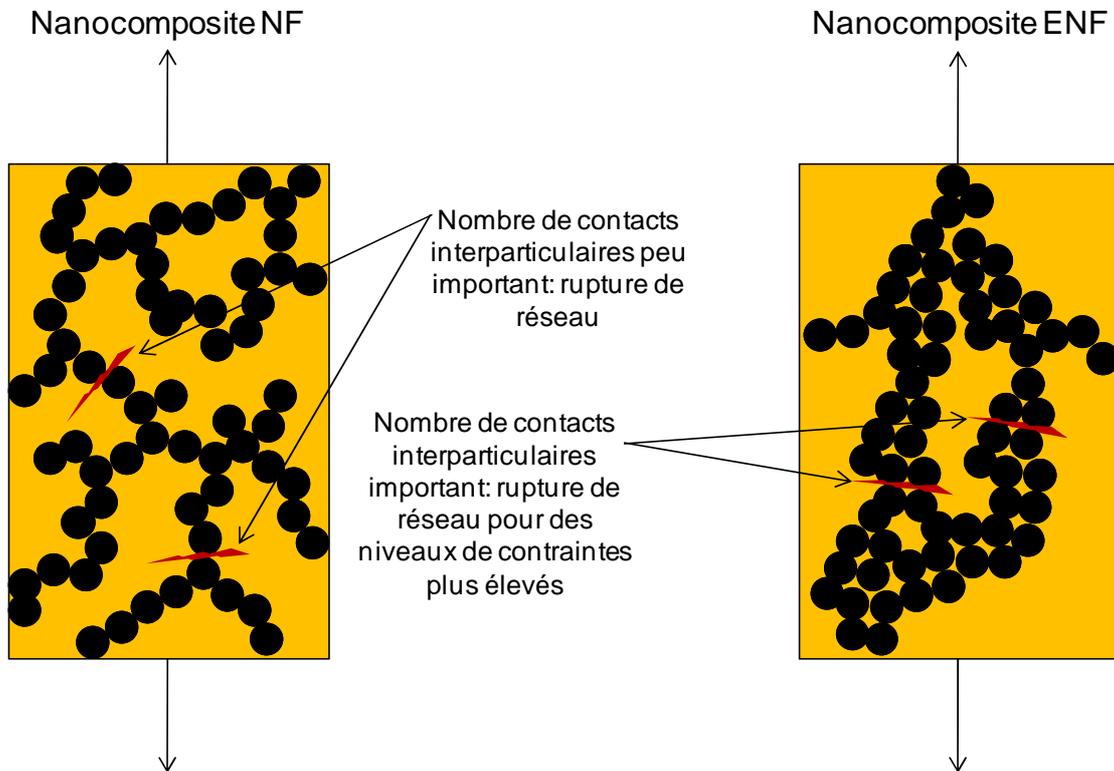


Figure VI-5: Schéma illustrant le mécanisme de rupture pour les nanocomposites NF et ENF

### VI.1.4 Comportement des systèmes à interactions covalentes

Les propriétés des nanocomposites HA aux grandes déformations sont représentées sur la Figure VI-6. Un comportement similaire à celui des nanocomposites NF et ENF est observé. Aux faibles fractions volumiques en nanoparticules ( $\Phi_c < 16\%$ ), les valeurs de  $\sigma_r$  et  $\varepsilon_r$  augmentent avec  $\Phi_{SiO_2}$ . Les liaisons covalentes établies entre les nanoparticules et la matrice de polymère permettent de mieux stabiliser les contraintes et donc d'accéder à des déformations à la rupture relativement importantes pour de faibles fractions volumiques (HA9 et HA14) par rapport aux nanocomposites H et EH.

Nous avons précédemment émis l'hypothèse que, dans les nanocomposites HA, un réseau de charges peut se former à  $\Phi_c > 16\%$  du fait de l'établissement de liaisons covalentes entre les nanoparticules *via* les chaînes de PDMS. Aux faibles déformations, ces liaisons covalentes sont peu sollicitées, le réseau de charges se comporte comme un réseau souple (cf chapitre IV et V) et aux plus grandes déformations, les chaînes atteignent leur extensibilité limite et le réseau apparaît très rigide. Le schéma de la Figure VI-7 illustre ce comportement, la rupture du matériau est provoquée par la rupture du réseau souple de charges.

La percolation du réseau de charges dans les nanocomposites HA entraîne une diminution de  $\varepsilon_r$ . Comme dans le cas des nanocomposites ENF et NF, les valeurs optimales d'élongation pour les nanocomposites HA sont obtenues pour des fractions volumiques proches du seuil de percolation (~14%). A cette fraction volumique, les contraintes sont mieux stabilisées par les liaisons physiques ou covalentes entre la matrice et les nanoparticules. Au-delà de cette fraction volumique, le réseau semblerait diminuer la résistance du matériau ( $\sigma_r$  et  $\varepsilon_r$  diminuent pour HA16). Ces observations sont accord avec les travaux de A. Pouchelon et V. Vondracek qui considèrent également que l'optimum de renforcement se situerait au seuil de percolation [2].

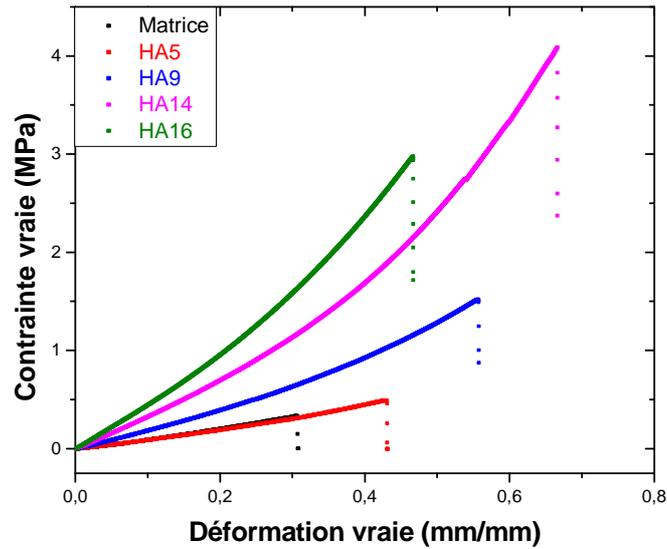


Figure VI-6: Essais de traction pour les nanocomposites HA ( $T_{amb}$ , vitesse de traction de  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ )

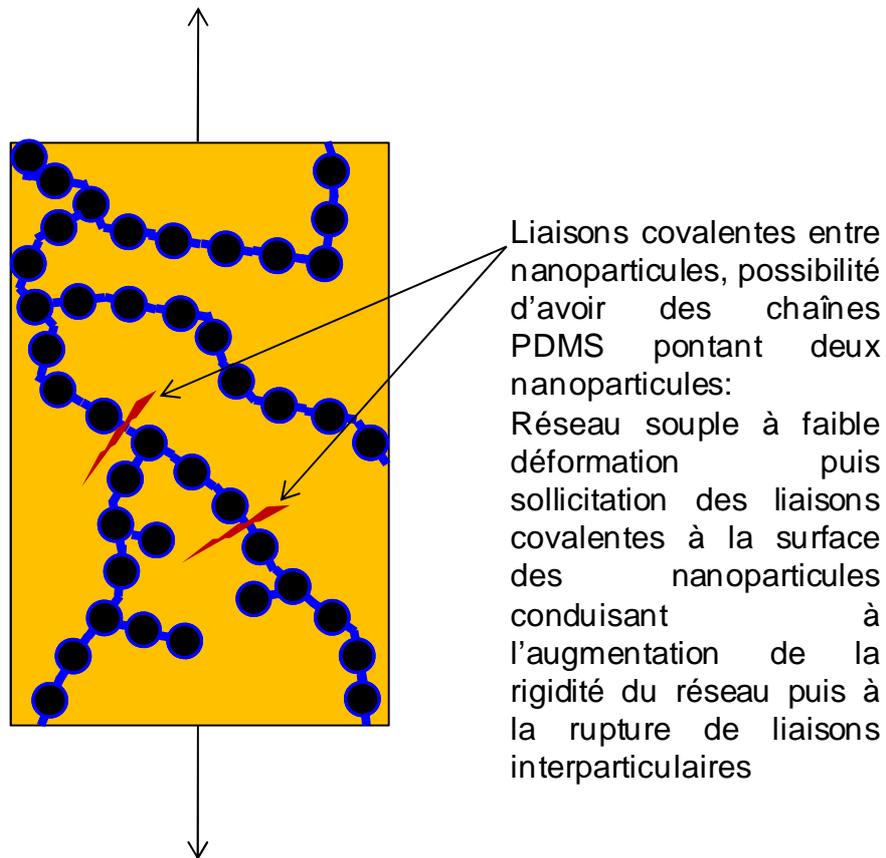


Figure VI-7: Schéma illustrant le mécanisme de rupture pour les nanocomposites HA

### VI.1.5 Conclusion

Afin de résumer le comportement des nanocomposites aux grandes déformations, la Figure VI-8a présente la superposition des courbes de traction obtenues pour les différents nanocomposites à une fraction volumique proche de 15%. Les systèmes agrégés à interactions interparticulaires fortes (ENF) concentrent davantage de contraintes que les mêmes systèmes composés de nanoparticules mieux dispersées (NF). En revanche, dans les systèmes à interactions faibles, les nanocomposites EH composés d'agrégats denses et peu cohésifs stabilisent très mal les contraintes en comparaison des nanocomposites H où aucun contact entre les nanoparticules n'est observable. Dans ce cas, les décohésions inter et intra-agrégats précipitent la rupture du matériau. Les nanocomposites ENF, NF et HA stabilisent de manière plus efficace les contraintes que les systèmes à interactions faibles (H, EH), du fait des interactions physiques type liaisons hydrogène (ENF, NF) ou covalentes (HA) entre la matrice et les nanoparticules. Ceci se traduit par une élongation et une contrainte à la rupture plus importantes. Aux fortes fractions volumiques (cf Figure VI-8b), l'apparition d'un réseau percolant de charges pour les nanocomposites ENF et NF augmente  $\sigma_r$  tandis que  $\epsilon_r$  diminue. Le réseau souple formé par les nanoparticules HA concentre moins de contrainte que le réseau rigide formé par les nanoparticules NF.

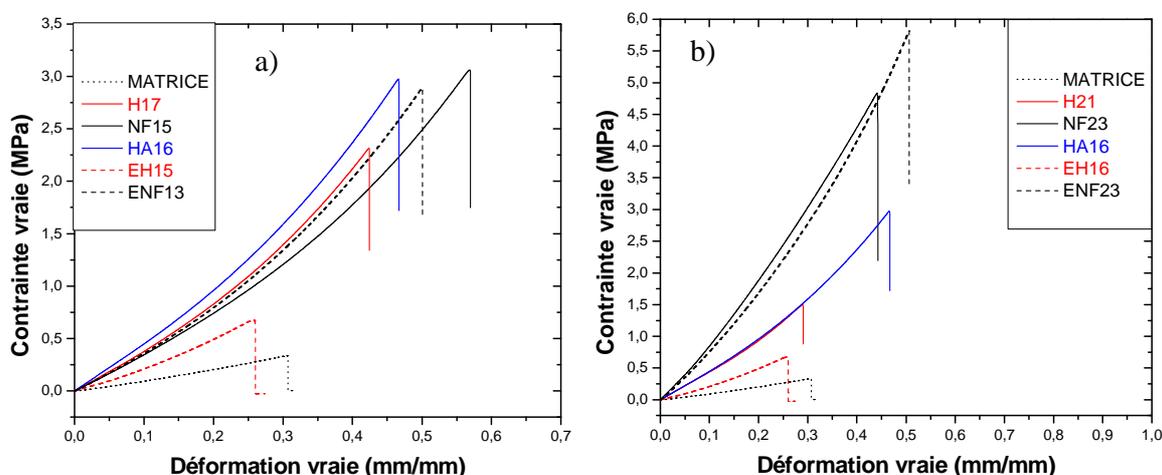
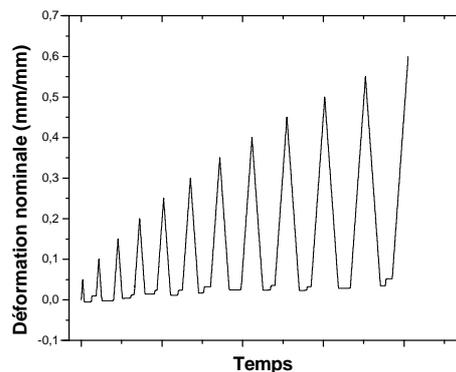


Figure VI-8: Effet de la modification des interactions sur les courbes de traction contrainte vraie en fonction de la déformation vraie : pour des nanocomposites à  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  proche de a) 15 % et b) 20 %

## VI.2 Essais de traction cyclique

### VI.2.1 Analyse de la matrice

Afin d'étudier plus en détail l'endommagement des matériaux aux grandes déformations, des tests de traction cyclique ont été réalisés. Ces tests consistent à enregistrer les courbes de charge et de décharge à une vitesse constante de  $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , l'éprouvette étant soumise à une déformation maximale d'amplitude croissante jusqu'à sa rupture (cf Figure VI-9). Entre deux cycles, le matériau est maintenu à contrainte nulle pendant cinq minutes afin de laisser les chaînes de polymère relaxer. L'analyse de l'évolution du module d'Young (pente à l'origine), de la déformation résiduelle ainsi que des aires entre les courbes de charge et décharge en fonction de la déformation maximale subie au cycle précédent,  $\varepsilon_n$ , permettra d'alimenter la discussion sur les mécanismes de rupture et d'endommagement des élastomères renforcés. L'analyse de ces paramètres s'est fait à partir des courbes de contrainte nominale en fonction de la déformation nominale.



**Figure VI-9: Déformation nominale en fonction du temps lors d'un essai de traction cyclique**

Les courbes obtenues pour la matrice (cf Figure VI-10a) montrent une faible hystérèse, les courbes de charge et de décharge ne se superposent pas exactement, une faible partie de l'énergie est donc dissipée. La valeur du module reste quasi stable après chaque déformation (cf Figure VI-10b) alors qu'une déformation résiduelle commence à apparaître pour des déformations nominales supérieures à 20% atteignant une valeur de 4% après une déformation de 55%. La déformation résiduelle peut être expliquée par le glissement et/ou l'orientation des chaînes de polymère dans le sens de la traction [3]. Le module d'Young, restant quasi constant (ayant même

tendance à augmenter légèrement), l'hypothèse de la rupture de chaînes de polymère lors de la déformation du réseau de PDMS est peu probable.

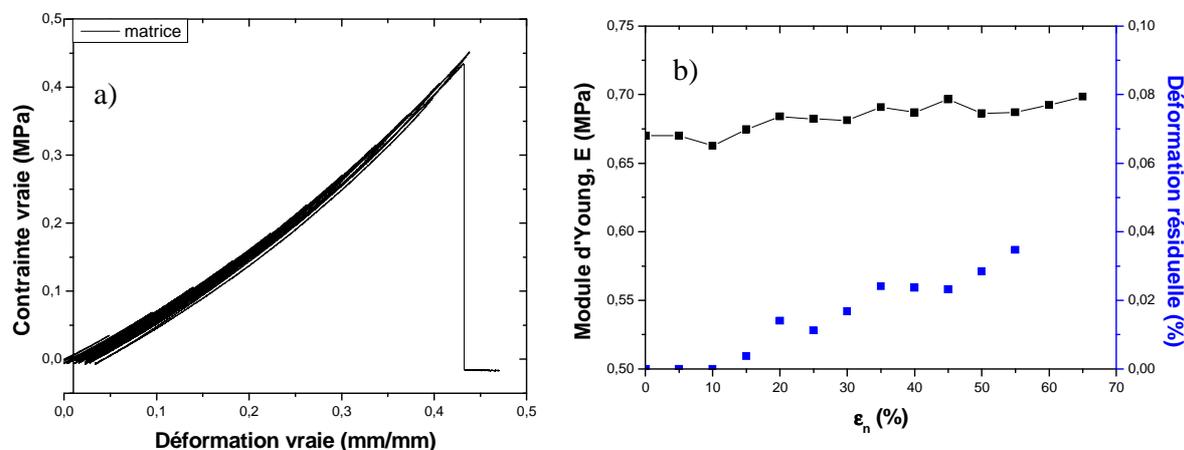


Figure VI-10: a) Courbes de traction cyclique pour la matrice élastomère et b) Evolution du module d'Young et de la déformation résiduelle en fonction de la déformation nominale maximale du cycle précédent,  $\epsilon_n$

## VI.2.2 Analyse de l'amplitude de l'hystérèse de l'effet Mullins

Les mesures des essais cycliques pour les différents nanocomposites sont rassemblées sur la Figure VI-11. Pour chaque échantillon, la juxtaposition des différentes courbes de charge se superpose à la courbe de traction simple précédemment décrite. Les mêmes tendances et comportements sont observables pour la totalité des matériaux quel que soit le type de nanoparticules utilisées. L'hystérèse, caractéristique de l'effet Mullins [4] augmente avec la fraction volumique en silice et avec la déformation maximale subie lors du cycle précédent. Certaines interprétations de l'effet Mullins, non applicables dans nos systèmes, ne seront pas discutées dans la suite de l'étude. Hanson et coll. [5] considèrent, par exemple, que l'effet Mullins peut être provoqué par le désenchevêtrement des chaînes de polymère entre les particules, hypothèse improbable dans nos systèmes au vu de la faible masse molaire des chaînes de PDMS utilisées. D'autres auteurs comme Y. Fukahori [6] interprètent cet effet à l'aide d'un modèle où les particules sont recouvertes d'une double couche de polymère. La première couche, à la surface des nanoparticules, est composée de chaînes de polymère lié à l'état vitreux tandis que la seconde couche est composée de chaînes de polymère à mobilité réduite comparée à la matrice élastomère. Cette interprétation s'applique mal à nos systèmes puisqu'il est fortement improbable qu'une couche de polymère vitreux se forme à la surface des nanoparticules hydrophobes, les interactions

nanoparticule-matrice étant faibles. Une hystérèse est cependant observée pour les nanocomposites H et EH.

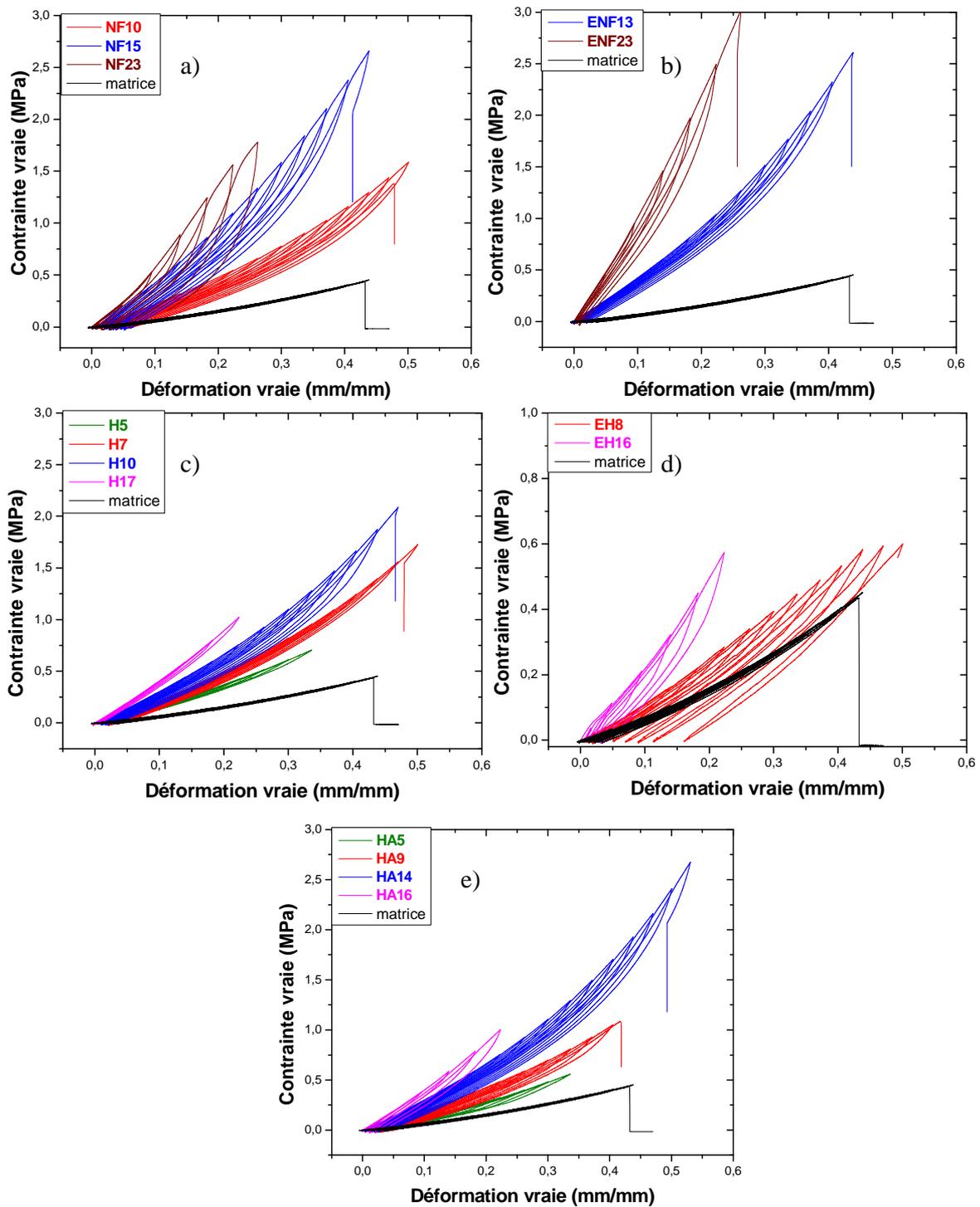


Figure VI-11: Courbes de traction cyclique a) pour les nanocomposites NF, b) pour les nanocomposites ENF, c) pour les nanocomposites H, d) pour les nanocomposites EH et e) pour les nanocomposites HA

Afin d'analyser en détail l'hystérèse de l'effet Mullins, la différence entre l'aire sous la courbe de charge et de décharge a été mesurée et reportée sur la Figure VI-12 en fonction de  $\epsilon_n$ . Cette aire est assimilée à un travail,  $W$ . Comme le suggéraient les courbes de traction cyclique, le niveau de l'hystérèse de l'effet Mullins augmente avec la fraction volumique de silice quel que soit le type de nanoparticules utilisées. Cependant, il faut noter que les nanocomposites NF15 et NF23, ainsi que HA14 et HA16, présentent respectivement des hystérèses très semblables. Il semblerait donc que l'hystérèse de l'effet Mullins n'augmente plus ou très faiblement au-delà du seuil de percolation. Par manque de matériau, le nanocomposite ENF19 n'a pas pu être mesuré en essai de traction cyclique.

G. Kraus [7] interprète l'effet Mullins comme la rupture d'agrégats. Les résultats du chapitre IV ont montré que le renforcement mécanique dans les nanocomposites NF et ENF augmente exponentiellement lors de la percolation des charges. Dans le chapitre V, l'effet Payne observé dans ces systèmes provient principalement de la rupture de contacts inter-agrégats. Cependant, le fait que l'hystérèse de l'effet Mullins n'augmente que faiblement une fois la percolation des charges atteinte suggère que la rupture d'agrégats ne peut pas être responsable de l'effet Mullins observé. En effet, l'interprétation de G. Kraus laisse supposer que l'hystérèse de l'effet Mullins augmente fortement pour les nanocomposites composés d'un réseau de charges, la rupture de ce réseau diminuant alors fortement la contrainte entre les courbes de charge et de décharge. Dans les essais de traction simple, l'absence d'une zone ayant l'allure d'un phénomène d'écoulement montre que la rupture du réseau de charges entraîne directement la rupture du matériau. Cette interprétation est en accord avec les travaux de L. Dewimille [8] qui a observé la rupture de réseaux de silice dans une matrice de PDMS pour des déformations proches de 40%. La même étude montre également une augmentation de l'effet Mullins au dessus du seuil de percolation.

L'effet Mullins peut également s'interpréter par un glissement des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules [9, 10]. La stabilisation de l'amplitude de l'effet Mullins une fois le seuil de percolation atteint serait dû à la limitation du glissement des chaînes de polymère au sein du réseau rigide de charges. Le nanocomposite ENF23 présente une hystérèse supérieure au nanocomposite NF23, ce comportement peut être interprété par la moins bonne dispersion des nanoparticules dans les nanocomposites ENF induisant une plus grande déformation des chaînes de polymère dans les régions riches en nanoparticules (particules non déformables) [10].

La plus grande hystérèse des nanocomposites H par rapport aux nanocomposites EH sur la Figure VI-12b montre que l'effet Mullins pourrait également être dû au glissement des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules. Les nanoparticules étant parfaitement dispersées dans la

matrice élastomère, l'hypothèse de la rupture d'agrégats est exclue pour ces nanocomposites. La plus faible hystérèse observée pour les nanocomposites EH est le résultat d'une plus faible surface spécifique entre les nanoparticules et la matrice engendrée par l'état d'agrégation du système et par la décohésion des agrégats avec la déformation.

L'analyse de la Figure VI-12d montre que l'hystérèse de l'effet Mullins évolue de façon similaire pour les nanocomposites H17, ENF13, HA16, NF15 et NF23 confirmant que ce phénomène n'est pas imputable à la rupture d'agrégat mais plutôt à un glissement de chaînes de polymère, les nanoparticules du nanocomposite H17 étant parfaitement dispersées. Le nanocomposite EH16 présente une hystérèse de faible amplitude due à la décohésion des agrégats peu dissipative, à la faible surface spécifique et aux faibles interactions entre les nanoparticules et la matrice rendant le glissement des chaînes de polymère plus facile.

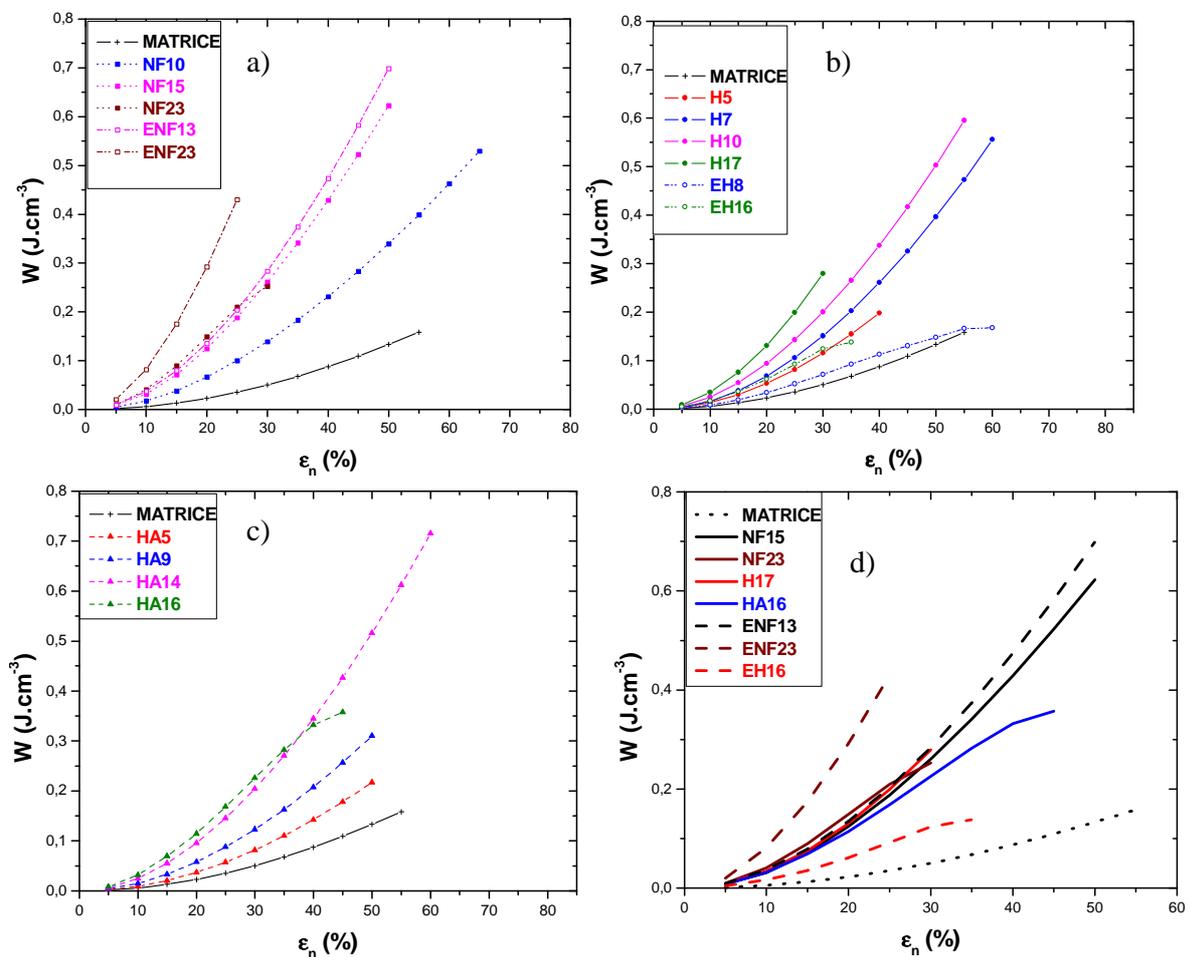


Figure VI-12: Evolution de l'hystérèse de l'effet Mullins a) pour les nanocomposites NF et ENF b) pour les nanocomposites H et EH c) pour les nanocomposites HA d) en fonction de l'état de surface des nanoparticules

### VI.2.3 Analyse de la déformation résiduelle

Pour chaque nanocomposite, la déformation résiduelle a été relevée et reportée sur la Figure VI-13 après chaque cycle de traction. Les nanocomposites NF et ENF présentent un comportement différent suivant la fraction volumique en silice. En dessous du seuil de percolation (NF10, NF15 et ENF13), la déformation résiduelle des matériaux évolue quasi linéairement comme pour la matrice élastomère. L'incorporation de charges ne change pas significativement le comportement aux grandes déformations des nanocomposites, les chaînes sont orientées dans le sens de la traction [11]. En revanche, au dessus du seuil de percolation (NF18, NF23), la déformation résiduelle augmente fortement avec la déformation maximale. Des observations similaires ont été rapportées par L. Dewimille [8] pour des systèmes composés de PDMS et de silice. A. Dorfmann et R.W. Ogden [12] ont également observé, dans des échantillons composés de caoutchouc naturel renforcés par du carbone noir, une augmentation de la déformation résiduelle avec l'augmentation du taux de charges et avec l'élongation maximale. En traction simple, le nanocomposite ENF23 a atteint une déformation à la rupture d'environ 45 % alors que lors de l'essai cyclique, l'échantillon n'a pu être étiré qu'à une déformation de 25 % (la faible quantité de matériau entraîne un glissement de l'éprouvette dans les mors). On peut cependant supposer que la déformation résiduelle augmenterait de façon plus marquée à des déformations maximales plus importantes si l'éprouvette utilisée dans l'essai cyclique avait atteint la déformation des éprouvettes de traction simple.

Ambacher et coll. [13] ont montré que cette augmentation de la déformation résiduelle pour les nanocomposites fortement chargés est due à la déformation du réseau de charges. Contrairement à une orientation de chaînes de polymère où l'entropie peut être retrouvée tout ou en partie dans un laps de temps court, la déformation du réseau de charges est irréversible ou tout du moins irréversible dans les cinq minutes de repos existant entre deux tractions successives. Le réseau de charges ne retrouve pas sa forme d'origine, une déformation résiduelle est observée. La valeur  $\epsilon_n$  à laquelle la déformation résiduelle augmente fortement dépend de  $\Phi_{SiO_2}$ . En effet, on peut estimer que la rigidité du réseau de charges du nanocomposite NF23 est supérieure à celle du nanocomposite NF18, la déformation résiduelle de NF23 apparaît donc pour des valeurs de  $\epsilon_n$  plus élevées. La force nécessaire pour déformer le réseau de charges est d'autant plus importante que le matériau est éloigné de la valeur de  $\Phi_c$ .

Le comportement des nanocomposites H et EH diffère de celui observé pour les nanocomposites NF et ENF. La déformation résiduelle reste semblable à celle de la matrice pour tous les nanocomposites H. Les décohésions formées lors de la déformation sont donc des

phénomènes réversibles, elles n'entraînent pas de déformation résiduelle. En revanche, une déformation résiduelle importante est observée pour les nanocomposites EH. Elle peut être interprétée comme la rupture des agrégats (faisant suite aux décohésions intra-agrégats), ce phénomène étant irréversible dans le laps de temps de repos existant entre deux tractions successives. Ces résultats confirment ceux obtenus en traction simple, les nanoparticules parfaitement dispersées des nanocomposites H stabilisent les contraintes et n'entraînent pas de déformation résiduelle supérieure à celle de la matrice tandis que les agrégats peu rigides des nanocomposites EH se rompent facilement lorsqu'ils sont soumis à une déformation, entraînant alors des déformations résiduelles importantes.

Le comportement des nanocomposites HA est relativement similaire à celui des nanocomposites NF. Aux faibles fractions volumiques, la déformation résiduelle augmente linéairement avec la déformation maximale. Cependant, il semble que la déformation résiduelle des nanocomposites (notamment HA5 et HA9) soit plus importante que celle de la matrice. Ce comportement pourrait s'expliquer par l'orientation des sous-structures charges-polymères-charges reliées par des liaisons covalentes. L'orientation de ces sous-structures est un phénomène irréversible entraînant une déformation résiduelle importante même à faible fraction volumique. Aux plus fortes concentrations volumiques (HA16), la déformation résiduelle n'augmente plus linéairement mais davantage comme les nanocomposites NF18 et NF23 composés d'un réseau percolant. Ce résultat renforce l'hypothèse que le nanocomposite HA16 est composé d'un réseau de charges souple. La déformation du réseau de charges composant le nanocomposite HA16 peut également expliquer la déformation résiduelle observée. Les déformations résiduelles peuvent être un signe d'endommagement du matériau. Néanmoins, pour conclure avec certitude sur l'endommagement du matériau, il faudrait laisser l'éprouvette relaxée pendant une période de temps supérieure aux 5 minutes utilisées dans cette étude. Diani et coll. [14] ont, par exemple, montré que des EPDM renforcés par du noir de carbone présentaient une élongation résiduelle de 31% après une élongation de 200%. Cette élongation n'est plus que de 13% après 20 minutes et 12% après 48 heures.

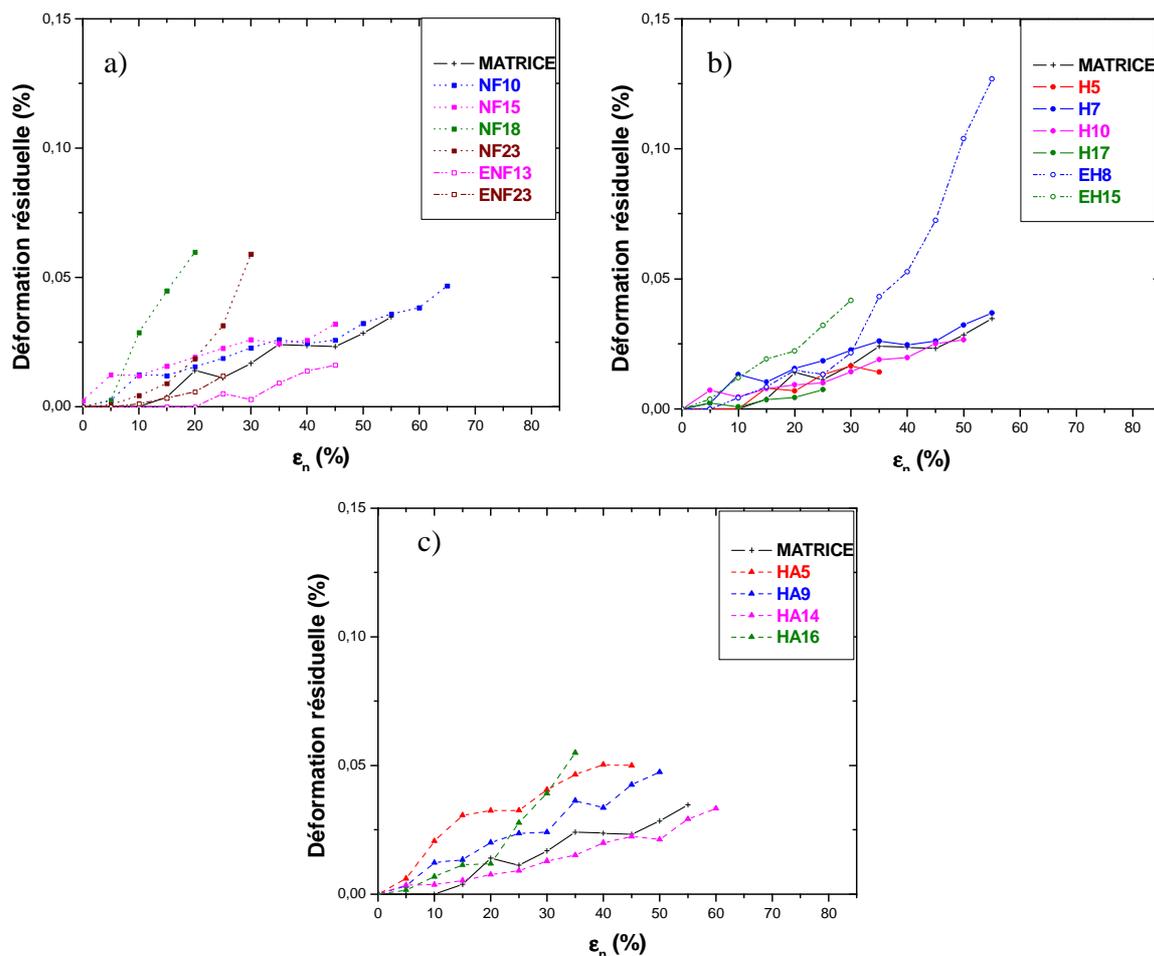


Figure VI-13: Evolution de la déformation résiduelle en fonction de la déformation nominale maximale a) pour les nanocomposites NF et ENF b) pour les nanocomposites H et EH c) pour les nanocomposites HA

#### VI.2.4 Evolution du module d'Young avec la déformation

L'étude de l'évolution des modules d'Young, c'est-à-dire des pentes à l'origine des courbes de charge, en fonction de la déformation maximale permet d'obtenir des informations sur la réversibilité des phénomènes de rupture ainsi que sur l'endommagement du matériau. Les points de la Figure VI-14 montrent que la valeur du module d'Young n'évolue pas ou très peu pour les nanocomposites NF et ENF quelle que soit la fraction volumique de silice. Certains matériaux présentent même une légère augmentation du module avec  $\epsilon_n$ , ce qui est un signe de l'orientation des chaînes de polymère ou du réseau de charges dans le sens de la traction. Les phénomènes décrits précédemment n'ont donc pas d'influence sur le module d'Young, l'effet Mullins peut donc être imputable à des phénomènes tels que la rupture de liaisons hydrogène entre silanols des nanoparticules, la déformation du réseau de charges, la désorption de polymère lié ou le glissement de chaînes de polymère à la surface des nanoparticules. Ces observations ne

s'accordent pas avec l'interprétation de F. Bueche qui interprète l'effet Mullins par la rupture de chaînes attachées sur des particules adjacentes [15]. Dans ce modèle, un certain nombre de chaînes atteignent leur extensibilité limite et se rompent à chaque déformation, les « chaînes cassées » ne participent plus aux déformations suivantes. Un tel phénomène provoque une chute de module, ce qui n'est pas observé dans notre étude.

Il n'y a donc ni rupture de liaisons covalentes ni rupture du réseau de charges, phénomènes irréversibles, qui entraîneraient une diminution du module d'Young. Ceci confirme les interprétations précédentes de l'effet Mullins attribuées à un glissement de chaînes de polymère à la surface des nanoparticules associé à une déformation du réseau de charges aux fortes fractions volumiques.

Les nanocomposites H présentent le même comportement que les nanocomposites NF, le module d'Young ne varie pas avec la déformation. Le faible effet Mullins observé pour ces nanocomposites peut être le résultat de phénomènes réversibles, glissement des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules et/ou désorption de polymère lié. Les nanoparticules étant parfaitement dispersées, l'hypothèse de la rupture d'agrégats n'est pas envisageable. Le module des nanocomposites EH diminue légèrement pour les fortes fractions volumiques (EH15) aux déformations supérieures à 15%. Dans ce cas, il est possible que les larges agrégats composant la microstructure de ces nanocomposites soient rompus dès les premiers cycles de déformation entraînant une diminution du module d'Young.

Les modules des nanocomposites HA diminuent légèrement aux fortes fractions volumiques ( $\Phi_{\text{SiO}_2} > 16\%$ ) et aux déformations supérieures à 25%. Comme suggéré par les résultats précédents, à cette fraction volumique de silice, le matériau est composé d'un réseau de charges reliées entre elles par des liaisons covalentes. La déformation du réseau de charges pour le nanocomposite HA16 peut entraîner la rupture de liaisons covalentes entre les nanoparticules et la matrice élastomère diminuant ainsi le module d'Young.

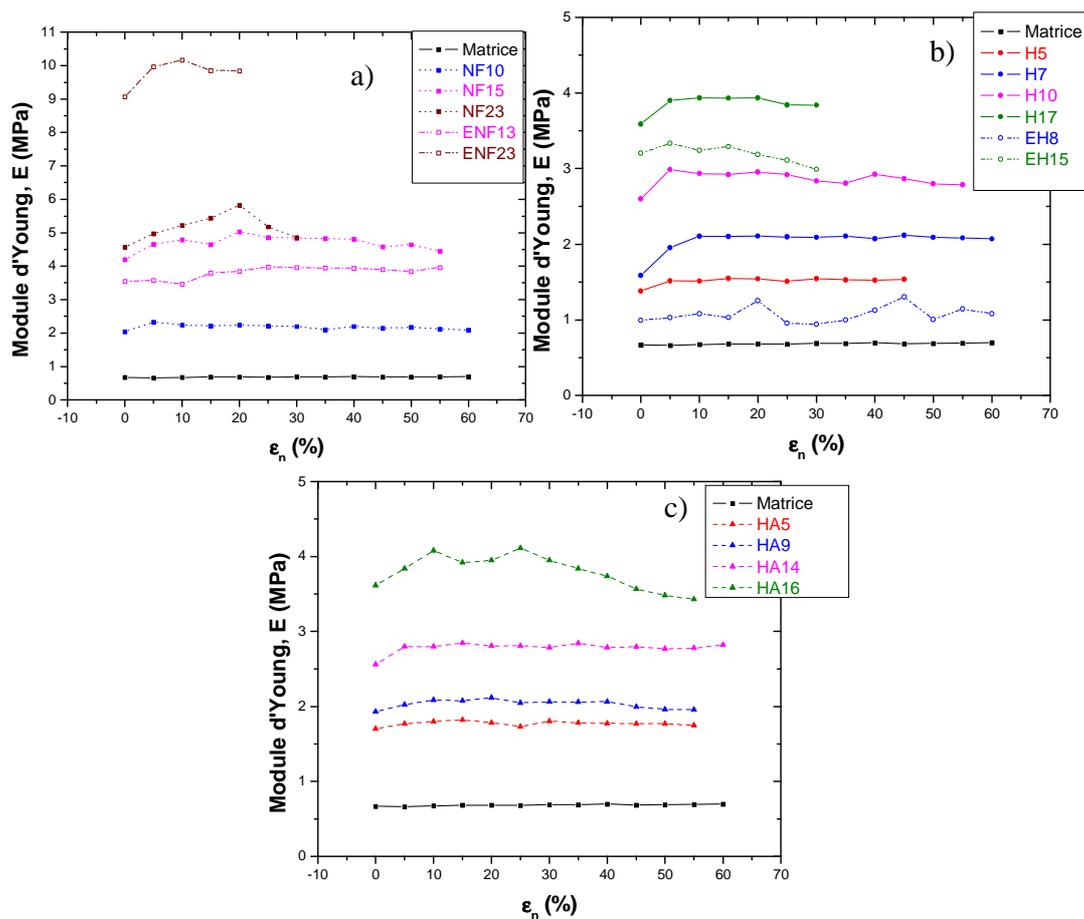


Figure VI-14 : Evolution du module d'Young en fonction de la déformation nominale maximale a) pour les nanocomposites NF et ENF b) pour les nanocomposites H et EH c) pour les nanocomposites HA

### VI.3 Conclusion

Les essais de traction simple réalisés au cours de cette étude ont permis de mettre en évidence que, dans les systèmes à interactions physiques fortes, la présence d'agrégats (ENF) concentre davantage de contrainte en comparaison aux systèmes où les nanoparticules sont mieux dispersées (NF) entraînant une décohésion à l'interface entre la charge et la matrice. En revanche, dans les systèmes à interactions faibles, les agrégats des nanocomposites EH sont peu cohésifs et stabilisent très mal les contraintes comparés aux nanocomposites H. Ce comportement entraîne la rupture des nanocomposites EH à des plus faibles déformations. Les nanocomposites ayant des interactions physiques type liaisons hydrogène (ENF, NF) ou covalentes (HA) entre la matrice et les nanoparticules transfèrent de manière plus efficace les contraintes que les systèmes à interactions faibles (H, EH). Ce comportement se traduit par une élongation et une contrainte à la rupture plus importantes. Au dessus du seuil de percolation, la contrainte augmente nettement

pour les nanocomposites ENF et NF et l'élongation à la rupture diminue du fait de la rigidité du réseau de charges.

L'analyse des déformations cycliques a permis de montrer que certaines interprétations de l'effet Mullins proposées dans la littérature ne sont pas applicables à nos systèmes. Le désenchevêtrement des chaînes de polymère entre les nanoparticules n'est pas possible du fait de la faible longueur des chaînes utilisées. Les modèles considérant une double couche de polymère vitreux et à mobilité réduite autour des nanoparticules ne peuvent pas expliquer la similitude de l'hystérèse des nanocomposites H17 et NF15. En effet, les faibles interactions charge-matrice des nanoparticules hydrophobisées rendent peu probable la formation d'une telle couche de polymère vitreux. L'amplitude de l'hystérèse est également apparue être plus importante pour les nanocomposites H que pour les EH. Les nanoparticules des nanocomposites H étant parfaitement dispersées, l'hypothèse selon laquelle l'effet Mullins serait provoqué par une rupture d'agrégats n'est pas valable dans cette étude. L'amplitude de l'hystérèse des nanocomposites NF, ENF et probablement HA n'augmente plus une fois le seuil de percolation atteint, ceci confirme que l'effet Mullins n'est pas dû à une rupture d'agrégats (la rupture du réseau de charges augmenterait l'amplitude de l'hystérèse). Ces observations permettent de conclure que dans nos systèmes, l'effet Mullins est certainement dû à un glissement des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules. Les modules d'Young constants après les déformations successives d'amplitude croissante pour tous les nanocomposites (excepté EH) confirment cette hypothèse. Le nombre de nœuds de réticulation n'est pas modifié après la déformation invalidant l'hypothèse de F. Bueche. Une chute de module est uniquement observée pour les fortes fractions volumiques du nanocomposite HA16 qui peut être provoquée par la rupture de liaisons covalentes entre nanoparticules.

Pour les nanocomposites NF, ENF et H, le glissement des chaînes de polymère ou l'orientation des chaînes dans le sens de la traction provoque l'apparition d'une déformation résiduelle semblable à la matrice aux faibles taux de charges. D'un autre côté, les agrégats des nanocomposites EH étant très peu rigides, ils se rompent durant l'élongation du matériau et provoquent des déformations résiduelles nettement plus importantes. Aux faibles fractions volumiques, les nanocomposites HA ont une déformation résiduelle supérieure à la matrice et qui est due à la déformation irréversible des liens covalents nanoparticule-polymère-nanoparticule. La formation de réseau de charges aux fortes fractions volumiques (nanocomposites HA, NF et ENF) entraînent des déformations résiduelles importantes dues à la déformation irréversible du réseau de charges dans le laps de temps de repos laissé entre deux cycle de traction.

## ***VI.4 Bibliographie***

1. J. Ramier, *Comportement Mécanique d'élastomères Chargés, Influence de l'adhésion Charge-Polymère, Influence de la Morphologie*. Thèse, INSA Lyon, 2004.
2. A. Pouchelon and P. Vondracek, *Semiempirical Relationships between Properties and Loading in Filled Elastomers*. Rubber Chemistry and Technology, 1989. **62**(5): p. 788-799.
3. L. Bokobza, *The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers*. Macromolecular Materials and Engineering, 2004. **289**(7): p. 607-621.
4. L. Mullins, *Softening of Rubber by Deformation*. Rubber Chemistry and Technology, 1969. **42**(1): p. 339-362.
5. D.E. Hanson, M. Hawley, R. Houlton, K. Chitanvis, P. Rae, E.B. Orler, and D.A. Wroblewski, *Stress Softening Experiments in Silica-Filled Polydimethylsiloxane Provide Insight into a Mechanism for the Mullins Effect*. Polymer, 2005. **46**(24): p. 10989-10995.
6. Y. Fukahori, *New Progress in the Theory and Model of Carbon Black Reinforcement of Elastomers*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **95**(1): p. 60-67.
7. G. Kraus, C.W. Childers, and K.W. Rollmann, *Stress Softening in Carbon Black-Reinforced Vulcanizates. Strain Rate and Temperature Effects*. Journal of Applied Polymer Science, 1966. **10**(2): p. 229-244.
8. L. Dewimille, *Nanocomposites Polydimethylsiloxane-Silice Générée In Situ : Synthèse, Structure et Propriétés*. Thèse Université Paris VI, 2005.
9. R. Houwink, *Slipping of Molecules during the Deformation of Reinforced Rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1956. **29**(3): p. 888-893.
10. F. Clement, L. Bokobza, and L. Monnerie, *On the Mullins Effect in Silica-Filled Polydimethylsiloxane Networks*. Rubber Chemistry and Technology, 2001. **74**(5): p. 847-870.
11. L. Bokobza, L. Ladouce, Y. Bomal, and B. Amram, *Infrared Dichroism and Birefringence Studies of Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubbers*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(4): p. 1006-1012.
12. A. Dorfmann and R.W. Ogden, *A Constitutive Model for the Mullins Effect with Permanent Set in Particle-Reinforced Rubber*. International Journal of Solids and Structures, 2004. **41**(7): p. 1855-1878.
13. H. Ambacher, M. Strauss, H.G. Kilian, and S. Wolff, *Reinforcement in Filler-Loaded Rubbers*. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1991. **44**(12): p. 1111-1118.
14. J. Diani, M. Brieu, and P. Gilormini, *Observation and Modeling of the Anisotropic Visco-Hyperelastic Behavior of a Rubberlike Material*. International Journal of Solids and Structures, 2006. **43**(10): p. 3044-3056.
15. F. Bueche, *Molecular Basis for the Mullins Effect*. Journal of Applied Polymer Science, 1960. **4**(10): p. 107-114.

**Chapitre VII : Caractérisation mécanique  
des systèmes à interactions  
électrostatiques**

Ce septième chapitre est consacré à la description des propriétés mécaniques des systèmes à interactions électrostatiques. Dans un premier temps, le comportement viscoélastique des ionomères à base de PDMS est analysé en fonction de la nature du cation utilisé pour la neutralisation. Dans un second temps, le renforcement des ionomères chargés par des nanoparticules de silice est étudié et comparé au renforcement des systèmes réticulés chimiquement.

### ***VII.1 Influence du cation sur les propriétés mécaniques des ionomères***

Les propriétés mécaniques des ionomères ont été analysées par DMA en fonction du cation de neutralisation ( $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $Al^{3+}$ ).

#### **VII.1.1 Comportement viscoélastique des ionomères**

L'évolution du module de conservation,  $E'$ , du module de perte,  $E''$  et du facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température est représentée pour l'ensemble des ionomères étudiés sur la Figure VII-1. Les échantillons étant fragiles, il a été difficile de mesurer avec précision leurs dimensions. Afin de s'affranchir des erreurs commises sur les valeurs de modules, les modules ont été normalisés à la valeur  $E'$  de la matrice de PDMS réticulée chimiquement au niveau de la zone vitreuse ( $T < -105^\circ C$ ). La relaxation principale,  $T_\alpha$ , observée à  $-95^\circ C$  pour tous les ionomères est attribuée à la relaxation principale des chaînes de PDMS. Contrairement à la matrice réticulée chimiquement, la relaxation à  $-28^\circ C$ , attribuée aux nœuds de réticulation, n'est pas observable pour les ionomères.

La neutralisation du PDMS par les différents cations augmente la cohésion du matériau, un plateau caoutchoutique apparaît entre  $-95^\circ C$  et  $-5^\circ C$  à  $45^\circ C$  suivant la nature du cation, alors que la matrice de PDMS s'écoule au dessus de  $T_\alpha$ . Une seconde relaxation est également observable à plus haute température ( $T > -5^\circ C$ ), elle est attribuée à la présence de clusters ioniques au sein du matériau. Cependant, l'origine physique de cette relaxation est encore mal comprise et elle sera discutée plus en détail dans le paragraphe VII.1.3. La température de cette relaxation notée  $T_{cluster}$ , dépend du cation utilisé, elle est observée vers  $-5^\circ C$  pour les ionomères IBa et ICa,  $15^\circ C$  pour IMg et  $45^\circ C$  pour IAl. Le cation a donc une influence sur la température de la seconde relaxation des clusters formés dans les ionomères.

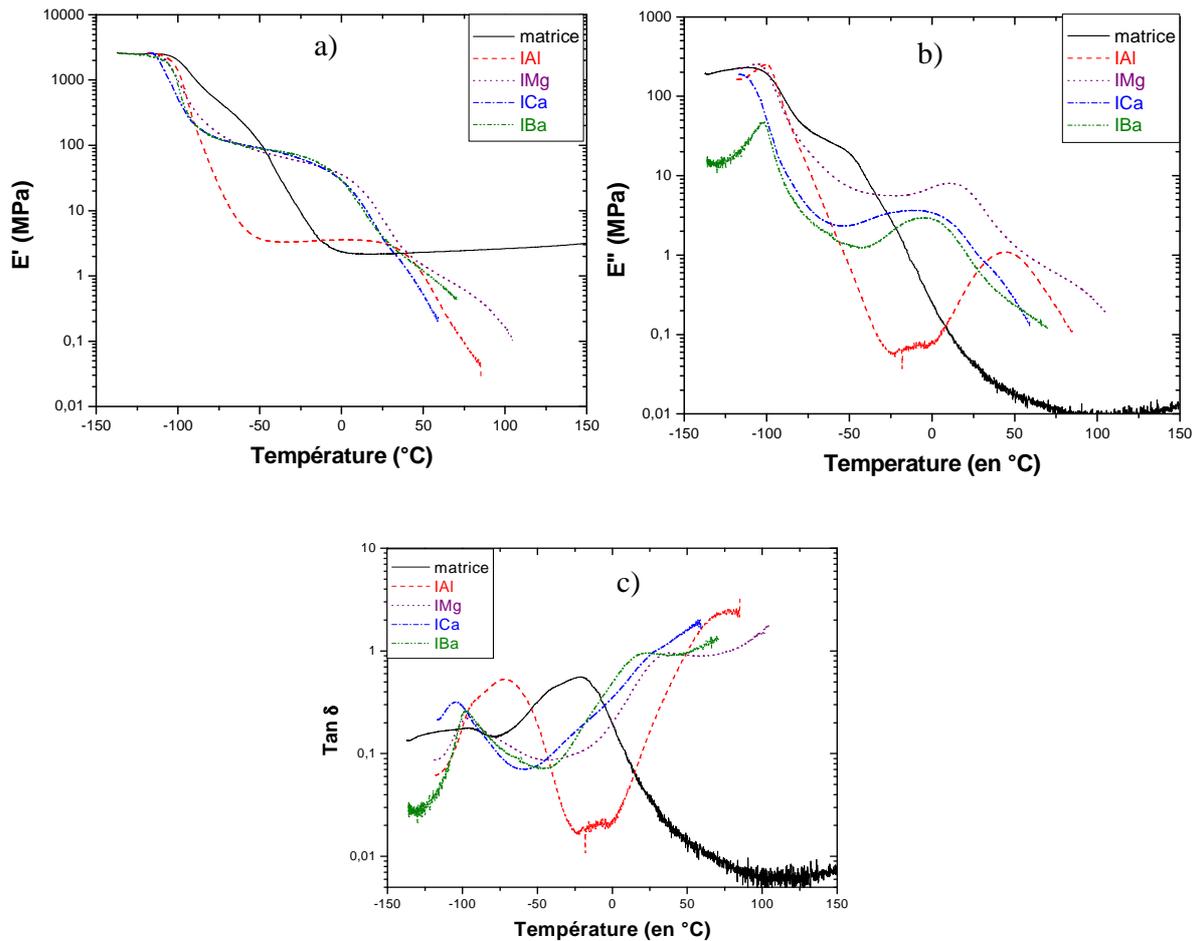


Figure VII-1: Evolution a) du module de conservation,  $E'$  b) du module de perte,  $E''$  et c) du facteur de perte,  $\tan \delta$  en fonction de la température pour les ionomères IAl, IMg, ICa, IBa et le PDMS réticulé chimiquement

### VII.1.2 Analyse du plateau caoutchoutique

La valeur du module caoutchoutique diffère selon l'ionomère analysé. Un module relativement similaire à celui du PDMS réticulé est observé pour l'ionomère IAl alors qu'un plateau caoutchoutique environ 20 fois plus élevé est observé pour les ionomères ICa, IMg et IBa. Un comportement entropique (augmentation du module élastique en fonction de la température) est observé pour l'ionomère IAl qui présente donc au final un comportement similaire à celui du PDMS réticulé chimiquement c'est-à-dire à celui d'un élastomère. Les trois autres ionomères ont un niveau de module bien plus important sur le plateau, reflétant davantage un comportement du type élastomère renforcé. Pour ces trois systèmes, le niveau de module au plateau est le même, de l'ordre de 80 MPa.

Plusieurs auteurs comme Douglas et coll. [1] ont essayé de décrire le plateau caoutchoutique des ionomères à l'aide de la théorie de l'élasticité caoutchoutique. Il est admis dans la littérature que les paires ioniques peuvent s'assembler entre elles pour former des multiplets (constitués de 5 à 20 cations). Ces derniers peuvent eux-mêmes s'assembler en clusters (agrégats plus larges de multiplets). Par conséquent, le calcul de la fonctionnalité des nœuds de réticulation ne se fait pas à partir des charges effectives des cations mais de la charge effective des multiplets. Un multiplet étant un assemblage de cations, leur fonctionnalité est donc grande. D.S. Pearson et W.W. Graessley [2] ont développé une relation (cf équation 29) basée sur la théorie de l'élasticité caoutchoutique qui prend en compte l'enchevêtrement des chaînes ainsi qu'une fonctionnalité des nœuds de réticulation pouvant aller au-delà de quatre. Cette approche permet de déterminer la fonctionnalité moyenne des nœuds de réticulation,  $\phi$ , à partir des valeurs expérimentales du module caoutchoutique,  $E'$ , des paramètres physiques liés au polymère utilisé ( $\nu$ , le nombre de chaînes et  $V$  le volume du réseau), de la température,  $T$ , et de la constante de Boltzmann,  $k$ , selon la relation :

$$E' = \frac{3\nu kT(1 - 2/\phi)}{V} \quad (29)$$

Les valeurs obtenues par cette méthode ne sont pas des valeurs absolues mais décrivent une tendance. Elles peuvent aider à la discussion et à la compréhension du comportement observé pour les ionomères. Le calcul de la fonctionnalité des nœuds de réticulation considère que le système est dans un état d'équilibre ; le calcul a donc été effectué à la température à laquelle le module de perte est minimum (248K pour IAl et 223K pour IMg, IBa et ICa). Le Tableau 11 rassemble, pour les différents ionomères, les températures utilisées, les modules expérimentaux, les fonctionnalités obtenues ainsi que les modules maximaux qu'il est possible d'atteindre avec ce modèle. La valeur maximale du module est obtenue quand la fonctionnalité  $\phi$  tend vers l'infini. Dans ce cas, le module élastique est égal au module du modèle affine (cf équation 30)

$$E'_{\max} = E'_{\text{affine}} = \frac{3\nu kT}{V} \quad (30)$$

	T(K)	$E'_{\text{exp}}$ (MPa)	Fonctionnalités	$E'_{\text{affine}}$ (MPa)
IAI	248	3,35	5,7	5,15
IMg	223	79	-	4,6
ICa	223	89	-	4,6
IBa	223	89	-	4,6

**Tableau 11: Valeurs des modules  $E'$  au niveau du plateau caoutchoutique, de la fonctionnalité des nœuds de réticulation et du module élastique maximum pouvant être obtenus avec la théorie de l'élasticité caoutchoutique**

Un module  $E'_{\text{affine}}$  supérieur au module expérimental a été calculé pour l'ionomère IAI, la relation 29 peut donc être appliquée. Une fonctionnalité de l'ordre de 6 est obtenue pour l'ionomère IAI. L'étude de la microstructure du chapitre III montre que l'aluminium est uniformément réparti dans le polymère, très peu de multiplets sont observables (taille trop faible). Ces observations permettent d'affirmer que les cations jouent le rôle d'agent réticulant hexafonctionnel, IAI peut donc être assimilé à un réseau élastomère comme le matériau réticulé chimiquement avec le MAPO.

En revanche, le calcul de fonctionnalité des nœuds de réticulation (équation 30) n'a pas pu être appliqué aux ionomères IBa, IMg et ICa, le module expérimental étant supérieur à la valeur de  $E'_{\text{max}}$ . L'augmentation de la densité de réticulation n'explique pas les fortes valeurs du module caoutchoutique observées pour ces matériaux. L'analyse microstructurale du chapitre III apporte des éléments de réponse quant à l'interprétation de ces résultats. Contrairement aux ionomères IAI, de larges agrégats/clusters sont observables pour IBa et IMg et sont susceptibles de former un réseau percolant. Ces ionomères peuvent donc être assimilés à des nanocomposites où les clusters jouent le rôle de renfort mécanique [3]. Ces clusters sont des zones contenant une forte concentration en cations. Une certaine quantité de polymère peut être occluse à l'intérieur de ces clusters, augmentant ainsi la quantité effective de renfort. A titre de comparaison, les nanocomposites ENF23 et NF23 ayant une microstructure composée d'un réseau percolant de nanoparticules de silice et ayant de fortes interactions entre nanoparticules, et entre nanoparticules et matrice de polymère, ont un module élastique au niveau du plateau caoutchoutique de l'ordre de 20MPa. Dans le cas des ionomères, une valeur de 79 MPa est obtenue pour IMg et 89 pour IBa et ICa, ce qui correspond à des valeurs quatre fois supérieures à celles des nanocomposites ENF23 et NF23. Le renforcement est donc plus important dans les ionomères que dans les

nanocomposites réticulés chimiquement. La quantité de polymère occlus ou lié au sein ou à la surface des clusters doit être nettement plus importante que dans les nanocomposites, augmentant ainsi la fraction volumique effective de renfort.

### VII.1.3 Analyse de la seconde relaxation

Les secondes relaxations observées à hautes températures ont également été analysées en détail. Dans la littérature, cette relaxation n'est actuellement pas bien comprise et elle est toujours sujette à discussion. Une des théories les plus utilisées est le modèle de A. Eisenberg, B. Hird et R.B. Moore (modèle EHM) [4, 5], qui part de l'hypothèse que les multiplets réduisent la mobilité des chaînes de polymère avoisinantes. Au-delà d'une certaine concentration en cations, ces zones à mobilité réduite tendent à se recouvrir conduisant ainsi à une percolation de la phase à mobilité réduite qui manifestera sa propre relaxation (cf Figure VII-2).

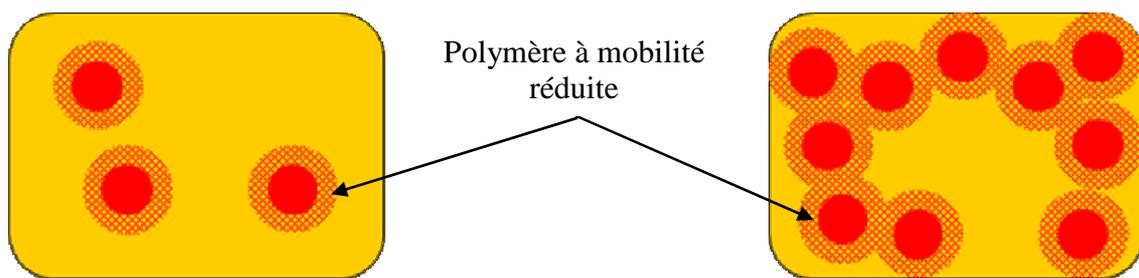


Figure VII-2: Schéma illustrant le modèle EHM a) faible concentration en cations b) forte concentration en cations

D'autres auteurs comme Douglas et coll. [1] suggèrent que cette relaxation pourrait être attribuée à la mise en mouvement des cations induisant le désassemblage des agrégats ioniques avec la température. Cette théorie implique que l'énergie nécessaire pour rompre les interactions ioniques est propre à l'interaction polymère-cation. Cette énergie dépendrait donc de la nature des groupements ioniques et pourrait suivre une loi d'Arrhenius (cf équation 31) où  $f$  est la fréquence,  $A$  un facteur pré-exponentiel d'Arrhenius,  $T$  la température,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $E_a$  l'énergie d'activation de la relaxation :

$$f = A \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (31)$$

Afin de calculer cette énergie, les propriétés mécaniques ont été enregistrées à des fréquences variant de 0,32 Hz à 100 Hz (cf Figure VII-3a, Figure VII-4a, Figure VII-5a, Figure VII-6a, pour IBa, ICa, IMg et IA). Les températures pour lesquelles le maximum de module de perte est

observé sont relevées pour chaque fréquence puis le logarithme de la fréquence est tracé en fonction de l'inverse de la température. Les points obtenus forment une droite ( $R^2 > 0,98$ ) dont la pente permet de déduire l'énergie d'activation de la transition (cf Figure VII-3b, Figure VII-4b, Figure VII-5b, Figure VII-6b pour IBa, ICa, IMg et IAl). Le Tableau 12 rassemble les énergies d'activation et la température de la transition  $T_{Cluster}$  obtenue pour les différents ionomères ainsi que la charge et le rayon ionique des cations utilisés.

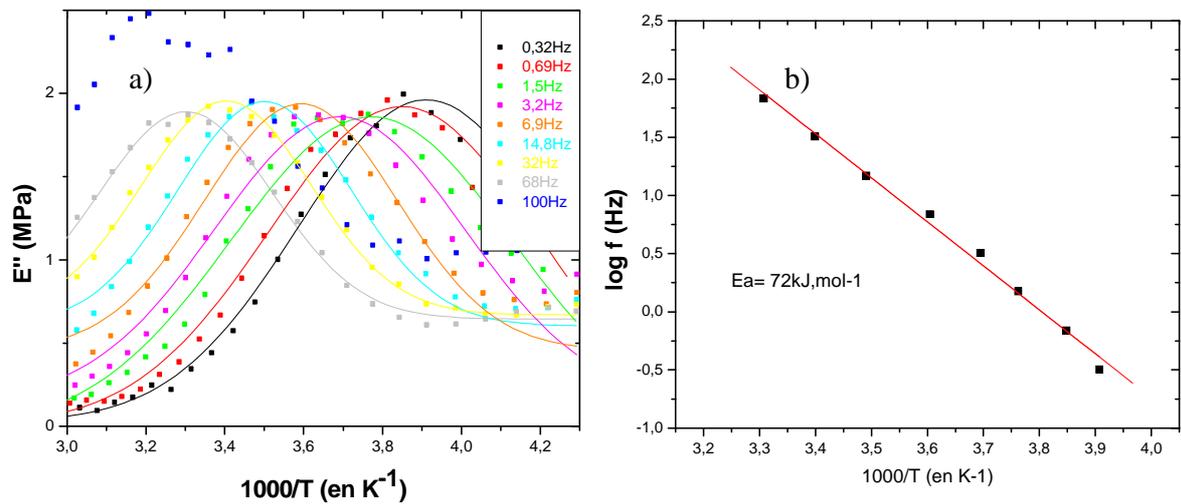


Figure VII-3: Etude de la relaxation  $T_{cluster}$  pour IBa: a) Variation du maximum du module de perte  $E''$  en fonction de  $1000/T$  pour différentes fréquences et b) Diagramme d'Arrhénius

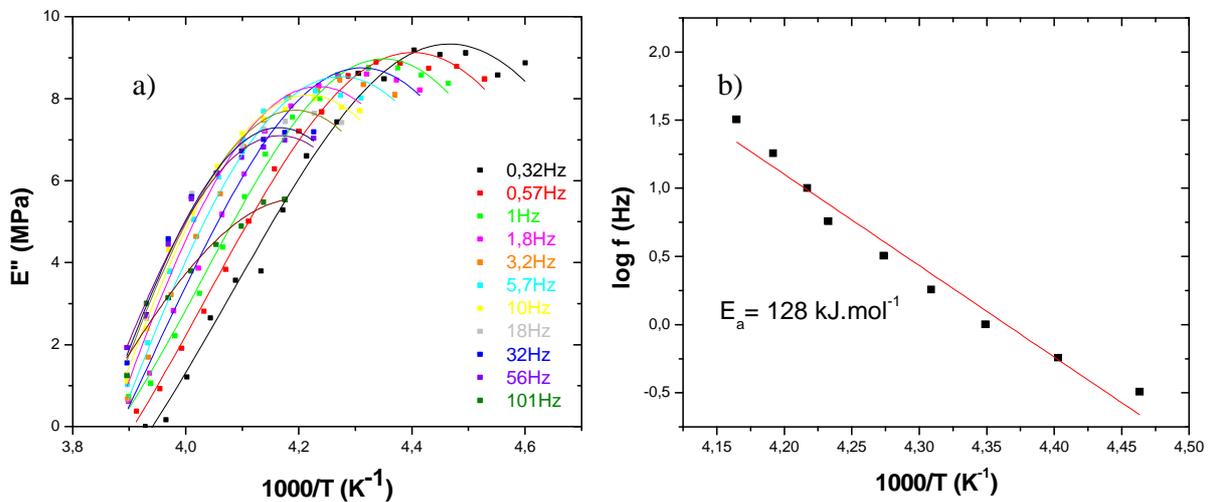


Figure VII-4: Etude de la relaxation  $T_{cluster}$  pour ICa: a) Variation du maximum du module de perte  $E''$  en fonction de  $1000/T$  pour différentes fréquences et b) Diagramme d'Arrhénius

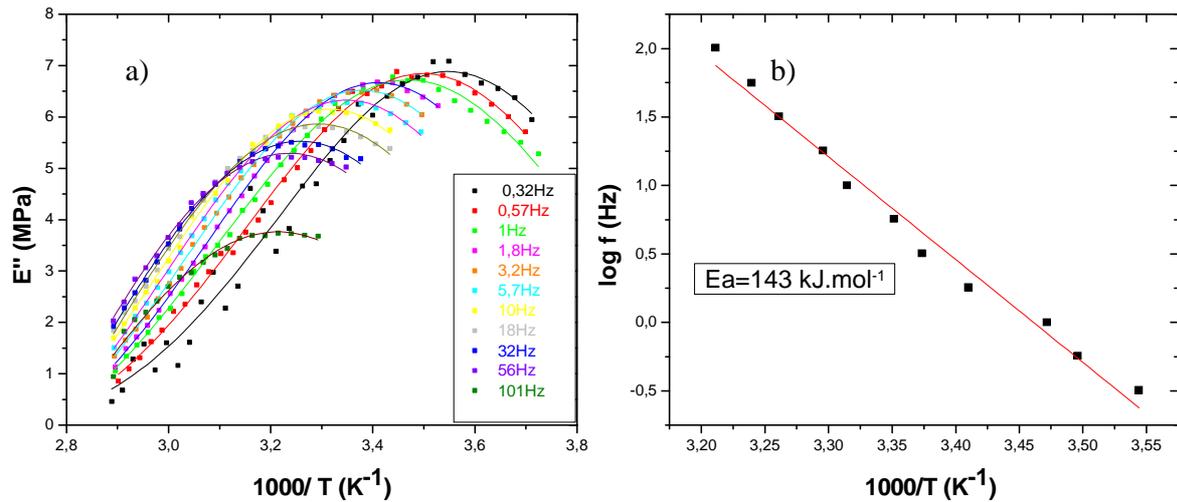


Figure VII-5: Etude de la relaxation  $T_{\text{cluster}}$  pour IMg: a) Variation du maximum du module de perte  $E''$  en fonction de  $1000/T$  pour différentes fréquences et b) Diagramme d'Arrhénius

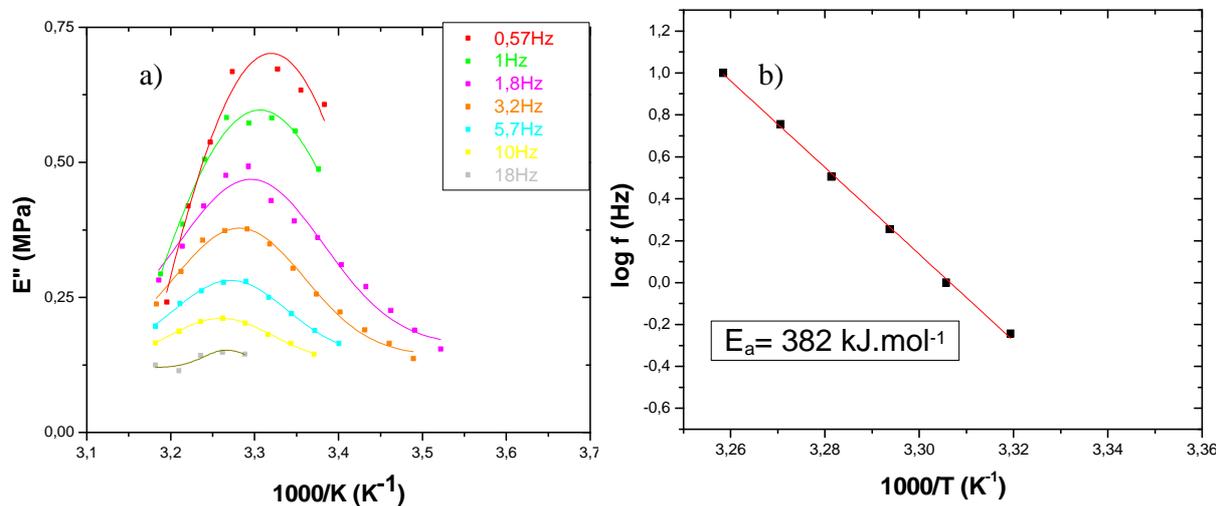


Figure VII-6: Etude de la relaxation  $T_{\text{cluster}}$  pour IAl: a) Variation du maximum du module de perte  $E''$  en fonction de  $1000/T$  pour différentes fréquences et b) Diagramme d'Arrhénius

	Energie d'activation (kJ/mol)	$T_{\text{Cluster}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rayon ionique (pm)	Charge
IAl	382	45	143	3
IMg	143	15	160	2
ICa	128	-5	197	2
IBa	72	-5	217	2

Tableau 12: Energies d'activation, température de la seconde relaxation des ionomères, valeur du rayon ionique et de la charge des cations utilisés

Les résultats montrent que l'énergie d'activation est dépendante de la nature du cation utilisé. Plus précisément, la taille du cation est un paramètre important pour déterminer la force des interactions ioniques. En effet, la force électrostatique,  $F$ , (cf équation 32) entre un anion de charge  $C_a$  et un cation de charge  $C_c$  est proportionnelle au produit des charges et varie de manière inverse avec la constante diélectrique,  $\epsilon$ , et le carré de la distance,  $a$ , entre les charges (somme des rayons ioniques dans ce cas) [6].

$$F = \frac{1}{\epsilon} \frac{c_c c_a}{a^2} \quad (32)$$

L'énergie d'activation la plus élevée est obtenue pour l'ionomère IAl, l'aluminium présentant le plus faible rayon ionique ainsi que la plus forte charge. Les cations  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Ba^{2+}$  possédant tous deux charges positives, la différence entre leur force électrostatique est due à la différence de rayon ionique ( $R_{Mg^{2+}} < R_{Ca^{2+}} < R_{Ba^{2+}}$ ). La force électrostatique est donc le paramètre majeur qui influence la seconde relaxation observée sur les systèmes ionomères. Les résultats obtenus sont en accord avec les travaux de Douglas et coll. [1] qui ont déterminé des valeurs d'énergie d'activation du même ordre de grandeur ( $170 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) pour des systèmes composés de polystyrène sulfoné neutralisé par  $Zn^{2+}$ . Ils en ont également conclu que la seconde relaxation pouvait être le résultat de la dissociation et du mouvement des groupements ioniques.

#### VII.1.4 Origine des propriétés mécaniques des ionomères

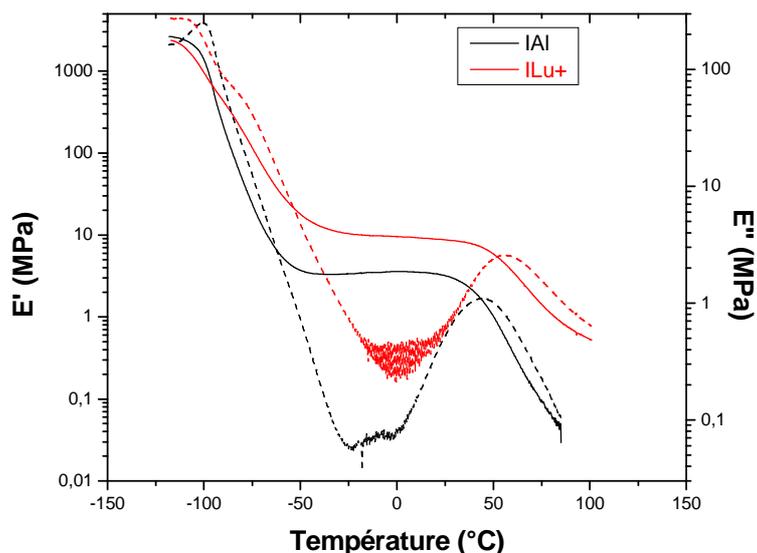
Les résultats précédents ont montré que la position de la seconde relaxation,  $T_{cluster}$ , dépend de la force des interactions ioniques entre le polymère et le cation. Les analyses DSC du chapitre II ne montrent pas de seconde température de transition vitreuse à plus haute température. Seule la transition des unités de répétition des chaînes de PDMS est observable à  $-110^\circ\text{C}$ . Ces résultats sont en contradiction avec les observations de Kim et coll. [3] qui ont observé une transition à haute température, qu'ils ont attribué à la transition vitreuse des chaînes de polymère à mobilité réduite. Au niveau du plateau caoutchoutique, le module de conservation de IAl augmente avec la température, ce caractère entropique suggère que la mobilité des chaînes n'est pas réduite. Ce comportement entropique n'est pas observable pour les ionomères très agrégés (IBa, ICa et IMg), on peut supposer que la relaxation des chaînes de polymère occluses au sein des agrégats à plus haute température conduit à une diminution du module caoutchoutique. Une étude en RMN du solide permettrait de sonder la mobilité des chaînes de polymère et donc de mettre en évidence la présence ou non de chaînes à mobilité réduite.

En revanche, au niveau du plateau caoutchoutique, les larges agrégats observés pour les ionomères ICa, IMg et IBa conduisent à un module de conservation élevé tandis que l'ionomère IAl, composé de cations distribués de façon homogène dans le PDMS, a des propriétés mécaniques semblables à celles d'un élastomère réticulé chimiquement. La taille et la forme des agrégats doit influencer grandement sur la quantité de polymère à mobilité restreinte ou occlus au sein de ces agrégats.

Pour conclure, les résultats ont montré que le modèle EHM est difficilement applicable pour nos systèmes. La seconde relaxation,  $T_{\text{cluster}}$ , est davantage influencée par la nature du cation, c'est-à-dire par la force de l'interaction entre le cation et le groupement anionique de la chaîne de polymère, que par la microstructure ou par la présence de polymère à mobilité restreinte emprisonné dans les agrégats ioniques. En revanche, au niveau du plateau caoutchoutique, la valeur du module de conservation semble être influencée par ces derniers paramètres.

## **VII.2 Etude des propriétés mécaniques du nanocomposite ILu+**

Afin d'appuyer nos hypothèses relatives au comportement mécanique des ionomères, nous avons synthétisé un système ionomère modèle, ILu+, dans lequel des particules sphériques de silice fonctionnalisées en surface par des charges positives de taille définie ( $d = 20$  nm) sont assimilées à des agrégats ioniques. Le comportement mécanique de ce nanocomposite renforcé par des nanoparticules recouvertes d'une couche d'alumine a été analysé sur la Figure VII-7 et comparé aux propriétés mécaniques de l'ionomère IAl. Le comportement du nanocomposite ILu+ est semblable à celui du ionomère IAl (mêmes températures  $T_{\alpha}$  et  $T_{\text{cluster}}$ ), seul un renforcement est observé au niveau du plateau caoutchoutique. L'incorporation des nanoparticules augmente le module caoutchoutique de ILu+ par rapport à celui du ionomère, IAl, composé uniquement de cations.



**Figure VII-7: Evolution du module  $E'$  (traits pleins) et du module  $E''$  (traits en pointillés) en fonction de la température pour l'ionomère IAl et le nanocomposite I Lu+**

L'énergie d'activation de la seconde relaxation de l'ionomère I Lu+ a été déterminée (cf Figure VII-8) comme dans le paragraphe VII.1.3. Une valeur inférieure à celle de IAl, neutralisé par des mêmes cations aluminium, a été obtenue ( $191 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour I Lu+ contre à  $382 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour IAl). Cette différence peut s'expliquer par une augmentation de la taille apparente du cation aluminium de la couche d'alumine (augmentation de la distance entre le cation et le groupement anionique du polymère) et/ou par une charge de l'aluminium de la couche d'alumine plus faible (l'aluminium de la couche d'alumine établit 2 liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène pouvant modifier l'interaction électrostatique avec le polymère) diminuant ainsi la force d'interaction. L'énergie d'activation de I Lu+ reste cependant supérieure à celle des autres ionomères (IMg, IBa, ICa).

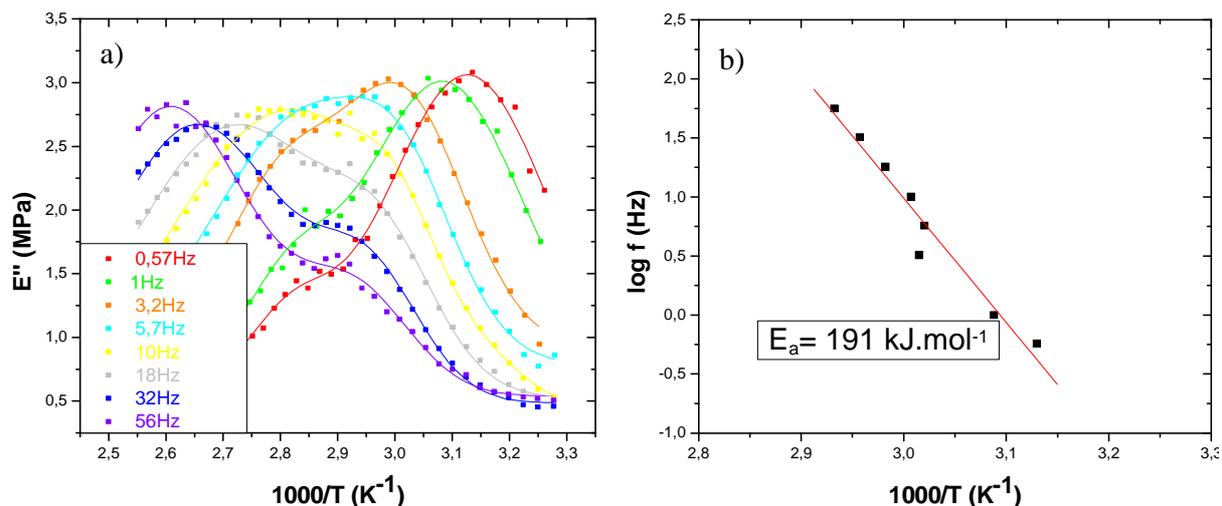


Figure VII-8: Etude de la relaxation  $T_{\text{cluster}}$  pour ILu+: a) Variation du maximum du module de perte  $E''$  en fonction de  $1000/T$  pour différentes fréquences et b) Diagramme d'Arrhénius

ILu+ contient (est neutralisé par) 17% de nanoparticules de silice, au niveau du plateau caoutchoutique, son module est de l'ordre de 9 MPa, valeur de module équivalente à celle observée pour le nanocomposite HA16 réticulé chimiquement et établissant des liaisons covalentes matrice-nanoparticules. Même si des contacts interparticulaires ont été mis en évidence dans le chapitre 3, il est difficile d'affirmer si la percolation des charges est atteinte. Une valeur de module deux fois supérieure (de l'ordre de 20 MPa) est obtenue à la même température pour le matériau NF15, pour lequel la percolation mécanique est atteinte. Néanmoins, comme dans le cas des nanoparticules HA, il faut se poser la question de la rigidité de la matrice et de la force des contacts interparticulaires dans ce nanocomposite ILu+. L'interaction charge-charge étant totalement répulsive, les liens entre deux nanoparticules ne peuvent se faire que *via* une chaîne téléchélique.

La valeur des modules pour les ionomères IBa, ICa et IMg est 10 fois supérieure à celle du module de ILu+. Dans le nanocomposite ILu+, les fortes interactions entre les chaînes de PDMS et les nanoparticules rigides assurent la cohésion du matériau. Ce résultat indique que les clusters ne peuvent pas être uniquement assimilés à des particules rigides composées de multiplets, en interaction électrostatique avec le PDMS. Le nanocomposite ILu+, présentant une microstructure comparable aux ionomères IBa, IMg et ICa, a une valeur de renforcement très inférieure au niveau du plateau caoutchoutique alors que les interactions cation-polymère sont plus fortes (énergie d'activation de ILu+ supérieure à IMg, ICa et IBa). En revanche, les nanoparticules de silice du nanocomposite ILu+ ne peuvent interagir avec le polymère qu'en surface alors que les

agrégats composant les ionomères peuvent emprisonner des chaînes confinées dont la mobilité peut s'en trouver restreinte ; augmentant ainsi le volume effectif d'objets renforçants.

### **VII.3 Propriétés mécaniques du ionomère IAl renforcé par des nanoparticules**

L'ionomère IAl pouvant être assimilé à une matrice élastomère, il a été jugé intéressant de renforcer ce ionomère avec les nanoparticules fonctionnalisées du chapitre II afin d'alimenter la discussion autour des relations interactions-microstructure-propriétés mécaniques dans les élastomères renforcés.

#### **VII.3.1 Comportement viscoélastique**

Les Figure VII-9, Figure VII-10 et Figure VII-11 rassemblent les mesures réalisées en DMA pour les nanocomposites IAl-NF, renforcés par des nanoparticules non fonctionnalisées, IAl-H renforcés par des nanoparticules hydrophobisées et IAl-HA renforcés par des nanoparticules doublement greffées. Une première analyse de ces courbes montre que l'incorporation de nanoparticules est à l'origine d'un effet de renforcement observable pour tous les nanocomposites au niveau du plateau vitreux et du plateau caoutchoutique. Un retard à l'écoulement est également observé pour tous les nanocomposites, ce retard augmente avec la fraction volumique en nanoparticules.

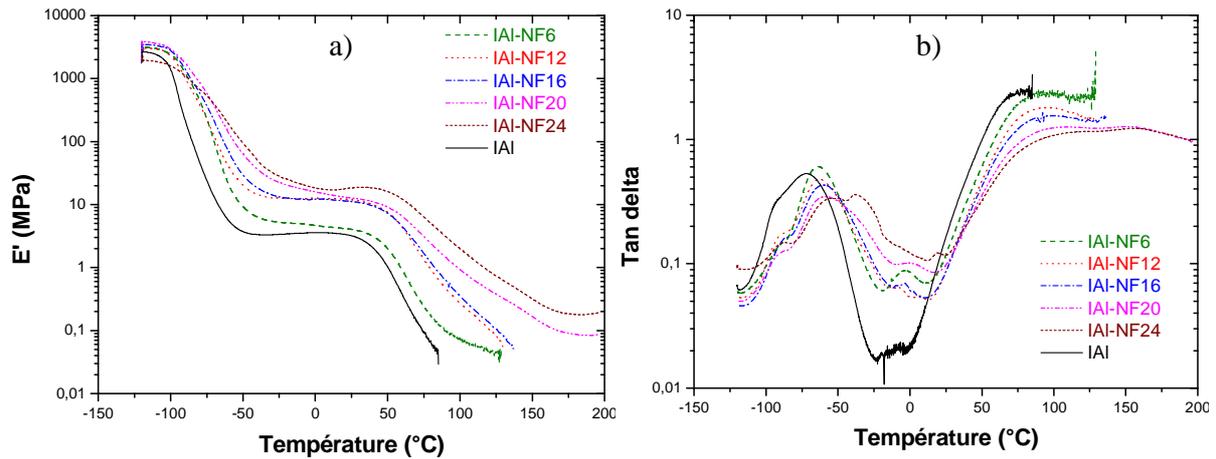


Figure VII-9: Evolution a) du module de conservation,  $E'$  et b) du facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température pour les ionomères IAI renforcés par des nanoparticules NF (IAI-NF)

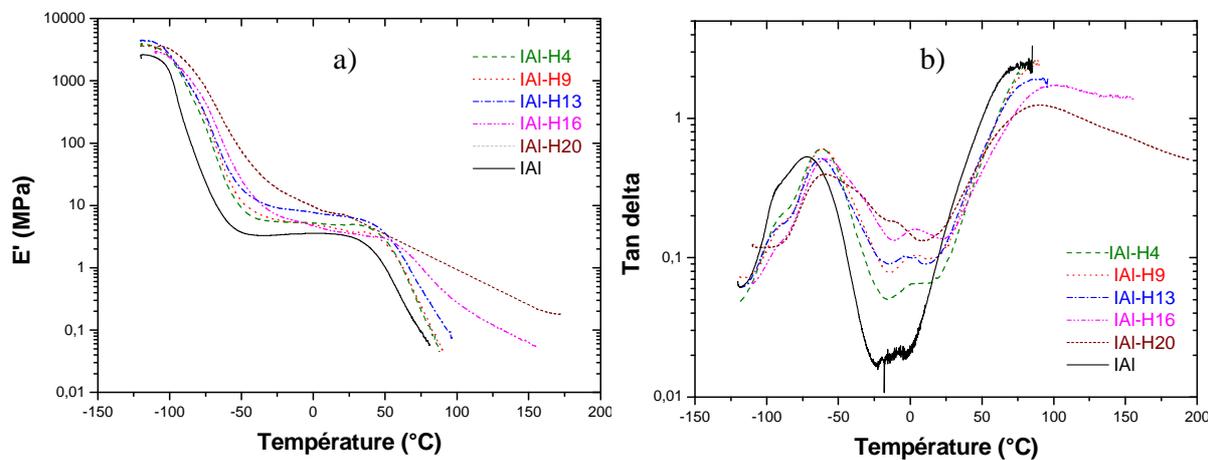


Figure VII-10: Evolution a) du module de conservation,  $E'$  et b) du facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température pour les ionomères IAI renforcés par des nanoparticules H (IAI-H)

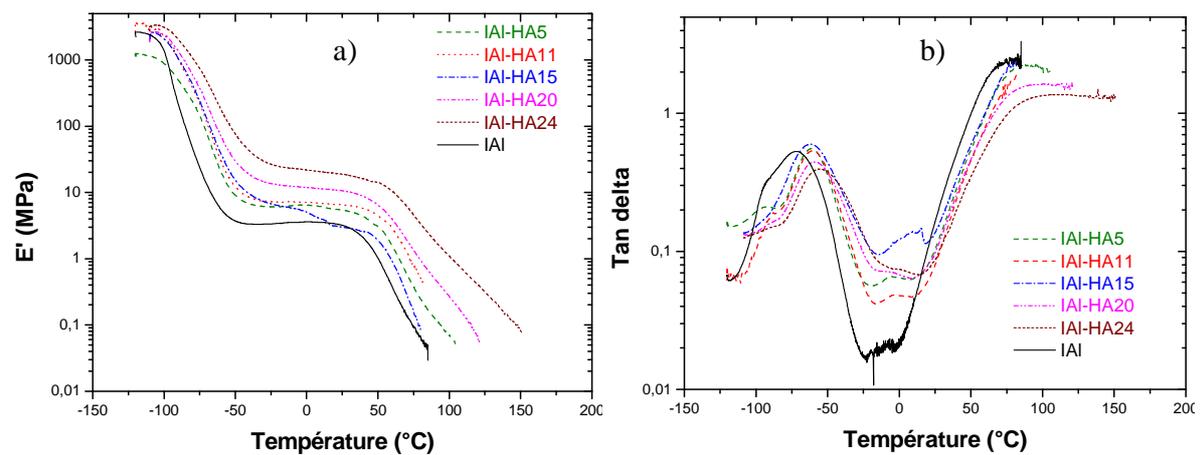


Figure VII-11: Evolution a) du module de conservation,  $E'$  et b) du facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température pour les ionomères IAI renforcés par des nanoparticules HA (IAI-HA)

Les Figure VII-9b, Figure VII-10b et Figure VII-11b montrent que la position des maxima de  $\tan \delta$  varie avec la fraction volumique en nanoparticules. La température de relaxation principale,  $T_\alpha$ , aux alentours de  $-75^\circ\text{C}$  augmente avec  $\Phi_{\text{SiO}_2}$  quelle que soit l'interaction charge-polymère. Un étalement du pic de  $\tan \delta$  est également observé aux plus fortes fractions volumiques en nanoparticules. Cet élargissement peut être expliqué par la relaxation à plus haute température du polymère occlus ou lié à l'intérieur ou à la surface de la microstructure formée par les nanoparticules. La Figure VII-12a représente la variation de cette température,  $\Delta T_\alpha = T_{\alpha \text{ nanocomposite}} - T_{\alpha \text{ IAI}}$ , en fonction de la fraction volumique en silice pour chaque type de nanoparticules. Pour les nanocomposites IAI-NF, cet écart augmente de manière quasi linéaire avec la fraction volumique en silice. Les propriétés dynamiques des chaînes sont donc influencées par la présence des nanoparticules. Les chaînes de PDMS, par des interactions électrostatiques, peuvent s'adsorber ou former une couche de polymère à mobilité réduite à la surface des nanoparticules NF (qui ont une charge de surface négative). Les nanoparticules étant bien dispersées dans la matrice de polymère, il n'y a aucun contact interparticulaire, la quantité de polymère lié électrostatiquement, *via* les cations  $\text{Al}^{3+}$ , à la surface des nanoparticules augmente avec  $\Phi_{\text{SiO}_2}$ . Le comportement des nanocomposites IAI-H et IAI-HA, bien que fluctuant, est relativement similaire aux nanocomposites IAI-NF. L'augmentation de la  $T_\alpha$  pour les nanocomposites IAI-H peut s'expliquer par leur microstructure agrégée. Les résultats du chapitre III ont mis en évidence la présence de gros agrégats favorisant la présence de polymère occlus. Une partie des chaînes de polymère est confinée à l'intérieur des agrégats limitant leur mobilité ; cela se traduit par une augmentation de  $T_\alpha$ . La variation de  $T_\alpha$  pour les nanocomposites IAI-HA peut être expliquée par la combinaison des deux effets précédents. Ces matériaux ont une microstructure constituée d'agrégats (moins denses et plus ramifiés que les nanocomposites IAI-H), une partie des chaînes de polymère peut être confinée à l'intérieur de ces agrégats limitant leur mobilité. De plus, les nanoparticules HA, *via* les groupements acide carboxylique, peuvent interagir avec les cations et ainsi limiter la mobilité des chaînes de polymère comme dans le cas des nanoparticules IAI-NF. Cependant, le nombre de sites d'interactions des nanoparticules HA ( $\sim 250$  fonctions acide carboxylique par nanoparticule) est plus faible que pour les nanoparticules NF (10 000 groupements silanols par nanoparticule), cet effet sera donc moins prononcé pour les nanocomposites HA.

La variation de température de la seconde transition,  $\Delta T_{\text{cluster}} = T_{\text{cluster nanocomposite}} - T_{\text{cluster IAI}}$ , a également été tracée en fonction de la fraction en nanoparticules pour chaque série de nanocomposites (Figure VII-12b).  $\Delta T_{\text{cluster}}$  augmente de manière significative avec la fraction volumique en silice pour les nanocomposites IAI-NF. Ce comportement s'explique par la

multiplication du nombre de points d'interaction électrostatique entre les nanoparticules et le polymère avec l'augmentation de la fraction volumique en silice. La structure se densifie et la mobilité ionique diminue, entraînant une augmentation de la température  $T_{\text{cluster}}$ . Pour les mêmes raisons,  $T_{\text{cluster}}$  augmente pour les nanocomposites IAI-HA, le nombre de points d'ancrage étant plus faible pour les nanoparticules HA que NF, l'effet est moins prononcé que pour les nanocomposites IAI-NF.  $\Delta T_{\text{cluster}}$  et donc la mobilité ionique varient moins dans le cas des nanocomposites IAI-H. Les nanoparticules H interagissent faiblement avec les cations ou avec le PDMS, la température  $T_{\text{cluster}}$  est donc très peu modifiée.

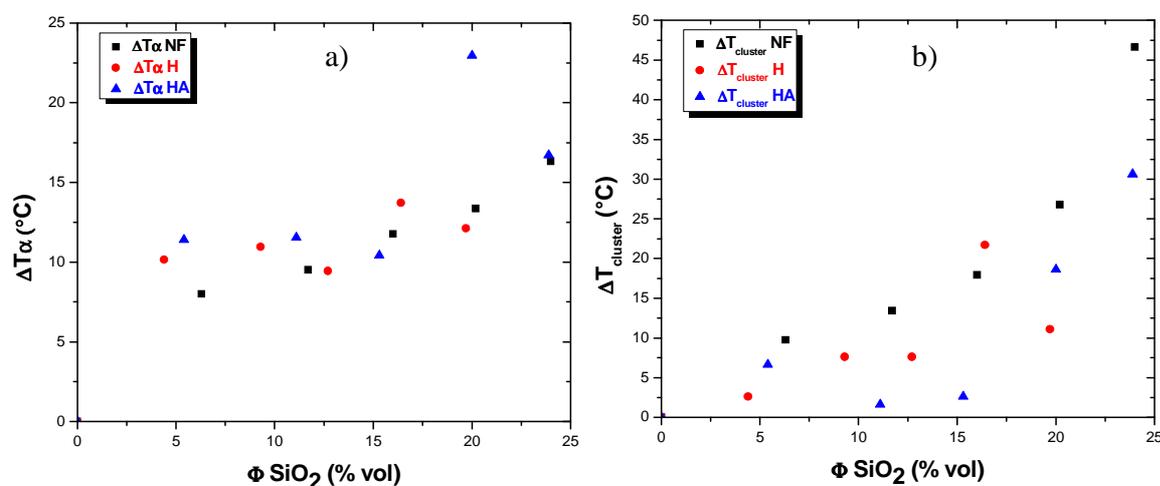


Figure VII-12: Evolution a) de la différence de température de la relaxation principale,  $\Delta T_{\alpha}$ , et b) de la température de la seconde relaxation,  $\Delta T_{\text{cluster}}$ , en fonction de la fraction volumique de silice

### VII.3.2 Analogie avec les nanocomposites à matrice PDMS réticulée chimiquement

Le renforcement mécanique observé pour les nanocomposites à matrice ionomère est comparé au renforcement obtenu pour les nanocomposites réticulés chimiquement (cf Figure VII-13). Les valeurs de renforcement des systèmes à interactions électrostatiques sont nettement inférieures aux nanocomposites réticulés chimiquement. Le renforcement atteint une valeur de 6 pour les nanocomposites IAI-HA24 et IAI-NF24 alors que des valeurs supérieures à 18 sont atteintes pour les nanocomposites NF18 et ENF23. Ces valeurs de renforcement inférieures s'expliquent par la plus grande rigidité de l'ionomère IAI servant de référence par rapport à la

matrice réticulée chimiquement par le MAPO ( $E'_{IAI} > E'_{matrice}$ ). Le renforcement des nanocomposites IAI-H est faible et évolue quasi-linéairement avec la fraction volumique en nanoparticules comme dans le cas des nanocomposites H et EH. Avec les particules induisant de faibles interactions avec la matrice, on observe le même type de renforcement sans effet de microstructure quelle que soit la matrice. Le renforcement des nanocomposites IAI-NF augmente, lui aussi quasi-linéairement mais avec une pente nettement plus importante. Ces valeurs de renforcement élevées, même à faible fraction volumique, sont dues aux fortes interactions électrostatiques entre les nanoparticules et le PDMS. La bonne dispersion des nanoparticules conduit à une large surface spécifique développée entre la matrice et les nanoparticules et donc à un grand nombre de points d'interaction. Il est également possible qu'il y ait percolation des charges pour  $\Phi_{SiO_2} > 20\%$ . Les nanocomposites IAI-HA ont un comportement de type « percolation mécanique ». Les points expérimentaux peuvent être correctement décrits par le modèle de percolation utilisé dans le chapitre IV avec comme paramètres d'entrée  $b = 1,8$ ,  $E_r = 200$  MPa et  $\Phi_c = 9\%$ . Ce comportement est similaire à celui des nanocomposites réticulés chimiquement NF et ENF. Aux faibles fractions volumiques de silice, le renforcement est inférieur à celui des nanocomposites IAI-NF, le nombre de points d'ancrage pour les nanoparticules HA (250 par nanoparticules) étant inférieur à celui des nanoparticules NF. Aux plus fortes fractions volumiques en silice, on peut imaginer qu'un réseau de charges percolant se forme (comme le suggèrent les images de MET dans le chapitre III). La rigidité de ce réseau est gouvernée par la force des interactions entre les charges négatives en surface des nanoparticules de silice et les cations. Il est également possible d'imaginer que le réseau soit composé de nanoparticules pontées par des chaînes de polymère. Un réseau plus souple que dans le cas d'interactions interparticulaires covalentes ou physiques est ainsi formé.

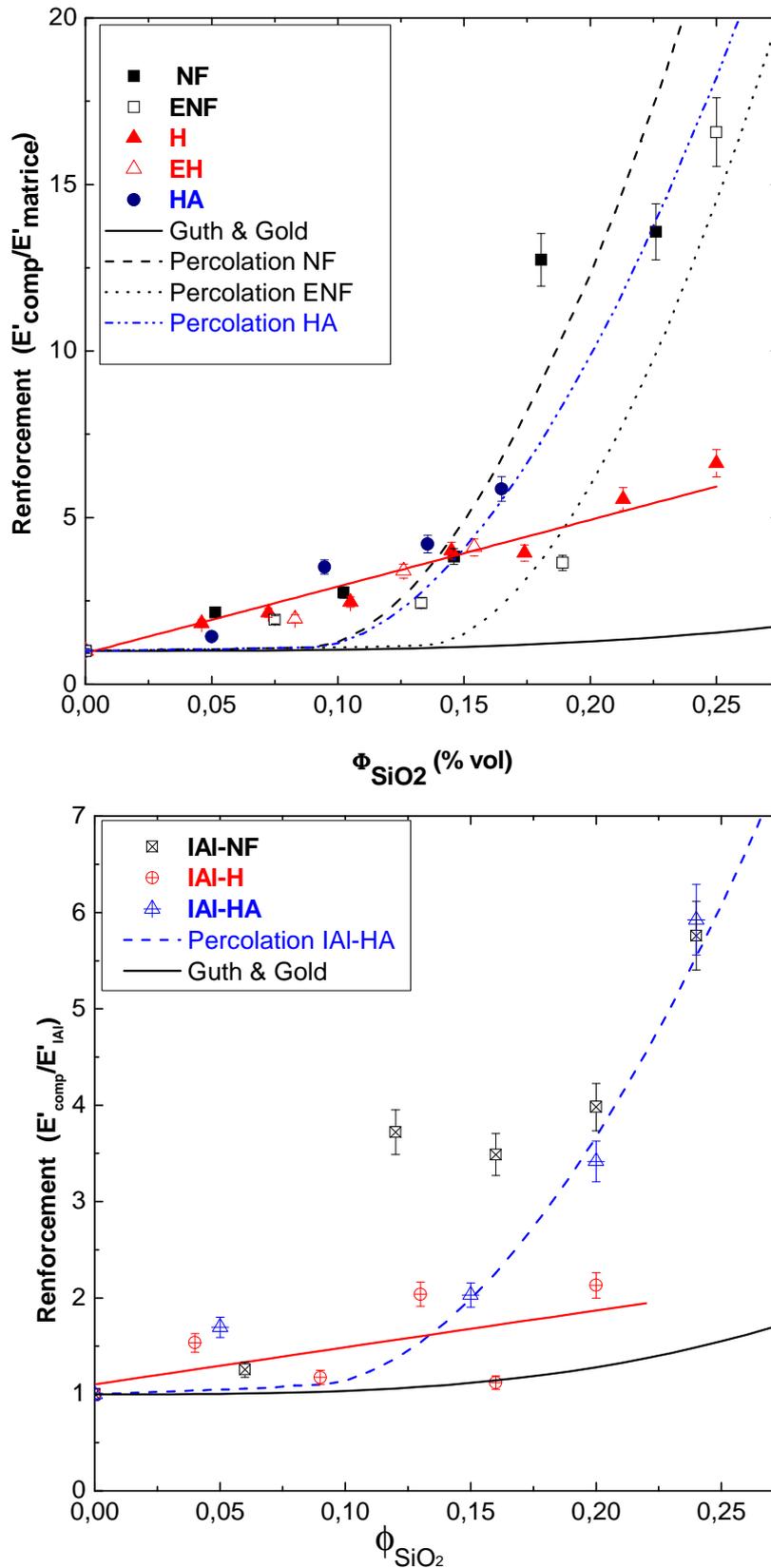


Figure VII-13: Evolution du renforcement mécanique en fonction de la fraction volumique en silice a) pour les systèmes réticulés chimiquement et b) pour les systèmes à interactions électrostatiques

## **VII.4 Conclusion**

Dans ce chapitre, les propriétés mécaniques des systèmes à interactions électrostatiques ont été analysées. Les résultats ont permis de mettre en évidence l'influence de la dispersion des cations sur les propriétés mécaniques des ionomères synthétisés à partir des chaînes de PDMS téléchéliques. Les ionomères IMg, IBa et ICa respectivement neutralisés par des cations  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  forment de larges agrégats pouvant percoler. L'ionomère IAl neutralisé par des cations  $Al^{3+}$  est assimilable à une matrice de polymère réticulée avec des nœuds hexafonctionnels, les cations sont bien dispersés dans la matrice (pas de microstructure) et les résultats de SAXS ont montré l'existence de nœuds de réticulation similaires au PDMS réticulé chimiquement. Il a été montré dans cette étude que la seconde relaxation,  $T_{cluster}$ , est majoritairement déterminée par la force électrostatique entre le cation et le groupement ionique du polymère. La corrélation avec l'analyse des propriétés mécaniques du système renforcé par des nanoparticules recouvertes d'une couche d'alumine (ILu+) a montré qu'un module d'Young plus important est obtenu lorsque de larges agrégats ioniques sont dispersés au sein du polymère. Pour ces ionomères (IMg, IBa et ICa), le renforcement est donc dû à une agrégation des cations (assimilables à des particules rigides) mais aussi aux chaînes de polymère à mobilité restreinte à la surface et emprisonnées au sein des agrégats.

Pour les nanocomposites à interactions physiques faibles, le renforcement est peu important et augmente quasi linéairement avec la fraction de charges. Quand des interactions plus fortes de type électrostatique sont créées entre la surface des nanoparticules et la matrice PDMS, *via* les cations  $Al^{3+}$ , le renforcement à faible fraction volumique est piloté par le nombre de sites d'interaction. A fraction volumique plus élevée, un phénomène de percolation mécanique est observé. La valeur du module est essentiellement donnée par la rigidité du réseau connexe formé par les nanoparticules *via* les interactions électrostatiques.

### ***VII.5 Bibliographie***

1. E.P. Douglas, A.J. Waddon, and W.J. Macknight, *Viscoelastic and Morphological-Study of Ionic Aggregates in Ionomers and Ionomer Blends*. *Macromolecules*, 1994. **27**(15): p. 4344-4352.
2. D.S. Pearson and W.W. Graessley, *The Structure of Rubber Networks with Multifunctional Junctions*. *Macromolecules*, 1978. **11**(3): p. 528-533.
3. J.S. Kim, R.J. Jackman, and A. Eisenberg, *Filler and Percolation Behavior of Ionic Aggregates in Styrene Sodium Methacrylate Ionomers*. *Macromolecules*, 1994. **27**(10): p. 2789-2803.
4. A. Eisenberg, B. Hird, and R.B. Moore, *A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers*. *Macromolecules*, 1990. **23**(18): p. 4098-4107.
5. B. Hird and A. Eisenberg, *Sizes and Stabilities of Multiplets and Clusters in Carboxylated and Sulfonated Styrene Ionomers*. *Macromolecules*, 1992. **25**(24): p. 6466-6474.
6. M.R. Tant, L.N. Venkateshwaran, J.H. Song, R. Subramanian, G.L. Wilkes, P. Charlier, and R. Jérôme, *Structure and properties of carboxylato-telechelic polyisoprene*. *Polymer*, 1992. **33**(7): p. 1347-1358.

## **Conclusion générale**

## **Résultats Obtenus**

D'un point de vue fondamental, interpréter les propriétés viscoélastiques de systèmes nanocomposites et ionomères consiste à décorrélérer les effets de la microstructure des effets d'interface. Afin de répondre à cette problématique, des nanocomposites modèles renforcés par des nanoparticules de silice, ou sous forme de ionomères, ont été synthétisés à partir des mêmes chaînes de PDMS pour lesquelles la masse molaire entre fonctions réactives (acide carboxylique) est fixée par leur structure téléchélique. Dans ces travaux, les interactions charge-charge et charge-matrice ont été pilotées par le greffage de groupements fonctionnels à la surface des nanoparticules de silice. Sans fonctionnalisation particulière, un grand nombre de liaisons hydrogène interparticulaires (liaisons physiques fortes) peuvent se créer *via* les nombreux groupements silanols de surface. Le greffage de groupements hydrophobes permet de limiter ces interactions à des interactions faibles de type Van der Waals, tandis que le greffage de groupements portant des fonctions acide carboxylique permet d'établir des liaisons covalentes entre la matrice et les nanoparticules. La force des interactions dépendant de la qualité du greffage, une attention particulière a été portée sur sa caractérisation. La microstructure des nanocomposites a, quant à elle, été contrôlée en variant la stabilité des suspensions colloïdales de départ, l'état d'agrégation des nanoparticules dans l'EtOH étant supérieure à celle dans le DMAc. De plus, la différence de point d'ébullition entre ces deux solvants modifie la cinétique d'évaporation lors de la mise en œuvre des nanocomposites. Différents matériaux nanocomposites ont ainsi été préparés à partir de la matrice de PDMS réticulée chimiquement ou sous forme de ionomères. Deux techniques complémentaires ont été utilisées afin de caractériser la structure des matériaux à plusieurs échelles de taille : la diffusion des rayonnements aux petits angles (SAXS et SANS) et la microscopie électronique en transmission (MET). Les propriétés mécaniques des différents matériaux (renforcement, effet Payne, comportement aux grandes déformations...) ont ensuite été discutées au regard de leur microstructure et des interactions mises en jeu.

Dans les systèmes où les nanoparticules sont greffées par des groupements hydrophobes, les interactions physiques faibles permettent de conserver une dispersion parfaite des nanoparticules lors de la synthèse dans le DMAc. En revanche, une mauvaise stabilité colloïdale combinée à une vitesse d'évaporation plus élevée favorise l'agrégation des nanoparticules dans l'EtOH (augmentation de la taille des agrégats avec la fraction volumique en silice). Le renforcement est similaire dans ces systèmes : quelle que soit la microstructure, il augmente

linéairement avec la fraction volumique en nanoparticules. Aux fortes fractions volumiques, la formation d'agglomérats peut toutefois contraindre les chaînes de polymère (polymère occlus) et entraîner un étalement de la relaxation principale. En revanche, l'influence de la microstructure devient prépondérante à des déformations plus élevées ; une amplitude de l'effet Payne plus faible a notamment été observée dans le système où les nanoparticules sont parfaitement dispersées. Dans le cas H, l'effet Payne ne peut être expliqué que par la décohésion des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules, alors qu'un mécanisme combiné de décohésion de chaînes de polymère et de rupture d'agrégats peu cohésifs, peut être envisagé dans les systèmes agrégés. Cette rupture d'agrégats se manifeste également par des faibles valeurs de déformation et contrainte à la rupture, ainsi que par des déformations résiduelles importantes lors d'essais de traction cycliques. Par contre, les systèmes où les nanoparticules sont bien dispersées stabilisent davantage les contraintes, la rupture se produit alors par la coalescence de vacuoles, entraînant des contraintes et des déformations à la rupture plus importantes que dans les systèmes agrégés et un endommagement moins prononcé (réversibilité de la déformation).

Dans les systèmes où les nanoparticules ne sont pas fonctionnalisées, les liaisons hydrogène (interactions interparticulaires physiques fortes) favorisent l'agrégation des nanoparticules. Dans ce cas, l'utilisation du DMAc entraîne la formation d'agrégats ramifiés et de forme fractale, qui percolent au-dessus d'une certaine fraction volumique en charges. La synthèse dans l'éthanol conduit, quant à elle, à des agrégats compacts dont la taille varie peu avec la fraction volumique en charges jusqu'à la percolation de la structure. Ces nanocomposites à interactions physiques fortes exhibent un comportement de type « percolation rigide » quelle que soit la microstructure ; les systèmes composés d'agrégats ramifiés ont cependant un seuil de percolation plus faible. Aux plus grandes déformations, une forte augmentation de l'amplitude de l'effet Payne est observée au-delà du seuil de percolation, la position de cette chute de module de conservation,  $\gamma_c$ , restant constante au-delà de ce seuil. Les propriétés à la rupture semblent également dépendantes de ce paramètre. Avant la percolation des charges, les liaisons physiques fortes assurent un bon transfert de contraintes, la déformation et la contrainte à la rupture augmentent alors jusqu'à un maximum. Au-delà du seuil de percolation, la déformation et l'endommagement du réseau rigide au sein de la matrice entraînent l'augmentation du niveau de contrainte, la diminution de la déformation à la rupture et l'apparition d'une déformation résiduelle importante. En revanche, l'hystérèse de l'effet Mullins semble stable au-delà de la percolation des charges.

Dans les systèmes où des liaisons covalentes peuvent s'établir entre les charges et les chaînes de PDMS, des agrégats ramifiés et fractals sont observés. Ces matériaux exhibent un renforcement de type « percolation souple ». Aux faibles fractions volumiques, l'établissement de pontages covalents entre les nanoparticules et la matrice entraîne un renforcement relativement important. En revanche, au-delà du seuil de percolation, le réseau de charges formé *via* les chaînes de PDMS est moins rigide que celui formé directement par les liaisons hydrogène interparticulaires. Aux grandes déformations, le comportement est piloté par ces liaisons souples nanoparticules-PDMS. En effet, l'effet Payne est moins marqué que pour les nanocomposites à interactions physiques fortes. La bonne interface nanoparticule-matrice assure également un bon transfert des contraintes et les propriétés d'élongation et de contrainte à la rupture augmentent avec la fraction volumique en nanoparticules, jusqu'à un maximum observé aux alentours du seuil de percolation. Quelle que soit la fraction volumique, une déformation résiduelle importante, due à la déformation de ces agrégats, a également été mise en évidence lors des essais de traction cycliques.

Par analogie, les agrégats ioniques composant les ionomères peuvent être assimilés à des renforts. Afin de rendre la comparaison de ces systèmes possible, les mêmes chaînes de PDMS ont été neutralisées par différents cations. Les ionomères neutralisés par  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , composés de larges agrégats ioniques, présentent un renforcement important, comparé au ionomère neutralisé par des cations  $\text{Al}^{3+}$  ne formant pas d'agrégats ioniques. Ces résultats témoignent de l'influence de la microstructure sur le renforcement. La comparaison des valeurs du plateau caoutchoutique des ionomères agrégés avec l'ionomère renforcé par des nanoparticules positives a montré que ce renforcement très important ne s'explique pas seulement par l'incorporation de nanoparticules rigides en interactions électrostatiques avec la matrice. Les agrégats ioniques ne sont pas uniquement composés de cations mais également de chaînes de polymère. L'étude de la seconde relaxation (observée à  $T \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ ) par la détermination des énergies d'activation a montré sa dépendance vis-à-vis de la force électrostatique, soulignant ainsi l'importance de la charge et de la taille du cation utilisé. L'absence de seconde  $T_g$  à haute température lors des mesures en DSC suggère que cette relaxation n'est probablement pas due à une température de transition vitreuse de chaînes de polymère à mobilité réduite, mais plus probablement à la mise en mouvement ou à la dissociation des groupements ioniques (« ion hopping »).

Enfin, les propriétés viscoélastiques de l'ionomère neutralisé par des cations  $\text{Al}^{3+}$  et renforcé par les différentes nanoparticules ont été analysées. Ces résultats ont montré que le

renforcement augmente linéairement pour les systèmes à interactions interparticulaires physiques faibles, quel que soit l'état d'agrégation ou la matrice de polymère (réticulée chimiquement ou électrostatiquement). En revanche, un phénomène de percolation similaire à celui apparaissant dans les systèmes réticulés chimiquement est observé pour les systèmes à interactions interparticulaires fortes. La valeur du module de ces systèmes est essentiellement donnée par la rigidité du réseau connexe formé par les nanoparticules *via* des interactions électrostatiques. Le nombre de points d'interaction, c'est-à-dire le nombre de charges négatives à la surface des nanoparticules, apparaît comme un paramètre essentiel dans le renforcement. Aux faibles fractions volumiques, le renforcement du système chargé par les nanoparticules doublement greffées (250 fonctions COOH par nanoparticule) est plus faible que celui du système renforcé par des nanoparticules non fonctionnalisées (10 000 fonctions silanols par nanoparticule). De plus, la mobilité du polymère semble davantage impactée dans les systèmes électrostatiques que dans les systèmes réticulés chimiquement puisqu'un décalage vers les hautes températures des deux relaxations est observé dans ces nanocomposites à matrice ionomère.

La confrontation de ces résultats a permis des avancées sur l'interprétation de phénomènes tels que l'effet Payne ou l'effet Mullins. Les essais non-linéaires ont, par exemple, montré que les effets de microstructure gouvernent majoritairement l'effet Payne. Ce phénomène a donc été interprété comme étant principalement piloté par la rupture d'agrégats.

Les essais aux grandes déformations ont montré que le module d'Young reste relativement stable lors des essais de traction cycliques. De plus, l'hystérèse des systèmes où les nanoparticules sont parfaitement dispersées, est aussi importante que celle des systèmes où les nanoparticules sont agrégées. L'état d'agrégation n'est donc pas un paramètre prédominant. L'ensemble des essais de traction cycliques corroborent ainsi l'hypothèse selon laquelle l'effet Mullins serait imputable au glissement des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules.

### **Perspectives**

Il est apparu dans ce travail que les propriétés dynamiques des chaînes de polymère à la surface des nanoparticules, ou au voisinage des agrégats ioniques dans les ionomères, est un paramètre extrêmement complexe. La caractérisation de la mobilité des macromolécules et de l'apparition éventuelle de différentes mobilités en RMN du solide permettrait d'interpréter plus

précisément les propriétés mécaniques des nanocomposites ainsi que l'origine de la seconde relaxation dans les systèmes ioniques.

Au niveau de la caractérisation microstructurale, des analyses préliminaires en FIB/MEB (Microscopie électronique à balayage couplée à un faisceau d'ions) (cf annexe III) se sont révélées prometteuses pour l'analyse de la dispersion et de la taille des agrégats à partir d'images 3D. Ce type d'observations présente l'avantage d'accéder directement à la microstructure des nanocomposites, en s'affranchissant des artefacts inhérents à la MET qui fournit une projection 2D du volume observé. D'autre part, une analyse en SAXS des systèmes à interactions électrostatiques compléterait la caractérisation microstructurale des agrégats ioniques et des renforts au sein du ionomère.

Au niveau de la caractérisation des propriétés mécaniques des nanocomposites, l'analyse de la dépendance en température de l'effet Payne permettrait de quantifier la contribution des chaînes de polymère dans ce phénomène. Des essais de traction cycliques, avec différents temps de relaxation entre chaque cycle, permettraient de discuter plus pertinemment de la réversibilité de la déformation résiduelle et donc de l'effet Mullins. Il serait également intéressant d'analyser les propriétés des ionomères dans des essais à amplitude de déformation croissante, afin de discuter des éventuels effet Payne et effet Mullins.

Enfin, de nouvelles synthèses avec des interactions différentes sont envisageables. Par exemple, des matériaux nanocomposites, dont la matrice serait réticulée chimiquement et renforcés par des nanoparticules à interactions électrostatiques avec les chaînes (sur lesquelles seraient greffés des groupements ioniques) pourraient être synthétisés. Les interactions charge-charge et charge-matrice seraient ainsi dépendantes de la température. La force de ces interactions pourra être modifiée par un simple contrôle de la température d'essai, tout en maintenant constants la microstructure et le taux de charge. Des propriétés thermomécaniques originales sont donc attendues pour ces matériaux. De plus, au-delà de ces propriétés innovantes, l'étude en température de leurs propriétés mécaniques en lien avec une analyse fine de leur microstructure devrait permettre une avancée significative dans la compréhension des mécanismes de renfort dans le domaine des élastomères chargés.

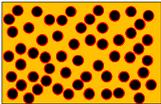
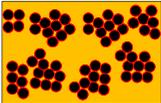
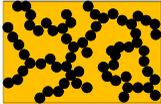
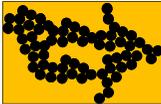
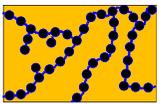
<u>Microstructure des nanocomposites</u>	<u>Renforcement</u>	<u>Effet Payne</u>	<u>Effet Mullins</u>
	<b>Renforcement faible et linéaire</b> → Pas d'influence de la microstructure	<b>Faible amplitude</b> → Décohésion de chaînes de polymère à la surface des nanoparticules	<b>Déformation et contrainte à la rupture importantes</b> → Rupture par coalescence de vacuoles
		<b>Forte amplitude</b> → Mécanisme combiné de décohésion et de rupture d'agrégats peu cohésifs	<b>Déformation et contrainte à la rupture faibles</b> → Rupture d'agrégats peu cohésifs entraînant des déformations résiduelles importantes
	<b>Renforcement type percolation mécanique</b> → $\Phi_c$ dépend de la microstructure	<b>Forte amplitude</b> → Rupture d'agrégats ramifiés	<b>Déformation et contrainte à la rupture importantes</b> → Bon transfert de contrainte et déformation du réseau de charges au dessus de $\Phi_c$
		<b>Forte amplitude</b> → Rupture d'agrégats compacts et denses	
	<b>Renforcement type percolation mécanique souple</b>	<b>Amplitude intermédiaire</b> → Rupture d'agrégats ramifiés	<b>Déformation et contrainte à la rupture importantes</b> → Bon transfert de contrainte et déformation résiduelle importante due à la déformation des agrégats souples puis du réseau de charges au dessus de $\Phi_c$

Tableau 13: Récapitulatif des propriétés des différents Nanocomposites



**Annexe I : Modes opératoires et techniques  
expérimentales**

## ***Annexe I.1. Modes opératoires***

L'anhydride succinique, le 3-aminopropyl-triméthoxysilane (APTS), l'octyltriméthoxysilane (OTS), l'oxyde de dibutyl étain, l'acétate de baryum, l'acétate de magnésium, l'acétate de calcium, l'acétylacétonate d'aluminium et les suspensions colloïdales de nanoparticules de silice Ludox TMA et Ludox Cl proviennent de Sigma-Aldrich. Le  $\alpha,\omega$ -dihydroxy polydiméthylsiloxane (PDMS,  $M_w = 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , PDI = 1,35), et l'oxyde de tris(2-méthyl-1-aziridinyl)phosphine proviennent de ABCR.

### **Annexe I.1.1. Fonctionnalisation des nanoparticules**

Dans le but de greffer des groupements organiques à la surface des nanoparticules de silice, la suspension colloïdale initiale de nanoparticules de silice non fonctionnalisées Ludox TMA (nanoparticules NF) a été diluée 7 fois par de l'éthanol afin d'obtenir une concentration massique de 5 %. La synthèse des nanoparticules H greffées avec des groupements hydrophobes consiste à ajouter goutte à goutte 4 mL de OTS à 400 g de la suspension de nanoparticules diluée dans l'éthanol (rapport massique silane/silice de 0,18). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 18 heures avant dialyse contre de l'éthanol (seuil de coupure des membranes de 3500). Dix dialyses sont nécessaires pour éliminer la totalité de l'excès d'OTS.

La synthèse des nanoparticules HA consiste à greffer des groupements acide carboxylique sur les nanoparticules H précédemment synthétisées. L'agent de greffage a préalablement été préparé en faisant réagir l'anhydride succinique sur l'APTS. Pour cela, 0,4g d'APTS ont été solubilisé dans 15 mL de dioxane anhydre sous atmosphère d'azote puis un équivalent d'anhydride succinique (0,25 g) a été ajouté à cette solution. Le mélange est légèrement chauffé au début ( $\sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) afin d'amorcer la réaction, l'agitation est maintenue pendant 4 heures. Le dioxane est éliminé à la fin de la réaction par évaporation rotative. 0,27 g de cet agent de greffage préalablement dilué dans 5 mL d'éthanol est ensuite ajouté goutte à goutte dans 200 g de suspension de nanoparticules H (rapport massique silane/silice de 0,03). Le mélange est maintenu 18 heures sous agitation avant 10 dialyses contre de l'éthanol. Les réactions de fonctionnalisation des nanoparticules sont représentées sur les Figure II-6 et Figure II-8.

### Annexe I.1.2. Synthèse des nanocomposites

Le PDMS est tout d'abord fonctionnalisé avec de l'anhydride succinique afin d'obtenir le  $\alpha,\omega$ -diacide carboxylique polydiméthylsiloxane (PDMS-COOH). Une synthèse en masse a été utilisée en additionnant sous argon deux équivalents d'anhydride succinique (4,2 g) et 0,02 g d'oxyde de dibutyl étain, un catalyseur, à 10 g de PDMS. Le mélange est maintenu à 110°C sous agitation pendant 24 heures puis additionné de 40 mL de pentane et ensuite filtré afin d'éliminer l'excès d'anhydride succinique. Le pentane est éliminé par évaporation et le PDMS-COOH est caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  (Figure II-3). L'analyse du spectre indique que la réaction est complète sans modification de la masse molaire.

Pour la synthèse des nanocomposites, deux solvants différents ont été utilisés : le diméthylacétamide (DMAc) et l'éthanol (EtOH). Les différentes suspensions dans l'EtOH ont été obtenues à partir des synthèses précédemment décrites alors que les suspensions dans le DMAc sont obtenues par dilution d'un facteur 2 des suspensions dans l'EtOH puis évaporation de l'EtOH. Au final, les suspensions dans l'EtOH et dans le DMAc sont obtenues avec une concentration massique en nanoparticules de 5 %.

Dans le but de synthétiser 2 g de nanocomposite avec une fraction donnée de nanoparticules de silice ( $\Phi_{\text{SiO}_2}$ ), le volume nécessaire de suspension de nanoparticules de silice est ajouté goutte à goutte à la quantité correspondante de PDMS préalablement diluée dans 5 mL d'EtOH. Le mélange silice-PDMS-COOH est maintenu sous agitation à 60°C sous flux d'air jusqu'à évaporation totale du solvant. Ensuite, la réticulation chimique de la matrice par le MAPO est réalisée en ajoutant un excès stœchiométrique de 20 %. Le mélange ainsi obtenu est transféré dans un moule puis chauffé à 65°C pendant 3 jours. La fraction volumique en nanoparticules de silice,  $\Phi_{\text{SiO}_2}$ , a été déterminée précisément par analyse thermogravimétrique (ATG). Les mesures ont été faites de 20 à 750 °C à 10 °C.min<sup>-1</sup>. La fraction de soluble a été déterminée par des mesures de gonflement dans le toluène. Une valeur inférieure à 7 % massique a été obtenue, ce qui représente une bonne qualité de réticulation.

### Annexe I.1.3. Synthèse des ionomères

Les matériaux ionomères ont été obtenus en dissolvant dans un premier temps le sel métallique dans un minimum de méthanol (0,21 g d'acétate de baryum dans 200 mL de méthanol, 0,18 g d'acétate de magnésium dans 3 mL de méthanol, 0,15 g d'acétate de calcium

dans 40 mL de méthanol et 0,18 g d'acétylacétonate d'aluminium dans 3 mL de méthanol). Cette solution (contenant la quantité stœchiométrique en cations) est ensuite ajoutée goutte à goutte à 1 g de PDMS-COOH préalablement dissous dans 5 mL de méthanol. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant 3 jours puis le précipité formé est récupéré et séché sous vide. Les matériaux sont ensuite mis en forme (film) dans un moule sous presse à chaud (100°C pendant 10 min). La neutralisation a été caractérisée par infrarouge (IR) et quantifiée par spectrométrie par torche à plasma (ICP).

Les nanocomposites à interactions électrostatiques ont été synthétisés en suivant le même protocole. Dans le but de synthétiser 2 g de nanocomposite avec une fraction donnée de nanoparticules de silice ( $\Phi_{\text{SiO}_2}$ ), le volume nécessaire de suspension de nanoparticules de silice dans le DMAc est ajouté goutte à goutte à la quantité correspondante de PDMS-COOH préalablement diluée dans 5 mL de DMAc. Ensuite, la neutralisation des fonctions acide carboxylique des chaînes de PDMS-COOH est réalisée en ajoutant la quantité stœchiométrique d'acétylacétonate d'aluminium préalablement dissous dans le DMAc à concentration de 72 g.L<sup>-1</sup>. Le mélange est maintenu sous agitation à 40°C sous flux d'air jusqu'à évaporation totale du solvant. Les matériaux sont ensuite mis en forme (film) dans un moule sous presse à chaud (100°C pendant 10 min).

La synthèse des nanocomposites à interactions électrostatiques renforcés par les nanoparticules Ludox Cl est tout d'abord réalisée en diluant 7 fois par de l'EtOH la suspension initiale afin d'obtenir une concentration massique de 5 %. Dans le but de synthétiser 2 g de nanocomposite avec une fraction donnée de nanoparticules de silice ( $\Phi_{\text{SiO}_2}$ ), le volume nécessaire de suspension de nanoparticules de silice est ajouté goutte à goutte à la quantité correspondante de PDMS-COOH préalablement diluée dans 5 mL d'EtOH. Le mélange silice-PDMS-COOH est maintenu sous agitation jusqu'à évaporation totale du solvant. Les matériaux sont ensuite mis en forme (film) dans un moule sous presse à chaud (100°C pendant 10 min).

## ***Annexe I.2. Techniques de caractérisation physico-chimique***

### **Annexe I.2.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)**

La SEC est une technique permettant de déterminer les masses molaires des polymères ainsi que leur distribution. Le principe repose sur un processus de fractionnement des macromolécules en fonction de leur taille, les petites molécules ont un temps d'éluion plus long

puisqu'elles peuvent pénétrer à l'intérieur des pores de la colonne séparatrice. Par cette technique, sont déterminées les masses molaires en masse ( $M_w$ ) et les indices de polymolécularité ( $I_p$ ) des polymères étudiés.

Le système utilisé est équipé d'une pompe commercialisée par Spectra Physics, de deux colonnes (Polymer Laboratories) et de deux détecteurs : un réfractomètre interférométrique de type Optilab Rex (donnant des informations sur la concentration) et un photomètre à diffusion de lumière Minidawn tous deux commercialisés par Wyatt Technology. Le système de détection par diffusion de lumière permet de s'affranchir d'une étape d'étalonnage de la colonne avec des polymères de masse molaire connue. Les masses molaires données sont alors absolues et non relatives.

Les échantillons sont préparés par dissolution de 10 g.L<sup>-1</sup> de polymère dans le chloroforme. Les analyses sont effectuées à température ambiante à un débit de 1 mL/min. Pour ces mesures, il est nécessaire de connaître l'indice de réfraction du milieu et l'incrément d'indice de réfraction  $dn/dc$ . Ce dernier est déterminé directement pour chaque échantillon grâce au signal réfractométrique.

### **Annexe I.2.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)**

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer les vibrations des molécules caractéristiques des fonctions chimiques. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux correspond à l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup> correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Le spectromètre utilisé est un infrarouge Bruker Tensor 27 équipé d'un système ATR (attenuated total reflection). Les mesures ont été réalisées sur 32 scans avec une résolution de 1 cm<sup>-1</sup>. Cette technique nous a permis de vérifier la fonctionnalisation du PDMS ainsi que la neutralisation des ionomères.

### **Annexe I.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'ATG est une méthode permettant de mettre en évidence les phénomènes de dégradation thermique des matériaux étudiés. Le principe de cette technique repose sur la mesure de faibles variations de masse subies par le matériau en fonction de la température.

Le système se compose typiquement d'une microbalance thermorégulée (précision inférieure au  $\mu\text{g}$ ) placée dans une enceinte étanche (permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon) sous flux gazeux. L'appareil utilisé est un thermogravimètre commercialisé par Setaram Instrumentation, modèle Setsys Evolution.

Cette technique nous a permis de quantifier le greffage des nanoparticules, de déterminer les fractions volumiques en nanoparticules de silice dans les nanocomposites ainsi que d'évaluer la stabilité thermique des ionomères. Les mesures sur les nanoparticules ou sur le PDMS-COOH réticulé chimiquement ont été réalisées sous flux d'air alors que les mesures sur les ionomères ont été réalisées sous flux d'argon, le PDMS-COOH non réticulé ne se dégradant pas totalement sous flux d'air dans la gamme de température analysée. Le même programme de température a été utilisé pour tous les matériaux. Il est composé d'une rampe de température de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  allant de 20 à  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **Annexe I.2.4. Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

La RMN est un outil d'analyse permettant, entre autres, d'analyser la structure chimique des composés organiques ou inorganiques ou de sonder la mobilité des chaînes de polymère.

Un appareillage de RMN est notamment composé d'un aimant supraconducteur à l'origine du champ magnétique, de plusieurs générateurs de champs radiofréquences (RF) pulsés et d'un récepteur.

La RMN se base sur le fait que les noyaux de certains atomes ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  par exemple) sont caractérisés par un nombre quantique de spin et un moment magnétique non nuls. En l'absence de champ magnétique, dans une molécule, l'aimantation des moments magnétiques des spins est nulle, chaque spin de valeurs  $1/2$  possède deux états ( $+1/2$  ;  $-1/2$ ) (cas du  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ). L'application d'un champ magnétique sur l'échantillon permet d'orienter les spins parallèlement à la direction de ce champ magnétique. Puis, l'application d'une impulsion radiofréquence à  $90^{\circ}$  de la direction du champ magnétique permet d'amener l'aimantation à  $90^{\circ}$  du champ magnétique. La mesure de l'énergie électromagnétique libérée lors du retour de l'aimantation dans la direction du champ magnétique est caractéristique du noyau et de son environnement.

L'interprétation du spectre RMN haute résolution unidimensionnel du proton ( $^1\text{H}$ ) d'un composé permet d'extraire principalement des informations sur :

- l'environnement chimique des protons *via* les valeurs des déplacements chimiques qui décrivent la position des pics

- le nombre relatif des protons présents *via* la courbe d'intégration du signal
- le couplage entre protons non équivalents, véhiculés par les électrons des liaisons

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  en solution sont enregistrés sur un spectromètre commercialisé par BRUKER, modèle AVANCE II 400 MHz. Expérimentalement, les échantillons (~10 mg) sont dissous dans 1 mL d'un solvant deutérié (chloroforme deutérié pour le PDMS-COOH et diméthylsulfoxyde deutérié pour l'agent de greffage des nanoparticules HA) puis introduits dans des tubes en verre borosilicaté standard de 5 mm placés dans l'aimant.

Les spectres des nanoparticules de silice ont été réalisés en RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide. Ils ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER, modèle Avance III 400 MHz, sous un champ magnétique de 9,4 T, à température ambiante et en polarisation croisée. La vitesse de rotation de l'échantillon a été fixée à 5 kHz.

### **Annexe I.2.5. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)**

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique qui permet de détecter la composition chimique de la surface d'un échantillon sur une profondeur de 10 nm. Cette technique consiste à irradier la surface de l'échantillon par une source de rayons X afin de donner l'énergie nécessaire aux électrons de surface pour se libérer de l'attraction de leur noyau. Cette énergie est caractéristique de l'environnement de l'électron et donc de la fonction chimique. Les électrons arrachés sont collectés et leur énergie est ensuite caractérisée. L'énergie mesurée au niveau du détecteur correspond à la différence entre l'énergie émise et l'énergie nécessaire pour arracher les électrons de la surface du matériau. De cette manière, les fonctions chimiques de la surface du matériau sont caractérisées.

Les mesures de XPS ont été réalisées sur un spectromètre RIBER avec une résolution de 0,9 eV. La source est composée d'une anode double Mg-Al  $K_{\alpha}$  opérant à 11 keV avec 6 mA. Cette technique a été utilisée pour caractériser la fonctionnalisation des nanoparticules de silice. Expérimentalement, quelques gouttes de la suspension de nanoparticules ont été déposées sur une lame d'or conductrice d'électrons puis le solvant a été évaporé sous flux d'air.

### **Annexe I.2.6. Spectrométrie d'émission au plasma (ICP)**

La spectrométrie d'émission au plasma (ICP) est une méthode d'analyse globale qui permet de doser pratiquement toute la classification périodique. C'est une méthode destructive

mais qui requiert très peu de matière (quelques milligrammes). Elle permet d'analyser un très grand nombre d'éléments de la dizaine de % à quelques ppm. Cette technique consiste à ioniser les éléments constituant l'échantillon en les injectant dans un plasma d'argon, les électrons des atomes ionisés se retrouvent alors dans un état excité. Lorsque ces électrons retournent à leur état fondamental, ils émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. L'ICP-AES est couplé avec un spectromètre d'émission optique qui permet de détecter et de déterminer l'énergie de ces photons.

Le spectromètre utilisé est un ICP-AES Varian Vista AX, Varian Inc. Cette technique a été utilisée pour déterminer le taux de neutralisation des ionomères. Expérimentalement, les matériaux ionomères sont dissous puis la solution est ionisée dans le plasma.

### **Annexe I.2.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode permettant de détecter les effets thermiques (fusion, cristallisation, transition vitreuse) ayant lieu au sein d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un cycle thermique contrôlé ainsi que les variations d'enthalpie qui y sont associées.

Un système de DSC est composé d'un four contenant l'échantillon et d'un four vide servant de référence, le tout étant relié à des capteurs de température. La mesure des énergies respectives à fournir pour que chaque four soit à la même température permet de détecter les effets endo ou exo-thermiques, le flux de chaleur de l'échantillon étant différent de celui de la référence. Les phénomènes de transition vitreuse sont marqués par une marche sur le thermogramme.

L'appareil utilisé est un calorimètre commercialisé par Perkin-Elmer, modèle Pyris Diamond. Une alimentation en azote liquide permet d'atteindre des températures de  $-150^{\circ}\text{C}$ . Les mesures ont été réalisées sous atmosphère inerte (flux d'azote) avec le programme de température suivant :

- Chauffage de  $-150^{\circ}\text{C}$  à  $50^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- Refroidissement à  $-150^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  puis stabilisation pendant 5 min
- Chauffage de  $-150^{\circ}\text{C}$  à  $50^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Les mesures ont été analysées sur le second cycle de chauffage afin de ne pas tenir compte de l'histoire thermique de l'échantillon.

## ***Annexe I.3.    Techniques de caractérisation microstructurale***

### **Annexe I.3.1.    Microscopie électronique en transmission (MET)**

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique qui fournit des images de l'échantillon sur des échelles de taille allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns. Cette technique consiste à placer un échantillon d'environ 100 nm d'épaisseur sous un faisceau d'électrons. L'interaction entre les électrons et l'échantillon dépend notamment de la densité ou de la nature chimique des constituants de l'échantillon. La récupération des électrons transmis ainsi que la caractérisation de leur énergie permet de reconstituer une image de l'objet. L'analyse des rayonnements X émis apportent des informations supplémentaires sur la composition de l'échantillon. Le microscope est constitué d'un canon à électrons qui fournit un faisceau monochromatique d'électrons, d'un système de lentilles magnétiques qui focalisent le faisceau sur l'échantillon et d'un détecteur. Le MET utilisé est un FEI Tecnai F20 ST. Afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon, plusieurs zones ont été analysées. Les photos les plus représentatives sont présentées dans le manuscrit.

Cette technique a permis de caractériser la taille des nanoparticules de silice, la dispersion des nanoparticules dans les nanocomposites et les microstructures des ionomères. Les parties sombres des images correspondent aux zones de l'échantillon les plus denses (nanoparticules de silice, agrégats de cations) et les parties claires correspondent aux zones les moins denses (polymère). Les échantillons ont tout d'abord été découpés par cryo-ultramicrotomie, sur un microtome Leica MZ6 Ultracup UCT avec un couteau en diamant. Pour cela, les nanocomposites réticulés chimiquement sont refroidis à  $-160^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures puis découpés à une vitesse de  $0,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les systèmes à interactions électrostatiques sont, quant à eux, refroidis à une température de  $-105^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures avant la découpe à  $0,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Des sections d'échantillon d'environ 100 nm sont récoltées sur une grille en cuivre afin d'être observées.

### **Annexe I.3.2.    Diffusion aux petits angles (SAXS et SANS)**

Les techniques de diffusion aux petits angles apportent des informations sur la corrélation spatiale des entités diffusantes en moyennant sur le volume sous le faisceau. Indépendamment du type de faisceau, rayons X ou neutrons, la diffusion aux petits angles fait appel aux mêmes

principes physiques. Le choix d'une technique se fait en fonction de la nature, de la composition (contraste) et de la taille des objets diffusants.

Si on prend l'exemple des rayons X, la source produit un faisceau incident, de longueur d'onde  $\lambda$ , qui arrive sur l'échantillon sous forme d'onde plane. Comme le montre la Figure Annexe I-1, les rayons X, diffusés dans toutes les directions sont mesurés par un détecteur en fonction de leur angle de diffusion,  $\theta$ . L'onde incidente est définie par le vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  et l'onde diffusée par le vecteur d'onde  $\vec{k}_d$ .

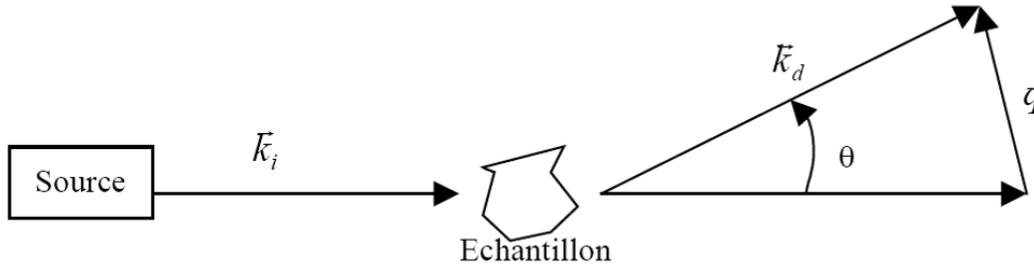


Figure Annexe I-1: Schéma de diffusion aux petits angles

La différence entre ces deux vecteurs est le vecteur de diffusion  $q$ . La norme du vecteur  $k$  étant défini en intensité par  $k = 2\pi/\lambda$ , la norme du vecteur  $q$  peut donc s'écrire suivant l'équation 33.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (33)$$

Ce vecteur de diffusion permet de regrouper sur une même courbe les données obtenues pour un couple  $(\theta, \lambda)$ . Pour faire varier les valeurs de  $q$ , il est possible de changer la distance échantillon-détecteur ou la longueur d'onde.

Après traitement, la courbe de l'intensité absolue diffusée en fonction de  $q$  permet d'obtenir des informations sur la structure et la forme des objets diffusants. Cette courbe est fonction d'un facteur de forme,  $P(q)$ , qui caractérise la forme des objets et d'un facteur de structure,  $S(q)$ , qui décrit les corrélations entre objets. Dans le cas de particules centrosymétriques, l'intensité diffusée peut être écrite sous la forme de l'équation 34 où  $\Phi$  est la fraction volumique,  $\Delta\rho^2$  est un facteur de contraste entre les objets et le milieu continu et  $V_{\text{objet}}$  est le volume d'un objet.

$$I(q) = \Phi \times \Delta\rho^2 \times V_{\text{objet}} \times P(q) \times S(q) \quad (34)$$

Le facteur de forme,  $P(q)$ , est directement fonction d'un objet individuel. Pour des objets géométriques simples, il peut souvent être calculé analytiquement. On en déduit la forme et les

dimensions caractéristiques des objets. Le facteur de forme d'une sphère dure de rayon R peut s'écrire selon l'équation 35.

$$P_{sphere}(q, R) = \frac{9}{q^6} \times \left( \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{R^3} \right)^2 \quad (35)$$

Le facteur de structure, S(q) représente les corrélations entre objets et est égal à 1 aux grandes valeurs du vecteur de diffusion. Aux plus faibles q, S(q) détermine l'attractivité ou la répulsivité du système. Il est possible de s'en affranchir en diluant les objets afin d'éliminer toute interaction entre eux.

Les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées sur la ligne ID-02 à l'ESRF. Une camera pinhole avec une énergie de 12,46 keV a été utilisée à deux distances échantillon-détecteur (1,5 m et 10 m) afin de couvrir la gamme de vecteur q comprise entre 0,0084 nm<sup>-1</sup> à 6 nm<sup>-1</sup>. Une caméra Bonse-Hart a, quant à elle, été utilisée pour couvrir la gamme de très petits angles de 0,0024 nm<sup>-1</sup> et 0,1 nm<sup>-1</sup>. Les techniques de diffusion des rayons X aux petits angles couplées à la MET ont permis une caractérisation précise de la microstructure des nanocomposites.

Les mesures de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) ont été réalisées sur la ligne PACE au LLB-Orphée d'Orsay. Trois configurations différentes de longueur d'onde, λ, et de distance échantillon-détecteur, d, ont été utilisées (λ = 6 Å, d = 1 m ; λ = 6 Å, d = 3 m ; λ = 17 Å, d = 4,5 m) afin de couvrir une gamme de vecteur d'onde, q, comprise entre 0,02 et 4 nm<sup>-1</sup>. Toutes les mesures ont été réalisées sous pression atmosphérique et à température ambiante. Les mesures de SANS ont permis de caractériser la taille et la stabilité des suspensions colloïdales de départ.

## ***Annexe I.4. Techniques de caractérisation mécanique***

### **Annexe I.4.1. Analyse mécanique dynamique (DMA)**

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet d'étudier les propriétés viscoélastiques d'un matériau par la mesure de son module dynamique en fonction de la température ou de la fréquence de sollicitation. La sollicitation de l'échantillon par l'application d'une contrainte, σ\*, ou d'une déformation sinusoïdale, ε\*, peut être décrite par l'équation 36:

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad \text{ou} \quad \varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \quad (36)$$

La contrainte ou la déformation résultante en régime linéaire est également sinusoïdale mais elle est déphasée d'un angle  $\delta$  (cf équation 37)

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i\omega t + \delta) \quad \text{ou} \quad \varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t - \delta) \quad (37)$$

Afin de rester dans le domaine linéaire, les déformations sont généralement de très faible amplitude. Le module dynamique complexe,  $E^* = \sigma^*/\varepsilon^*$ , peut alors être mesuré (cf équation 38)

$$E^* = E' + iE'' \quad (38)$$

Les modules de conservation,  $E'$  et de perte,  $E''$  peuvent donc s'exprimer sous la forme de l'équation 39.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{et} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (39)$$

Le coefficient de frottement intérieur ou facteur de perte,  $\tan \delta = E''/E'$ , représente la proportion d'énergie dissipée sous forme de chaleur dans un échantillon par rapport à l'énergie élastique mise en jeu au cours du cycle. Les variations du module complexe,  $E^*$ , et du facteur de perte,  $\tan \delta$ , en fonction de la température ou de la fréquence permettent d'identifier les relaxations associées aux divers degrés de liberté des chaînes macromoléculaires.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil DMA TA Q800 en traction pour les analyses dans le domaine linéaire. L'analyse du comportement mécanique des matériaux en fonction de la température a été réalisée en appliquant une déformation sinusoïdale de 0,05% à une fréquence de 1 Hz sur une gamme de température allant de -125°C à 200°C avec une rampe de température de 3°C.min<sup>-1</sup>. Une pré-charge de 0,01 N a été appliquée afin de tendre correctement l'échantillon. Les mesures en multifréquences ont été réalisées en appliquant également une déformation sinusoïdale de 0,05% sur une gamme de fréquence allant de 0,32 Hz à 100 Hz sur la gamme de température souhaitée avec une rampe de 0,5 °C.min<sup>-1</sup>. Pour ces mesures, la taille de l'échantillon est d'environ 12×5×1 mm<sup>3</sup>.

L'analyse du comportement mécanique non-linéaire des matériaux a été réalisée en cisaillement (shear sandwich) à une fréquence de 1 Hz, à une température de 35°C, sur des amplitudes de déformation allant de 0,05 à 260 µm. Pour ces mesures, la taille de l'échantillon est d'environ 10×5×2 mm<sup>3</sup>.

### Annexe I.4.2. Essais de traction

Les essais de traction permettent d'analyser les mécanismes de rupture et d'endommagement des matériaux. De tels essais consistent à déformer le matériau jusqu'à sa rupture. A partir des valeurs de force et de l'allongement mesurés ainsi que des dimensions initiales de l'éprouvette, il est possible d'en déduire la contrainte nominale,  $\sigma_n$ , et la déformation nominale,  $\varepsilon_n$ ,  $L_0$  et  $S_0$  représentant respectivement la longueur et la section initiale de l'éprouvette (cf équation 40).

$$\varepsilon_n = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{et} \quad \sigma_n = \frac{F}{S_0} \quad (40)$$

Les grandeurs vraies (contrainte vraie,  $\sigma_v$  et déformation vraie,  $\varepsilon_v$ ), tenant compte de la diminution de la section de l'éprouvette, peuvent être calculées à partir des contraintes et des déformations nominales ( $\sigma_n$  et  $\varepsilon_n$ ) à partir de l'équation 41. Ces équations supposent que le volume est constant pour les essais.

$$\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon_n) \quad \text{et} \quad \sigma_v = \sigma_n \times (1 + \varepsilon_n) \quad (41)$$

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine standard Instron 5965 permettant d'atteindre des déformations importantes sur une large gamme de force (capteur de 100 N et de 2 kN). Les mesures ont été effectuées sur des éprouvettes de type H4 (les dimensions sont précisées sur la Figure Annexe I-2) qui ont été découpées à l'aide d'un emporte-pièce et fixées sur des mors auto-serrants.

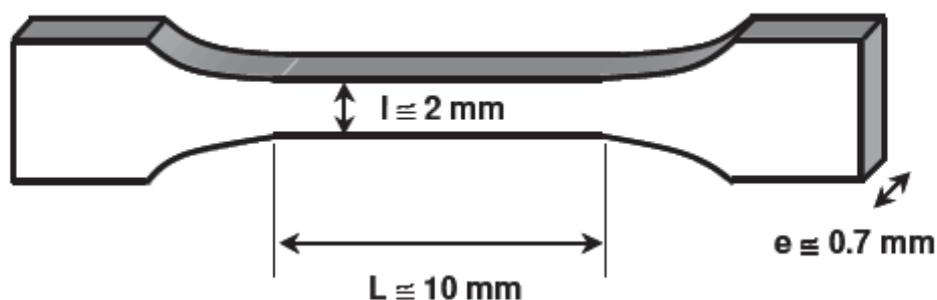


Figure Annexe I-2: Géométrie et dimensions d'une éprouvette de traction

La vitesse de traction a été maintenue constante à  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  pour tous les essais. Les mesures de déformation ont été calculées directement à partir du déplacement de la traverse. Ludivine Dewimille [1] a montré dans sa thèse que pour des déformations inférieures à 100%, la déformation globale des mors est semblable aux déformations locales mesurées par un extensomètre. Les chaînes de polymère utilisées dans cette étude étant courtes, les déformations

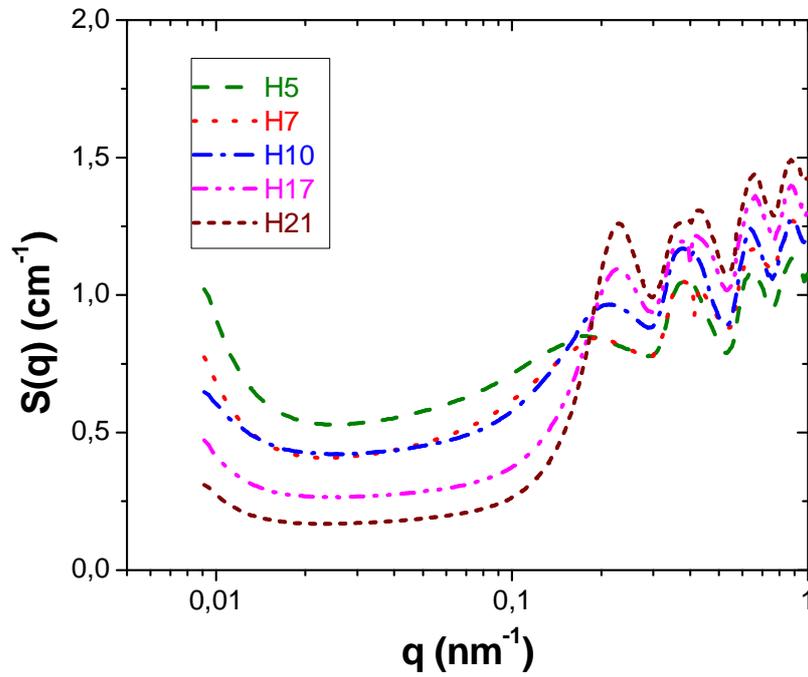
mesurées ne dépassent pas 100%, la mesure du déplacement ne nécessite donc pas l'utilisation d'un capteur spécial.

1. Dewimille, L., *Nanocomposites Polydimethylsiloxane-silice générée in situ : Synthèse, Structure et Propriétés*. Thèse Université Paris VI, 2005.

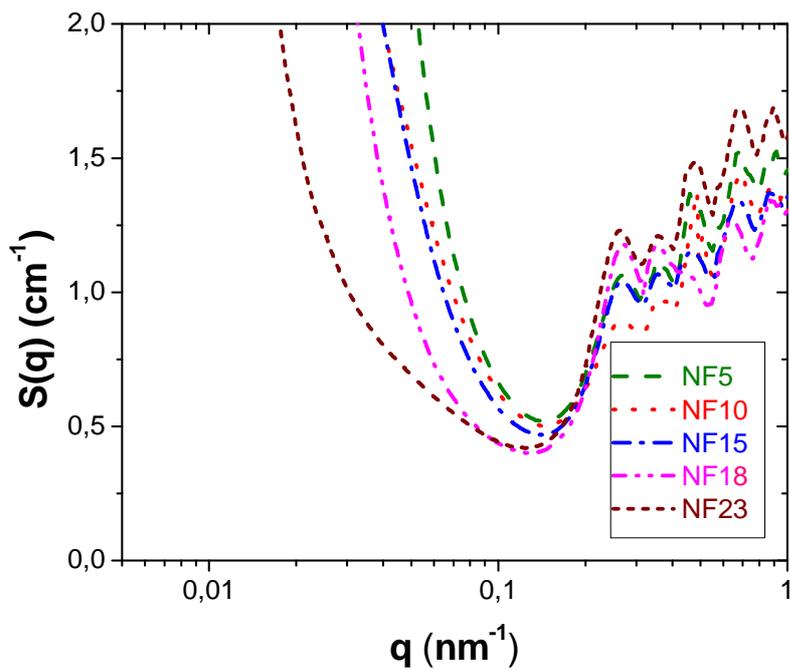
---

**Annexe II : Facteur de structure des nanocomposites réticulés chimiquement**

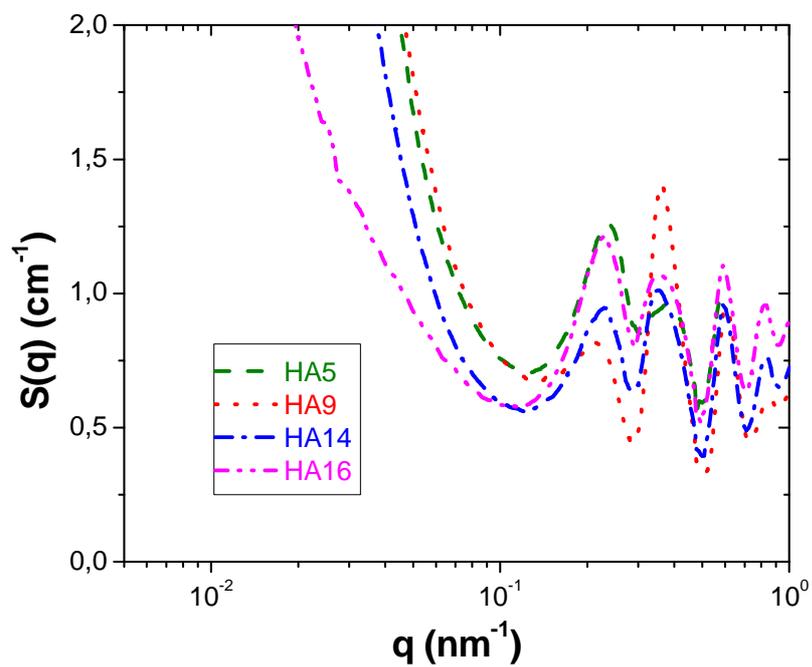
Le facteur de structure interparticulaire,  $S(q)$ , des différents nanocomposites a été calculé en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des nanoparticules primaires. Il détermine l'attractivité ou la répulsivité du système.



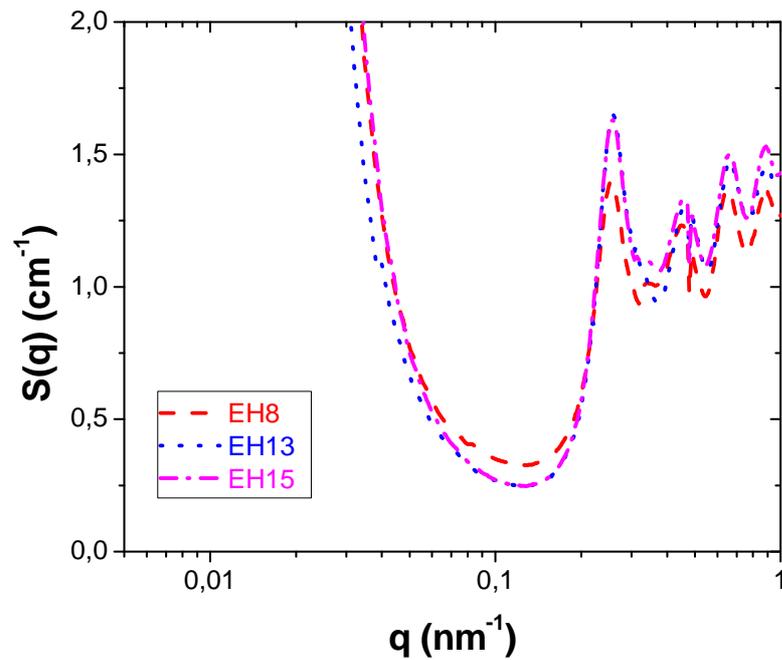
**Annexe II-1: Spectres SAXS des nanocomposites H à différentes fractions volumiques en silice-  
Représentation  $S(q) = f(q)$**



**Annexe II-2: Spectres SAXS des nanocomposites NF à différentes fractions volumiques en silice-  
Représentation  $S(q) = f(q)$**

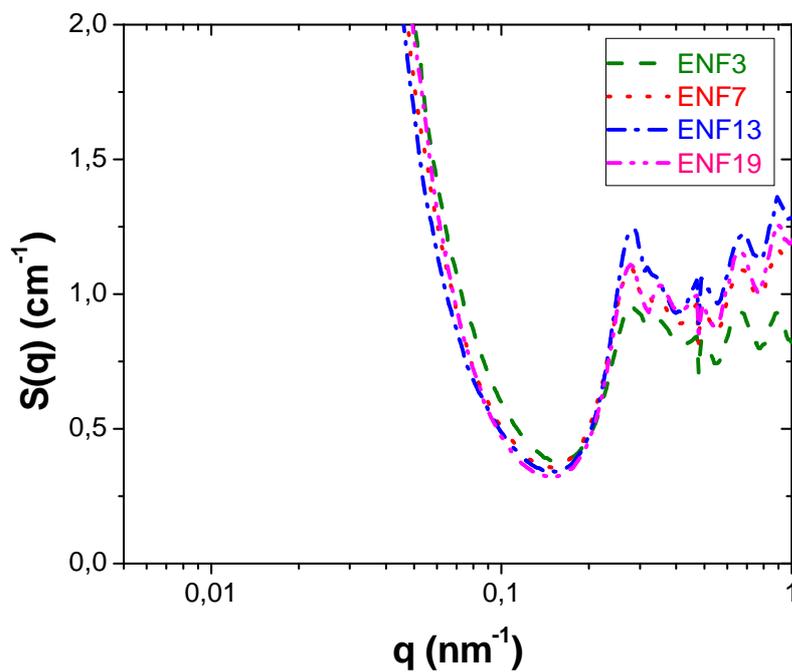


**Annexe II-3: Spectres SAXS des nanocomposites HA à différentes fractions volumiques en silice-  
Représentation  $S(q) = f(q)$**



Annexe II-4: Spectres SAXS des nanocomposites EH à différentes fractions volumiques en silice-

Représentation  $S(q) = f(q)$



Annexe II-5: Spectres SAXS des nanocomposites ENF à différentes fractions volumiques en silice-

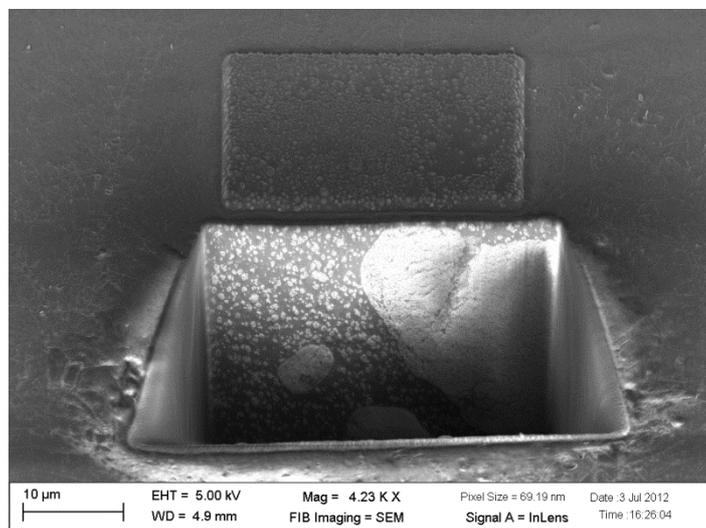
Représentation  $S(q) = f(q)$

---

**Annexe III : Analyse des mesures  
réalisées par faisceau d'ions  
focalisés (FIB)**

Le principe d'une analyse par faisceau d'ions focalisés (FIB) consiste à coupler un canon à ions de gallium sur un microscope électronique à balayage (MEB). En MEB, la source d'électrons arrache à l'échantillon des électrons sans que les atomes qui le composent ne subissent de modifications notables. Ces électrons arrachés, appelés électrons secondaires, fournissent ainsi une information sur la topographie et la structure du matériau au niveau du point d'impact du faisceau d'électrons primaires. En balayant la surface de l'échantillon, il est ainsi possible de reconstituer une image globale du matériau.

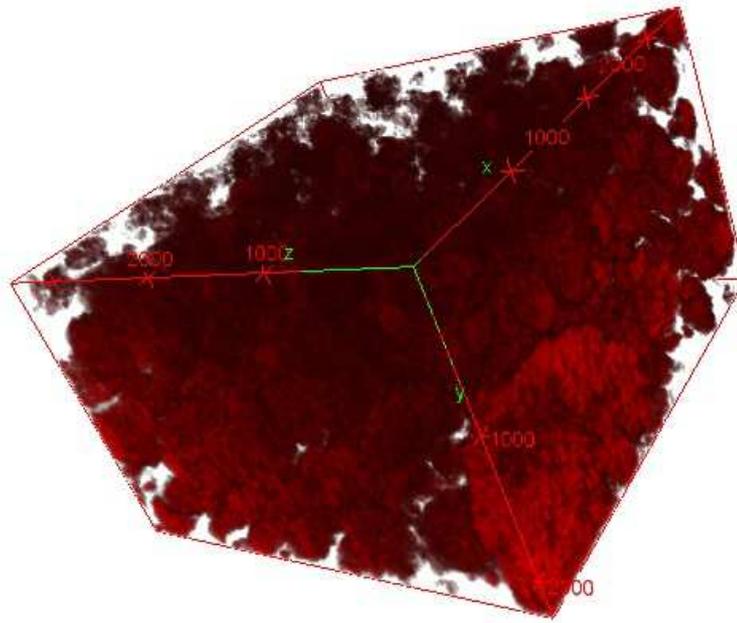
L'avantage d'un faisceau d'ions gallium, par rapport au faisceau d'électrons, réside dans le fait que les ions possèdent une masse beaucoup plus élevée et que leur interaction avec l'échantillon est plus forte, permettant ainsi d'éroder le matériau (cf Annexe III-1).



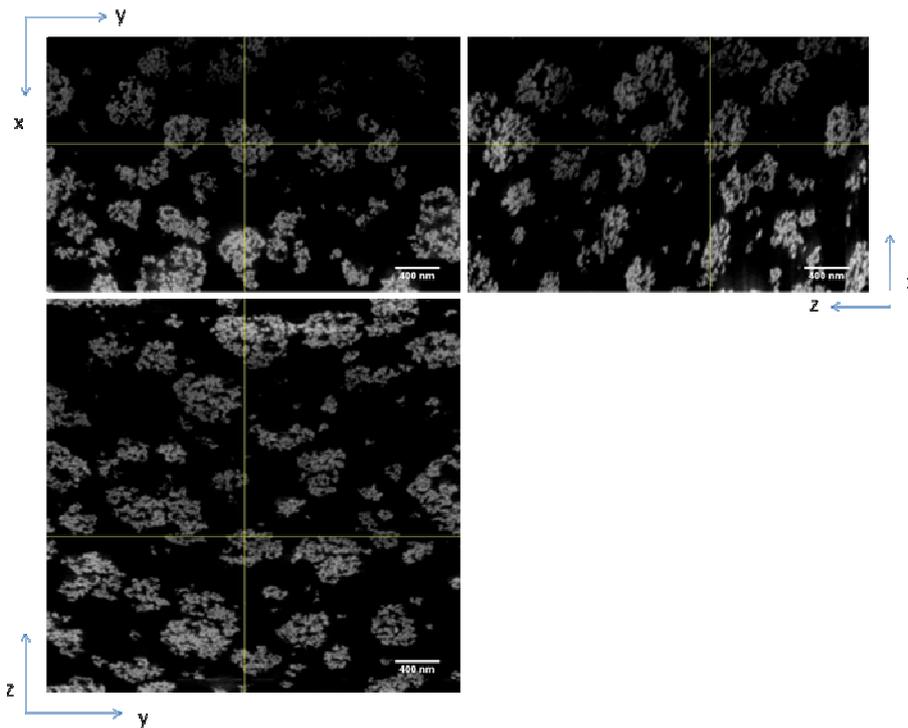
### **Annexe III-1: Image MEB du nanocomposite ENF8 après bombardement par un faisceau d'ions gallium**

Ce faisceau d'ions permet de « creuser » dans l'échantillon avec un incrément d'épaisseur contrôlé (dans le cas présent environ 10 nm). Une image de l'échantillon est enregistrée entre chaque bombardement d'ions gallium. Après réalignement des images, il est ainsi possible de reconstruire le volume creusé par le faisceau d'ions gallium. Des observations préliminaires ont pu être réalisées sur le MEB/FIB Zeiss Nvision du CLYM (Centre Lyonnais de Microscopie) à l'INSA de Lyon.

a)



b)



**Annexe III-2 : a) Reconstruction d'un volume de l'échantillon ENF8 et b) Projection de ce volume selon les plans xy, xz et yz.**

Les images de la figure Annexe III-2a représentent la reconstruction d'un volume de  $24 \mu\text{m}^3$  du nanocomposite ENF7 alors que la figure Annexe III-2b correspond à la projection de ce volume

selon les plans xy, xz et yz. L'analyse de ces figures confirme les résultats précédemment obtenus, ce matériau est composé d'agrégats compacts, peu de nanoparticules isolées sont observables. Contrairement à la microscopie classique à deux dimensions, la FIB s'affranchit des effets de superposition et permet une observation directe en 3 dimensions des agrégats sur un grand volume. Cette analyse offre donc des possibilités pour discuter précisément de la taille et de la forme des agrégats ainsi que leur connectivité éventuelle. Une telle analyse serait pertinente pour déterminer avec davantage de précision le seuil de percolation des nanocomposites à interactions fortes (physiques ou covalentes).

# Résumé

Les nanocomposites à matrice polymère et plus particulièrement les élastomères chargés intéressent depuis de nombreuses années la communauté scientifique du fait notamment de leurs bonnes propriétés mécaniques. Il est établi que l'amélioration des propriétés mécaniques observées dans les élastomères renforcés par des charges nanoscopiques est principalement due à des effets de structure (dispersion des charges) et à des effets d'interface (interactions charge-matrice et charge-charge). Afin d'alimenter la discussion sur l'origine des propriétés mécaniques (renforcement, viscoélasticité, grandes déformations) dans les élastomères chargés, cette étude s'intéresse à la synthèse et à la caractérisation de nanocomposites modèles pour lesquels les interactions et la microstructure sont maîtrisées. En parallèle, ce travail propose également une analogie entre ces systèmes et les ionomères, matériaux constitués de macromolécules sur lesquelles des groupements ioniques sont greffés. Ces matériaux ionomères présentent des propriétés originales et permettent la création de nœuds de réticulation réversibles avec la température.

**Mots-clés :** Renforcement, Elastomère, Poly(diméthylsiloxane), Silice, Ionomère, Morphologie, Interaction charge-matrice

# Abstract

In polymer-based nanocomposites macroscopic properties are driven by one specific feature: the huge interfacial area developed by nanofillers, leading to a strong improvement in mechanical properties. Even though the molecular origins of this reinforcement are still not well understood, its amplitude appears to be strongly related to two main effects: a structural effect (dispersion state) and an interfacial effect (filler-matrix and filler-filler interactions). The present study aims at developing and studying organic-inorganic nanocomposite materials based on an elastomeric matrix and spherical nanoparticles. A specific attention is paid to get tailored interactions and microstructures, different model nanocomposites are obtained with interesting and original thermo-mechanical properties. In parallel, this work also gives an analogy between these nanocomposites and ionomers made of polymer chains on which ionic groups are grafted. These ionomer materials show original mechanical properties and allow creating thermo-reversible crosslink nodes.

**Keywords:** Reinforcement, Elastomer, Poly(dimethylsiloxane), Silica, Ionomer, Morphology, Filler-matrix interaction