NANOCOMPOSITES POLY(DIMETHYLSILOXANE) - SILICE OU OXYDE DE TITANE GENERE IN SITU : SYNTHESE, STRUCTURE ET PROPRIETES

Amadou Lamine Diop

▶ **To cite this version:**

Amadou Lamine Diop. NANOCOMPOSITES POLY(DIMETHYLSILOXANE) - SILICE OU OXYDE DE TITANE GENERE IN SITU : SYNTHESE, STRUCTURE ET PROPRIETES. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT : . pastel-00578502

HAL Id: pastel-00578502

https://pastel.hal.science/pastel-00578502

Submitted on 21 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE PARIS VI - Pierre et Marie Curie
UFR de Physique

présenté par
Amadou Lamine DIOP

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Ecole doctorale : La Physique de la particule à la matière condensée

---

NANOCOMPOSITES POLY(DIMETHYLSILOXANE) - SILICE OU OXYDE DE TITANE GENERE *IN SITU :* SYNTHESE, STRUCTURE ET PROPRIETES

---

soutenue le 15 mars 2010

devant le jury composé de :

Mme. Liliane BOKOBZA	ESPCI Paris	Directrice de Thèse
Mme. Régine PERZYNSKI	Université Paris VI	Présidente
Mme. Madeleine DJABOUROV	ESPCI	
M. Bassel HAIDAR	ISM Mulhouse	Rapporteur
M. Alain PONTON	Université Paris VII	Rapporteur
M. Pierre-Antoine ALBOUY	LPS Orsay	
M. Daniel BONN	ENS Paris	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Milieux Dispersés (PPMD) de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de la ville de Paris, sous la direction du professeur BOKOBZA Liliane.

J'exprime toute ma reconnaissance au professeur BOKOBZA Liliane pour sa disponibilité et la compréhension dont elle a fait montre pendant ces années. Elle a su me guider au cours de ce travail tout en me laissant souvent une grande autonomie.

Mes plus vifs remerciements vont à M. HAIDAR Bassel de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse et M. PONTON Alain de l'Université Paris VII, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie aussi Mme. PERZYNSKI Régine, Mme DJABOUROV Madeleine, M. ALBOUY Pierre-Antoine et M. BONN Daniel de m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury.

Un grand merci à KOLODZIG Mélanie qui a beaucoup fait pour me mettre à l'aise à mon arrivé au laboratoire. Je la remercie aussi pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour toute l'aide précieuse qu'elle m'a apportée.

Mes remerciements vont à MARIOT Sandrine pour son aide et ses conseils expérimentaux lors des manipulations de DSC et d'ATG. Son apport a été très précieux.

Merci à MONTES Hélène pour son aide en rhéologie et pour les solutions expérimentales qu'elle m'a fournies notamment pour les problèmes de collage que j'ai rencontrés.

Je remercie chaleureusement GARNAUD Gilles pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour tous les services qu'il a aimablement acceptés de me rendre durant toutes ces années.

Merci à toutes les personnes (Vincent, Leila, Marjolie) avec qui j'ai partagé le bureau par moment pour l'atmosphère conviviale particulièrement à RAHMANI Mostafa.

Au laboratoire LPS d'Orsay, encore merci à Pierre-Antoine ALBOUY d'avoir mis une machine de traction à notre disposition avec beaucoup de gentillesse. Merci aussi à KLEIN Vincent d'avoir pris de son temps et de s'être déplacé jusqu'à l'ESPCI pour configurer la machine de traction.

Merci à tous ceux qui nous ont permis de faire des mesures de DSC quand notre appareil était en panne notamment Severin.

Enfin, je n'oublie pas bien sur mes amis, ma famille : mes parents, mes tantes, mes oncles, ect. Il y a deux personnes sans qui rien n'aurait été possible et pour qui j'ai une pensée toute particulière mes grands-parents maternels : **Merci grand-mère et grand-père**.

Introduction

Les nanotechnologies sont reconnues comme une direction de recherche multidisciplinaire très prometteuse et en pleine émergence. Dans le domaine des matériaux, l'élaboration de nanocomposites polymère est une activité qui suscite un intérêt sans cesse grandissant et dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. En effet, l'introduction de particules de taille nanométrique dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées (mécaniques, électriques, optiques) ou nouvelles (retardateur de feu ou effet barrière).
Une grande variété de nanoparticules a été étudiée dans le but d'améliorer les polymères pour leurs applications. Les argiles (silicates lamellaires) sont les nanocharges qui ont reçu les plus vifs intérêts de la part de la communauté scientifique. Un certain nombre de nanocomposites basé sur des silicates ont été commercialisé récemment, composé de polyamide-feuillets nanocomposites (Toyota 1992), polypropylène renforcé d'argile (Général Motors 2002). Un attrait important est également porté sur d'autres charges nanométriques comme les nanotubes de carbone, la silice, le noir de carbone, l'oxyde de titane, etc. qui peuvent être classés en fonction du nombre de dimension à l'échelle du nanomètre.
Les activités sur les nanocomposites polymères se concentrent sur les méthodes de synthèse et de caractérisation pour distinguer les différents facteurs influant sur l'effet renforçant. Les méthodes de synthèse les plus souvent explorées vont du mélange direct à des techniques plus élaborées (polymérisation *in situ*, mélange à l'état fondu, technique de modification de la surface de la charge). Les aspects souvent explorés pour l'étude des matériaux nanocomposites sont : la morphologie, l'état de dispersion, les caractéristiques de surface de la charge qui déterminent l'interaction particule-matrice. Ces facteurs conditionnent le comportement des matériaux (mécanique, électrique, optique, thermique).
Certains polymères comme le poly(diméthylsiloxane) ont des propriétés mécaniques très faibles d'où il est nécessaire de les renforcer par des particules. Dans cette optique, les charges utilisées sont la silice, l'oxyde de titane, le noir de carbone et le zirconium pour n'en citer que quelques types les plus couramment utilisées. Ces dernières années, une nouvelle méthodologie de renforcement consistant à générer les particules *in situ* par le procédé sol-gel a fait l'objet de beaucoup d'études.
Le procédé sol-gel consiste en l'hydrolyse et la condensation d'un alcoxyde $M(OR)_m$ en présence d'un catalyseur pour former M-O-M. Il s'utilise sous différentes formes pour maîtriser la composition et la structure du nanocomposite. Une solution consiste à synthétiser les composantes *in situ* : les charges dans le polymère, le polymère en présence des nanocharges ou encore les deux composantes simultanément, pour former des matériaux hybrides organiques-inorganiques.
La méthode de génération de particules de silice par procédé sol-gel au sein d'une matrice polymère préformée a été initiée par Mark. Plusieurs études ont été menées avec la même méthode dans différentes matrices (poly(diméthylsiloxane), résines époxy, thermoplastiques). Elle fournit de bons résultats, c'est la raison pour laquelle nous l'avons étendue à la génération de particules d'oxyde de titane dans une matrice préformée de poly(diméthylsiloxane).
L'objet de ce travail a été de synthétiser puis comparer des nanocomposites $PDMS-TiO_2$ et $PDMS-SiO_2$ pour lesquels les deux types de particules ont été générés *in situ* par voie sol-gel. Il a fallu adapter la synthèse *in situ* de silice (Mark, Ludivine) par voie sol-gel à la synthèse de l'oxyde de titane au sein de la matrice PDMS. En effet, vu les différences (réactivité, viscosité) entre les alcoxydes de titane et de silicium, la transposition de la méthode n'est pas directe. Nous avons essayé de voir comment les paramètres de synthèse (catalyseur, nature de l'alcoxyde) interviennent dans la structure de la phase minérale. Une caractérisation des matériaux a été menée par différentes méthodes pour faire le lien entre synthèse, structure et propriétés. En conséquence, ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

☞ **Chapitre 1 : Généralité et données bibliographiques**
Ce chapitre revient sur les notions générales et les études qui ont précédé cette thèse. Il rappelle quelques caractéristiques principales des élastomères et particulièrement du PDMS ainsi que les notions générales de l'élasticité caoutchoutique et du renforcement. Ce chapitre revient aussi sur le principe de synthèse des particules minérales par voie sol-gel et son utilisation pour le renforcement. Les charges utilisées (silice : SiO_2, oxyde de titane : TiO_2), leurs propriétés de surface et leur structure sont mises avant dans ce chapitre.
Enfin, ce chapitre apporte des informations sur les différentes catégories de nanocharges dispersées dans un polymère et les méthodes de synthèse des nanocomposites.

☞ **Chapitre 2 : Synthèse des matériaux**
Ce chapitre décrit la méthode de synthèse de particules de silice et d'oxyde de titane *in situ* au sein d'une matrice polymère préformée, l'objectif étant d'obtenir un protocole expérimental reproductible. Le taux d'avancement de la réaction de synthèse des particules minérales est suivi par spectroscopie d'absorption infrarouge et le taux de charge dans le polymère est déterminé par pesée. La présence d'eau dans les matériaux finaux est mise en évidence par spectroscopie infrarouge. Les doutes liés à la méthode de synthèse ont été levés par des mesures de MET et de RMN.

☞ **Chapitre 3 : Morphologie des particules** *in situ*
Ce chapitre se concentre sur l'étude de l'état de dispersion, la forme et la taille des charges générées *in situ*. Deux techniques sont utilisées pour cette étude : la microscopie électronique à transmission et la diffusion de neutrons aux petits angles. Nous avons cherché à voir l'influence de différents paramètres notamment des conditions de synthèse (catalyseur, nature de la charge) sur la morphologie des objets obtenus.

☞ **Chapitre 4 : Etude de l'interaction matrice-charge** *in situ*
L'analyse calorimétrique et le gonflement sont très souvent utilisés pour mettre en évidence l'interaction polymère-charge et donner la force des liaisons à l'interface. A ces deux méthodes d'analyses, des compléments par RMN du proton et mesure diélectrique sont évoqués sur la mobilité des chaînes et l'existence de couche immobilisée à l'interface polymère-charge. Les résultats obtenus par ces différentes méthodes montrent une différence d'interactions entre les systèmes $PDMS - SiO_2$ et ceux $PDMS - TiO_2$. Néanmoins dans les deux systèmes, il apparaît une forte interaction PDMS-particule qui induit une augmentation de la densité de réticulation et une restriction de la mobilité des chaînes dans les matériaux. Dans tous les systèmes, nous avons noté l'existence d'une couche de polymère immobilisée, mais la manière dont elle est mise en évidence dépend de la charge (SiO_2 ou TiO_2).

☞ **Chapitre 5 : Stabilité thermique et dégradation**
La stabilité thermique des échantillons ainsi que leurs mécanismes de dégradation sont évoqués dans ce chapitre. Il montre notamment un retard à la dégradation obtenu pour les échantillons chargés de SiO_2 par rapport au PDMS non-chargé. Ce retard est lié au taux de charge et il existe un seuil en taux de charge au-delà duquel l'ajout de charge devient défavorable à la stabilité thermique.
Pour les échantillons TiO_2, un effet contraire est observé, le début de dégradation est anticipé par rapport au réseau pur. Cette accélération de la dégradation est attribuée à la nature catalytique des particules d'oxyde de titane. En fin de dégradation, les réseaux PDMS-TiO_2 donnent des résidus beaucoup plus importants par rapport aux réseaux $PDMS - SiO_2$ en raison de la présence : d'un environnement Ti-OH qui joue le rôle de catalyseur et d'une couche de PDMS plus importante dans les systèmes $PDMS - TiO_2$.

☞ **Chapitre 6 : Etudes du comportement mécanique**

Ce chapitre porte sur une manifestation directe du renforcement c'est-à-dire le comportement mécanique des matériaux. Nous avons cherché à faire le parallèle entre les deux types de charge en essayant de voir comment les différences (nature de la charge, niveau de l'interaction PDMS-charge, morphologie) intervenaient sur la nature du renforcement. Nous avons sollicité nos matériaux de différentes manières :

. Traction uniaxiale ;
. Cycle de déformation (effet Mullins) à différentes températures ;
. Sollicitation dynamique (effet Payne).

Bien que les deux types de charge donnent un bon renforcement, nous avons pu constater que le renforcement n'était pas de même nature en regardant les courbes de traction uniaxiale. Des similitudes et des différences sont observées sur le renforcement apporté par les deux charges. Un comportement plastique observé pour les forts taux de charge dans les échantillons SiO_2 apparaît même pour les faibles taux de chargement en TiO_2. Concernant l'effet Payne, il est inexistant pour les échantillons SiO_2 et présent pour les échantillons TiO_2.

Liste d'abréviations

- ATG : Analyse Thermogravimétrique
- ATR-FTIR Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared
- dA : diacétate de dibutyle étain
- DEA : Diétylamine
- dL : Dilaurate dibutyle étain
- DTG : Derivative Thermogravimetric
- DSC : Differential Scanning Calorimetry
- HCl : Acide chlorhydrique
- IR : Infrarouge
- MET : Microscopie électronique à transmission
- MMA : Méthylmétacrylate
- MWNT : Multi-walled nanotube
- pce : Pour cent
- PDMS : Poly(diméthylsiloxane)
- PMMA : Polyméthylmétacrylate
- PMPS : Poly(méthylphénylsilane)
- RMN :Résonance Magnétique Nucléaire
- SiO_2 : Silice
- TEOS : Tétraétoxysilane
- TGA : Thermogravimetric Analysis
- TIBO : n-butoxyde de titane
- TiO_2 : Oxyde de titane
- TSDC : Thermally Stimulated Depolization Currents
- SANS : Small Angle Neutron Scattering
- SAXS : Small Angle X-Ray Scattering
- SBR : Styrène-butadière rubber

Table des matières

Introduction **v**

1 Généralités **5**
1.1 Elastomères siliconés : Poly(diméthylsiloxane) . . . 7
1.2 Elasticité caoutchoutique . . . 8
1.2.1 Modèle affine . . . 8
1.2.2 Modèle fantôme . . . 8
1.2.3 Modèle des jonctions contraintes . . . 9
1.2.4 Modèle semi-empirique de Mooney-Rivlin . . . 9
1.2.5 Modèle de Rubinstein et Panyukov . . . 9
1.3 Renforcement . . . 9
1.4 Phénomènes de dissipation d'énergie . . . 11
1.4.1 Effet Payne . . . 11
1.4.2 Effet Mullins . . . 12
1.5 Synthèse des particules minérales par voie sol-gel . . . 13
1.5.1 Mécanisme de formation des gels polymériques . . . 13
1.5.1.1 Mécanisme réactionnel . . . 14
1.5.1.1.1 Hydrolyse . . . 14
1.5.1.1.2 Condensation . . . 14
1.5.1.2 Nature de l'atome métallique . . . 17
1.5.1.3 Nature des groupements alkyles . . . 17
1.5.1.4 Influence du catalyseur et du pH . . . 17
1.5.1.5 Influence de la quantité d'eau . . . 18
1.5.2 Géométrie fractale . . . 19
1.5.3 Processus de croissance . . . 20
1.5.3.1 Processus de croissance à l'équilibre . . . 20
1.5.3.2 Processus cinétique de croissance . . . 20
1.5.3.2.1 Croissance "monomère-cluster" . . . 20
1.5.3.2.2 Croissance "cluster-cluster" . . . 21
1.6 Les charges . . . 22
1.6.1 La silice . . . 22
1.6.1.1 Chimie de surface de la silice . . . 22
1.6.1.2 Structure chimique de la silice . . . 25
1.6.2 L'oxyde de titane . . . 26
1.6.2.1 Chimie de surface de TiO_2 . . . 26
1.6.2.2 Applications de TiO_2 . . . 28
1.7 Matériaux nanocomposites . . . 28
1.7.1 Définition . . . 28
1.7.2 Différents nanocomposites . . . 29
1.7.2.1 Nanocomposites à base de nanotubes de carbone . . . 29
1.7.2.2 Nanocomposites à base de nano-feuillets . . . 29
1.7.2.3 Nanocomposites à base de nanoparticules sphériques . . . 30
1.7.2.3.1 Le mélangeage direct . . . 30

1.7.2.3.2 Le procédé sol-gel . . . 30
1.7.2.3.3 Le greffage *in situ* et polymérisation . . . 31
1.7.3 Réseaux interpénétrés . . . 31

2 Synthèse et caractérisation physico-chimique 37
2.1 Formation des réseaux . . . 39
2.2 Réticulation par hydrosilylation . . . 39
2.3 Réticulation par condensation des silanols . . . 39
2.3.1 Protocole expérimental . . . 40
2.3.2 Quantités mises en jeu . . . 40
2.4 Génération des charges . . . 41
2.4.1 Protocoles expérimentaux . . . 41
2.4.1.1 Sans catalyseur . . . 41
2.4.1.2 Catalyse étain et acide . . . 42
2.4.1.3 Catalyse basique . . . 42
2.4.2 Choix des alcoxydes . . . 42
2.4.3 Génération des charges : résultats . . . 43
2.4.3.1 Etape d'absorption des précurseurs . . . 43
2.4.3.2 Etape de génération des charges : résultats . . . 45
2.4.3.2.1 Présentation des spectres FTIR-ATR du PDMS et des précurseurs . . . 45
2.4.3.2.2 Catalyse à base d'étain . . . 47
2.4.3.2.3 Catalyse basique . . . 52
2.4.3.2.4 Catalyse acide . . . 54
2.5 Présence d'eau dans les matériaux . . . 56
2.6 Questions suscitées par la méthode de synthèse . . . 59

3 Morphologie des particules *in situ* 65
3.1 Techniques expérimentales . . . 67
3.1.1 Microscopie électronique à transmission (MET) . . . 67
3.1.2 Diffusion des neutrons aux petits angles (SANS : Small Angle Neutron Scattering) . . . 67
3.2 Généralités sur la diffusion de rayonnement aux petits angles . . . 67
3.3 Résultats obtenus en MET . . . 70
3.3.1 Echantillons catalysés par un dérivé de l'étain . . . 70
3.3.1.1 Premières constatations pour les échantillons chargés de SiO_2 . . . 70
3.3.1.2 Premières constatations pour les échantillons chargés de TiO_2 . . . 72
3.3.1.3 Analyse granulométrique . . . 72
3.3.1.3.1 Présentation de la méthode . . . 72
3.3.1.3.2 Application aux échantillons chargés de SiO_2 . . . 75
3.3.1.3.3 Application aux échantillons chargés de TiO_2 . . . 77
3.3.2 Echantillons basiques . . . 79
3.3.2.1 Premières constatations pour les échantillons chargés de SiO_2 . . . 79
3.3.2.2 Analyse granulométrique pour les échantillons chargés de SiO_2 . . . 80
3.3.2.3 Premières constatations pour les échantillons chargés de TiO_2 . . . 81
3.3.2.4 Analyse granulométrique pour les échantillons chargés de TiO_2 . . . 81
3.4 Résultats SANS . . . 82
3.4.1 Résultats . . . 82
3.4.2 Dimensions fractales . . . 82
3.4.3 Maximum de corrélation . . . 83
3.4.4 Rayon de giration . . . 85

4 Interaction PDMS-charge *in situ* 89
4.1 Techniques expérimentales . . . 91
4.1.1 DSC : Analyse calorimétrique différentielle . . . 91
4.1.2 Gonflement des réseaux élastomères chargés . . . 91
4.2 Etude de la mobilité du PDMS par DSC : influence des charges *in situ* sur la cristallisation et la fusion du PDMS . . . 92
4.2.1 Généralités sur la cristallisation, la transition vitreuse et la fusion . . . 92
4.2.2 Etude des différentes transitions : transition vitreuse, cristallisation et fusion . 93
4.2.2.1 Echantillon non-chargé . . . 93
4.2.2.2 Transition vitreuse . . . 94
4.2.3 Influence des charges générées *in situ* sur la cristallisation du PDMS . . . 95
4.2.3.1 Thermogrammes de cristallisation . . . 95
4.2.3.2 Evolution du taux de cristallinité avec la concentration en charge *in situ* . . . 96
4.2.3.3 Evolution de la température de cristallisation avec la concentration en charge *in situ* . . . 99
4.2.4 Influence des charges *in situ* sur la fusion du PDMS . . . 100
4.2.4.1 Thermogrammes de fusion . . . 100
4.3 Gonflement des matériaux chargés . . . 102
4.3.1 Généralités et résultats . . . 102
4.3.2 Modèle de Kraus . . . 105
4.3.2.1 Présentation du modèle . . . 105
4.3.2.2 Application du modèle . . . 107
4.3.2.2.1 Application du modèle aux systèmes chargés de SiO_2 . . 107
4.3.2.2.2 Application du modèle aux systèmes chargés de TiO_2 . . 108
4.3.2.2.3 Récapitulatif . . . 109
4.3.3 Modèle de Lequeux . . . 110
4.3.3.1 Présentation du modèle . . . 110
4.3.3.2 Application du modèle sans couche immobilisée . . . 111
4.3.3.3 Application du modèle avec couche immobilisée . . . 112
4.4 Compléments par RMN ^1H et TSDC . . . 114

5 Dégradation thermiques des nanocomposites 121
5.1 Technique expérimentale . . . 123
5.2 Dégradation du PDMS non-chargé . . . 124
5.3 Dégradation des réseaux chargés . . . 125
5.3.1 Dégradation du PDMS chargé de silice . . . 125
5.3.2 Dégradation du PDMS chargé à l'oxyde de titane . . . 131
5.4 Comparaison SiO_2-TiO_2 . . . 136

6 Comportement mécanique des matériaux 139
6.1 Techniques expérimentales . . . 141
6.1.1 Essais de traction simple . . . 141
6.1.2 Essai cyclique à déformation imposée croissante : Effet Mullins . . . 142
6.1.3 Etude du comportement dynamique aux faibles déformations . . . 142
6.2 Etude de traction simple . . . 143
6.2.1 Comportement du réseau non chargé . . . 143
6.2.2 Comportement des réseaux chargés . . . 145
6.2.2.1 Premières constatations : Echantillons catalysés par le dA . . . 145
6.2.2.2 Influence de la nature du catalyseur utilisé pour la génération des charges . . . 147
6.2.2.3 Représentation de Mooney-Rivlin . . . 149
6.2.2.4 Effet du taux de charge sur le module . . . 151
6.3 Etude de l'effet Mullins . . . 154

6.3.1 Rappels sur l'interprétation de l'effet Mullins 155
6.3.2 Résultats 157
6.3.2.1 Echantillon non-chargé 157
6.3.2.2 Echantillons chargés de silice 158
6.3.2.3 Echantillons chargés d'oxyde de titane 158
6.3.2.4 Etude comparative de l'endommagement à même taux de charge . 159
6.3.3 Etude de l'effet Mullins à différentes températures 160
6.4 Etude de l'effet Payne 166
6.4.1 Rappels sur l'interprétation de l'effet Payne 166
6.4.2 Résultats et discussions 167
6.4.2.1 Echantillons chargés de SiO_2 167
6.4.2.2 Echantillons chargés de TiO_2 169

Conclusions et perspectives **175**

Résumé **179**

Abstract **181**

Bibliographie : table complète **183**
Bibliographie du Chapitre 1 187
Bibliographie du Chapitre 2 189
Bibliographie du Chapitre 3 191
Bibliographie du Chapitre 4 193
Bibliographie du Chapitre 5 195
Bibliographie du Chapitre 6 198

Chapitre 1

Généralités

Sommaire

1.1 Elastomères siliconés : Poly(diméthylsiloxane) . . . 7
1.2 Elasticité caoutchoutique . . . 8
1.2.1 Modèle affine . . . 8
1.2.2 Modèle fantôme . . . 8
1.2.3 Modèle des jonctions contraintes . . . 9
1.2.4 Modèle semi-empirique de Mooney-Rivlin . . . 9
1.2.5 Modèle de Rubinstein et Panyukov . . . 9
1.3 Renforcement . . . 9
1.4 Phénomènes de dissipation d'énergie . . . 11
1.4.1 Effet Payne . . . 11
1.4.2 Effet Mullins . . . 12
1.5 Synthèse des particules minérales par voie sol-gel . . . 13
1.5.1 Mécanisme de formation des gels polymériques . . . 13
1.5.1.1 Mécanisme réactionnel . . . 14
1.5.1.2 Nature de l'atome métallique . . . 17
1.5.1.3 Nature des groupements alkyles . . . 17
1.5.1.4 Influence du catalyseur et du pH . . . 17
1.5.1.5 Influence de la quantité d'eau . . . 18
1.5.2 Géométrie fractale . . . 19
1.5.3 Processus de croissance . . . 20
1.5.3.1 Processus de croissance à l'équilibre . . . 20
1.5.3.2 Processus cinétique de croissance . . . 20
1.6 Les charges . . . 22
1.6.1 La silice . . . 22
1.6.1.1 Chimie de surface de la silice . . . 22
1.6.1.2 Structure chimique de la silice . . . 25
1.6.2 L'oxyde de titane . . . 26
1.6.2.1 Chimie de surface de TiO_2 . . . 26
1.6.2.2 Applications de TiO_2 . . . 28
1.7 Matériaux nanocomposites . . . 28
1.7.1 Définition . . . 28
1.7.2 Différents nanocomposites . . . 29
1.7.2.1 Nanocomposites à base de nanotubes de carbone . . . 29
1.7.2.2 Nanocomposites à base de nano-feuillets . . . 29
1.7.2.3 Nanocomposites à base de nanoparticules sphériques . . . 30
1.7.3 Réseaux interpénétrés . . . 31

1.1 Elastomères siliconés : Poly(diméthylsiloxane)

Les élastomères siliconés sont des systèmes polymères très étudiés. Les silicones ou polyorganosiloxanes sont de formule $R'(SiOR_2)R'$. Le plus étudié d'entre eux est le poly(diméthylsiloxane) (PDMS). Il est constitué d'unités monomères de masse molaire $74 g.mol^{-1}$ et de formule :

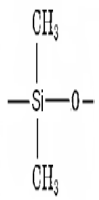


FIGURE 1.1 – **Motif du PDMS**

Initialement vers 1940, le PDMS était utilisé uniquement dans l'isolation. Depuis, son utilisation s'est diversifiée. Cette diversification est due aux propriétés suivantes [1] :

- ☞ Biocompatibilité ;
- ☞ Faible évolution des propriétés physiques (viscosité, propriétés diélectriques, capacité thermique, etc...) avec la température ;
- ☞ Isolation thermique ;
- ☞ Hydrophobie et perméabilité aux petites molécules O_2 et CO_2 ;
- ☞ Résistance aux UV ;
- ☞ Inertie chimique à l'oxydation et l'hydrolyse due à la solidité des liaisons $Si-O$ et $Si-C$.

Sa configuration géométrique (le plus grand angle $Si-O-Si$ est de 143°, la distance interatomique $Si-O$ mesure 0.164nm) et l'absence de substituant sur l'atome d'oxygène lui confèrent une chaîne flexible et mobile. Ces caractéristiques de la chaîne entraînent, en plus des propriétés citées plus haut, un comportement élastique lorsque le PDMS est réticulé. Nous rappellerons aussi quelques notions essentielles concernant l'élasticité caoutchoutique.

Caractéristiques	PDMS
Densité	$0{,}97 g.cm^{-3}$
Température de transition vitreuse	≈ -123°
Température de fusion	≈ -45°C
Tension superficielle($mN.m^{-1}$)	21
Indice de réfraction	1,4

TABLE 1.1 – **Caractéristiques principales du PDMS**

Néanmoins le PDMS présente des propriétés mécaniques faibles ainsi qu'en témoigne la courbe force-allongement représentée sur la **figure 1.2**. Le module élastique et les caractéristiques de rupture (déformation et contrainte à la rupture) peuvent être significativement améliorés par l'ajout de particules minérales. A l'inverse, le caoutchouc naturel qui cristallise sous traction, présente un auto-

renforcement qui se caractérise par une forte remontée de la contrainte aux grandes déformations.

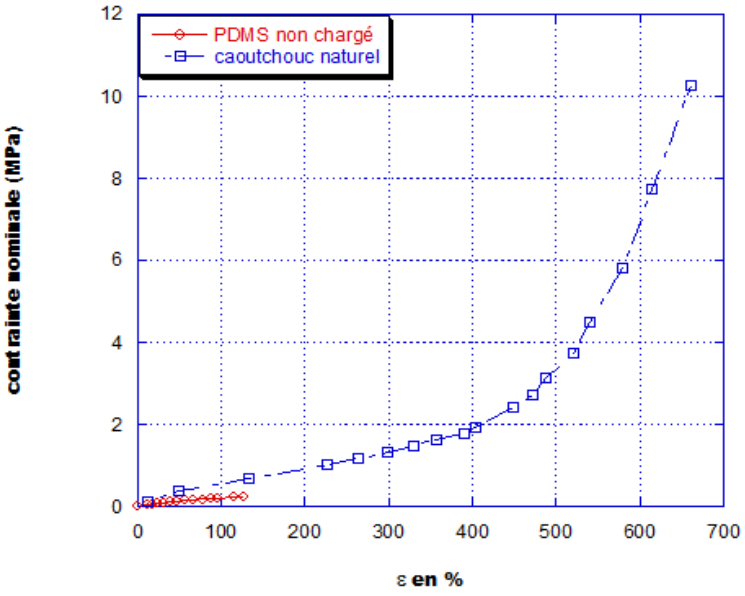


FIGURE 1.2 – **Comparaison des propriétés mécaniques du PDMS pur et du caoutchouc naturel**

1.2 Elasticité caoutchoutique

L'élasticité caoutchoutique est essentiellement de nature entropique. Elle peut permettre d'étudier le comportement de matériaux capables de supporter des déformations importantes et réversibles. L'étude du PDMS entre dans ce cadre là. En effet, le PDMS se caractérise par une température de transition vitreuse très basse ($T_g = -123°C$) qui résulte de la grande flexibilité et de la mobilité de ses chaînes. Quelques notions simples de l'élasticité caouchoutique sont abordées ci-dessous au travers des principaux modèles.

1.2.1 Modèle affine

C'est un modèle développé par Kuhn, Wall et Flory [2]. Il repose sur le fait que le réseau est considéré idéal. Il n'existe pas d'interactions entre les chaînes en dehors des jonctions et le déplacement des jonctions par rapport à la déformation macroscopique est affine et se fait à volume constant. L'équation suivante donne la contrainte nominale en fonction de la déformation sous ces conditions.

$$\sigma_{nom} = \frac{F}{S_0} = \frac{NkT}{V_0}(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) \tag{1.1}$$

F est la force exercée et S_0 la section initiale de l'échantillon.
$\lambda = \frac{L}{L_0}$ est l'allongement macroscopique de l'échantillon et N le nombre de chaînes du réseau.

1.2.2 Modèle fantôme

Dans un réseau fantôme, les jonctions et les chaînes fluctuent au cours du temps sans être gênées par la présence des chaînes voisines. Les positions moyennes des jonctions varient linéairement avec la déformation macroscopique et l'amplitude des fluctuations ne dépend pas de l'état de déformation [3]. Dans ces conditions, l'équation de la contrainte nominale s'écrit :

$$\sigma_{nom} = (1 - \frac{2}{f})\frac{NkT}{V_0}(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) \tag{1.2}$$

avec f est la fonctionnalité des jonctions

1.2.3 Modèle des jonctions contraintes

Aussi connu sous le nom de modèle de Flory - Erman [4], ce modèle s'applique aux réseaux réels qui présentent un comportement intermédiaire entre les deux cas extrêmes. Ce modèle prédit une variation du module avec la déformation. Aux faibles taux de déformation, les contraintes sont importantes alors qu'aux taux de déformation élevés, les effets des contraintes sont moindres et le réseau tend vers un comportement fantôme.

1.2.4 Modèle semi-empirique de Mooney-Rivlin

C'est la constatation de la différence entre les données expérimentales et les prévisions des modèles affine et fantôme concernant l'évolution de la contrainte réduite en fonction de la déformation qui justifie son élaboration. Ainsi Mooney et Rivlin [5]ont proposé l'équation semi-empirique :

$$\sigma_{reduite} = \frac{\sigma_{vraie}}{\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}} = 2(C_1 + \frac{C_2}{\lambda}) \tag{1.3}$$

$2C_1$ et $2C_2$ sont des constantes indépendantes de la déformation et n'ont pas à priori de sens physique.
$2(C_1 + C_2)$ est une approximation du module aux faibles déformations (modèle affine)
et
$2C_1$ une approximation du module aux fortes élongations (réseau fantôme).

1.2.5 Modèle de Rubinstein et Panyukov

C'est un nouveau modèle de comportement élastique non-linéaire [6]. Il prend en compte la dépendance en déformation du confinement des chaînes. Ils ont réécrit l'équation de Mooney sous la forme suivante :

$$\sigma_{réduite} = G_c + \frac{G_e}{0.74\lambda + 0.61\lambda^{-1/2} - 0.35} \tag{1.4}$$

avec :
G_c est le module fantôme
et
G_e est le module du réseau enchevêtré.

1.3 Renforcement

La **figure 1.3** présente l'amélioration des propriétés mécaniques induites par l'introduction de particules à une matrice silicone par rapport à ces propriétés intrinsèques. Le module élastique, La résistance à la déchirure et les caractéristiques de rupture (déformation et contrainte à la rupture) sont améliorés [7, 8], ce sont ces effets qui définissent le renforcement.

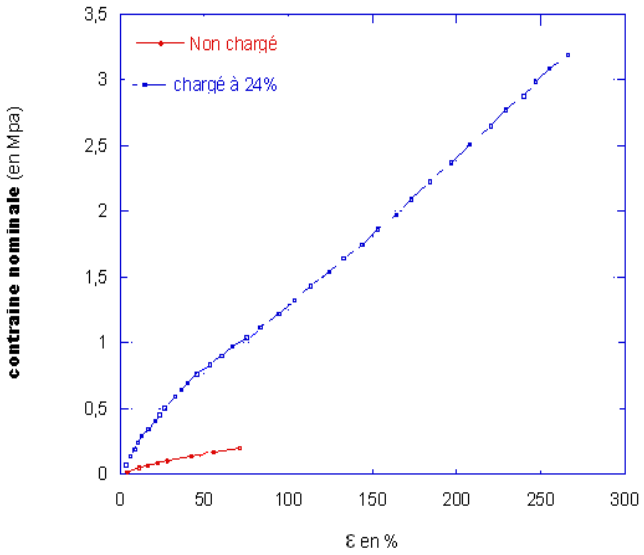


FIGURE 1.3 – **Influence de l'ajout de charge sur les propriétés mécaniques d'un réseau silicone**

Pour prédire le module élastique des matériaux renforcés, plusieurs modèles ont vu le jour. La plupart d'entre eux est inspirée de l'équation d'Einstein qui porte sur la viscosité d'une suspension de particules. Ce modèle relie la viscosité à la fraction volumique de charge (**équation 1.5**) et est basé sur l'effet hydrodynamique induit par la présence des particules.

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \tag{1.5}$$

ϕ est la fraction volumique.
Dans l'**équation 1.5**, la viscosité η est remplacée par le module élastique E pour donner l'équation d'Einstein - Swallwood [9] :

$$E = E_0(1 + 2.5\phi) \tag{1.6}$$

E_0 est le module élastique de la matrice non-chargée.
Guth et Gold [10] ont modifié l'équation d'Einstein-Swallwood pour prendre en compte les fractions volumiques élevées et ont ajouté un terme d'interactions entre particules.

$$E = E_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \tag{1.7}$$

Cette équation ne prend en compte que l'effet hydrodynamique c'est-à-dire les charges sont considérées inertes et il n'y a pas d'interactions physico-chimiques. Beaucoup d'études ont montré une grande divergence entre le module élastique estimé par cette équation et les mesures à forts taux de charge [11, 12]. Dès les premières concentrations de silice, des valeurs de module au-dessus de celles calculées par le modèle de Guth et Gold sont observées. Cette divergence avec l'équation de Guth et Gold était prévisible. En effet, cette équation ne prend pas en compte l'existence de liaisons chimiques entre la charge et la matrice qui se traduit par l'augmentation des points d'ancrage c'est-à-dire la densité de réticulation et du module élastique. Une formulation très intéressante de l'effet de renforcement a été donnée par Bokobza et Rapoport [14], qui ont défini le module élastique d'un élastomère chargé comme le produit du module du non-chargé G_0 et de deux facteurs X et Y :

$$G = G_0XY \tag{1.8}$$

G_0X étant la théorie de Guth et Gold qui n'a trait qu'à l'effet hydrodynamique, et Y représente les interactions charge-matrice.
Un autre paramètre à prendre en compte est la dispersion des charges au sein de la matrice. Dans le

cas où on a affaire à des agrégats structurés, une partie de la matrice peut être piégée en leurs seins : c'est la gomme occluse. Cette partie de polymère ne subirait plus l'effet de sollicitations mécaniques donc ne participerait pas à la déformation mécanique. Ainsi, il est nécessaire de modifier la fraction volumique de charge pour utiliser une fraction volumique de charge dite efficace. A cela s'ajoute le fait que quand le taux de charge augmente, l'arrangement des particules en chemin continu d'agrégats (percolation) apporte une contribution au module élastique.
La complexité du problème due à la diversité des paramètres (dispersion, nature de la charge, matrice, méthode de synthèse,...) fait que beaucoup d'autres modèles ont vu le jour pour se rapprocher des résultats expérimentaux. Parmi ces modèles, on peut citer celui de Kerner qui sera présenté au **chapitre 6**.

1.4 Phénomènes de dissipation d'énergie

1.4.1 Effet Payne

Phénomène caractéristique des élastomères chargés, l'effet Payne est la non-linéarité du comportement viscoélastique qui apparaît à faible déformation ($\varepsilon < 50\%$). Aux faibles déformations, on observe le plateau G'_0. Lorsque la déformation augmente, le module de conservation G' chute jusqu'à une valeur G'_∞ où elle se stabilise. La **figure 1.4** montre l'évolution de G' (module de conservation), G"(module de perte) et *tanδ* (déphasage entre contrainte et déformation) au cours de ce phénomène.
tanδ est défini par :

$$tan\delta = \frac{G''}{G'} \tag{1.9}$$

La chute du module de conservation coïncide avec un maximum du module de perte G" traduisant une importante dissipation d'énergie.

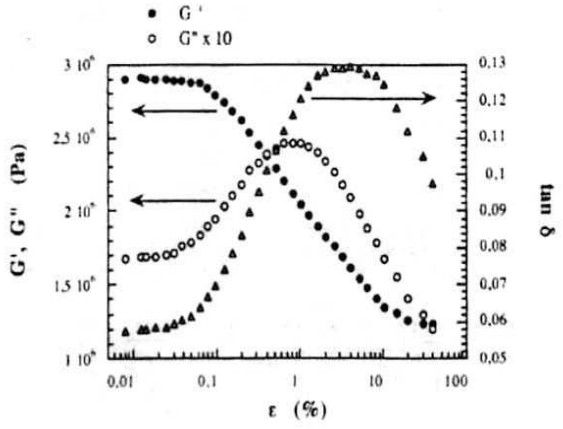


FIGURE 1.4 – **Effet Payne [13]**

L'effet Payne dépend de paramètres tels que la température, le taux de charge, l'état de dispersion et la nature de la charge. **La figure 1.5** montre l'influence du taux de silice dans le PDMS sur l'effet Payne.

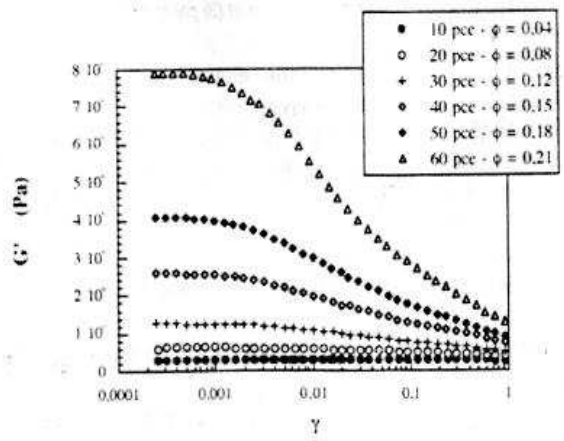


FIGURE 1.5 – **Influence du taux de silice sur l'effet Payne [13]**

Il est interprété comme un processus de désagglomération, réagglomération du réseau de charge ou des mécanismes mis en jeu à l'interface charge-matrice (adsorption et désorption de l'élastomère, libération de la gomme occluse inter-agrégats). Nous reviendrons plus largement sur l'interprétation de l'effet et discuterons nos résultats sur l'effet Payne au **chapitre 6**.

1.4.2 Effet Mullins

Aux grandes déformations, le comportement mécanique des élastomères chargés est modifié après l'application d'une première extension. Lors de la seconde traction, l'élastomère chargé présente un ``ramollissement de contrainte´´appelé effet Mullins (**figure 1.6**).

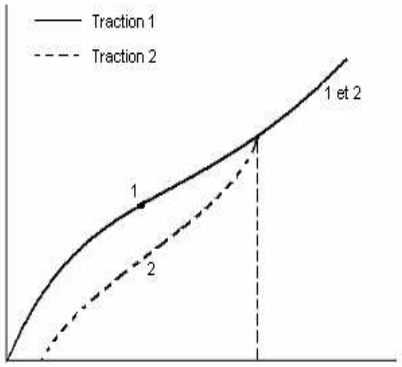


FIGURE 1.6 – **Effet Mullins**

Plusieurs théories ont été avancées pour tenter d'expliquer ce phénomène. Une de ces théories considère que lors de la première traction, il y a rupture ou glissement de chaînes liées à la charge [15, 16] du fait de la distribution en longueur des chaînes inter-particulaires. A chaque déformation, un certain nombre atteint leur extensibilité limite (**figure 1.7**). Ainsi, le nombre de points de réticulation efficace diminue, expliquant cet abaissement de la contrainte lors de la seconde traction.

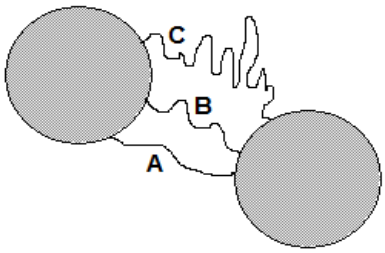


FIGURE 1.7 – **Modèle de Bueche**

Une autre théorie relie l'effet Mullins aux phénomènes à l'interface charge-matrice [17]. Cette théorie est basée sur un mécanisme de glissements des chaînes adsorbées à l'interface sur la surface de la charge (**figure 1.8**).

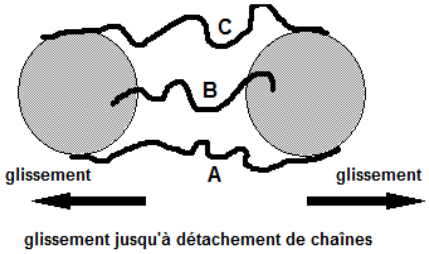


FIGURE 1.8 – **Modèle de Dannenberg**

Nous reviendrons plus en détail sur les interprétations de l'effet Mullins au **chapitre 6**.

1.5 Synthèse des particules minérales par voie sol-gel

Le procédé sol-gel a été mis en œuvre en 1864 par Thomas Graham [18] en étudiant des gels de silicium. Il consiste à transformer un mélange de précurseurs liquides en solide par des réactions ayant lieu à température ambiante. Ces précurseurs sont nommés sol et peuvent être de deux natures :

- ☞ Des particules colloïdales dispersées dans un liquide ;
- ☞ Des précurseurs organométalliques.

C'est l'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs qui aboutit à la formation d'un solide stable appelé gel. En fonction du type de précurseur utilisé, on obtient des gels colloïdaux ou des gels polymériques.
Notre travail porte essentiellement sur les gels polymériques.

1.5.1 Mécanisme de formation des gels polymériques

La synthèse de ces gels est basée sur l'hydrolyse et la condensation d'un alcoxyde métallique $M(OR)_m$ en présence d'un catalyseur neutre, acide ou basique. Le processus sol-gel est décrit par les trois réactions suivantes :

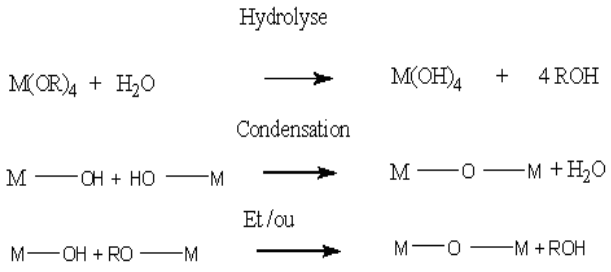


FIGURE 1.9 – **Mécanismes procédé sol-gel**

Ce sont les taux relatifs d'hydrolyse K_H et de condensation K_C qui déterminent la structure et la morphologie des produits finaux. La contribution de ces différentes réactions dépend de paramètres tels que la nature de l'alcoxyde (l'atome de métal, la nature du groupement alkyl et la complexité moléculaire), du taux d'hydrolyse $r = \frac{[H_2O]}{[M]}$, du choix du catalyseur et sa concentration (pH), du solvant si nécessaire et de la température. Dans notre travail, nous utiliserons deux alcoxydes : un à base de métal de transition Ti et un à base de métal du groupe IV Si.

1.5.1.1 Mécanisme réactionnel

1.5.1.1.1 Hydrolyse

L'hydrolyse de l'alcoxyde métallique commence dès l'apport d'eau au système. Elle est matérialisée par la réaction suivante :

$$M(OR)_4 + 4H_2O \leftrightarrows M(OH) + 4ROH \tag{1.10}$$

En l'absence de catalyseur, cette réaction est une substitution nucléophile qui commence par la fixation d'une molécule d'eau sur le métal (**1**) avec un transfert de proton (**2**) et au final un départ d'un groupe ROH (**3**) comme indiqué sur la **figure 1.10**.

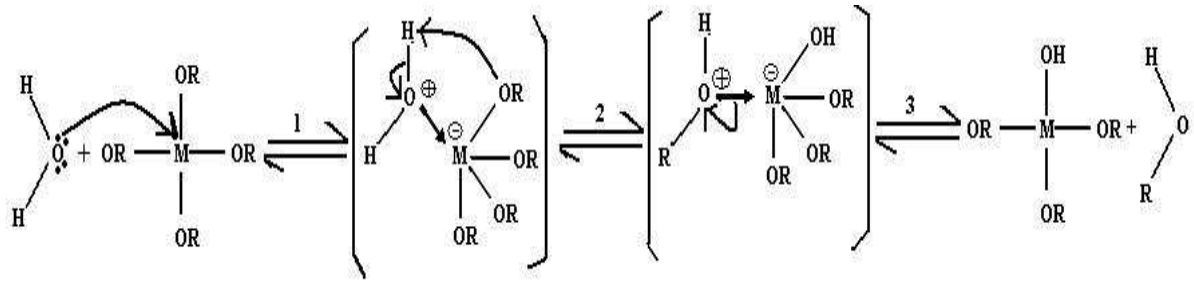


FIGURE 1.10 – **Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes** $M(OR)_4$

La vitesse d'hydrolyse est très dépendante du catalyseur (acide, basique, neutre), de la quantité d'eau et du métal central.

1.5.1.1.2 Condensation

La condensation peut se faire selon plusieurs processus : alcoxolation, oxolation, alcoolation et olation. Les conditions expérimentales déterminent la réaction qui est favorisée parmi ces processus. C'est aussi une substitution nucléophile mais cette fois-ci, c'est un intermédiaire réactionnel (un ligand hydroxo) qui joue le rôle de molécule attaquante. Nous présentons les mécanismes des réactions d'alcoxolation, d'oxolation, alcoolation et d'olation.

☞ **L'alcoxolation**

L'alcoxolation se produit entre deux alcoxydes dont l'un seulement est partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est le suivant :

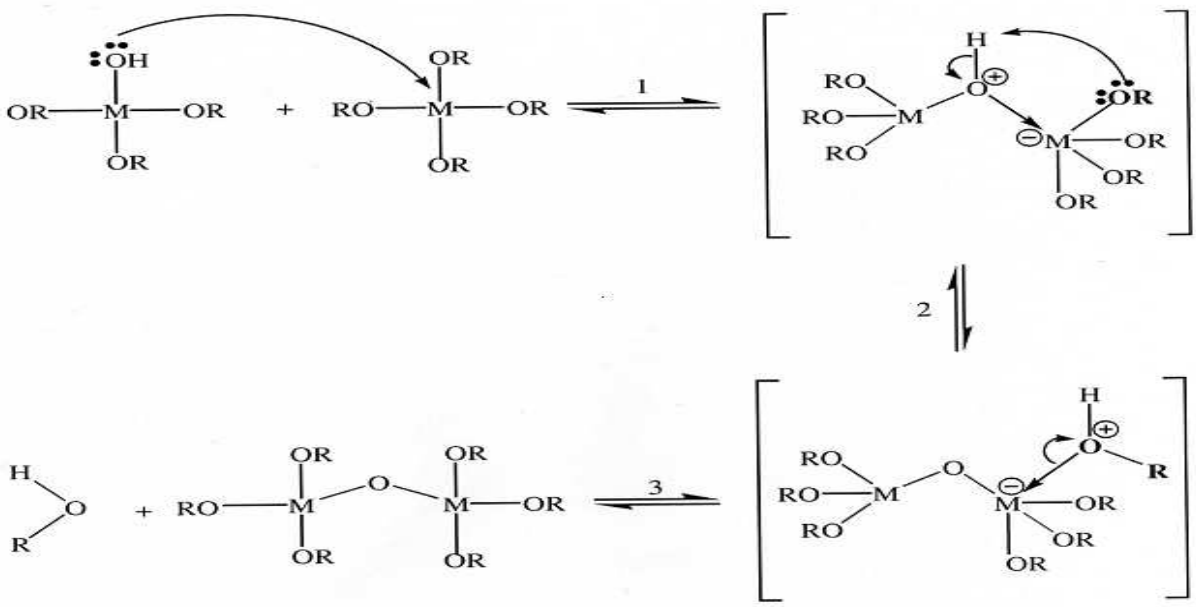


FIGURE 1.11 – **Mécanisme d'alcoxolation des alocoxydes** $M(OR)_m$

☞ **L'oxolation**

L'oxolation se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés avec départ d'une molécule d'eau. Le mécanisme réactionnel de l'oxolation est le suivant :

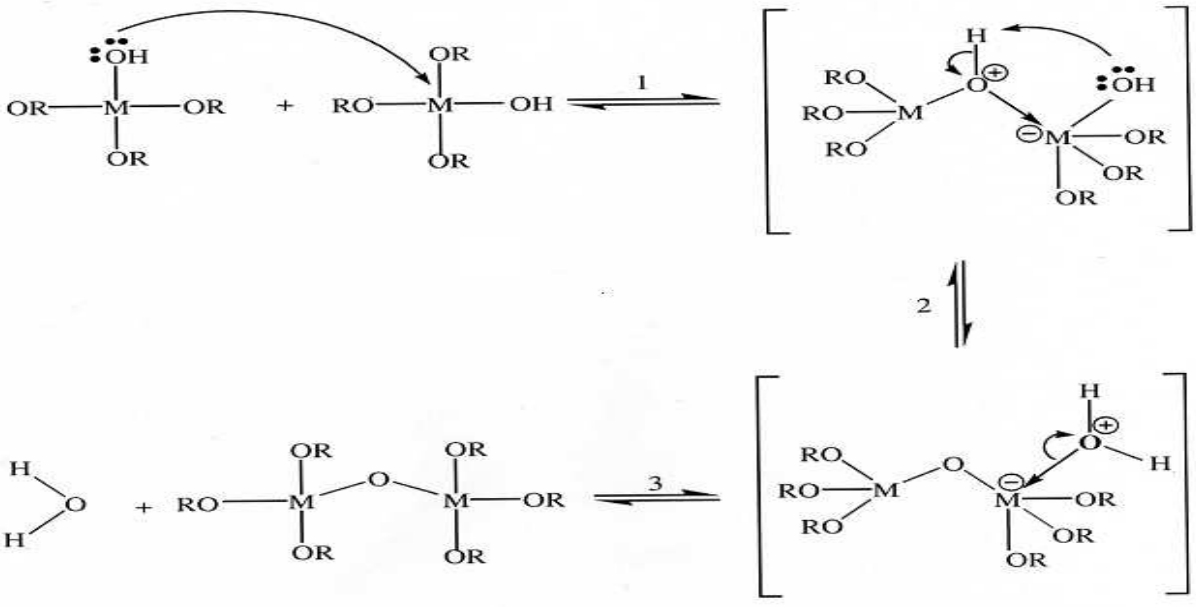


FIGURE 1.12 – **Mécanisme d'oxolation des alocoxydes** $M(OR)_m$

L'alcoolation et l'olation sont des réactions de polymérisation par coordination. Elles se produisent lorsque la coordination du métal (N-z est différent de 0, N étant le nombre de coordination du métal central et z son état d'oxydation) n'est pas satisfaite sous sa forme alcoxyde.

☞ **Alcoolation**

L'alcoolation se produit entre deux groupes alcoxydes non-hydrolysés.

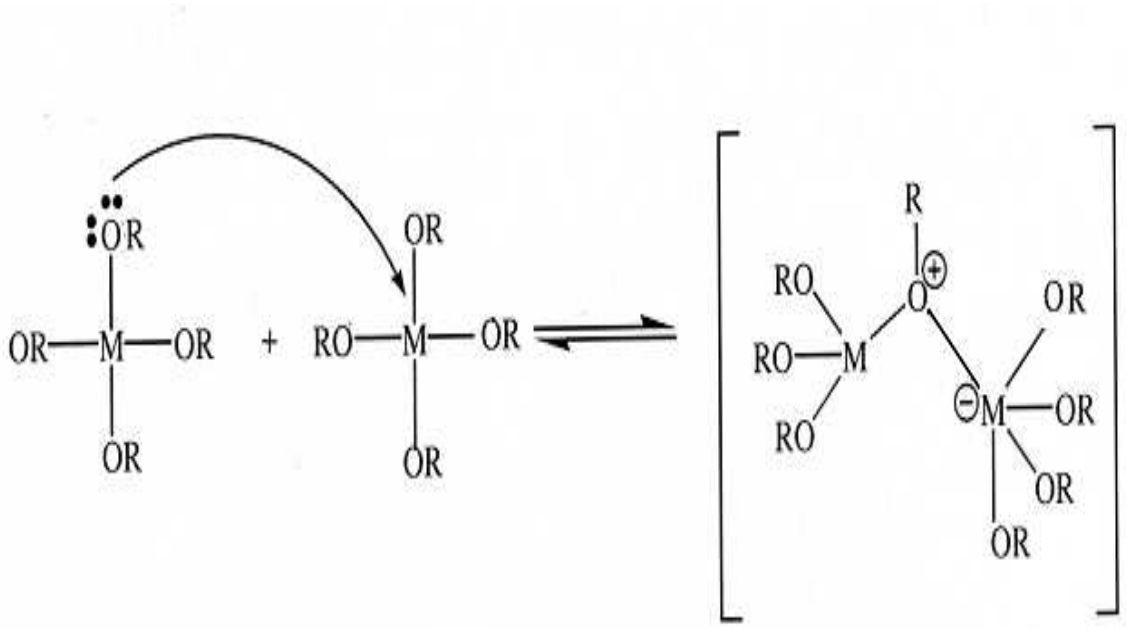


FIGURE 1.13 – **Mécanisme d'alcoolation des alocoxydes** $M(OR)_m$

☞ **Olation**

L'olation se produit lorsque l'insaturation de coordination $N - Z$ du centre métallique est supérieur à 0. La **figure 1.14** donne le mécanisme de l'olation.

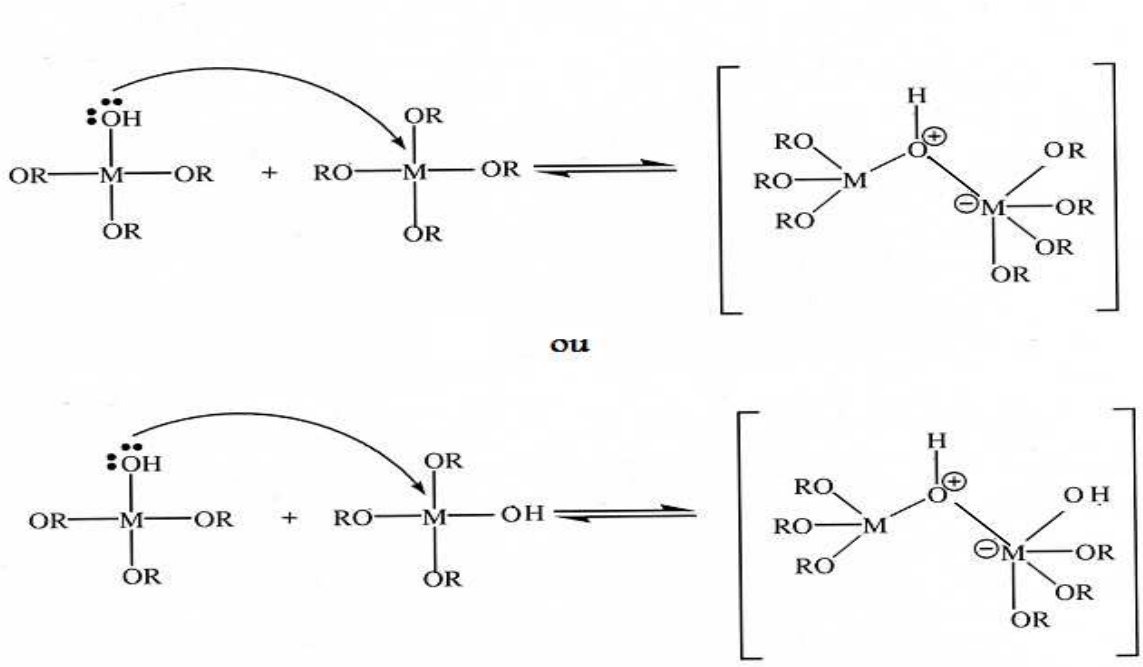


FIGURE 1.14 – **Mécanisme d'olation des alocoxydes** $M(OR)_m$

Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont en concurrence dans la transformation des précurseurs alcoxydes métalliques en oxydes métalliques. La prédominance de l'une ou de l'autre réaction influence fortement la structure et la morphologie de l'oxyde final. Le fait qu'une de ces réactions soit favorisée dépend des conditions expérimentales notamment de paramètres internes (nature de l'atome métallique, des groupements alkyles et la structure des précurseurs moléculaires) et externes (nature du catalyseur, taux d'hydrolyse etc...).

1.5.1.2 Nature de l'atome métallique

Le titane appartient au groupe des éléments de transition du tableau de classification de Mendelev alors que le silicium Si est un élément du groupe IV. Plusieurs éléments différencient les alcoxydes métalliques du groupe des éléments de transition de ceux siliconés du groupe IV.

(i) La plus faible électronégativité des métaux de transition et leur caractère plus électrophile par rapport au silicium (**Tableau 1.2**) rendent les alcoxydes à base de métaux de transition plus sensibles à l'hydrolyse, la condensation et aux autres réactions nucléophiles.

Eléments	E_N	δ_M	r (nm)	N
Si	1.74	+0.32	0.26	4
Ti	1.32	+0.60	0.61	6

TABLE 1.2 – **Caractéristiques physiques des centres métalliques avec E_N : électronégativité du métal, δ_M : charge partielle, r : rayon ionique, N : nombre de coordination maximum de métaux tétravalents (Z=4) [19]**

(ii) Les métaux de transition présentent souvent plusieurs états de coordination stables, et quand un état est instable, ils sont capables d'étendre leur coordination via une association nucléophile.

(iii) Un contrôle accru de l'humidité et de l'état d'hydrolyse est nécessaire pour les alcoxydes à base de métaux de transition en vue de la préparation de gels homogènes plutôt que de précipités.

(iiii) La rapidité des réactions nucléophiles rend fondamentalement plus difficile l'étude des réactions d'hydrolyse des alcoxydes à métaux de transition par rapport aux alcoxydes métalliques du silicium.

1.5.1.3 Nature des groupements alkyles

Il a été montré que la vitesse d'hydrolyse décroît lorsque la taille des substituants augmente aussi bien pour les alcoxydes de silicium [20, 23, 24, 25] que pour les alcoxydes de titane [26]. Livage et al. [19] déterminent la distribution de charge partielle dans l'alcoxyde et déduisent que l'augmentation de la taille des substituants entraîne une diminution de la charge partielle positive sur les centres métalliques et sur l'atome d'hydrogène (**tableau 1.3**). Ils relient cette diminution de la charge partielle à la sensibilité à l'hydrolyse.

R	$\delta(Ti)$	$\delta(OR)$	$\delta(H)$	$\delta(Si)$	$\delta(OR)$	$\delta(H)$	$k_h 10^2 M^{-1} s{-}1[H^+]^{-1}$
CH_3	+0.66	-0.16	+0.12	+0.36	-0.09	+0.14	-
C_2H_5	+0.63	-0.16	+0.10	+0.32	-0.08	+0.11	5.1
$n-C_4H_9$	+0.61	-0.15	+0.09	+0.30	-0.08	+0.09	1.9
$n-C_6H_13$	+0.60	-0.15	+0.08	+0.29	-0.07	+0.08	0.83
$n-C_9H_19$	+0.59	-0.15	+0.07	+0.28	-0.07	+0.08	0.3
$Ti(OR)_4$				$Si(OR)_4$			

TABLE 1.3 – **Distribution de charges dans les alcoxydes $Ti(OR)_4$ et $Si(OR)_4$ [19]**

Donc lorsque la taille du groupement alkyl augmente, la charge partielle sur le métal diminue et la vitesse d'hydrolyse s'en trouve ralentir.

1.5.1.4 Influence du catalyseur et du pH

Une façon d'affecter les vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation est de jouer sur le pH en utilisant un catalyseur acide (HCl) ou basique (NH_4OH).
Pour une catalyse acide, un groupe alcoxyde portant une charge partielle négative est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge d'un groupe partant. Ce type de catalyse améliore la cinétique de production du groupe partant. Dans ces conditions, tous les groupes OR sont hydrolysés

si une quantité d'eau suffisante est ajoutée. Pour Livage et al. [19] en présence de H_3O^+ la condensation se produit sur les intermédiaires $M(OH)_x(OR)_{(z-x)}$ qui se sont formés rapidement.
La catalyse basique n'a pas le même effet sur les alcoxydes de silicium et de titane. L'utilisation de NH_4OH comme catalyseur pour les alcoxydes de silicium active l'hydrolyse. C'est dû à l'activation nucléophile du silicium par la paire libre de l'azote [20, 21]. Inversement Bradley [22] trouve que l'utilisation de NaOH comme catalyseur rend plus difficile l'hydrolyse de $Ti(OBu)_4$ par rapport à une catalyse neutre ou acide. Mais Wang et Mark [72] considèrent que NH_4OH est le meilleur catalyseur pour générer *in situ* TiO_2 dans une matrice PDMS. Ils obtiennent des forts taux de charge pour des temps de gonflement assez courts.

1.5.1.5 Influence de la quantité d'eau

Le paramètre qui matérialise l'influence de la quantité d'eau est le taux d'hydrolyse h défini par :

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_z]} \tag{1.11}$$

Cette quantité intervient dans le déroulement et la compétition entre les réactions d'hydrolyse et de condensation et donc sur la structure et la morphologie des produits finaux. Généralement un rapport r important favorise l'étape d'hydrolyse [27, 28].
Pour les alcoxydes de silicium, dans des proportions sous stœchiométriques en eau ($r << 2$), le mécanisme de condensation par départ d'alcool est favorisé, tandis que le départ d'eau est largement favorisé pour $r > 2$ [28].
Pour les alcoxydes à base de métaux de transition (Ti, Zr), trois principaux domaines sont observés [19] :

- $h < 1$ Dans ce domaine, la condensation est principalement gouvernée par les réactions d'alcolation et l'alcoxolation. La fonctionnalité du précurseur envers l'alcoxolation est toujours inférieure à 1, alors que pour l'alcoolation la fonctionnalité peut aller jusqu'à z-1 (soit trois molécules d'eau pour un métal tétravalent). L'hydrolyse est précisément contrôlée, il n'y a aucune précipitation, ni gélation (il n'y a pas d'excès local d'eau).
- $1 < h < z$ Livage et al. [19] pour analyser l'effet du taux d'hydrolyse ont donné la valeur des gradients de charge dans l'iso-propoxyde de titane comme exemple. Ils remarquent à partir de ces valeurs que la première étape d'hydrolyse se produit pour $\delta(OR) > 0$ et $\delta(Ti) > 0$. En raison de la charge positive sur ^iPrOH, ce sont les mécanismes d'oxolation et d'alcoxolation qui sont en concurrence. Dans ces conditions, les chaînes de polymères s'accordent avec le modèle linéaire ci-dessous :

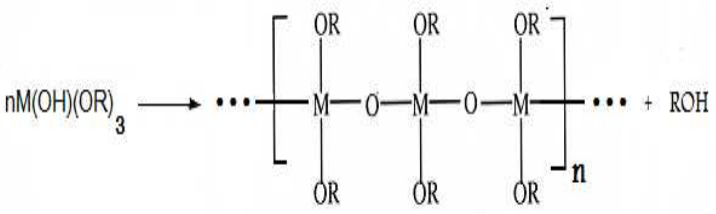


FIGURE 1.15 –

De telles structures ont été obtenues par Boyd [29] et Winter [30] avec $Ti(OBu)_4$.
Avec une hydrolyse plus poussée, la charge partielle des groupements alcoxy devient de plus en plus positive. Ainsi, le transfert de proton peut devenir l'étape limitante. L'hydrolyse ne peut alors devenir complète même pour h=4. C'est pour cette raison que l'oxolation devient très compétitive quand le nombre maximum de coordination du métal est satisfait (TMOS, TEOS). Dans le cas des alcoxydes avec métaux de transition, l'olation peut agir préférentiellement car les conditions de charges requises ($\delta(OH) << 0$, $\delta(M) >> 0$, $N - z >> 0$) sont satisfaites.

$h > z$ Quand un excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde, des polymères ramifiés, gels ou précipités peuvent être obtenus. Il a été observé que le taux d'hydrolyse [31, 32] influe fortement sur la taille et la masse des macromolécules obtenues. Cette observation est valable aussi bien pour les alcoxydes de silicium que pour ceux de titane. Par utilisation d'un excès d'eau, des poudres mono-disperses de TiO_2 sont obtenues par précipitation contrôlée de $Ti(OEt)_4$ [33]. Comme la précipitation est un processus lent, c'est probablement l'olation et non l'oxolation qui est le mécanisme prépondérant pour la condensation.

1.5.2 Géométrie fractale

Au cours des dernières années, la notion de fractale a ouvert la voie pour obtenir des réponses à la plupart des questions concernant la géométrie des particules et la relation entre la forme, la structure et les processus qui créent ces systèmes. Ces systèmes conservent leur forme géométrique lorsque l'on change d'échelle, ils sont dits auto-similaires.
Les fractales sont des systèmes géométriques de structures complexes dont la création ou la forme met en jeu des règles utilisant le fractionnement. Elles sont à la base d'un nouveau système géométrique permettant de représenter des objets très irréguliers.
Dans les premières approches de ces systèmes désordonnés, le désordre était considéré comme une perturbation d'un système idéal. L'hypothèse, dans cette approche, est que ces différents systèmes héritent des propriétés physiques et chimiques des systèmes idéaux, si les écarts avec les systèmes sont petits. Or la notion de fractale a prouvé son efficacité en traitant le problème comme intrinsèque plutôt qu'une perturbation.
Les particules fractales peuvent être caractérisées par un seul paramètre D, la dimension fractale, qui est l'exposant qui permet de relier la masse M d'un objet à sa taille R (**équation 1.14**). La **figure 1.16** montre la cinétique de croissance et les structures désordonnées trouvées pour diverses dimensions fractales par simulation.

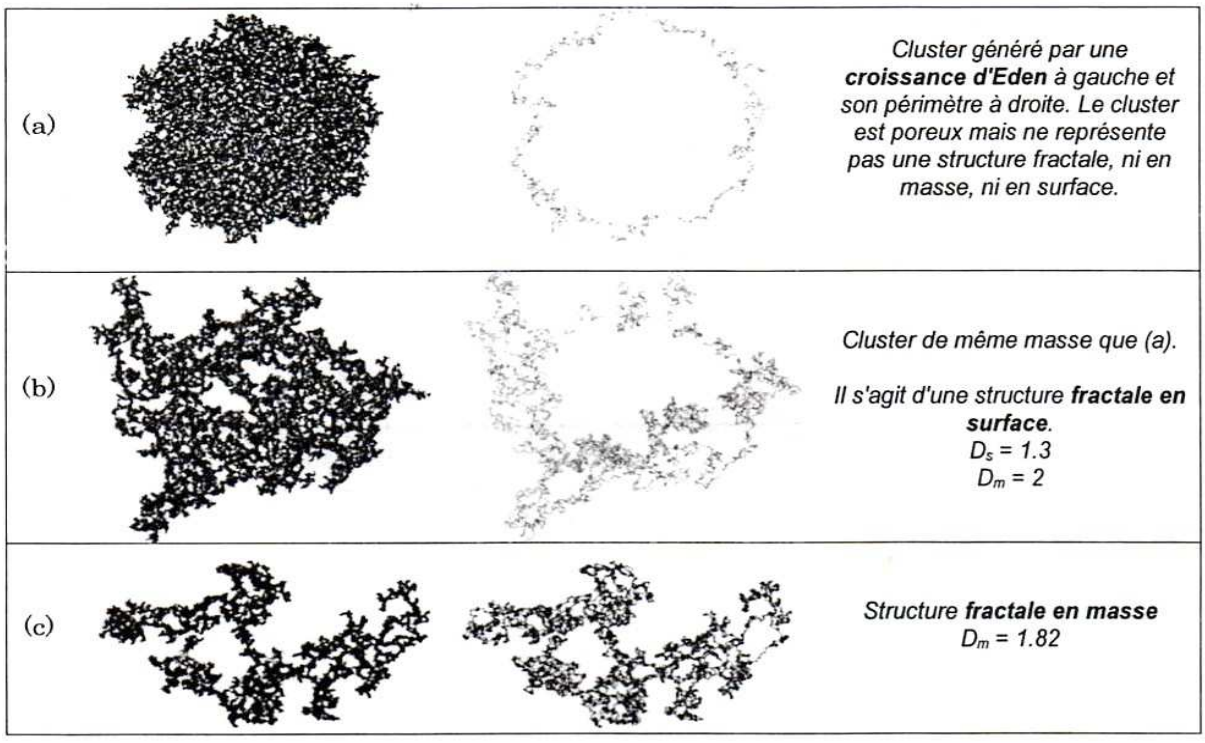


FIGURE 1.16 – **Exemple de structures de clusters de silice avec à gauche représentation des sites des siliciums et à droite représentation des périmètres [35]**

Les fractales les plus souvent évoquées sont la masse et la surface fractale. La masse fractale est donnée par l'équation suivante :

$$M \propto R^D \tag{1.12}$$

D peut varier de 1-3, avec 1 affecté à des structures linéaires et 3 pour les structures les plus denses. La surface fractale se caractérise par une dimension fractale D_s qui relie la surface d'un objet à son rayon :

$$S = a^{D_s} \tag{1.13}$$

Ce type de fractale peut prendre n'importe quelle valeur entre 2 et 3. Pour $D_s = 2$, la surface de l'objet est uniformément lisse alors que $D_s = 3$ correspond à une surface rugueuse.

1.5.3 Processus de croissance

1.5.3.1 Processus de croissance à l'équilibre

Flory [36, 37] et Stockmayer [38] furent les premiers à proposer un modèle pour décrire la polymérisation des polymères organiques. Ce modèle est basé sur la formation au hasard de liaisons entre fonctions réactives d'espèces voisines sur un réseau infini. Ce modèle a comme avantage de pouvoir décrire certains résultats de diffusion de rayonnement aux petits angles pour des systèmes fractales et ouverts, le point gel mais ne permet pas de rendre compte de la formation de structures cycliques.
Pour pallier aux faiblesses du modèle à l'équilibre, Stauffer [39] et De Gennes [40] ont proposé le modèle de percolation. Dans ce modèle, les liaisons sont formées de manière aléatoire entre nœuds voisins sur un réseau d-dimensionnel. Cette approche permet de prédire la formation de cycles et les volumes exclus sont pris en compte [41].

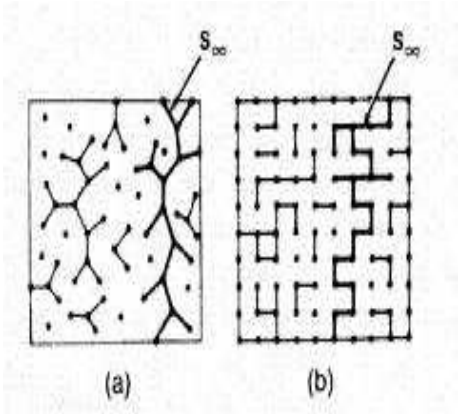


FIGURE 1.17 – **Schématisation des théories de gélification (a) modèle de Flory (f=3) (b) percolation sur réseau carré**

1.5.3.2 Processus cinétique de croissance

Les mécanismes cinétiques de croissance se déclinent en deux catégories de processus : croissance "monomère-cluster" et "cluster-cluster". Plusieurs études par simulation numérique ont été effectuées en se basant sur ces mécanismes de croissance.

1.5.3.2.1 Croissance "monomère-cluster"

Ce modèle est limité par la diffusion des espèces ou par la réaction et nécessite une source constante de monomère dans le milieu réactionnel.

☞ Modèle d'Eden [42]

Il est utilisé assez souvent pour la modélisation de la croissance cellulaire. Il est basé sur ce que l'on appelle le périmètre qui correspond à l'ensemble des sites inactifs plus proches voisins

d'au moins un site actif. La règle consiste à choisir un site de façon aléatoire parmi les sites du périmètre et le rendre actif.
Si on modélise le réseau par un ensemble de carrés, à l'étape initiale un carré est choisi au milieu. Son périmètre constitue quatre sites inactifs. Ensuite un de ces sites est sélectionné au hasard et rendu actif. Ce processus est limité par la taille du réseau ou le nombre d'itérations. Le périmètre n'étant jamais vide, la croissance ne peut s'inhiber d'elle-même.

☞ Modèle Diffusion Limited Monomer Cluster Aggregation (DLMCA)
Dans le modèle DLMCA ou "Witten-Sander", du nom des auteurs qui l'ont proposé en 1981, les monomères sont relâchés un par un à partir de sites arbitrairement loin d'un cluster central. Les monomères ont un déplacement browmien et se lient au cluster au premier choc entre monomère - cluster en formation.

☞ Modèle Reaction Limited Monomer-Cluster Aggregation (RLMCA)
Ce modèle se différencie du modèle DLMCA par l'existence d'une barrière pour la formation des liaisons entre monomère et cluster. Ainsi, pour qu'un monomère se lie de manière efficace et irréversible à un cluster en formation il est nécessaire d'avoir plusieurs chocs.

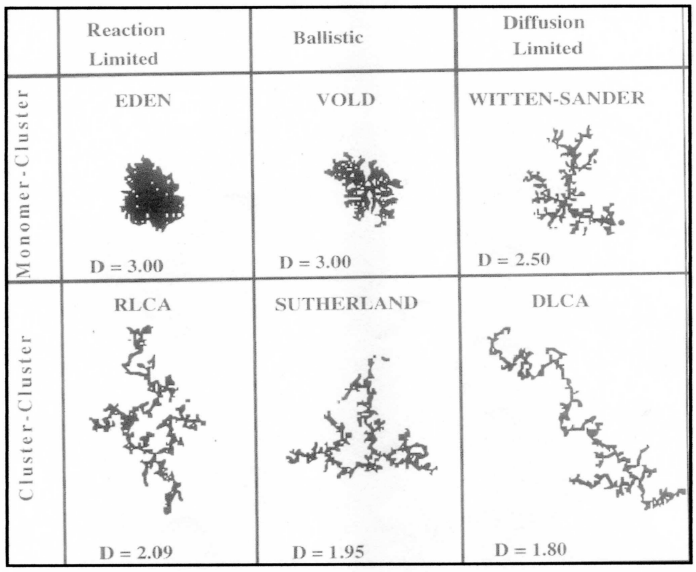


FIGURE 1.18 – **Simulations de structures résultantes des différents modèles de croissance [43]**

1.5.3.2.2 Croissance "cluster-cluster"

Le modèle de croissance cluster-cluster est le résultat d'une marche aléatoire des monomères qui forment une collection de clusters qui vont croître en s'agrégeant entre eux. Ce modèle est limité par la diffusion ou la réaction :

☞ Modèle Diffusion Limited Cluster Aggregation (DLCA)
Les clusters s'accrochent de manière irréversible dès le premier choc. La dimension fractale trouvée en simulation numérique est de 1.80.

☞ Modèle Reaction Limited Cluster Aggregation (RLCA)
La probabilité d'accrochage est inférieure à un, il faut donc plusieurs chocs pour que les clusters s'accrochent. Une dimension fractale de 2.09 est trouvée avec ce modèle.

Contrairement au modèle d'agrégation "monomère-cluster", les structures fractales formées sont très ouvertes et ne possèdent pas de centre évident. Le modèle de croissance cluster-cluster est attendu lorsqu'il n'existe pas de source de monomères et lorsque la condensation entre espèces faiblement condensées et fortement condensées n'est pas favorisée.

1.6 Les charges

La charge consiste en une phase rigide introduite de différentes manières (mélangeage direct, génération *in situ*) pour améliorer les propriétés intrinsèques des élastomères. Les charges peuvent être de plusieurs natures selon leur géométrie : sphériques (SiO_2, TiO_2, noir de carbone...), filaments (nanotubes de carbone), feuillets (argile). Elles sont caractérisées par :

- ☞ **Leur structure :** C'est la manière dont les particules sont organisées. On peut distinguer trois échelles de structure : partant des particules élémentaires qui se regroupent sous l'effet des forces colloïdales lors de la synthèse pour donner naissance aux agrégats. Sous l'effet d'attractions plus faibles, les agrégats conduisent à la formation d'agglomérats.
- ☞ **Leur surface spécifique :** C'est le rapport entre la surface de la charge et sa masse. Elle peut aller jusqu'à $400 m^2/g$ pour certaines silices.
- ☞ **Leur activité chimique :** Elle rend compte de la compatibilité entre la charge et la matrice. Elle influe fortement sur la dispersion et la formation d'interactions entre la matrice et la charge. Elle est exprimée par l'énergie de surface qui détermine les interactions charge-charge et polymère-charge par la formule :

$$\gamma = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \tag{1.14}$$

  Le premier terme γ_s^d est la composante dispersive représentant les interactions entre la charge et la matrice.
  Le second terme γ_s^{sp} est la composante spécifique ou polaire dont dépendent souvent les interactions charge-charge.

Nous détaillerons, dans ce qui suit, quelques caractéristiques de la silice et de l'oxyde de titane qui sont les deux charges utilisées dans ce travail.

1.6.1 La silice

La silice ou dioxyde de silicium, de formule générale SiO_2, est composée de tétraèdres SiO_4 liés par leurs sommets mettant leurs atomes d'oxygène en commun. Elle peut être d'origine naturelle (dans les minéraux tels que le quartz), synthétique, amorphe (verre de silicium) ou cristalline (quartz, tridymite, silices fibreuses ou lamellaires etc.).

1.6.1.1 Chimie de surface de la silice

La nature chimique de la surface d'une particule est un paramètre fondamental dans le renforcement des polymères. Dans le cas de la silice, les groupements chimiques prépondérants en surface sont les hydroxyles et l'eau physisorbée ou chimisorbée. Selon la manière dont les hydroxyles sont arrangés, on aboutit à plusieurs types de silanols en surface. Il existe trois classifications des différentes structures :

- ☞ Une classification en Q^n : Ce modèle est basé sur la chimie du silicium. Les groupements sont classés par le nombre n d'atomes d'oxygène liés à un atome central. **La figure 1.19** récapitule les différents groupements de surface de ce classement.

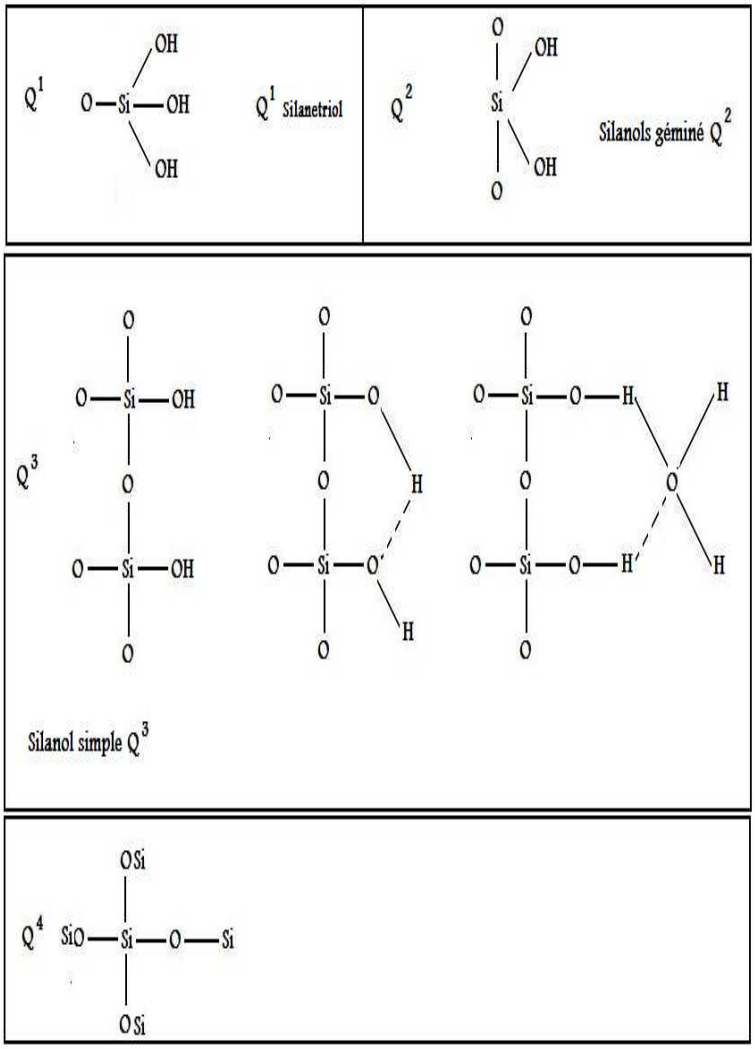


FIGURE 1.19 – **Différents types de silanols** (Q^n)

La RMN du silicium permet de mettre en évidence les différents sites de la silice. **La figure 1.20** présente les massifs de silice en RMN ^{29}Si pour des PDMS chargés de 20 pce de silice générée *in situ* en présence de deux types de catalyseurs [12].

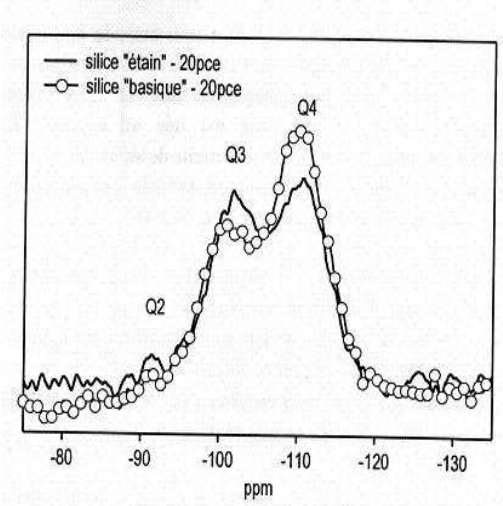


FIGURE 1.20 – **Massif de silice pour des échantillons chargés de 20 pce de type ``étain´´et ``basique´´[12]**

Sur la **figure 1.20**, on peut distinguer trois résonances : vers -90 ppm pour les silanols germinés Q^2, vers -100 ppm pour les silanols simples Q^3 et -110 pour les Q^4. La RMN ^{29}Si permet donc de différencier les silanols Q^n et même fournir les concentrations relatives.
Par exemple pour de la silice générée *in situ* au sein d'une matrice PDMS, **le tableau 1.4** [12] donne les concentrations relatives trouvées pour différents taux de silice avec des catalyseurs à base "d'étain" (diacétate de dibutyle étain : dA et dilaurate dibutyle étain : dL) .

Taux de silice (pce)	catalyseur utilisé	Q^2 (-94 ppm)	Q^3 (-102 ppm)	Q^4 (110 ppm)
60	dA	13%	44%	43%
40	dL	14%	42%	44%
45	dL	10%	47%	43%

TABLE 1.4 – **Décomposition du massif de la silice pour plusieurs échantillons ¨étain˝[12]**

Fyfe et al. [49] trouvent un ratio entre les Q^2,Q^3 et Q^4 pour des gels commerciaux respectivement de 58%, 37% et 6%. Toutes ces valeurs de concentrations montrent la diversité de répartition des différents types de silanols selon leur mode d'obtention.

☞ Une classification basée sur le type d'interactions entre hydroxyles de surface : Les hydroxyles de surface peuvent s'associer par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes, entre eux ou avec l'eau de surface, d'où l'existence de silanols libres très disponibles et de silanols vicinaux moins disponibles et moins réactifs (**figure 1.21**).

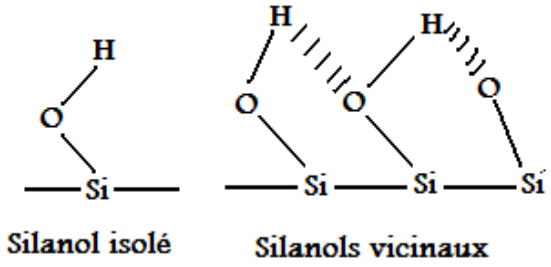


FIGURE 1.21 – **Différents types de silanols selon le type d'associations**

☞ Une classification basée sur le rapport à l'eau : L'eau s'adsorbe par liaisons hydrogènes sur les silanols isolés et vicinaux (**figure 1.22**) avec une adsorption préférentielle sur les silanols vicinaux.

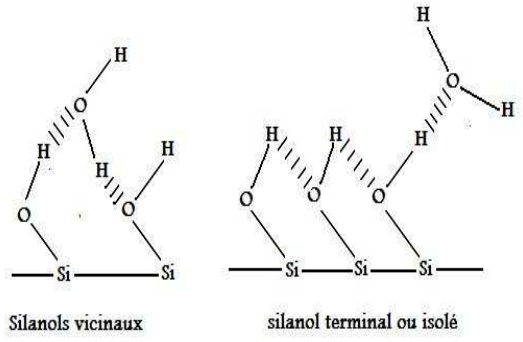


FIGURE 1.22 – **Adsorption d'eau sur la surface de la silice**

1.6.1.2 Structure chimique de la silice

En raison de son affinité avec les silicones du fait de la présence de la liaison Si-O, la silice est la charge la plus couramment utilisée pour renforcer les silicones. Les atomes de silicium en surface maintiennent leur coordination tétraédrique et les atomes d'oxygènes complètent leur valence libre en se liant à un atome d'hydrogène pour former un silanol. Les structures obtenues sont les suivantes :

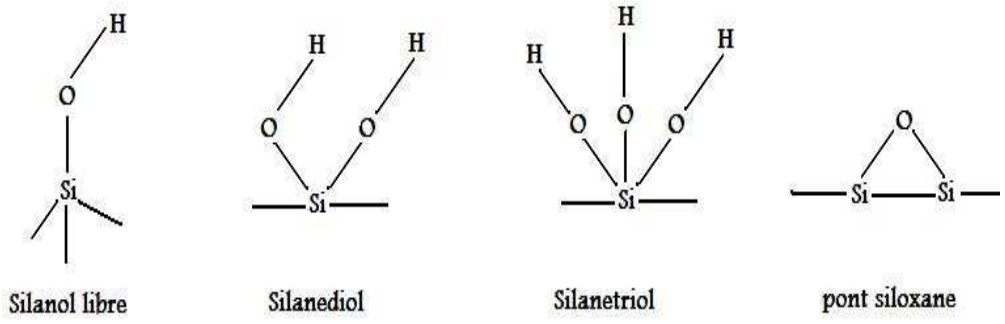


FIGURE 1.23 – **Différentes espèces de siliciums dans la silice**

Les silanols libres sont des groupements hydoxyles OH situés sur des sites silicium Q^3. Ils peuvent être détectés par spectroscopie infrarouge avec un nombre d'onde autour de $3750cm^{-1}$.
Les silanols vicinaux sont des hydroxyles situés sur des sites Q^3 contigus et peuvent interagir par des liaisons hydrogènes.
Les silanols géminés sont deux groupes OH liés à un même atome de silicium.
La densité surfacique de silanols est un paramètre important, des études théoriques ont permis de déterminer la densité de OH par nm^2. La plus simple de ces théories élaborée par Iller [44] est basée sur des considérations géométriques et la densité de SiO_2 amorphe. Sa théorie aboutit à la conclusion qu'il devrait y avoir 7.8 atomes de silicium par nm^2 en surface ou très proche de la surface. Il suppose que ça devrait être 7.8 groupes SiOH par nm^2 de surface. Cependant, Boehm [45] fait remarquer que les atomes de silicium ne peuvent pas être tous exactement en surface, certains doivent être surfaciques et d'autres internes, et, par conséquent seule la moitié des atomes de silicium porte des groupes OH ce qui donne $3.9OH/nm^2$ de surface.
Iller [44] a également suggéré en se basant sur une densité et un indice de réfraction de la silice amorphe proches de ceux de la cristobalite et de la tridymite que la concentration d'hydroxyles de surface peut être estimée à partir des structures cristallines. En choisissant la surface 1.0.0 de la cristobalite cette méthode aboutit à $8OH/nm^2$ et en appliquant la même méthode à la tridymite elle donne $4.6OH/nm^2$.
En plus de ces méthodes théoriques, des méthodes expérimentales sont aussi utilisées (infrarouge, résonance magnétique nucléaire RMN, thermogravimétrie, méthodes chimiques). Par exemple, Zhuravlev [46, 47] pour déterminer la quantité de OH par nm^2 et distinguer la surface et les OH utilise une méthode d'échange deutéré [48]. Pour des essais sur une centaine d'échantillons, il trouve des valeurs comprises entre 4 et 6 OH/nm^2. Plus récemment, il [48] a montré que ce nombre pouvait atteindre 30 OH/nm^2, en prenant en compte de la présence de silanols internes (**figure 1.24**).

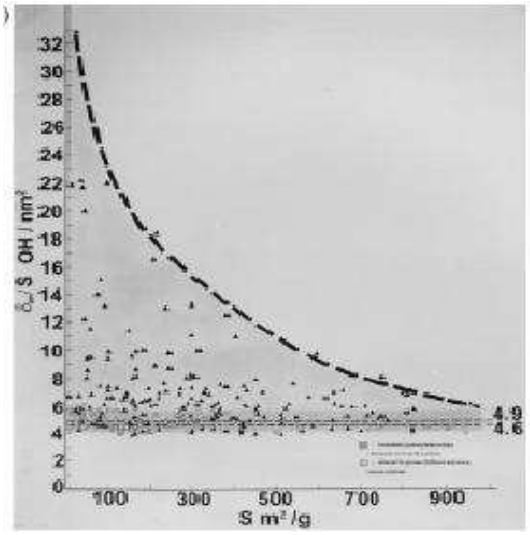


FIGURE 1.24 – **Nombre d'hydroxyles par nm^2 en fonction de la surface pour plus de 170 silices rapportées dans la littérature [48]**

1.6.2 L'oxyde de titane

L'oxyde de titane existe sous plusieurs formes dont quatre naturelles : rutile, anatase, brookite et $TiO_2(B)$. Quelques formes ont été synthétisées à haute pression dont $TiO_2(II)$, $TiO_2(H)$ hollandite. Parmi toutes ces formes, le rutile et l'anatase sont les plus étudiés dans la recherche et dans l'industrie chimique.
Ces deux structures (anatase, rutile) sont basées sur l'interconnexion d'octaèdre TiO_6. Dans ces deux cas, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène. Ces deux structures se distinguent par la manière dont sont connectés les octaèdres. Ils sont liés par les arêtes et les sommets dans le cas du rutile et uniquement par les sommets pour l'anatase. **La figure 1.25** donne la structure du rutile et de l'anatase selon Linsebigler et al. [50] et les caractéristiques de la maille.

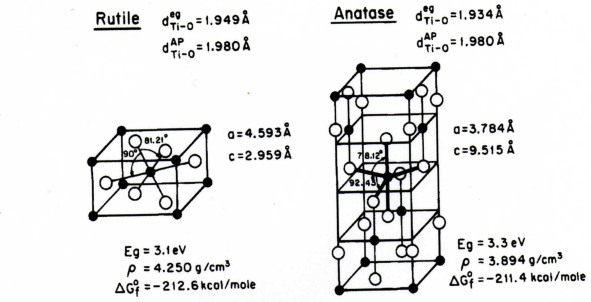


FIGURE 1.25 – **Structure d'anatase et rutile [50](○ O, ● Ti)**

Plusieurs études ont été menées pour voir comment les différentes faces des octaèdres réagissent en présence d'une autre molécule surtout en présence d'eau. Il sera fait état dans le paragraphe suivant de la manière dont l'eau et les OH s'arrangent à la surface de l'oxyde de titane.

1.6.2.1 Chimie de surface de TiO_2

La surface de TiO_2 est capable d'adsorber, de dissocier ou de réagir (oxydant, réducteur) avec plusieurs molécules organiques ou inorganiques sous certaines conditions. La plus importante d'entre elles est la molécule d'eau qui peut être adsorbée à la surface de TiO_2 de manière moléculaire ou dissociative, ce qui détermine sa dispersibilité dans des solutions aqueuses ou non. Les résultats expérimentaux et théoriques obtenus jusqu'à présent sur les détails de l'adsorption sur TiO_2 ne font pas

l'unanimité et sont parfois contradictoires. Les résultats obtenus à température ambiante sur l'adsorption sur TiO_2 :

- la surface de TiO_2 est complètement inerte ;
- H_2O s'adsorbe seulement dissociativement ;
- H_2O s'adsorbe de manière moléculaire seulement ;
- pas de chimisorption pour H_2O, ni pour OH.

Ces contradictions peuvent être imputables aux différentes morphologies de TiO_2 obtenues selon la méthode de synthèse.
Plusieurs études ont porté sur l'adsorption d'eau, l'organisation des groupements hydroxyles et des molécules d'eau à la surface de TiO_2. Nous en récapitulons quelques-unes ici.
Vittadini et al. [51] se sont intéressés à l'adsorption d'eau sur les surfaces (101) et (001) en fonction du taux de couverture θ. Ils définissent θ comme le ratio entre le nombre de molécules de H_2O adsorbées et le nombre de surface de Ti coordonnée par cinq sites. Pour la surface (101), l'adsorption est moléculaire quel que soit θ. En revanche pour la surface (001), le type d'adsorption moléculaire ou dissociative dépend de la valeur de θ. Pour $\theta \leq 0.5$, les molécules d'eau se dissocient spontanément sur la surface alors que pour $\theta \geq 0.5$, les molécules d'eau sont adsorbées de manière dissociative jusqu'à la moitié d'une monocouche et les molécules restantes forment des liaisons hydrogènes avec les groupes OH de surface et les oxygènes pontés.
Des études expérimentales et théoriques [52, 53, 54] sur la surface (100) du rutile ont conclu à deux types d'adsorption de l'eau : dissociative et moléculaire et ceux indépendamment des mesures, des défauts et des sites Ti^{3+} présents. Mais Langel et al. [55] n'arrivent pas à la même conclusion pour la même surface. Arrouvel et al. [56] ont montré que l'eau peut être, en premier, chimisorbée dans un état non dissocié sur un atome de titane, qui se comporte comme un acide de Lewis. L'eau peut ensuite se dissocier sur un atome de titane et d'oxygène, site basique de Lewis, conduisant à la formation de deux groupes hydroxyles à la surface. Il peut arriver qu'il y ait une physisorption des molécules d'eau sur les groupes OH précédemment formés.
Après cette adsorption, Nosaka et al. [57] ont proposé un arrangement des molécules d'eau à la surface. Par des mesures de RMN du proton, ils suggèrent une séparation des molécules adsorbées en trois couches (**figure 1.26**). La couche I serait constituée de molécules d'eau ou de groupes hydroxyles avec mobilité réduite prés de la surface, la couche II de molécules d'eau plus mobiles et la couche III contiendrait les molécules d'eau les plus mobiles.

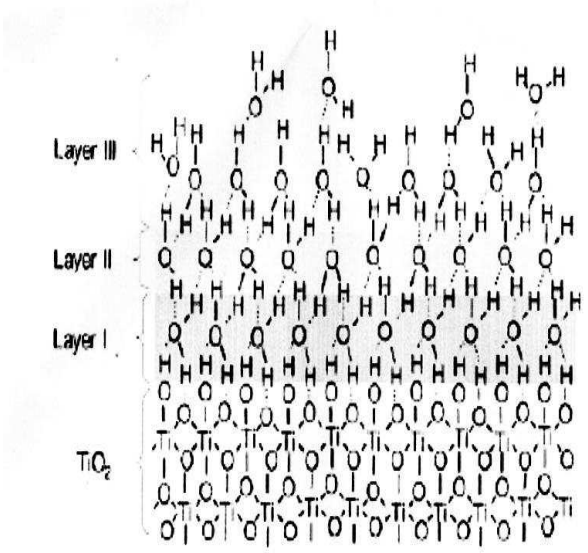


FIGURE 1.26 – **Structure des couches d'eau sur une surface idéale de TiO_2 déduite des observations en RMN du proton d'après [57]**

Bezrodna [58] propose une structure de l'eau à la surface de TiO_2 (**figure 1.27**) en se basant sur des résultats de spectroscopie infrarouge. En effet, la bande associée au mode de déformation $\delta(Ti{-}O{-}H)$ à $1200cm^{-1}$ s'explique par trois types de OH en surface. La bande à $1222cm^{-1}$ correspond à la vibration de groupes hydroxyles liés à des molécules d'eau physiorbées. Les bandes à $1137cm^{-1}$ et $1048cm^{-1}$ sont attribuées à des groupes OH formant des liaisons plus fortes avec des molécules d'eau (molécules d'eau chimisorbées **figure 1.27**). La bande d'absorption à $3375cm^{-1}$ correspond à la vibration de valence $\nu(OH)$ de Ti–OH avec lesquels l'eau forme des liaisons hydrogènes faibles. La bande à $3120cm^{-1}$ correspond à l'eau fortement liée à la surface de TiO_2 (chimisorption) [59].

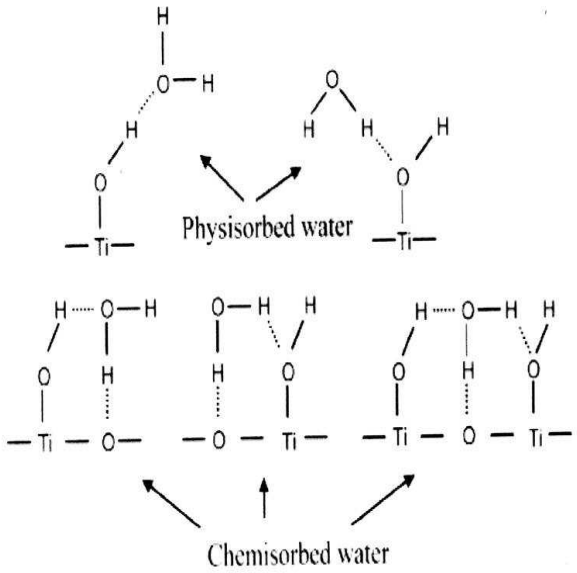


FIGURE 1.27 – **Structure de l'eau sur la surface de TiO_2 d'après [58]**

1.6.2.2 Applications de TiO_2

L'oxyde de titane a beaucoup d'applications à cause de son inertie chimique, de sa non-toxicité, de son faible coût, de son haut indice de réfraction et en raison d'avantages liés aux propriétés de sa surface. Il a été introduit dans l'industrie dans les années 1900, initialement pour remplacer les pigments blancs toxiques. En effet, il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures décoratives ou architecturales pour les constructions en bois, les meubles et l'automobile. Ses applications se sont beaucoup diversifiées. Il est aussi utilisé en photocatalyse, en cométologie, en pharmacie, comme capteur de gaz, support ou promoteur de catalyse, etc...

1.7 Matériaux nanocomposites

1.7.1 Définition

Un nanocomposite est un composite dont le renfort a une dimension au moins à l'échelle nanométrique, un composite étant un matériau constitué d'au moins deux phases combinant les avantages de chacun de ses constituants tout en minimisant les inconvénients. A cette définition, on peut adjoindre celle d'une classe particulière de nanocomposites donnée par Sanchez : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres." Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire.

1.7.2 Différents nanocomposites

Traditionnellement, le renforcement des polymères se faisait par des particules microscopiques. Dans les 20 dernières années, les techniques expérimentales ont permis d'obtenir des particules de TiO_2 et de SiO_2 ou d'autres particules de taille nanométrique. L'expérience a montré qu'au niveau nanométrique, le renforcement offre de nouvelles propriétés optiques, électriques, physico-chimiques qui permettent d'étendre les domaines d'applications des matériaux polymères. Parmi tous les facteurs qui peuvent intervenir dans le choix de la méthode de synthèse, le facteur dominant est le choix de la géométrie des nanocharges. En général elles sont classées en trois catégories :

- ☞ Une dimension : Les nanotubes qui ont un diamètre inférieur à 100 nm et un facteur de forme supérieur à 100. On peut citer dans cette catégorie les nanotubes de carbone mono-feuillets.
- ☞ Deux dimensions : Ce sont en général des argiles lamellaires constitués de feuillets d'épaisseur 1 nm et un facteur de forme sur les deux dimensions autour de 25.
- ☞ Trois dimensions : Elles sont en général sphériques et ont des tailles inférieures à 100 nm. Dans cette catégorie, nous avons les nano-particules de silice et d'oxyde de titane.

Pour chacune de ces catégories, nous présentons quelques études qui ont été menées.

1.7.2.1 Nanocomposites à base de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont très intéressants pour l'amélioration des propriétés mécaniques et électriques des polymères. Les inconvénients majeurs à leur utilisation sont l'existence de grandes forces de Van der Walls entre nanotubes qui conduit à leur agglomération et leur faible solubilité dans le plus grand nombre de solvants. Pour contourner ce problème, une modification physique ou chimique de la surface des nanotubes de carbone ou l'utilisation de surfactants sont des solutions très efficaces. La modification chimique consiste en la fonctionnalisation des nanotubes. Différentes variétés de fonctionnalisation ont été utilisées comme la création de liaisons covalentes [60, 61], non covalentes [62, 63, 64], par réaction nucléophile, des réactions de cycloaddition [65, 66] et des réactions radicalaires.
Le mélange direct est une méthode utilisée pour synthétiser des polymères composites. Des nanotubes multi-feuillets (MWNTs) ont été introduits avec succès dans des élastomères comme le SBR pour améliorer les propriétés mécaniques et électriques [67, 68]. Bokobza et al. [68] ont synthétisé des polymère-MWNTs et polymère-MWNTs fonctionnalisés par des groupements SH par mélange direct. La polymérisation *in situ* de monomères préformés est aussi une méthode assez souvent utilisée pour créer de bons composites polymère. Par exemple, S. J Park et al. [69] ont synthétisé des nanocomposites à base de polyméthylmétacrylate (PMMA) et MWNTs. Les MWNTs sont traités par une solution 3M HNO_3 à 60°C pendant 12 heures et une solution 5M en HCl pendant 6 heures pour rendre les MWNTs plus dispersables dans les solvants organiques usuels. Ensuite les MWNTs traités sont dispersés dans le méthylmetacrylate (MMA) liquide. Des ultrasons sont utilisés pour disperser les nanotubes pendant 5 heures à 25°C. Finalement la polymérisation de la dispersion de MMA/MWNTs est conduit à 65°C en utilisant le 2 2-azoisobutyronitrile comme initiateur. Cette méthode donne une dispersion de MWNTs/PMMA nanocomposite avec des tailles de particule autour de 38 nm.

1.7.2.2 Nanocomposites à base de nano-feuillets

Les charges 2D les plus utilisées sont les feuillets de silice, on peut citer aussi d'autres charges 2D comme le mica, le talc, etc.. Selon la qualité de la dispersion, trois types de nanocomposites peuvent être obtenus (**figure 1.28**) [70] :

- ☞ Le polymère n'est pas capable de s'intercaler entre les feuillets de silicate, on obtient une séparation de phase. Ce type de composite a des propriétés similaires à un microcomposite traditionnel.
- ☞ Une structure dans laquelle les chaînes sont intercalées entre les couches de silicate.
- ☞ Les feuillets de silicate sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, cela aboutit à une structure exfoliée. C'est une structure très intéressante du fait de la présence de larges interfaces polymère-charge.

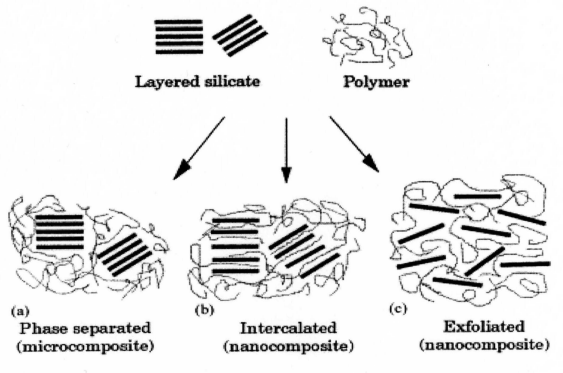


FIGURE 1.28 – **Structure des trois types de composites**

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour obtenir ce type de nanocomposites.

- ☞ La première méthode consiste à intercaler le silicate dans un monomère marqué ou un précurseur pour une polymérisation *in situ*.
- ☞ La seconde méthode consiste à dissoudre le polymère et le silicate dans un bon solvant commun aux deux. Il est bien connu que l'eau fournit de bons nanocomposites intercalés avec les polymères solubles dans les solutions aqueuses.
- ☞ La dernière méthode consiste à mélanger le polymère et les silicates et à chauffer le mélange de la température de transition vitreuse T_g ou la température de fusion T_m du polymère et des silicates.

1.7.2.3 Nanocomposites à base de nanoparticules sphériques

Ce paragraphe récapitule comment synthétiser des nanocomposites à base de particules sphériques. Généralement, trois méthodes sont utilisées pour insérer des nanoparticules dans un polymère.

- ☞ Le mélangeage direct qui consiste à mélanger directement les particules avec le polymère ou indirectement en utilisant un solvant.
- ☞ Le procédé sol-gel est l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur à température ambiante pour former un oxyde métallique.
- ☞ La dernière méthode est un greffage *in situ* et polymérisation de macromolécule sur la surface des nanoparticules

Pour chaque méthode une présentation est donnée et nous discutons de ces avantages et inconvénients.

1.7.2.3.1 Le mélangeage direct

Le mélange direct reste une méthode de choix pour introduire des nanocharges sphériques dans un polymère. Bien que donnant des résultats assez intéressants dans beaucoup de cas, cette méthode a un certains nombres d'inconvénients :

- ☞ Elle conduit à de faibles interactions polymère-charge
- ☞ Les nanocharges ont tendance à s'agréger, la dispersion n'est acceptable qu'après modification de la surface des nanoparticules.
- ☞ Pour certains polymères, ce procédé est limité par l'augmentation de la viscosité due à l'addition de la poudre. La solution à cette augmentation de viscosité est l'utilisation de solvant pour dissoudre le polymère et disperser les charges. Pour certains polymères, il est possible en choisissant une faible masse molaire d'obtenir une viscosité faible et ainsi éviter l'utilisation de solvant.

1.7.2.3.2 Le procédé sol-gel

Ce procédé a été utilisé avec succès pour préparer des nanocomposites polymère-silice, aluminium, oxyde de zirconium, oxyde de titane, oxyde de calcium etc... .

Ce procédé est une bonne méthode pour obtenir des réseaux interpénétrés entre des phases organiques

et inorganiques et de bonnes interactions polymère-charge. Plusieurs stratégies d'utilisation du procédé sol-gel sont appliquées pour la formation de matériaux hybrides. :

- ☞ Une méthode consiste à former en premier le réseau de charge par le procédé sol-gel avant de polymériser des groupements fonctionnels organiques en présence de ce réseau.
- ☞ Alternativement à cette méthode, le procédé sol-gel peut être mené dans le réseau polymère préformé. Cette méthode a été utilisée pour synthétiser des nanocomposites PDMS-SiO_2 [71], PDMS-TiO_2 [72] ou PDMS-ZrO_2 [73]. Le polymère réticulé est immergé dans un alcoxyde pur ou un mélange alcoxyde-catalyseur. Une fois gonflé, l'échantillon est mis en présence d'une atmosphère saturée d'eau ou d'une solution aqueuse pour hydrolyser l'alcoxyde. Ce type de synthèse est motivé par le désir de contrôler la taille des particules et obtenir une meilleure dispersion.
- ☞ Enfin le procédé sol-gel peut avoir lieu en même temps que la polymérisation, on parle alors de polymérisation simultanée. Cette méthode peut être rendue difficile par le couplage et la nécessaire compatibilisation des deux phases (organique et inorganique) pour former un bon matériel hybride. Dans cette méthode, il y a une compétition entre trois processus : la cinétique d'hydrolyse et de condensation de l'alcoxyde, la cinétique de polymérisation du polymère et l'aspect énergétique d'une séparation de phase. Si les deux cinétiques de formation des particules et de polymérisation du polymère sont très rapides, la séparation de phase est évitée rendant possible l'obtention d'un matériel homogène.

1.7.2.3.3 Le greffage *in situ* et polymérisation

Une autre méthode pour obtenir une bonne dispersion et d'éviter la séparation de phase est la polymérisation et le greffage. Les nanoparticules sont dispersées dans des monomères ou une solution de monomères, et le mélange est polymérisé par les méthodes standard de polymérisation. Cette méthode donne une certaine souplesse dans la capacité d'ingénierie des surfaces de particules mises en composites. Outre l'interaction polymère-charge forte obtenue, la couche de polymère obtenue peut contrôler l'agrégation des particules. Dans la littérature deux méthodes sont évoquées pour ce type de synthèse. La première consiste à immobiliser des groupes polymérisables sur la surface des nanoparticules (grafting to). La seconde consiste à greffer un initiateur de polymérisation sur la surface des nanoparticules et de polymériser à partir de la surface (grafting from). Un schéma des deux méthodes donné par Kickelbick [74] est proposé sur la figure suivante.

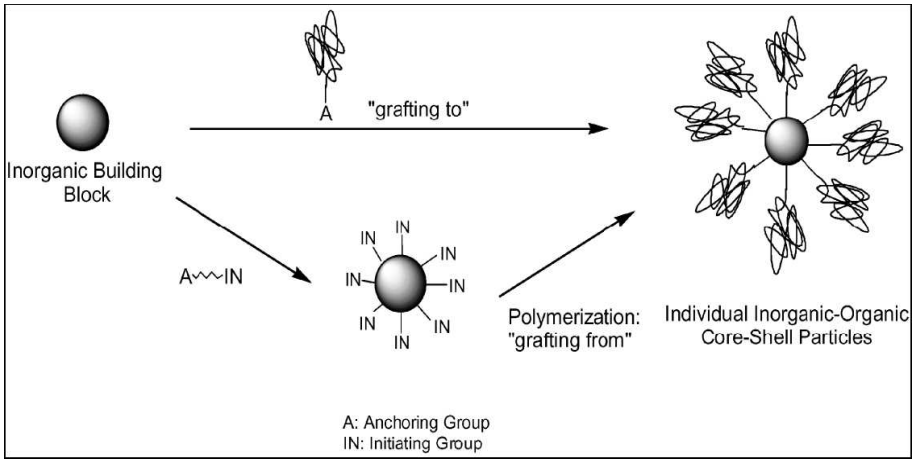


FIGURE 1.29 – **Schéma des deux méthodes de synthèse par greffage [74]**

1.7.3 Réseaux interpénétrés

On ne peut pas parler de matériaux hybrides organiques inorganiques sans aborder la notion de réseaux interpénétrés IPNs. La formation de réseaux interpénétrés peut se faire suivant deux processus : un second réseau est formé en présence d'un premier ou les deux réseaux sont formés simultané-

ment. **La figure 1.30** représente deux types de synthèse classique selon Kim et al. [75]. Une méthode fréquemment utilisée pour former des INPs est le procédé sol-gel. La méthode de synthèse par voie sol-gel utilisée dans ce travail peut aboutir à des réseaux IPNs PDMS-SiO_2 et PDMS-TiO_2 puisque les charges minérales forment un polymère inorganique fortement réticulé.

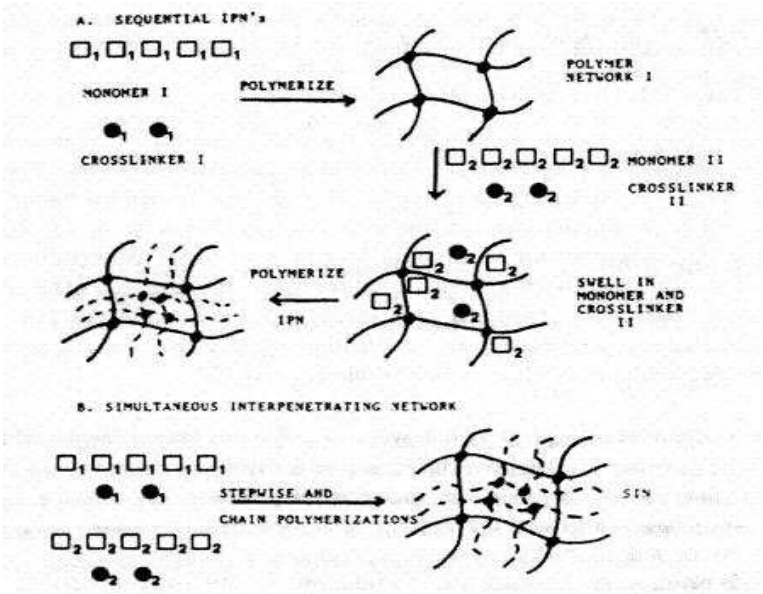


FIGURE 1.30 – **Deux méthodes d'obtention de réseaux interpénétrés**

La synthèse de nanocomposites $PDMS-SiO_2$ ou $PDMS-TiO_2$ à partir de particules synthétisées par voie sol-gel a été initié par Mark et al. [71, 72]. Un grand nombre de voies de synthèse ont été expérimenté en faisant varier l'ordre des étapes ainsi que les conditions opératoires. Toutes ces études ont montré que le procédé sol-gel conduit à des charges plus fines et mieux dispersées que celles habituellement introduites par mélangeage aux chaînes de PDMS.
Les travaux de L. Dewimille [12] sur la silice ont contribué à améliorer la méthode et ont montré comme Mark [71, 72] le lien étroit entre conditions de synthèse, morphologie, dispersion et amélioration des propriétés du matériau pur. Les études sur l'oxyde de titane sont assez rares mais tendent à conduire à des conclusions similaires

Bibliographie du Chapitre 1

[1] L. Carette, J. M. Pouchol ; Doc. A 3475 Techniques de l'Ingénieur (1995).

[2] Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press ed., (1953) New York.

[3] H.M. James and E. Guth ; Journal of Chemical Physics 15 (1947) 669.

[4] P. J. Flory and B. Erman ; Macromolecules 15 (1982) 800.

[5] M. Mooney ; Journal of Applied Physics 19 (1948) 434.

[6] M. Rubintein, S. Panuykov ; Macromolecules 35 (2002) 6670.

[7] L. Bokobza ; Journal of Applied Polymer Science 93 (2004) 2095.

[8] L. Bokobza ; Macromolecular Materials and Engineering 289 (2004) 607.

[9] H. M. Smallwood ; J. Appl. Phys. 15 (1944) 758.

[10] E. Guth, O. Gold ; Physical Review 53 (1938) 322.

[11] G. Krauss ; Adv. Polm. Sci. 8 (1971) 155.

[12] L. Dewimille ; Nanocomposites Poly(dimethysiloxane) - silice *in situ* : Synthèse, structure et propriétés, Thèse Université Paris VI 2005.

[13] F. Clément ; Etude des mécanismes de renforcement dans les réseaux de poly(dimétylsiloxane) chargés de silice, Thèse Université Paris VI 1998.

[14] L. Bokobza et O. Rapoport ; J. Appl. Polym. Sci. 85(11) (2002) 2301.

[15] F. J. Bueche ; Journal of Applied Polymer Science 4 (1960) 107.

[16] F. Clement, L. Bokobza, L. Monnerie ; Rubber Chemistry and Technology 74(5) (2001) 847.

[17] E. M. Danneberg ; M. Trans. Inst. Rubber. 42 (1966) 26.

[18] T. Graham ; J. Chem. Soc. 17 (1864) 318.

[19] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez ; in Progress in Solid State Chemistry 18 (1988) 259.

[20] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich ; J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 160.

[21] H. Schimdt, H. Scholze and A. Kaiser ; Journal of Non-crystalline solids 63 (1984) 1.

[22] D. C. Bradley ; Adv. Chem. Ser. 23 (1959) 10.

[23] E. Akerman ; Acta Chem. Scand. 11 (1957) 298.

[24] P. Audebert, P. Griesmar, P. Hapiot, C. Sanchez. ; J. Mater. Chem. 2 (1993) 1293.

[25] P. Audebert, B Divisia-Blohorn , J. P Cohen-Adad ; Polymer Bull. 39 (1997) 225.

[26] P. Audebert, C. Cattey, C. Sanchez., P. Hapiot ; J. Phys. Chem. 102 (1998) 1193.

[27] J. C. Pouxviel, J.P. Boilot, J.C. Beloeil, J.Y. Lallemand ; Journal of Non-Crystalline Solids 89 (1987) 345.

[28] R. A Assink, B. D. Kay ; Journal of Non-Crystalline Solids 99 (1988) 359.

[29] T. Boyd ; J. Polym. Sci. 7 (1951) 591.

[30] G. Winter ; J. Oil and Colour Chemist's Association 34 (1953) 30.

[31] B. E. Yoldas ; J. Mater. Sci. 21 (1986) 1080.

[32] B. E. Yoldas ; J. Mater. Sci. 21 (1986) 1087.

[33] E. A. Barringe, H. K. Bowen ; Langmuir 1 (1985) 414.

[34] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur ; Metal Alcoxides 1978.

[35] K.D. Keefer, Better Ceramics Through Chemistry II, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich. 1986, Pittsburgh.

[36] P. J. Flory ; J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 3083.

[37] P. J. Flory ; Principles of Polymer Chemistry, Cornell U. P Ikhaca, New York, 1953.

[38] W. H. Stockmayer ; J. Chem. Phys. 11 (1943) 45.

[39] D Stauffer ; J. Chem. Soc. Faraday Trans II 72 (1976) 1354.

[40] P. G. de Gennes ; Scaling Concepts in Polymer Physics (Cornell Univ. press, Ithaca, New York, 1979).

[41] J. E. Martin ; In Proceedings of Atomic and Molecular Processing of Electronic and Ceramic Materials : Preparation, Characterization, Properties, eds. I.A. Aksay, G.L. MacVay, T.G. Stoebe, and J.F. Wager ; Mat. Res. Soc., Pittsburg, Pa., (1987) 79.

[42] M. Eden "A two-dimensional growth process In Proc. 4th Berkeley Sympos. Math. Statist. and Prob." vol. IV, pages 223-239 Uni. California Press, Berkeley Calif., 1961.

[43] P. Meakin ; On Growth and Form. Martinus-Nijhoff, ed. H. E. Stanley and N. Ostrwsky. (1986) Boston.

[44] R. K. Iller ; The chemistry of silica. 1979 New York : Wiley.

[45] H. P. Boehm ; Adv. Catal. 16 (1996) 226.

[46] L. T. Zhuravlev ; Langmuir 3 (1987) 316.

[47] L. T. Zhuravlev ; Colloids Surfaces 74(1) (1993) 71.

[48] L. T. Zhuravlev ; Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects 173 (2000) 1.

[49] A. Fyfe, G. C Gobbi and G. J. Kennedy ; J. Phys. Chem 89 (1985) 227.

[50] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates ; Chem. Rev. 95 (1995) 735.

[51] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, and M Gradzel ; Physical Review Letters 81 (1998) 2954

[52] M.A. Henderson ; Langmuir 12 (1996) 5093.

[53] K.F Ferris, L.Q. Wang ; J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 956.

[54] R. Wang, K. Hashimoto, T. Watanabe ; Nature 388 (1997) 431.

[55] W. Langel ; Surface Science 496 (2002) 141.

[56] C. Arrouvel, M. digne, M. Breysse, H. Toulhoat, and P. Raybaud ; Journal of Catalysis 222 (2004) 152.

[57] A. Nosaka , T. Fujiwara, F. Yagi, H. Akutsu, and Y. Nosaka ; Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 9121.

[58] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak ; Journal of Molecular Structure 700 (2004) 175.

[59] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, and B. F. Woodfield ; J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 8659.

[60] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E Smalley and J. M. Tour ; J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 6536.

[61] P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, C.B. Huffman, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, R.E. Smalley ; Chemical Physics Letters 310 (1999) 367.

[62] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, K. D. Ausma, J. Tour, R. E. Smalley ; Chemical Physics Letters 342 (2001) 265.

[63] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai ; J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 3838.

[64] A. B. Dalton, C. Stephan, J. N. Coleman, B. McCarthy, P. M. Ajayan, S. Lefrant, P. Bernier, W. J. Blau, and H. J. Byrne ; J. Phys. Chem. B 43 (2000) 104.

[65] Y. Sun, S. R. Wilson, and D. I. Schuster ; J. Am. Chem. Soc. 123(22) (2001) 348.

[66] J. L. Bahr, J. M. Tour ; Chem. Mater. 13 (2001) 3823.

[67] L. Bokobza, M.Rahmani, C. Belin, J. L. Bruneel, N.E. El Bounia ; Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics 46(18) (2008) 1939.

[68] L. Bokobza, M.Kolbdziej ; Polymer International 55 (2006) 1090.

[69] S. J. Park, M. S. Cho, S. T. Lim, M. S. Jhon ; Macromolecular Rapid Communications 24 (2003) 1070.

[70] M. Alexandre, P. Dubois ; Materials Science and Engineering 28 (2000) 1.

[71] D.W. McCarthy, J. E. Mark, D. W. Schaffer ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36 (1998) 1167.

[72] S. B. Wang and J. E. Mark ; Polymer Bulletin 17 (1987) 271.

[73] S.Murugesan, Gil S. Sur, J. E. Mark ; Journal of Organic and Organometallic Polymers 14 (2004) 239.

[74] G. Kickelbick ; Progress in Polymer Science 28 (2003) 83.

[75] S. C. Kim and L. H. Sperling ; eds IPNs Around the World Science and Engineering. ed. J.W. Sons. 1997 : New York.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation physico-chimique

Sommaire

2.1 Formation des réseaux 39
2.2 Réticulation par hydrosilylation 39
2.3 Réticulation par condensation des silanols 39
2.3.1 Protocole expérimental 40
2.3.2 Quantités mises en jeu 40
2.4 Génération des charges 41
2.4.1 Protocoles expérimentaux 41
2.4.1.1 Sans catalyseur 41
2.4.1.2 Catalyse étain et acide 42
2.4.1.3 Catalyse basique 42
2.4.2 Choix des alcoxydes 42
2.4.3 Génération des charges : résultats 43
2.4.3.1 Etape d'absorption des précurseurs 43
2.4.3.2 Etape de génération des charges : résultats 45
2.5 Présence d'eau dans les matériaux 56
2.6 Questions suscitées par la méthode de synthèse 59

Ce travail consiste à synthétiser des réseaux de poly(diméthysiloxane) (PDMS) chargés par des particules de silice (SiO_2) ou d'oxyde de titane (TiO_2) générées *in situ* au sein d'une matrice préformée.
La synthèse se scinde en deux parties : tout d'abord la mise au point d'un protocole pour la synthèse de réseaux non-chargés ; puis la génération des particules au sein de la matrice préformée.

2.1 Formation des réseaux

Nous avons synthétisé des réseaux modèles de poly(diméthylsiloxane), de fonctionnalité quatre et une masse entre points de jonctions égale à la masse molaire des chaînes précurseurs de PDMS. Pour obtenir de tels réseaux, il convient d'utiliser la réticulation par les bouts de chaînes. Elle consiste à joindre les extrémités des chaînes de PDMS à un agent réticulant tétrafonctionnel en présence d'un catalyseur. Pour effectuer ce processus, deux solutions s'offrent à nous : l'hydrosilylation [1, 2] ou la condensation [1] des silanols.
Tous les réseaux utilisés dans ce travail ont été synthétisés par condensation des silanols.

2.2 Réticulation par hydrosilylation

Les chaînes de PDMS ont des extrémités $Si-H$ ou vinylique, l'agent réticulant est le 1,3,5,7-tétravinyl-1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane ou le 1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane respectivement. Dans les deux cas, le catalyseur est à base de complexe de métaux du groupe VIII de la table de classification périodique des éléments. Il s'agit soit d'acide chloroplatinique soit de divinyltétraméthylsiloxane de platine. La réaction mise en jeu dans le cas de chaînes précurseurs à extrémités Si-H est représentée sur la **figure 2.1**.

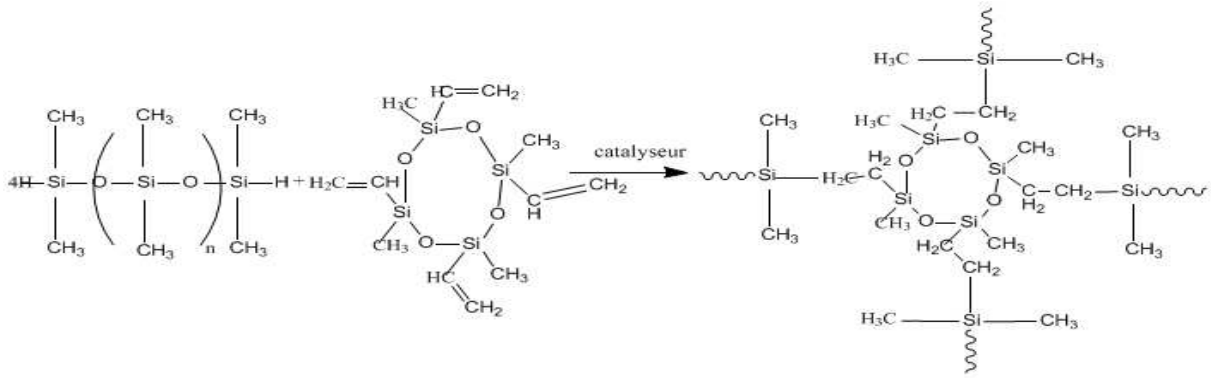


FIGURE 2.1 – **Réaction d'hydrosilylation avec des chaînes PDMS à extrémités Si-H**

2.3 Réticulation par condensation des silanols

La réticulation par condensation des silanols fait intervenir des chaînes de PDMS terminées par des fonctions hydroxyles avec un agent réticulant le tétraétoxysilane (TEOS), en présence du 2-éthylhexanoate d'étain utilisé comme catalyseur, selon la réaction suivante :

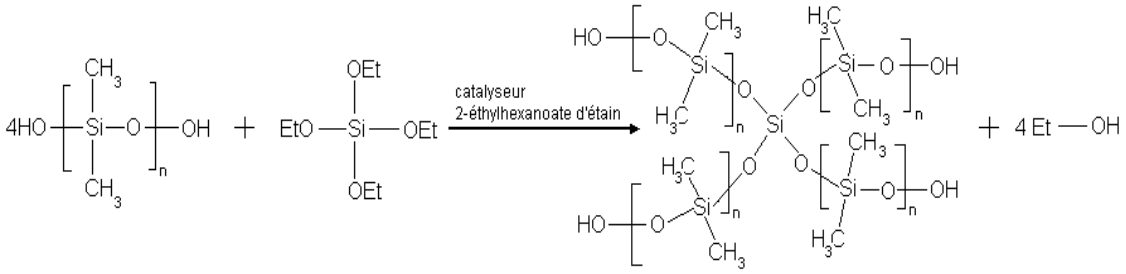


FIGURE 2.2 – **Réaction de condensation des silanols**

2.3.1 Protocole expérimental

Le PDMS, de masse moléculaire $18000 g/mol$ (ABCR Gelest), et l'agent réticulant le TEOS (ABCR Gelest) sont mis à agiter pendant 30 minutes. L'agent réticulant est utilisé avec un excès d'environ 50% par rapport à la quantité stœchiométrique. Toujours sous agitation, le catalyseur 2-éthylhexanoate d'étain est ajouté en raison de 2 gouttes pour 5 grammes de PDMS. Après environ 5 minutes d'agitation, le mélange est coulé dans une moule en téflon et laissé à température ambiante pendant quelques minutes. Le film est ensuite porté à 60 - 80 °C pendant 24 heures pour finir la réticulation.
Pour éliminer les restes de réactifs (chaînes non réticulées, restes d'agent réticulant, catalyseur), les films formés sont extraits dans le toluène pendant 72 heures. Les taux d'extractibles sont déterminés par la formule suivante :

$$taux\ d'extractible = \frac{m - m_0}{m} 100 \tag{2.1}$$

m est la masse du film avant gonflement dans le toluène et m_0 la masse après évaporation du toluène dans un dessiccateur sous vide à 60 °C pendant 6 à 7 heures. Les taux d'extractibles trouvés varient entre 4 et 5%.

2.3.2 Quantités mises en jeu

Généralement l'obtention de réseaux modèles nécessite le respect de la stœchiométrie dans le milieu réactionnel, soit quatre fonctions éthoxy $[OCH_2CH_3]$ pour deux hydroxyles $[OH]$
d'où

$$m_{TEOS} = \frac{m_{PDMS}}{M_{PDMS}} 2 \frac{M_{TEOS}}{4} \tag{2.2}$$

Dans la littérature, plusieurs études ont été menées sur la réticulation par hydroxylation, mais la quantité de TEOS utilisée est souvent très variable. Mark et al. [1, 5] utilisent des quantités stœchiométriques pour la réticulation. Pour de telles quantités, le module d'Young obtenu est inférieur au module d'Young théorique suggérant ainsi une sous-réticulation du PDMS. D'autres ont utilisé des quantités 7 à 8 fois la quantité stœchiométrique [1, 5] dans ce cas le module d'Young est surévalué par rapport à la valeur théorique du module. H. Takeuchi et C. Cohen [4] ont essayé de déterminer la quantité de TEOS optimale pour obtenir un réseau parfait. Pour cela, ils ont étudié l'effet de l'excès de TEOS sur les propriétés mécaniques et le gonflement des réseaux purs en bon solvant. Ils considèrent que le réseau optimal a un faible taux d'extractible, un grand module et un taux de gonflement à l'équilibre minimum.
Le choix de la quantité de TEOS utilisée dans ce travail s'est fait au regard des propriétés mécaniques (**tableau 2.1**). En effet nous avons choisi cette quantité de telle sorte que le module de nos matériaux non-chargés soit le plus proche possible du module d'Young théorique. Le module d'Young théorique du PDMS pur est défini par la théorie de l'élasticité caoutchoutique :

$$G_0 = \frac{\rho RT}{M_c} \tag{2.3}$$

Avec les caractéristiques physiques de notre PDMS, nous obtenons un module théorique de 0.13 MPa environ. Les modules expérimentaux obtenus montrent que la quantité de TEOS utilisée influe très fortement sur la manière dont le film est réticulé. Puisque nos réseaux purs constituent la référence dans la quelle les charges vont être générées, nous utilisons la même quantité d'agent réticulant pour tous nos réseaux. Nous avons choisi la quantité de TEOS qui aboutit au module le plus proche du module théorique, soit un excès de 55%.

Excès par rapport à la quantité stœchiométrique (%)	15	50	60	75	100	300
Module d'Young en MPa	0.09	0.12	0.15	0.17	0.17	0.33

TABLE 2.1 – **Evolution du module d'Young en fonction de l'excès de TEOS**

L'utilisation d'une grande quantité de TEOS peut conduire à des réactions parasites. Lors de la réticulation par condensation des silanols, trois types de réactions sont susceptibles de se produire.

$$-Si(Me)_2OH + (EtO)_3SiOEt \rightarrow -Si(Me)_2OSi(OEt)_3 + EtOH \tag{2.4}$$

$$-Si(Me)_2OH + -Si(Me)_2OH \rightarrow -SiOSi - +H_2O \tag{2.5}$$

$$(EtO)_3SiOEt + (EtO)_3SiOEt \rightarrow \equiv SiOSi \equiv +2EtOH \tag{2.6}$$

La **réaction 2.4** se produit entre un groupe hydroxyle de chaîne PDMS et un groupe ethoxy du TEOS. C'est ce type de réaction qui permet de former la matrice. Dans une situation idéale, toutes les chaînes terminées par un groupement hydroxyle du PDMS et une quantité stœchiométrique de TEOS sont consommées pour former le réseau.
Les **réactions 2.5 et 2.6** sont des réactions parasites. La **réaction 2.5** est utilisée d'habitude pour synthétiser de la silice. Elle se fait en présence de catalyseurs (acide, base ou dérivée de complexe d'étain). Ces réactions parasites peuvent être la formation de particules de silice par hydrolyse du TEOS en excès, la formation de liaisons covalentes entre les particules formées et les fonctions silanols en excès.

2.4 Génération des charges

2.4.1 Protocoles expérimentaux

Les protocoles de synthèse sont inspirés des travaux de Mark [3, 6] et de la thèse de L. Dewimille [10]. Les synthèses se font en l'absence ou en présence de catalyseur. Dans ce dernier cas, elles se distinguent par le type de catalyseur : acide, base ou dérivé de l'étain.

2.4.1.1 Sans catalyseur

Dans ce protocole, aucun catalyseur n'est utilisé. L'absence de catalyseur permet d'éviter la présence de traces de catalyseur dans le matériau final. Elle peut permettre de ralentir la réaction pour des alcoxydes dont les vitesses de réactions peuvent être très élevées.

☞ Absorption de l'alcoxyde
L'échantillon de $30 * 30 * 1mm^3$ est immergé dans l'alcoxyde pur pendant un temps variant de quelques minutes à 24 heures selon le taux de charge désiré.

☞ Génération des charges
Une fois gonflé d'alcoxyde, l'échantillon est placé dans un dessiccateur chauffant à environ 30°C en présence d'un récipient d'eau ouvert, pour avoir une humidité relative de 100% pendant 24 heures.

☞ Séchage
L'échantillon est ensuite mis sous vide à T = 80°C pendant plusieurs jours. Des pesées hebdomadaires sont effectuées jusqu'à stabilisation de la masse.

2.4.1.2 Catalyse étain et acide

Dans ce protocole, le catalyseur utilisé est acide (acide chlorhydrique HCl) ou à base de complexe d'étain (dA).

- ☞ Absorption de l'alcoxyde
  L'échantillon de $30 * 30 * 1mm^3$ est immergé dans une solution de TEOS ou de n-butoxyde de titane (TIBO) en présence du catalyseur (acide (HCl) ou à base de complexe d'étain (di-acétate de dibutyle étain)) pendant un temps variant de quelques secondes à 50 minutes ou de quelques minutes à 24 heures respectivement selon le taux de charges désiré. La concentration de catalyseur est de 3% en masse par rapport à la masse d'alcoxyde (TEOS ou TIBO).
- ☞ Génération des charges
  Une fois gonflé dans le mélange ``alcoxyde-catalyseur´´, l'échantillon est placé dans un dessiccateur chauffant à environ 30°C en présence d'un récipient d'eau ouvert, pour avoir une humidité relative de 100% pendant 24 heures.
- ☞ Séchage
  L'échantillon est ensuite mis sous vide à T = 80°C pendant plusieurs jours. Des pesées hebdomadaires sont effctuées jusqu'à stabilisation de la masse.

2.4.1.3 Catalyse basique

Dans ce protocole, le catalyseur utilisé est la diétylamine (DEA) pour la génération de la silice et l'ammoniaque pour l'oxyde de titane. Nous utilisons l'ammoniaque (NH_4OH) pour la génération de TiO_2 car l'utilisation de la DEA a conduit à des films présentant de petites aspérités blanches que nous avons attribuées à la présence d'amas.

- ☞ Absorption de l'alcoxyde
  L'échantillon de $30 * 30 * 1mm^3$ est immergé dans le TEOS pur ou le TIBO pur pendant un temps variant de quelques secondes à 50 minutes environ ou quelques minutes à 24 heures respectivement selon le taux de SiO_2 ou TiO_2 désiré.
- ☞ Génération des charges
  Une fois gonflé de TEOS pur ou TIBO pur, l'échantillon est placé dans une solution aqueuse à 3% en masse de diétylamine ou 3% en masse d'ammoniaque respectivement pendant 24 heures.
- ☞ Séchage
  L'échantillon est ensuite mis sous vide à T = 80°C pendant plusieurs jours. Des pesées hebdomadaires sont effectuées jusqu'à stabilisation de la masse.

2.4.2 Choix des alcoxydes

La silice et l'oxyde de titane sont générés *in situ* par le procédé sol-gel. Cette synthèse s'effectue à partir d'alcoxydes $M(OR)_m$ dont l'hydrolyse et la condensation (avec formation d'alcool et ou d'eau) conduit à la génération de charges au sein de la matrice polymère préformée.
La nature des alcoxydes (ramification, encombrements stériques, longueur des chaînes) joue un rôle important dans le processus d'introduction de charges. En effet, certains alcoxydes comme l'éthoxyde de titane $Ti(OC_2H_5)_4$ sont tellement réactifs qu'ils précipitent avant même le début du gonflement. Quand la longueur des chaînes d'alcoxydes augmente, leur réactivité diminue [7, 8, 9]. Pour utiliser cette caractéristique, nous avons comparé trois alcoxydes :

- ☞ Le propoxyde de titane $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$
- ☞ Le butoxyde de titane $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$
- ☞ L'éthylhexoxyde de titane $Ti[OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_4$

Pour un même temps d'immersion (4 heures), nous présentons sur le **tableau 2.2** les taux de gonflement et de charge pour chacun des alcoxydes. Nous constatons une diminution à la fois du taux de gonflement et du taux de charge lorsque la longueur des chaînes augmente. Pour le propoxyde de titane, une étude menée par Breiner et al. [11] montrent qu'il est encore trop réactif pour un contrôle de la génération des charges. Dans le même sens, l'aspect des films (en utilisant le propoxyde comme précurseur des charges) montre une couche blanchâtre signe que la génération des charges peut avoir débuté lors du gonflement.

Alcoxyde de titane	propoxyde	butoxyde	éthylhexoxyde
Taux de gonflement en %	44	34	21
Taux de charge en %	20	12	4

TABLE 2.2 – **Comparaison des taux de gonflement et de charge obtenus pour trois alcoxydes de titane à même temps de gonflement (4 heures)**

Pour l'éthylhexoxyde, la gamme de taux de charge couverte est très restreinte, les taux maximums de charge obtenus avec cet alcoxyde se situe aux environs de 12 pce même pour des temps de gonflement allant jusqu'a 24 heures. L'alcoxyde de titane qui allie au mieux les deux critères nécessaires pour son utilisation est le butoxyde de titane. En effet, sa réactivité plus favorable et la gamme de taux de charge couverte assez vaste en font un meilleur précurseur que les deux autres.
Dans le reste de l'étude, le tétraéthoxysilane noté TEOS et le n-butoxyde de titane noté TIBO sont utilisés comme précurseurs respectivement pour la génération de silice et d'oxyde de titane.

2.4.3 Génération des charges : résultats

2.4.3.1 Etape d'absorption des précurseurs

Dans sa thèse L. Dewimille [10] a montré que l'étape d'absorption du TEOS par une matrice préformée de PDMS est gouvernée par le phénomène de diffusion. Ce paragraphe a pour but de confirmer ce résultat dans le cas du TEOS et de montrer que le même phénomène s'applique à l'absorption du TIBO par un film PDMS.
L'échantillon est modélisé par une plaque d'épaisseur e dans laquelle diffuse un liquide sur une direction donnée. Sachant que l'épaisseur e est négligeable devant les autres dimensions (longueur et largeur), nous avons ainsi une diffusion unidimensionnelle similaire à la loi de Fick. Elle est régie par une équation de la forme :

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \tag{2.7}$$

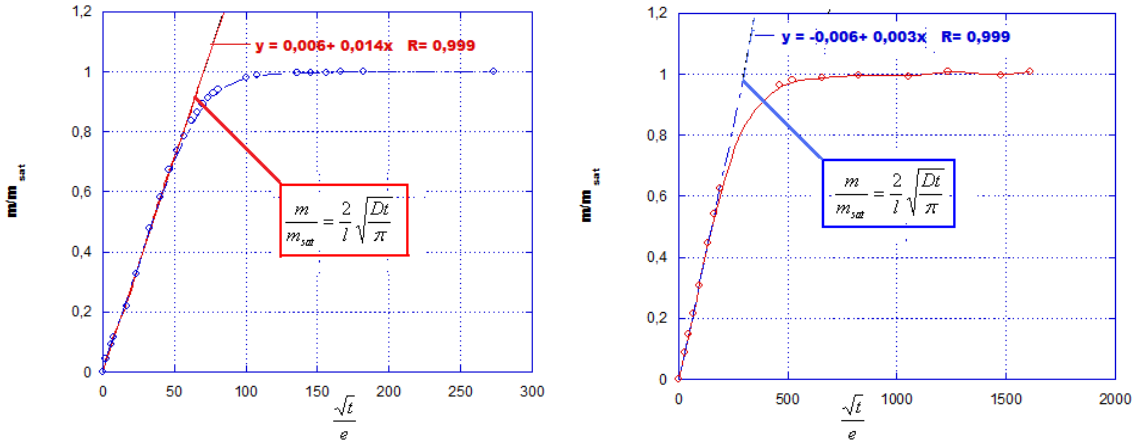
c représente la concentration au sein de la plaque et D le coefficient de diffusion. La solution de l'équation de diffusion est sous la forme :

$$c(x,t) = \frac{n_0}{A(\pi Dt)^{1/2}} \exp(-\frac{x^2}{4Dt}) \tag{2.8}$$

La masse de liquide absorbée au temps t se détermine en intégrant sur l'épaisseur de la plaque, ce qui donne :

$$\frac{m}{m_\infty} = \frac{2}{l}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \tag{2.9}$$

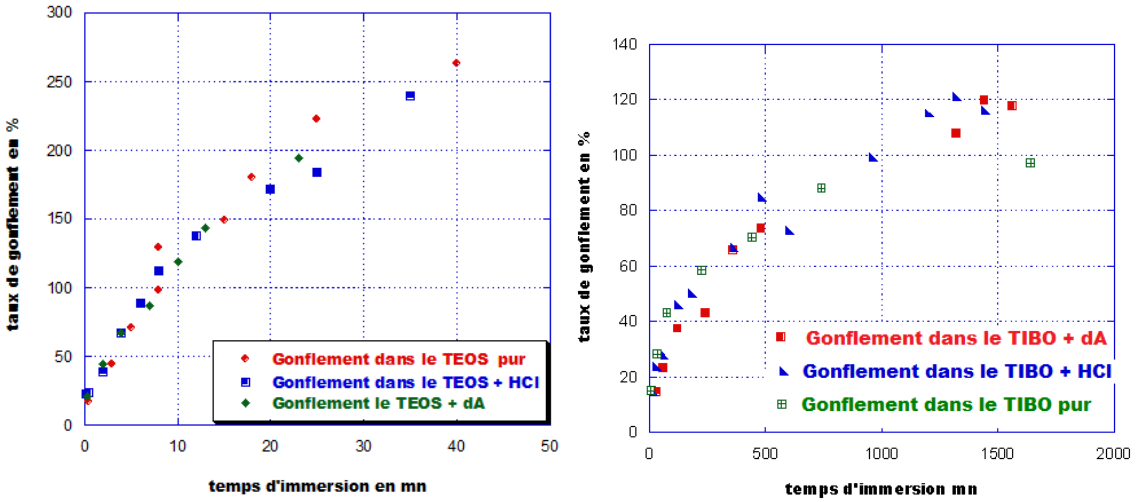
m_∞ est la masse de liquide absorbée à saturation et $e = 2l$.
Pour accéder à la masse à saturation et aux coefficients de diffusion des deux alcoxydes, nous avons mis à gonfler deux films de PDMS de masse initiale connue respectivement dans le TEOS et le TIBO. Des pesées successives sont faites à des temps différents jusqu'à ce que la masse des films gonflés dans les alcoxydes devienne constante. Nous appelons cette masse m_∞. Ainsi nous accédons à la courbe $\frac{m}{m_\infty}$ en fonction de la coordonnée réduite $\frac{\sqrt{t}}{e}$ (**figures 2.3 (a) et (b)**), la pente à l'origine de cette courbe est proportionnelle au cœfficient de diffusion (**équation 2.9**).



(a) TEOS (b) TIBO

FIGURE 2.3 – **Absorption des deux alcoxydes en fonction de $\frac{\sqrt{t}}{e}$**

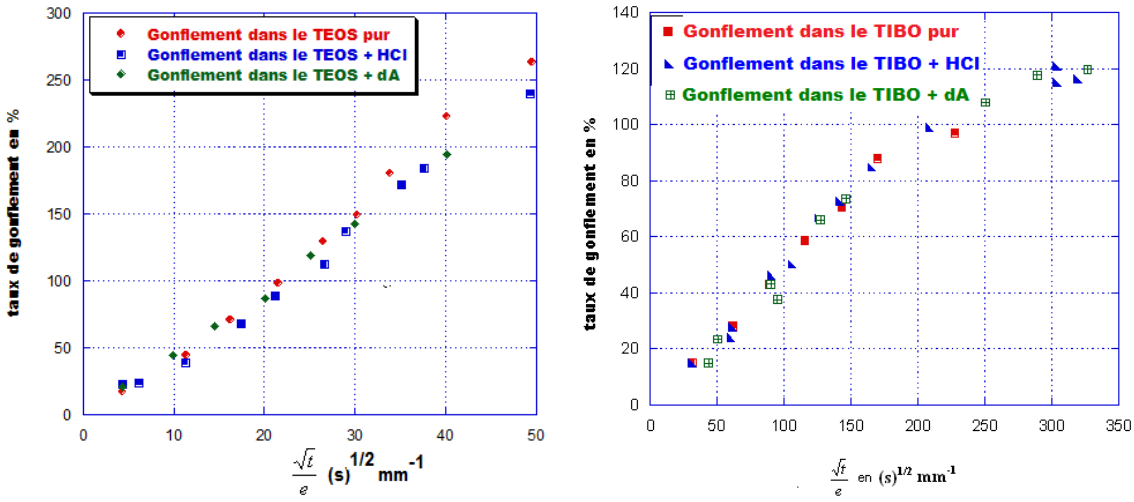
Nous en déduisons que le cœfficient de diffusion du TEOS est environ 30 fois plus grand que celui du TIBO. Cette différence est due à la viscosité plus faible du TEOS par rapport au TIBO. On peut aussi évoquer la taille des molécules d'alcoxydes par rapport à la maille du réseau PDMS.



(a) TEOS (b) TIBO

FIGURE 2.4 – **Absorption des deux alcoxydes en fonction du temps**

Les **figures 2.4 (a) et (b)** représentent le taux de gonflement en fonction du temps d'immersion pour les différentes solutions (alcoxyde pur et alxoxyde plus catalyseur). Il apparaît que l'ajout de catalyseur n'influe pas sur la diffusion de l'alcoxyde. C'est essentiellement dû au fait qu'on ajoute des quantités faibles de catalyseur. Le TEOS diffuse plus facilement dans la matrice PDMS du fait qu'il est moins visqueux que le TIBO. En passant à la représentation en fonction de la coordonnée réduite $\frac{\sqrt{(t)}}{e}$, les points relatifs aux différentes solutions s'alignent autour d'une droite de même pente pour chaque alcoxyde (**figures 2.5 (a) et (b)**). Ce résultat montre que l'absorption des deux alcoxydes suit une loi similaire à celle de Fick et est donc régie par le phénomène de diffusion. Mais pour des temps de gonflement très longs comme pour le TIBO, les points se décalent de la droite génératrice indiquant une perturbation de la diffusion. Cette perturbation peut être attribuée à un début de formation des particules ou à une saturation du réseau. Donc pour rester dans le cadre d'une diffusion régie par la loi de Fick pour le TIBO, il faut respecter la condition $\frac{\sqrt{(t)}}{e} < 200$.



(a) TEOS (b) TIBO

FIGURE 2.5 – **Absorption des deux alcoxydes en fonction de $\frac{\sqrt{(t)}}{e}$**

2.4.3.2 Etape de génération des charges : résultats

2.4.3.2.1 Présentation des spectres FTIR-ATR du PDMS et des précurseurs

La Réflexion Totale Atténuée (de l'anglais Attenuated Total Reflectance : ATR) est une technique très adaptée à l'étude des changements de composition de la surface des polymères. Elle est très utile pour l'étude des échantillons difficiles à analyser en spectroscopie à transmission : échantillons opaques ou trop épais, échantillons dont l'analyse conduit à une saturation du spectre.

☞ **Principe de l'ATR**

Lors de l'analyse ATR, l'échantillon est maintenu en contact avec un cristal prévu pour permettre une réflexion interne totale. Un rayon infrarouge arrive sur le cristal où est déposé le matériau à étudier (**figure 2.6**). La réflexion interne du rayon dans le cristal crée une onde évanescente qui, à chaque réflexion, continue au-delà de la surface du cristal et pénètre sur environ $1\mu m$ d'épaisseur.

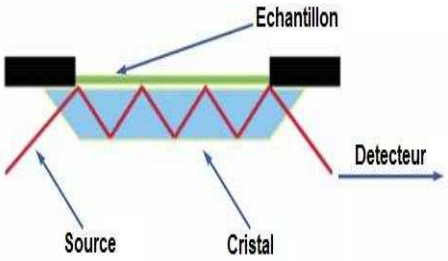


FIGURE 2.6 – **Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)**

La profondeur de pénétration est fonction de la longueur d'onde, de l'angle d'incidence du faisceau et du matériau. Elle est définie par la formule suivante :

$$d_p = \frac{\frac{\lambda}{n_1}}{2\pi(sin^2\theta - (\frac{n_2}{n_1})^2)^{1/2}} \tag{2.10}$$

où λ est la longueur d'onde du rayon incident et θ est l'angle d'incidence. Par ailleurs, $\frac{n_2}{n_1}$ doit être supérieur à un pour qu'il ait réflexion. La qualité du contact entre le cristal et l'échantillon est un paramètre très important pour une étude par ATR.

La grande difficulté est de reproduire le même contact d'une expérience à l'autre, ce qui empêche l'obtention de résultats quantitatifs en ATR. Dans notre étude, nous veillons à appliquer la pointe de la même manière pour tous les échantillons étudiés.
Dans la suite les spectres ATR-FTIR du PDMS pur et des précurseurs sont présentés pour choisir les bandes qui nous permettrons de suivre l'hydrolyse de nos alcoxydes.
Les spectres ATR-FTIR ont été obtenus sur un appareil Bruker tensor 27. Les spectres sont enregistrés dans la gamme du moyen-IR et sont le résultat de l'accumulation de 32 acquisitions successives.

☞ **Le PDMS**

La **figure 2.7** montre le spectre ATR-FTIR du PDMS :

* La bande à 2962 cm^{-1}caractérise la vibration de valence asymétrique des groupements CH_3.
* A 1413 cm^{-1} la déformation asymétrique des CH_3 est matérialisée par une faible bande.
* La bande à 1258 cm^{-1} correspond au mode de déformation symétrique des CH_3 portés par le silicium [16].

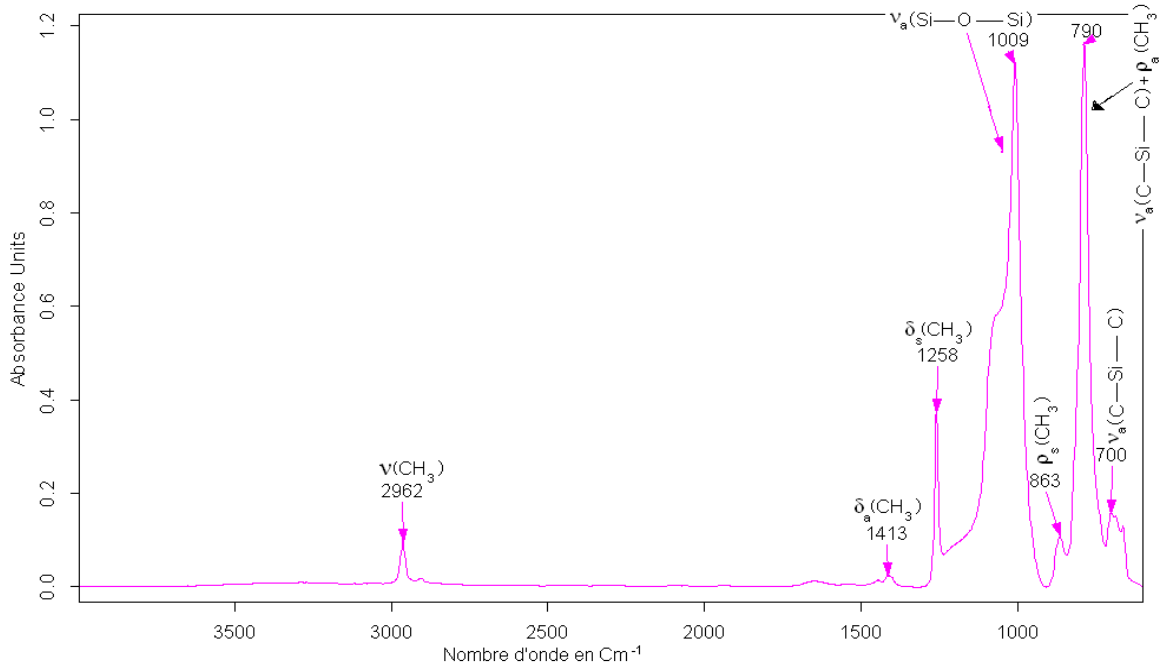


FIGURE 2.7 – **Spectre ATR PDMS pur**

* La bande à 1000 - 1100 cm^{-1} représente $\nu_a(Si-O-Si)$, cette bande nous servira à mettre en évidence l'ajout de particules SiO_2.
* Les autres bandes sont annotées sur la figure : le roulis des CH_3 à 863 ; $\nu_a(C-Si-C)+\rho_a CH_3$ à 790 cm^{-1} et $\nu_s(C-Si-C)$ à 700 cm^{-1} [17]

☞ **Le butoxyde de titane**

La **figure 2.8** donne le spectre du TIBO. Nous nous servirons des bandes à 1460 cm^{-1} et à 1375 cm^{-1} pour suivre les réactions d'hydrolyse et de condensation. La bande à 1375cm^{-1} correspond à la déformation symétrique des CH_3 alors que la bande à 1460cm^{-1} est attribuée au cisaillement du CH_2 et à la vibration de déformation asymétrique des CH_3.

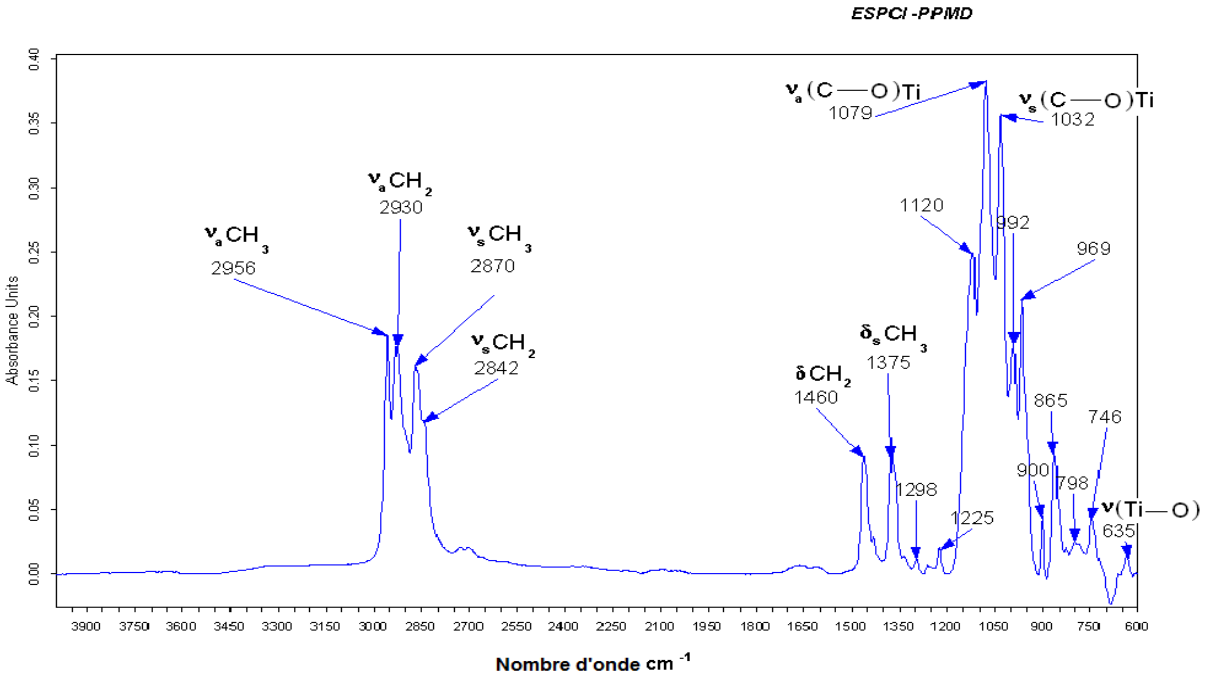


FIGURE 2.8 – **Spectre ATR du TIBO pur**

☞ **Le TEOS**

La **figure 2.9** donne le spectre ATR-FTIR du TEOS pur. L'attribution des bandes a été effectuée en se basant sur les interprétations données dans la littérature [18].

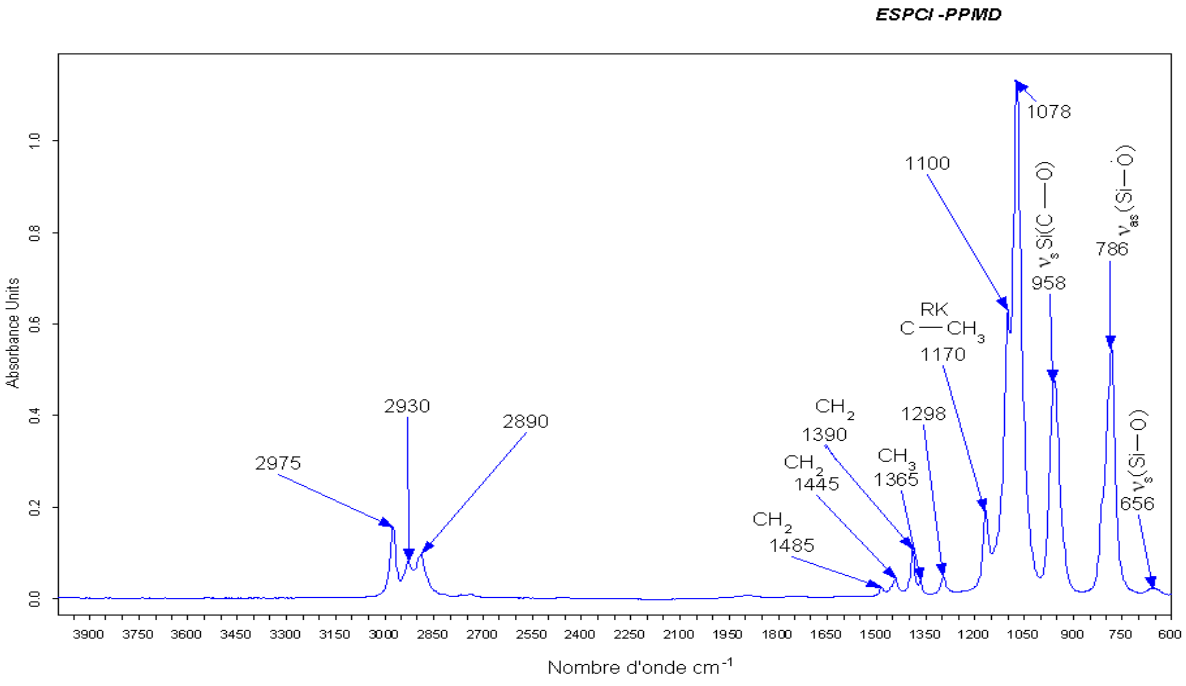


FIGURE 2.9 – **Spectre ATR du TEOS pur**

Nous suivrons dans le processus d'hydrolyse, les bandes à 1485, 1390, 1445 et 1365 cm^{-1} associées aux groupements CH_2 et CH_3.

2.4.3.2.2 Catalyse à base d'étain

☞ **Résultats**

Les **figures 2.10 et 2.11** représentent respectivement le suivi de la réaction d'hydrolyse du TIBO et du TEOS absorbés par le film en fonction du temps par ATR-FTIR. Pour cela, nous prenons le spectre du film de PDMS pur, le film gonflé puis celui du film qui a séjourné dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau pendant différentes durées.

Pour le TIBO, nous avons suivi la bande à $1460cm^{-1}$ associée aux déformations $\delta CH_2 + \delta_a CH_3$ et la déformation symétrique du CH_3 ($\delta_s CH_3$) à $1375cm^{-1}$ (**figure 2.10**). Ces deux bandes diminuent au cours du temps et disparaissent totalement au bout de deux à trois heures. Cette évolution indique le changement de structure du TIBO dû à l'hydrolyse. Ce temps correspond à celui trouvé par Mc Carthy et al. [15]. Ces auteurs ont suivi l'apparition des particules au cours du temps par SAXS et observent qu'au bout de deux à trois heures, le processus de réaction est terminé.

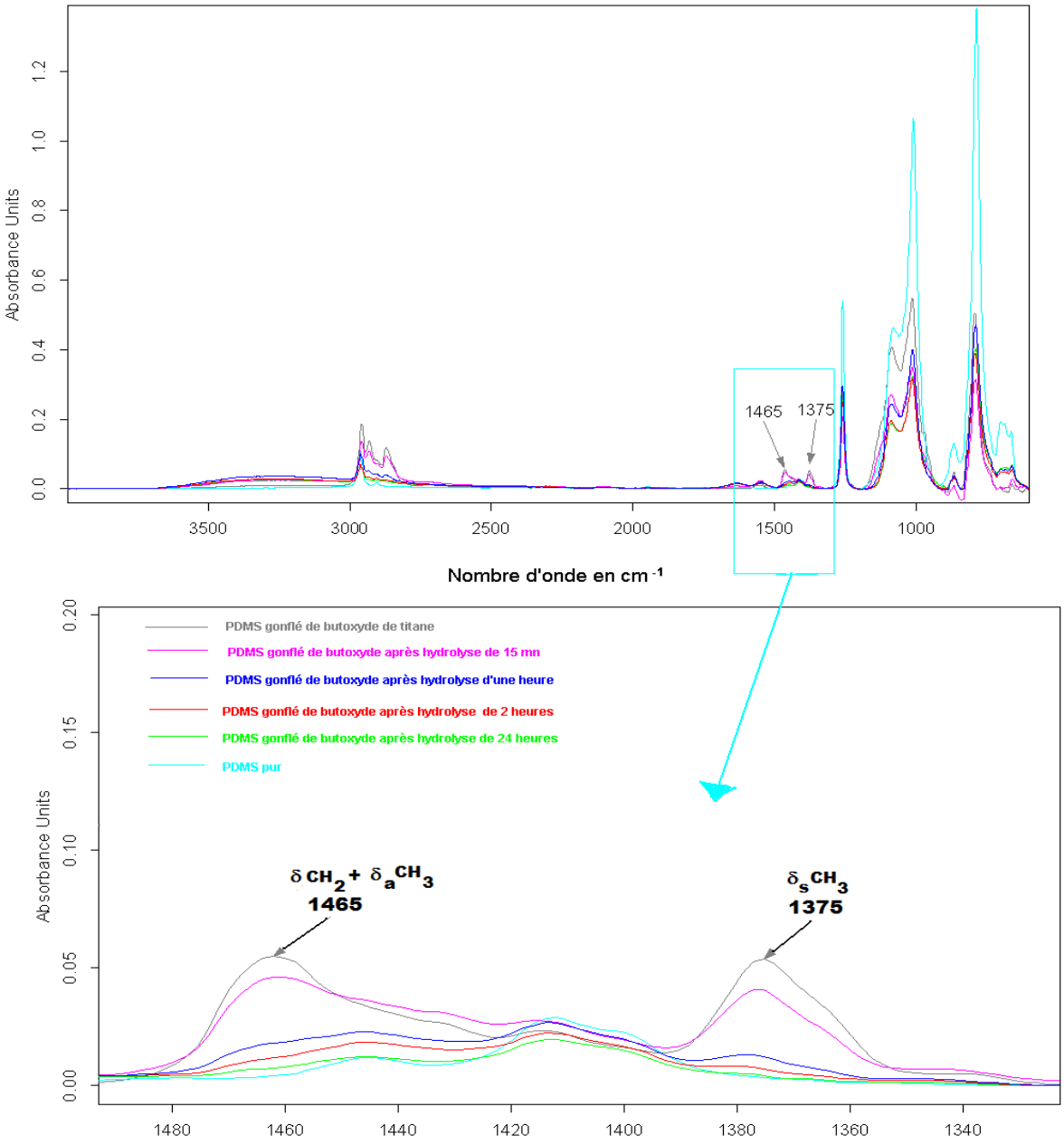


FIGURE 2.10 – **Spectre ATR du suivi de l'hydrolyse du TIBO**

Pour le TEOS, la **figure 2.11** montre l'évolution des bandes associées aux groupements CH_3 et

CH_2 en fonction du temps. Au bout de 4 à 8 heures ces bandes disparaissent totalement ; une fois encore ce temps coïncide avec le temps trouvé par Mc Carthy. Les temps trouvés 2 heures pour le TIBO et 4 heures pour TEOS confirment la différence de réactivité entre les alcoxyde de titane et de silicium.

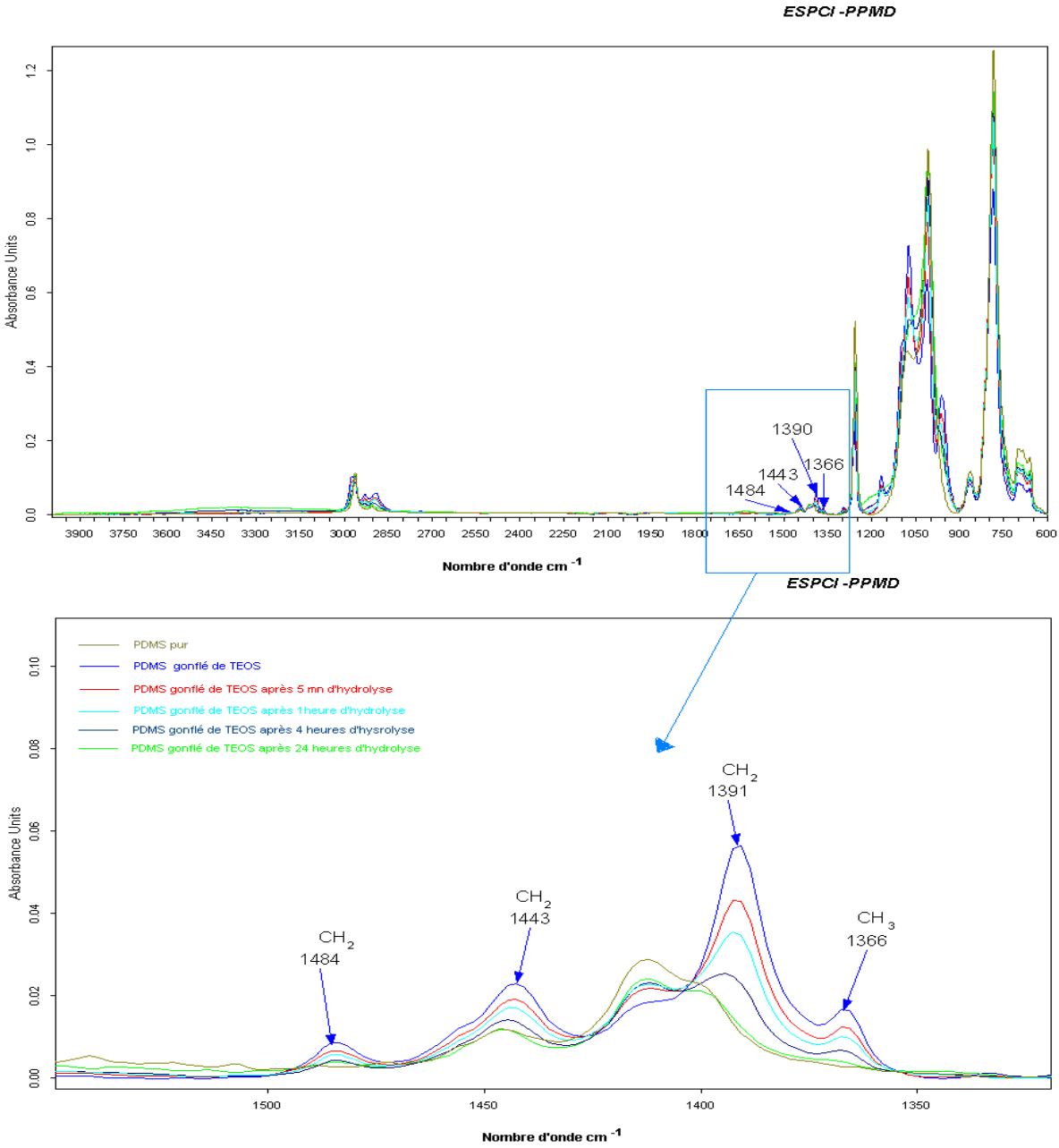


FIGURE 2.11 – Spectre ATR du suivi de l'hydrolyse du TEOS

Le taux d'absorption de l'alcoxyde permet de calculer le taux de silice théorique (ou taux d'oxyde de titane théorique) dans l'hypothèse d'une conversion totale. Ce taux peut être comparé à celui obtenu expérimentalement par simple pesée de l'échantillon.
Les **figures 2.12 et 2.13** donnent le taux de charge en fonction du taux de gonflement. Ces figures permettent de comparer les taux obtenus et les taux de charge théoriques dans le cas d'une conversion totale de l'alcoxyde absorbé. Sur ces figures, les lignes continues représentent les taux de charges dans l'hypothèse d'une conversion totale de l'alcoxyde. Pour les deux alcoxydes, la conversion en oxyde est totale mais sur des temps d'hydrolyse et de condensation différents. Dans le cas du TEOS pour arriver à une conversion totale on a dû laisser les échan-

tillons 48 heures en présence d'eau, 24 heures suffisent pour le TIBO. L. Dewimille [10] a montré que pour le TEOS (concentration de catalyseur 1.75% molaire dans le TEOS), qu'avec 24 heures en présence d'eau, on peut aboutir à une réaction totale. Une diminution de la concentration de catalyseur ralentit la réaction du TEOS, en effet pour une concentration en catalyseur de 0.99%, la réaction n'est complète qu'au bout de 48heures.

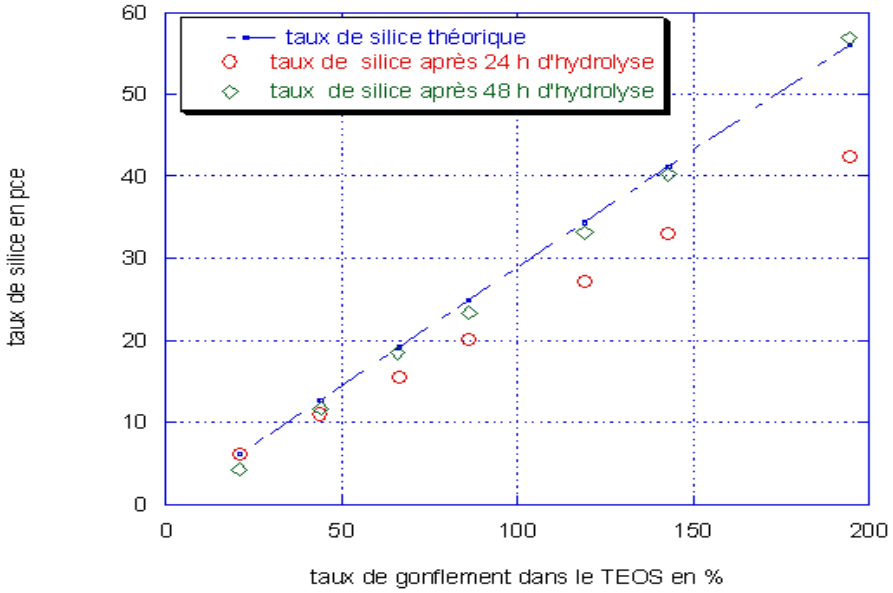


FIGURE 2.12 – **Taux de silice (en pce) en fonction de la quantité de TEOS absorbée après une hydrolyse de 24 ou 48 heures. En trait continu bleu, taux de silice dans l'hypothèse d'une conversion totale du TEOS absorbé en silice**

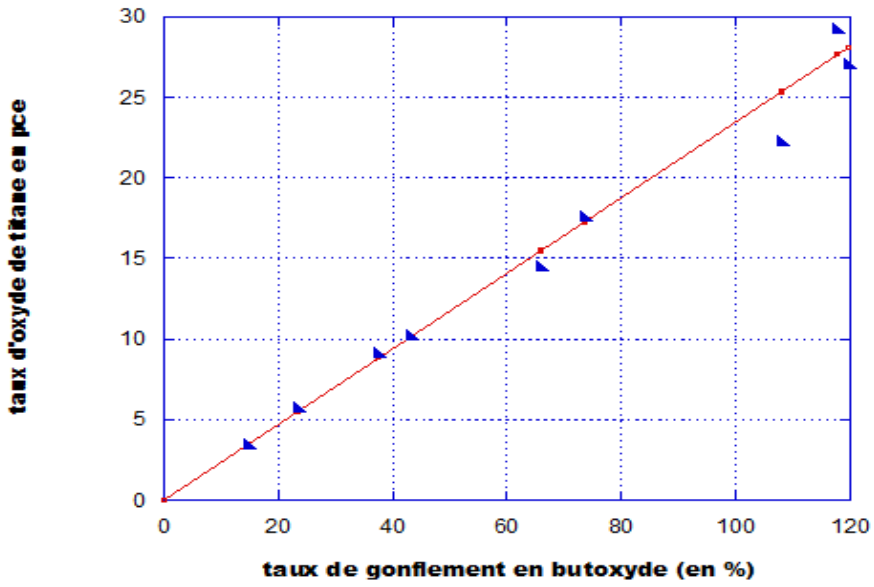


FIGURE 2.13 – **Taux d'oxyde de titane (en pce) en fonction de la quantité de TIBO absorbée. En trait continu rouge, taux d'oxyde de titane dans l'hypothèse d'une conversion totale du TIBO absorbé en oxyde de Titane**

Nous avons suivi l'augmentation du taux de silice dans la matrice PDMS par ATR en regardant l'évolution de la bande à $1000-1100cm^{-1}$ attribuée à $\nu_a(Si-O-Si)$ (**figure 2.14**). La similarité entre la matrice PDMS et la silice fait qu'elles ont cette bande en commun. La **figure 2.14** montre que cette bande augmente avec le taux de silice générée *in situ*. Sur cette figure, les spectres ont été normalisés sur la bande à $1250cm^{-1}$ du PDMS pur pour tous les échantillons chargés.

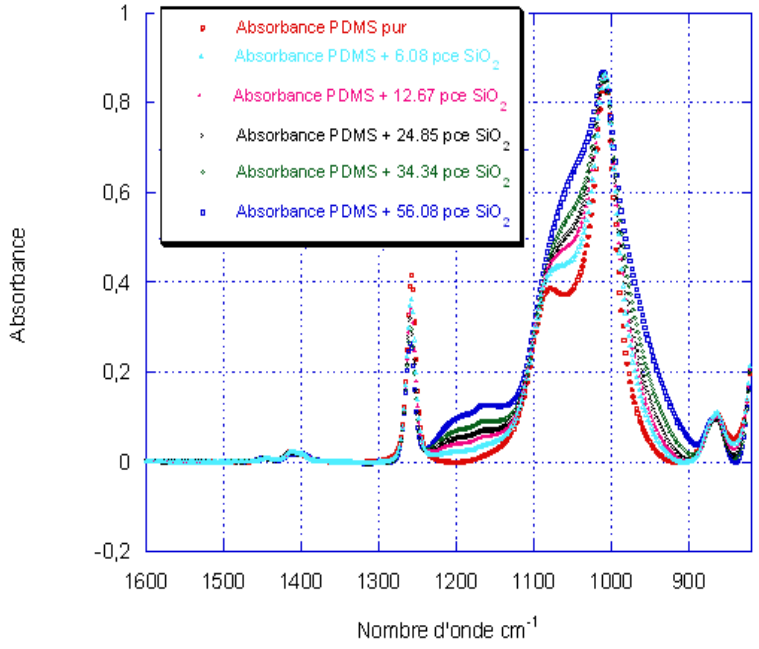


FIGURE 2.14 – **Evolution de la bande à** $1100cm^{-1}$ **en fonction du taux de charge**

Il est établi que le procédé sol-gel est très dépendant des conditions expérimentales notamment de la quantité d'eau et du pH. L'explication du mode d'action des catalyseurs à base de complexe d'étain dans le cadre de cette réaction ne fait pas l'unanimité.

☞ **Discussions**

Deux mécanismes d'action des catalyseurs à base d'étain sont évoqués pour expliquer le mode d'intervention des catalyseurs à base d'étain dans la génération de charges à partir d'un alcoxyde. Le premier considère qu'on peut assimiler le mode d'action de ces catalyseurs à celui d'un acide de Brönsted. Ces auteurs [19] considèrent que le diacétate de dibutyle étain devrait libérer de l'acide acétique sous l'action de l'eau. Ainsi cet acide acétique libéré jouerait le rôle de catalyseur. Le mécanisme pourrait être le suivant :

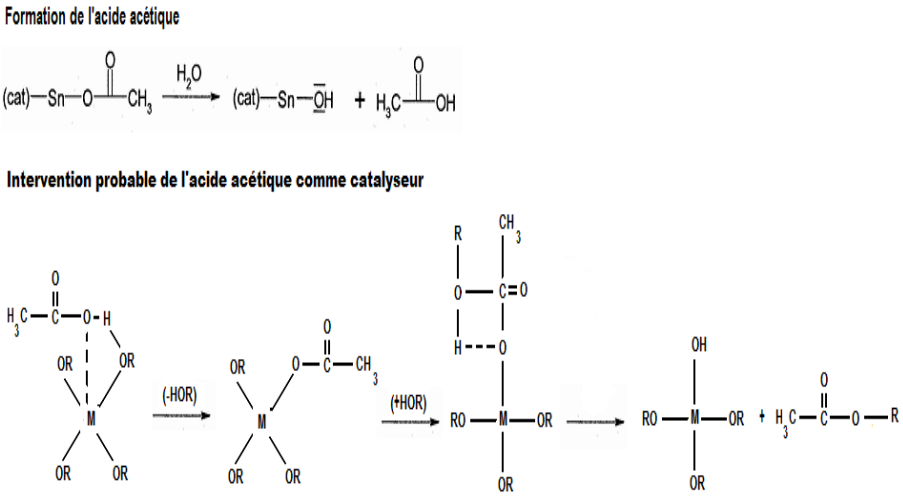


FIGURE 2.15 – **Formation et intervention de l'acide acétique comme catalyseur**

Si ce mécanisme était valable l'utilisation d'acide acétique devrait aboutir aux mêmes résultats que le diacétate de dibutyle étain. Or sur les essais effectués, on aboutit à des films d'aspects différents en utilisant le dA ou l'acide acétique. Les films sont plus compacts quand l'acide acétique est utilisé d'où une cinétique différente.

L'autre mécanisme [10] est inspiré des études de complexes d'étain (II) et (IV) utilisés comme initiateurs de polymérisation par ouverture de cycle de caprolactames [20, 21, 22]. Ce mécanisme consiste en une réaction du complexe d'étain avec une fonction hydroxyle du milieu pour donner l'amorceur réel (**figure 2.16**).

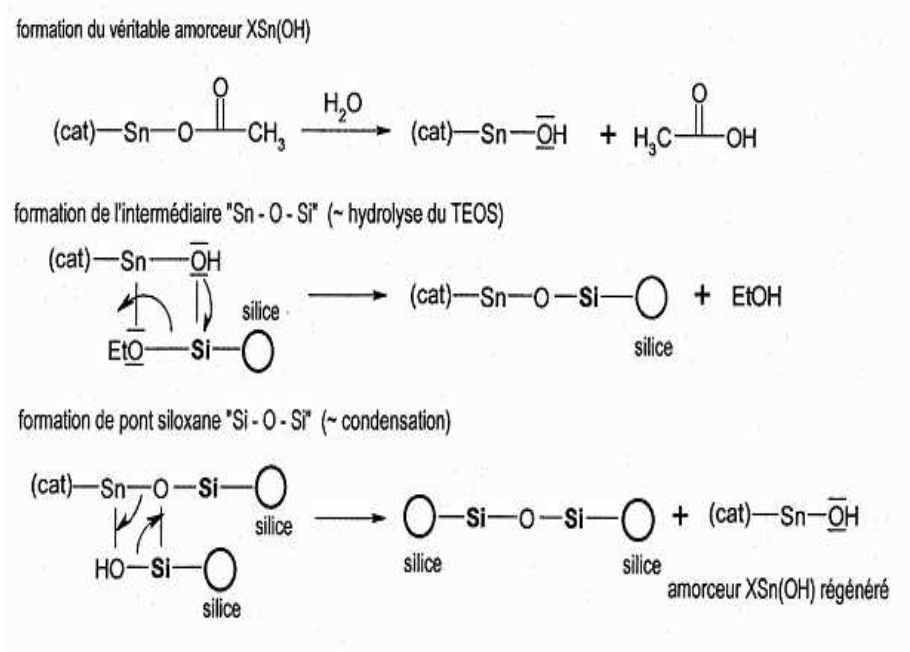


FIGURE 2.16 – **Mécanisme d'intervention du diacétate de dibutyle d'étain comme catalyseur [10]**

Les réactions **2.15 et 2.16** commencent par la production de l'amorceur, l'acide acétique et XSn(OH) respectivement. Dans les deux mécanismes, les deux amorceurs sont produits en même temps. Dès lors, il convient de se demander pourquoi l'un des deux amorceurs devrait être privilégié par rapport à l'autre lors de la formation de la particule. Pour tenir compte de la présence des amorceurs, nous envisageons que les deux **réactions 2.15 et 2.16** aient lieu simultanément dans le milieu.

2.4.3.2.3 Catalyse basique

☞ **Résultats**

L'échantillon gonflé en alcoxyde pur est plongé dans une solution aqueuse à 3% en masse de DEA pour générer SiO_2 ou 3% en masse d'ammoniaque pour générer TiO_2. Les **figures 2.17 et 2.18** représentent le taux de charge en fonction du taux de gonflement. La conversion du TIBO est complète. Pour le TEOS, quel que soit le temps d'hydrolyse on n'atteint jamais les taux maximums. Ceci est essentiellement dû à une désorption du TEOS lorsqu'on plonge le film dans l'eau. Car après avoir enlevé les films de l'eau on retrouve au fond un dépôt de particules. Par ailleurs l'équipe de Mark [23] a montré que la quantité de silice obtenue est dépendante de la quantité de diéthylamine utilisée.

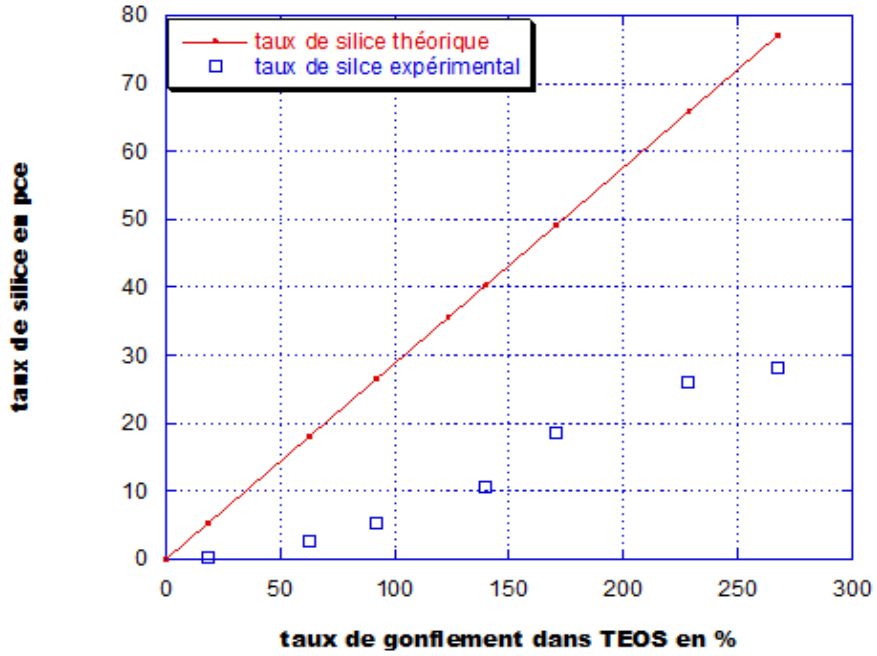


FIGURE 2.17 – **Taux d'oxyde de silice (en pce) en fonction de la quantité de TEOS absorbée. En trait continu rouge, taux de silice dans l'hypothèse d'une conversion totale du TEOS absorbé en silice**

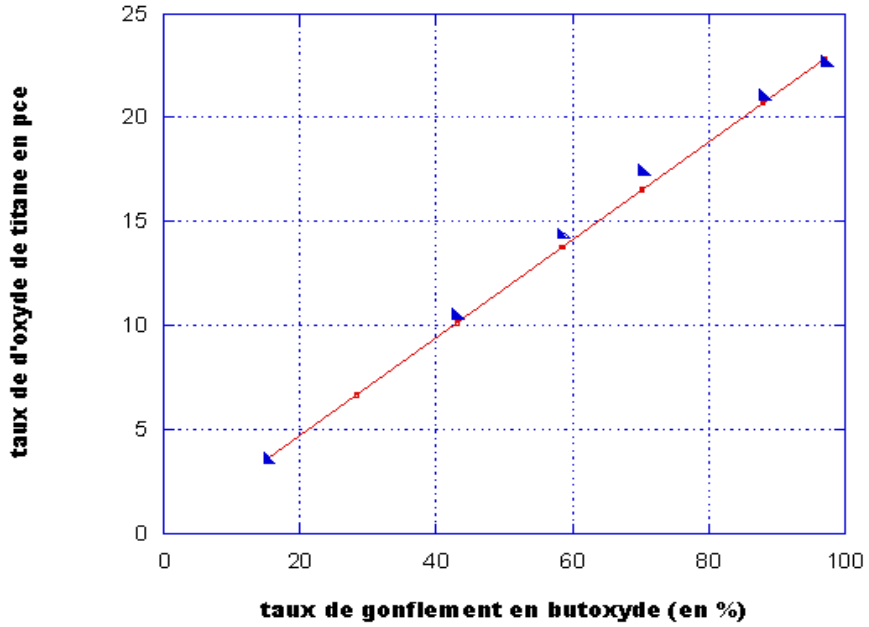


FIGURE 2.18 – **Taux d'oxyde de titane (en pce) en fonction de la quantité de TiBO absorbée. En trait continu rouge, taux d'oxyde de titane dans l'hypothèse d'une conversion totale du TIBO absorbé en oxyde de titane**

☞ **Discussions**

Une catalyse basique se produit par une substitution nucléophile d'un groupement OR par un groupe hydroxyle comme indiqué sur la figure suivante :

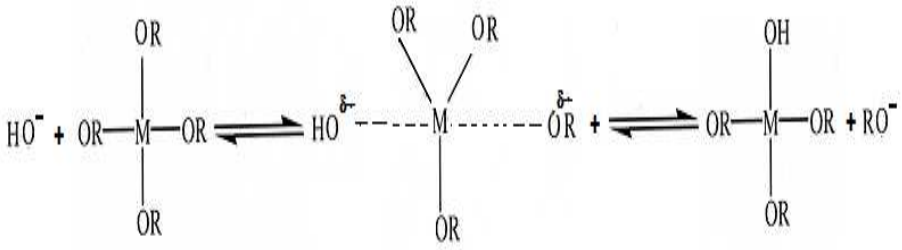


FIGURE 2.19 – **Mécanisme catalyse basique**

Nos conditions expérimentales imposent une très grande valeur de $h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_z]}$ puisque l'échantillon est plongé dans une solution aqueuse contenant la base. Dans ces conditions des polymères ramifiés, gels ou précipités sont attendus aussi bien pour le TEOS que le TIBO [12]. Un essai de suivi de la réaction de génération de TiO_2 montre que les bandes à 1375 et 1460 cm^{-1} disparaissent très rapidement. Ceci pourrait justifier le fait que le mécanisme prépondérant pour la condensation soit l'olation. Avec l'utilisation de l'ammoniaque pour la génération de TiO_2, Mark et al. [13] aboutissent à un taux maximum de charge de 65 pce et considèrent que c'est le meilleur catalyseur pour générer TiO_2. Le taux de charge maximum atteint dans ce travail se situe autour de 20 pce. Avec la DEA, les taux de charge que nous trouvons dans la génération de la silice sont conformes à ceux trouvés dans la littérature [12].

2.4.3.2.4 Catalyse acide

☞ **Résultats**

L'échantillon gonflé de TIBO ou TEOS à 3% en masse de HCl est placé dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau pendant 24 heures. La **figure 2.21** montre que la conversion du TIBO en oxyde de titane est totale. Pour le TEOS, la conversion qui est partielle (**figure 2.20**) au bout de 24 heures, aurait été totale si l'hydrolyse était maintenue pendant 48 heures.

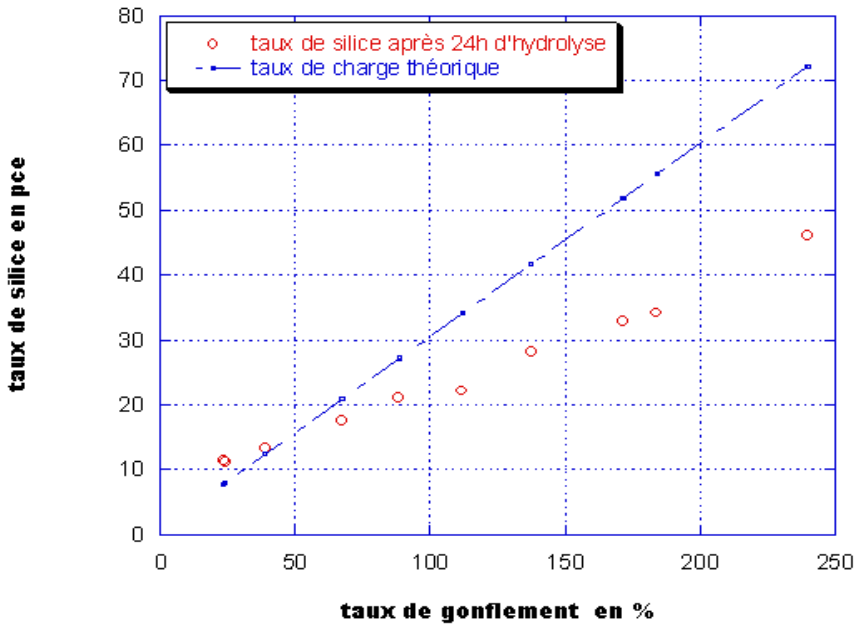


FIGURE 2.20 – **Taux de silice (en pce) en fonction de la quantité de TEOS absorbée. En trait continu rouge, taux de silice dans l'hypothèse d'une conversion totale du TEOS absorbé en silice**

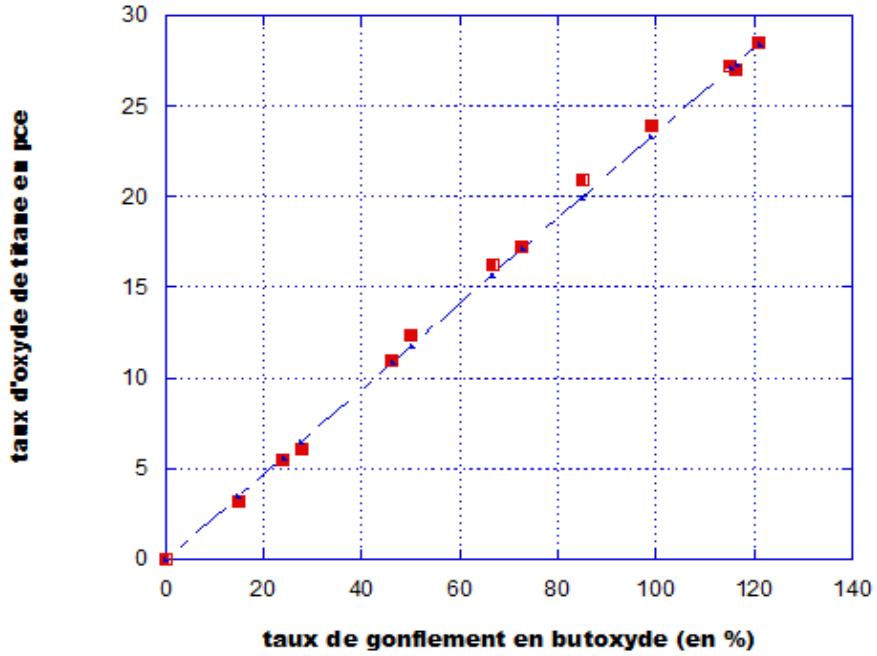


FIGURE 2.21 – **Taux d'oxyde de titane (en pce) en fonction de la quantité de TIBO absorbée. En trait continu rouge, taux d'oxyde de titane dans l'hypothèse d'une conversion totale du TIBO absorbé en oxyde de Titane**

☞ **Discussions**

Plusieurs auteurs considèrent qu'une hydrolyse acide se fait suivant une réaction électrophile. Cette réaction commence par la protonation de l'alcoxyde pour donner un groupe partant. Dans ces conditions, la réaction d'hydrolyse est gouvernée par la concentration d'hydronium donc par la valeur $m = \frac{[H^+]}{[m]}$.

Appliquons notre protocole expérimental à ce mécanisme :

i Nous avons commencé par mélanger l'alcoxyde et le catalyseur HCl. Ce qui se traduit par le mécanisme de la figure suivante :

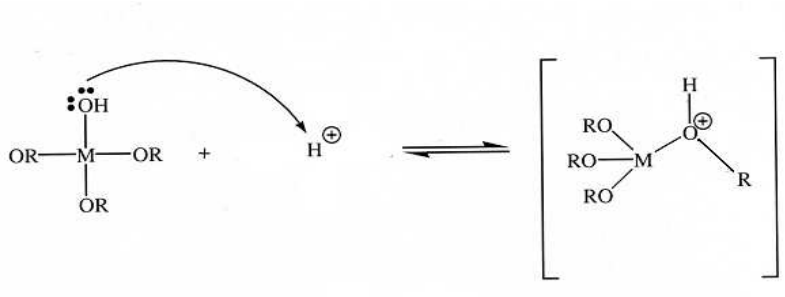


FIGURE 2.22 – **Protonation de l'alcoxyde**

Cette réaction va dépendre de la valeur de m, avec nos conditions expérimentales $m = 0.17$ pour la solution TEOS/HCl et $m = 0.28$ pour la solution TIBO/HCl.

ii L'échantillon gonflé de solution d'alcoxyde est placé dans une atmosphère saturée d'eau. Le mécanisme de la réaction est le suivant :

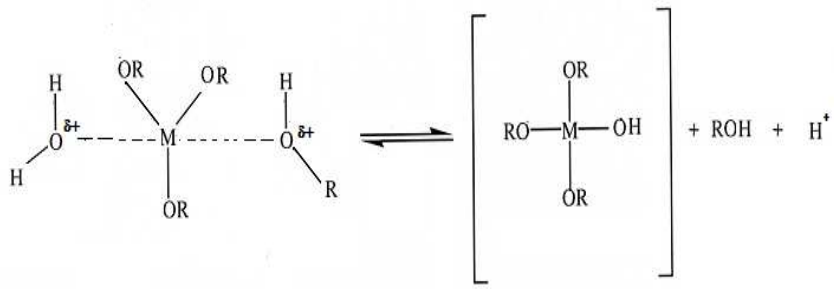


FIGURE 2.23 – **Apport d'eau et fin de réaction d'hydrolyse**

Dans nos conditions, on peut considérer que h est très élevé, ainsi une quantité d'eau suffisante va être apportée. La cinétique de la réaction dépend de m et h mais aussi de la vitesse de diffusion de l'eau dans les films. Dans la littérature, il est souvent reporté que ce type de catalyse aboutit à une réaction totale [24, 25]

2.5 Présence d'eau dans les matériaux

La présence d'eau dans les nanocomposites joue un rôle important dans le processus de renforcement notamment en influant sur l'état de surface des nanocharges. Une technique assez souvent utilisée pour mettre en évidence la présence d'eau absorbée sur les charges (silice ou oxyde de titane) est la spectroscopie d'absorption IR.
La bande à $3800 - 3200 cm^{-1}$ associée à l'élongation des OH peut nous permettre d'avoir une idée sur l'eau physisorbée. Nous avons pu l'observer par ATR pour les échantillons chargés SiO_2 et ceux chargés TiO_2 (**figure 2.24 et 25**).

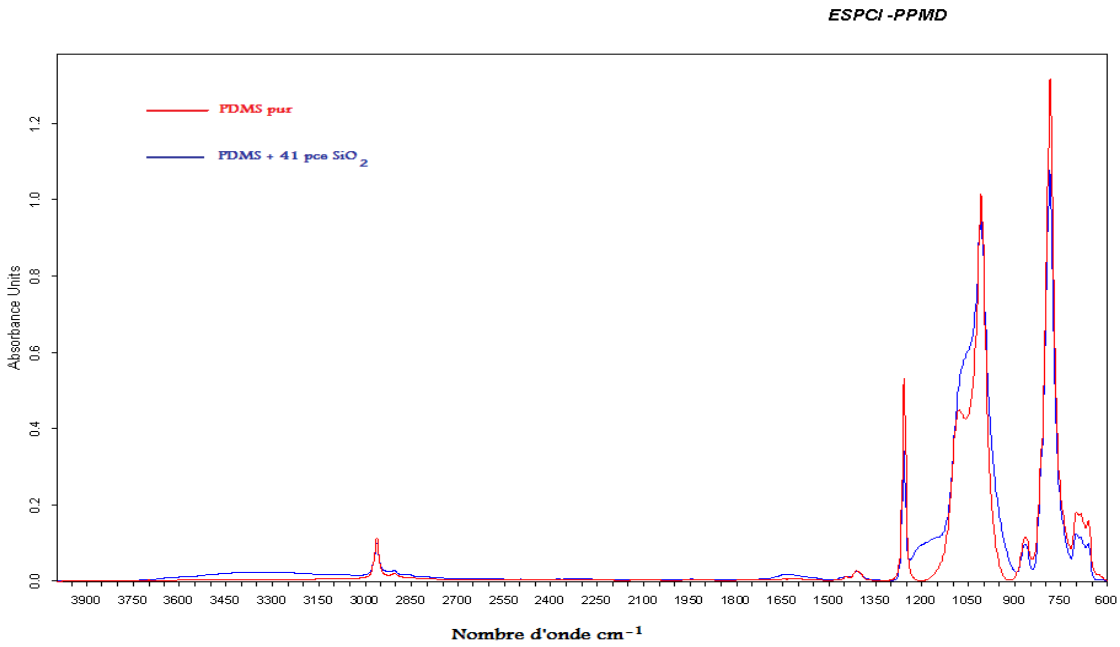


FIGURE 2.24 – **Spectres ATR du PDMS pur et du PDMS chargé de 41 pce SiO_2**

Avec la méthode de détection de l'eau par ATR, nous ne pouvons pas faire de mesure quantitative. Pour comparer les quantités d'eau présentes dans les échantillons, la spectroscopie IR à transmission est utilisée. Nos spectres saturent dans le moyen-infrarouge à cause de l'épaisseur des films et de la nature du polymère. C'est pour cette raison que le proche infrarouge est utilisé pour mettre en évidence

la présence d'eau. Il faut remarquer que le proche infrarouge correspond aux harmoniques et bandes de combinaisons des modes fondamentaux. Dans le proche-IR, nous utilisons une combinaison $(\nu + \delta)$ de la molécule d'eau qui donne une bande localisée entre $5050 - 5350 cm^{-1}$.

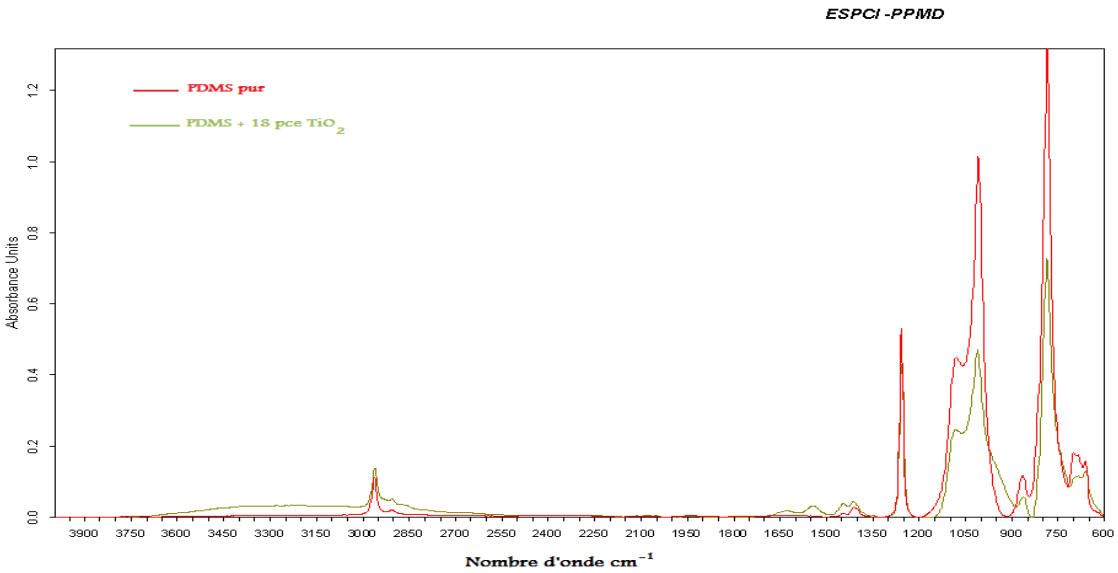
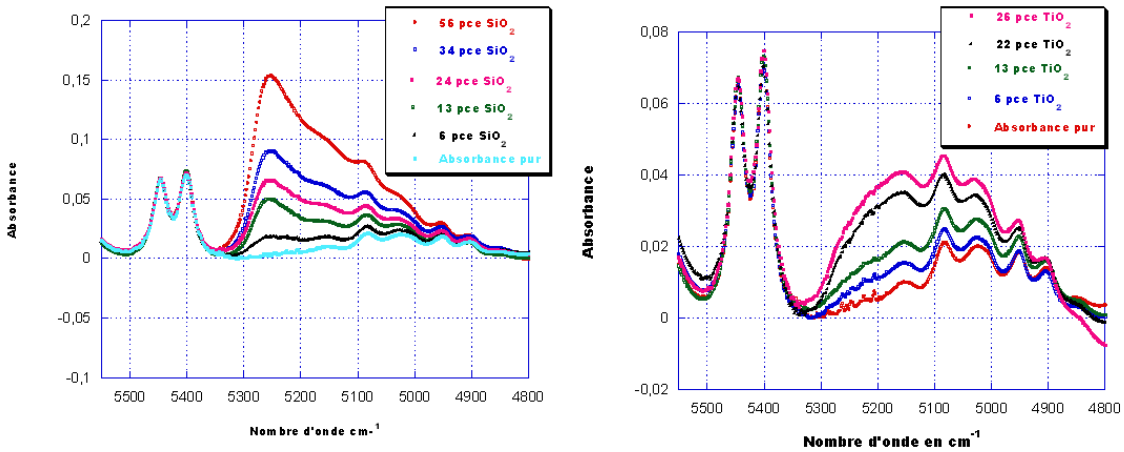


FIGURE 2.25 – **Spectres ATR du PDMS pur et de PDMS chargé de 18 pce TiO_2**

Les **figures 2.26 (a) et (b)** donnent respectivement les spectres des composites chargés de différents taux de SiO_2 et de TiO_2. La quantité d'eau augmentant avec la concentration de silice et d'oxyde de titane montre que l'eau est liée à la présence des charges. Le nombre d'onde de la bande de l'eau dans les échantillons TiO_2 est plus faible que celui des échantillons SiO_2. Ceci est attribué à des interactions plus fortes entre silanols présents à la surface de la silice et l'eau par rapport à celles entre groupements de surface de l'oxyde de titane et l'eau. Une explication possible est que les particules d'oxyde de titane sont plus condensées et donc plus accessibles aux molécules d'eau, contrairement à la structure fractale ouverte des particules de silice.

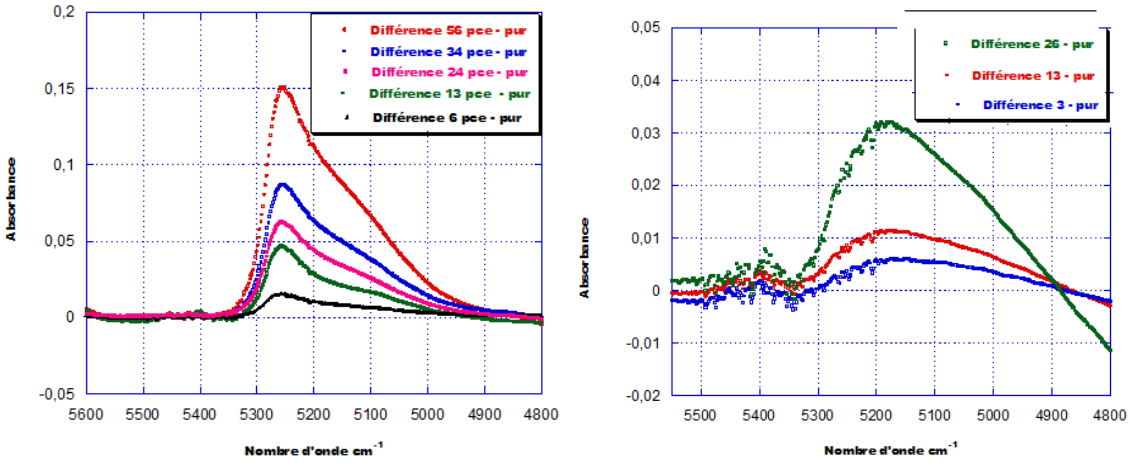


(a) Spectres proche-IR dans la gamme $4800 - 5600 cm^{-1}$ de PDMS chargé à différents taux de SiO_2

(b) Spectres proche-IR dans la gamme $4800 - 5600 cm^{-1}$ de PDMS chargé à différents taux de TiO_2

FIGURE 2.26 – **Bande de l'eau dans les différents nanocomposites**

Pour faire une comparaison relative entre les quantités d'eau, une soustraction entre le spectre du PDMS pur et l'échantillon chargé a été réalisée pour tous les taux de charges. Les **figures 2.27 (a) et (b)** donnent respectivement les résultats de la soustraction des réseaux chargés SiO_2 et TiO_2 et le PDMS pur. Ces courbes confirment la différence qui existe entre l'interface eau-silice et eau-oxyde de titane. Pour les échantillons $PDMS - SiO_2$, la bande est asymétrique avec un maximum à $5255cm^{-1}$ et la présence d'épaulements autour de $5130cm^{-1}$. La présence d'épaulements est interprétée par Burneau [26] comme l'existence d'eau liée à des silanols présents à l'intérieur des pores et accesssibles. Pour TiO_2, la bande est asymétrique et très large avec un maximum à $5190cm^{-1}$. La largeur de la bande dans les échantillons $PDMS - TiO_2$ implique la présence de plusieurs espèces.

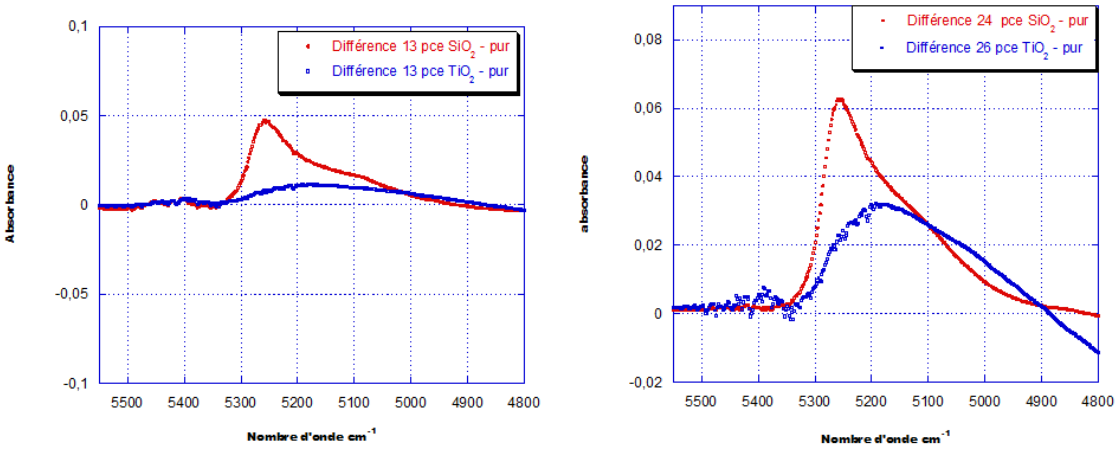


(a) Spectres de différence entre les composites à différents taux de SiO_2 et le PDMS pur

(b) Spectres de différence entre les composites à différents taux de TiO_2 et le PDMS pur

FIGURE 2.27 – **Spectres de différences entre les composites à différents taux de charge et le PDMS non-chargé**

A même taux de charge, la **figure 2.28** montre la présence d'une plus grande quantité d'eau à la surface de SiO_2. Ceci devrait se traduire par plus de possibilité de liaisons hydrogènes pour SiO_2 et donc des interactions plus fortes avec le PDMS.

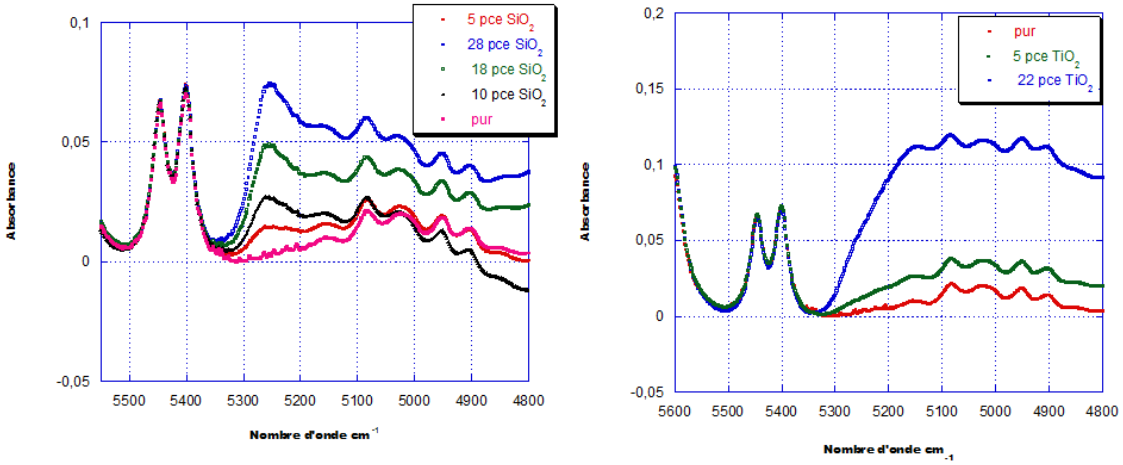


(a) 13

(b) 24

FIGURE 2.28 – **Comparaison de la bande de l'eau entre échantillons chargés SiO_2 et TiO_2**

Nous avons vu que pour un même catalyseur, les échantillons SiO_2 et TiO_2 ont des interactions différentes avec l'eau. Les **figures 2.29 (a) et (b)** donnent les spectres des échantillons SiO_2 et TiO_2 synthétisés en présence de catalyseurs basiques.



(a) Spectres proche-IR dans gamme 4800-5600 cm^{-1} de PDMS chargé à différents taux de SiO_2 (catalyseur DEA)

(b) Spectres proche-IR dans gamme 4800-5600 cm^{-1} de PDMS chargé à différents taux de TiO_2 (catalyseur (ammoniaque)

FIGURE 2.29 – **Bande de l'eau sous catalyse basique**

Pour les échantillons chargés de TiO_2 et de SiO_2 "étain", toutes les lignes de base rejoignent celle du polymère pur vers $4800cm^{-1}$. Or pour les échantillons TiO_2 et SiO_2 "basique", les lignes de base divergent. Ceci peut être dû à l'aspect des films qui sont moins transparents pour les échantillons catalysés par une des deux bases (DEA ou ammoniaque). Cette opacité peut être induite par la présence d'eau piégée sous forme de clusters. Le fait d'immerger directement le film dans une solution aqueuse peut avoir causé la présence de clusters d'eau.
Nous avons pu remarquer que selon la nature de la charge (SiO_2, TiO_2), la nature du catalyseur et la manière dont l'eau est apportée pour la synthèse, la bande de l'eau n'avait pas la même forme. Cela présume d'espèces différentes selon les conditions de synthèse.

2.6 Questions suscitées par la méthode de synthèse

L'une des questions est de se demander si le gonflement du film est uniforme de la surface au centre du film. Comme l'alcoxyde diffuse de la surface vers l'intérieur, si l'alcoxyde n'a pas atteint le centre du film au début de l'hydrolyse, il y aurait un éventuel gradient de charge formé de la surface vers l'intérieur du film. Donc on aurait une partie plus faiblement chargée par rapport à la surface du film (**figure 2.30**).

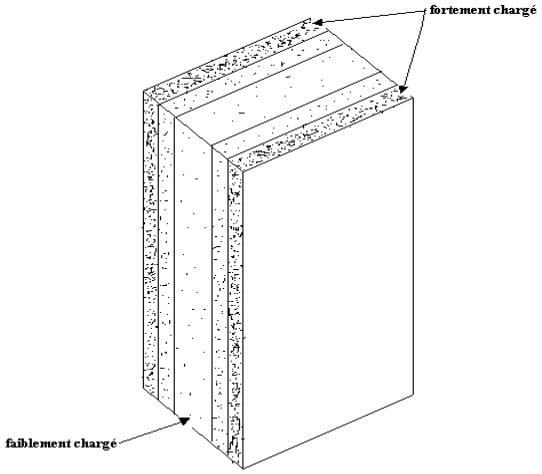
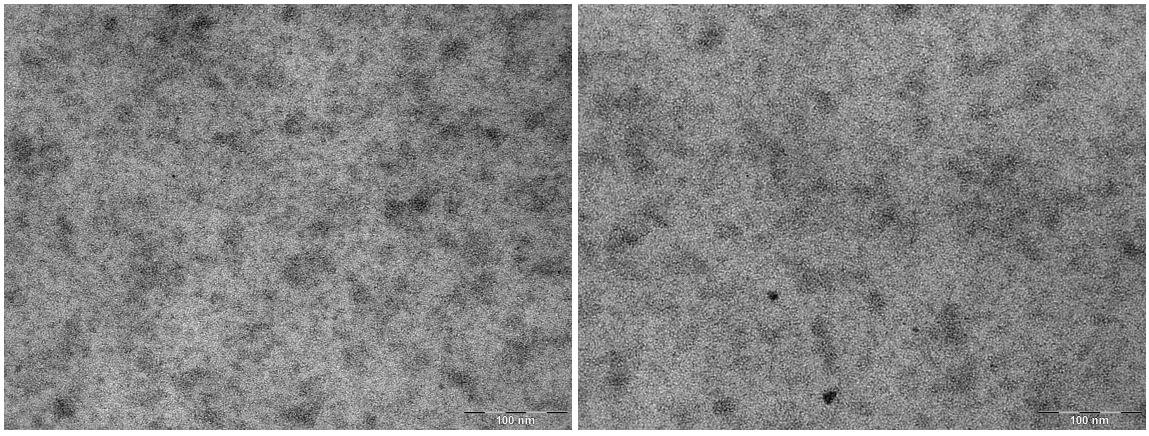


FIGURE 2.30 – **Schéma de l'existence éventuelle d'un gradient de charge**

Pour lever ce doute, des observations en microscopie électronique à transmission ont été effectuées. Pour cela, des coupes ont été réalisées à -140°C par ultramicrotomie sur la croûte et à différentes profondeurs par rapport à la surface. Les résultats sont présentés sur la **figure 2.31**. Il apparaît que quel que soit l'endroit où l'observation est faite l'état de dispersion reste le même. Ainsi l'inexistence de gradient est prouvée dans la limite de sensibilité de la technique.



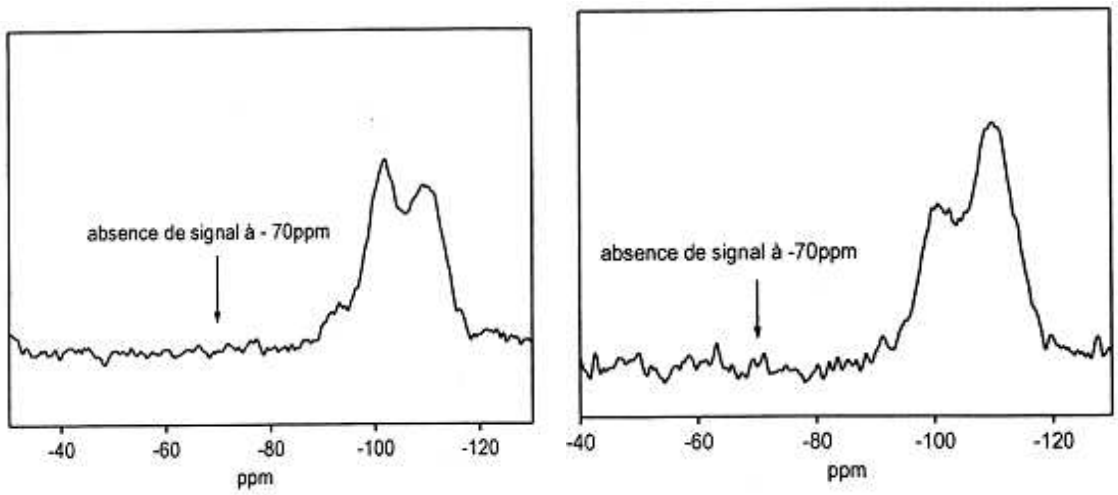
(a) (b)

FIGURE 2.31 – **MET de PDMS + 23 pce TiO_2 sur la croûte à différents endroits**

Nous avons choisi de ne monter que ces deux images, les autres étant très similaires à celles-ci. Le choix de films chargés d'oxyde de titane pour faire la vérification réside dans le fait qu'il était plus susceptible de former un gradient vu la plus grande viscosité et la plus grande réactivité des alcoxydes de titane.

La seconde question réside dans les taux de charge mesurés. Malgré le suivi par ATR de la réaction d'hydrolyse et la vérification par pesée les taux de charge mesurés sont-ils réels ? Vu que l'ATR est une méthode non quantitative et que la pesée ne différencie pas les restes d'alcoxydes et les charges dans le film, le doute reste permis. Le tout est de savoir s'il y a des restes d'alcoxyde dans le film susceptible d'influencer le taux de charge. Pour répondre à cette question nous nous sommes basés sur une étude [10] précédemment effectuée au laboratoire sur des systèmes similaires. Les spectres RMN ^{29}Si d'échantillons PDMS chargés SiO_2 prouvent qu'il ne reste pas du TEOS résiduel. Ceci se justifie

par l'absence de signal vers -70 ppm sur les spectres **figure 2.32 (a) et (b)**.



(a) 45 pce (b) 20 pce

FIGURE 2.32 – **Spectres RMN $^{29}Si - MAS$ d'échantillons (a) "étain" 45 pce (b) "basique" 20 pce [10]**

Vu que tout le TEOS réagit et ayant montré que notre TIBO est plus réactif dans les mêmes conditions, nous en concluons qu'il ne devrait pas rester de TIBO. Dans la même étude, des spectres RMN de ^{1}H et du ^{13}C montrent pour les échantillons basiques la présence de traces de groupes éthoxy (-OEt) appartenant à l'éthanol ou à des fonctions -OEt non hydrolysées du silicium. Quant aux échantillons "étain", des traces de catalyseurs et de groupes -OEt sont détectés. Quel que soit le produit détecté, il n'est présent que sous forme de traces et donc devrait être négligeable par rapport au taux de charge. En se basant sur l'étude par ATR et par pesée et l'étude complémentaire RMN, on peut conclure que les précurseurs ne restent que sous forme de traces. Dans ces conditions, les taux de charge que nous avons trouvés sont réels et acceptables.

Nous avons pu constater que les différences majeures entre les alcoxydes résident :

- ☞ **Dans la viscosité qui influence l'étape de diffusion et restreint la gamme de taux de charge couverte pour le TIBO. Le taux de charge maximum pour le TIBO est de 30 pce avec des temps de gonflement très longs (4 à 8 heures) alors que pour le TEOS il dépasse 50 pce sur un temps de gonflement assez court (moins d'une heure).**

- ☞ **Dans la réactivité et donc la cinétique des réactions de synthèse, en effet pour le TIBO un séjour en présence d'eau de 24 heures aboutit à une réaction totale quel que soit le catalyseur, ce qui n'a pas été le cas pour le TEOS. A partir de là, il convient de regarder quel impact auront ces différences sur la dispersion et la morphologie de la silice et de l'oxyde de titane.**

Bibliographie du Chapitre 2

[1] J.E. Mark and J.L. Sullivan ; J. Chemical Physics 66 (1977) 1006.

[2] S. Oulad Hammouch, G.J. Beinert and J.E Herz ; Polymer 37 (1996) 3353.

[3] Q. Wendy, J.E. Mark ; Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 206.

[4] H. Takeuchi and C. Cohen ; Macromolecules 32 (1999) 6792.

[5] A.L. Andrady, M.A. Llorente and J.E. Mark ; J. Chemical Physics 72 (1980) 2282.

[6] J.M. Breiner and J.E. Mark ; Polymer 39 (1998) 5483.

[7] P. Audebert, C. Cattey, C. Sanchez, P. Hapiot ; J. Phys. Chem. 102 (1998) 1193.

[8] R. Aelion, A. Lœbel and F. Eirich ; J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 1605.

[9] E. Akerma ; Acta Chem. Scand. 11 (1957) 298.

[10] L. Dewimille ; Thèse Nanocomposite Polydiméthylsiloxane silice générée *in situ* : synthèse, structure et propriétés Université Paris VI (2005).

[11] J.M. Breiner, J.E. Mark, G. Beaugage in nanostructured powders and their industrial application ed G. Beaucage, J.E. Mark, G.T. Burns, D.W. Hua, Materials Reserch Society, Warrendale, Pa, 275,(1998).

[12] C.J. Brinker, G.W. Scherer, The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic Press 1990.

[13] S.B. Wang and J.E. Mark ; Polymer Bulletin 17 (1987) 271.

[14] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur ; Metal Alkoxides 1978.

[15] D.W. McCarthy, J.E. Mark, S.J. Clarson, B.W. Schaefer ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36 (1998) 1991.

[16] U. Masckke, T. Wagner, X. Coqueret ; Makromol. Chem. 193 (1992) 2453.

[17] B. Julián, C. Gervais, E. Cordoncillo, P. Escribano, F. Babonneau and C. Sanchez ; Chem. Mater. 15 (2003) 3026.

[18] N.B. Colthup, L.H. Daly ; Introduction to infrared and raman spectroscopy 1975.

[19] G.S. Sur, G.S. Rajan, J.E. Mark, D.W. Schaffer, G. Beaucage ; Journal of Polymer Science : Polymer Physics 41 (2003) 1897.

[20] H. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Boettcher ; Polymer 36 (1995) 1253.

[21] B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jérôme, and P. Dubois ; Macromolecules 35 (2002) 8385.

[22] M. Patel, P.R. Morrell and A.R. Skinner ; Macromolecular Symposia 180 (2002) 109.

[23] J.M. Breiner, J.E. Mark, G. Beaucage ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 37 (1999) 1421.

[24] H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser ; J. Non-Cryst. Solids ; 63 (1984) 1.

[25] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez ; Prog. Solid St. Chem. 18 (1988) 259.

[26] A. Burneau, O. Barres, A. Vidal, H. Balard, G. Ligner, E. Papirer ; Langmuir 6 (1990) 1389.

Chapitre 3

Morphologie de SiO_2 et TiO_2 générés *in situ*

Sommaire

3.1 Techniques expérimentales 67
3.1.1 Microscopie électronique à transmission (MET) 67
3.1.2 Diffusion des neutrons aux petits angles (SANS : Small Angle Neutron Scattering) 67
3.2 Généralités sur la diffusion de rayonnement aux petits angles 67
3.3 Résultats obtenus en MET 70
3.3.1 Echantillons catalysés par un dérivé de l'étain 70
3.3.1.1 Premières constatations pour les échantillons chargés de SiO_2 . . 70
3.3.1.2 Premières constatations pour les échantillons chargés de TiO_2 . . 72
3.3.1.3 Analyse granulométrique 72
3.3.2 Echantillons basiques 79
3.3.2.1 Premières constatations pour les échantillons chargés de SiO_2 . . 79
3.3.2.2 Analyse granulométrique pour les échantillons chargés de SiO_2 . 80
3.3.2.3 Premières constatations pour les échantillons chargés de TiO_2 . . 81
3.3.2.4 Analyse granulométrique pour les échantillons chargés de TiO_2 . 81
3.4 Résultats SANS 82
3.4.1 Résultats 82
3.4.2 Dimensions fractales 82
3.4.3 Maximum de corrélation 83
3.4.4 Rayon de giration 85

3.1 Techniques expérimentales

3.1.1 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les clichés de MET ont été réalisés au CERDATO-ARKEMA. Les coupes d'épaisseur nominale 100 nm ont été réalisées par ultracryomicrotomie à -140°C à l'aide d'un couteau de diamant puis examinées sous microscope. Les observations ont été effectuées sur un microscope JEOL JEM 1230 dont le canon est équipé d'un filament LaB6, la haute tension étant fixée à 80KV.

3.1.2 Diffusion des neutrons aux petits angles (SANS : Small Angle Neutron Scattering)

Les expériences de SANS ont été réalisées sur le spectromètre PACE du Laboratoire Léon Brillouin de Saclay. Cet appareil est équipé d'un détecteur multicanal formé de 30 anneaux concentriques qui peut être placé à une distance de l'échantillon allant de 1 à 5m. La longueur d'onde des neutrons est comprise entre 4 et 20 Å($\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 10\%$).

3.2 Généralités sur la diffusion de rayonnement aux petits angles

La diffusion de rayonnement aux petits angles est une méthode assez souvent utilisée pour l'étude des structures colloïdales et également pour la structure des charges. Les techniques de diffusion aux petits angles peuvent être réalisées en utilisant les rayons X (SAXS) ou les neutrons (SANS). La gamme de vecteurs de diffusion s'étend de $7.5 * 10^{-3}$ à $0.3Å^{-1}$ pour les expériences de SAXS et de $3 * 10^{-3}$ à $0.3Å^{-1}$ pour les expériences de SANS.
La **figure 3.1** donne un schéma de spectre de diffusion aux petits angles par des agrégats, des particules élémentaires et des structures atomiques. Cette figure donne une vision schématique des informations que l'on peut tirer des expériences de diffusion aux petits angles (SANS, SAXS) et de diffraction des rayons X aux grands angles (réseaux atomiques).

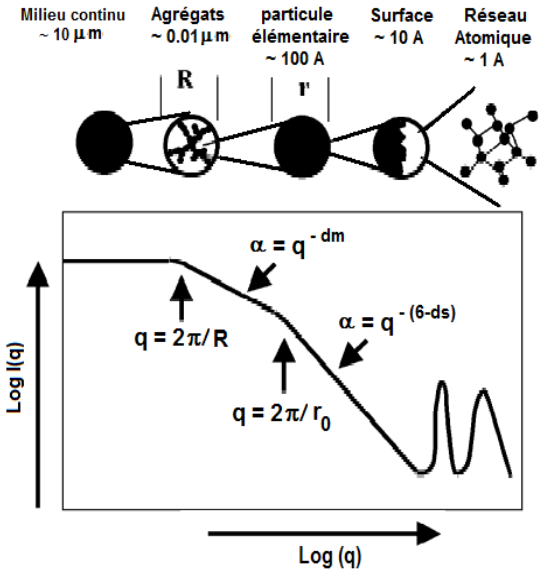


FIGURE 3.1 – **Schéma de la diffusion aux petits angles par des agrégats, des particules élémentaires et des structures atomiques [1]**

La diffusion des neutrons aux petits angles permet de sonder la structure moyenne de la matière à des échelles spatiales s'étendant de 0.5 à 50 nm [2]. C'est donc une technique adaptée à la caractérisation de nos nanocomposites dont les tailles des particules se situent dans ce domaine.

Cette technique consiste à envoyer un faisceau de neutrons de faible divergence incidente, de longueur d'onde moyenne λ, sur l'échantillon et à mesurer grâce à un détecteur, la variation d'intensité diffusée $I(\theta)$ en fonction de l'angle de diffusion θ. L'intensité I diffusée par l'échantillon est obtenue en fonction du vecteur de diffusion q par l'expression suivante.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} sin(\frac{\theta}{2}) \tag{3.1}$$

Dans le cas des systèmes hétérogènes, l'intensité diffusée contient des informations sur la structure de la phase dispersée. L'information morphologique est souvent tirée en considérant séparément les différents domaines de q. C'est pour cette raison que deux lois basées sur l'ajustement des profils sont très souvent utilisées. Ces lois sont celles de Guinier et Porod.

☞ Aux petits angles : Loi de Guinier ($qR_g << 1$)
Dans ce domaine, l'intensité diffusée s'écrit sous la forme :

$$I(q) = I_0 e^{\frac{-q^2 R_g^2}{3}} \tag{3.2}$$

R_g est le rayon de giration des particules diffusantes. Pour des particules sphériques, leur rayon est donné par :

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \tag{3.3}$$

☞ Aux grands angles : Loi de Porod ($qR_g >> 1$)
Certains matériaux sont essentiellement caractérisés par une interface entre deux milieux homogènes et de longueurs de diffusion différentes. Dans l'exemple de sphères solides de rayon R dans un polymère, l'intensité diffusée par cet ensemble de sphères est donnée par la formule :

$$I(q) \propto \left(\frac{4\pi R^3}{3}\right)^2 \frac{(sin(qR) - qRcos(qR))^2}{(qR)^6} \tag{3.4}$$

Pour les grandes valeurs de q, après un développement limité, cette intensité peut s'écrire :

$$I(q) \to \frac{2\pi(\Delta\rho)^2 S}{q^4} \tag{3.5}$$

$(\Delta\rho)^2$ est la différence de densité électronique entre les particules et la matrice et S est l'aire de l'interface particule-matrice.

Cette décroissance de l'intensité en q^{-4} décrite par la loi de Porod est la signature d'une interface nette entre deux milieux homogènes. Une autre approche basée sur les dimensions fractales a été utilisée pour décrire la dépendance de I(q) :

$$I(q) = q^{-\alpha} \tag{3.6}$$

$\alpha = D_s - 2D_m$ est une constante positive. D_s et D_m sont respectivement les dimensions fractales en masse et en surface.

Selon la valeur de α, trois types de fractales peuvent être rencontrés :

(i) $\alpha = 4$: c'est la loi de Porod. On a un système biphasique idéal constitué d'objets uniformément denses ($D_m = 3$) présentant une surface lisse ($D_s = 2$).

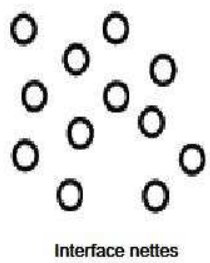


FIGURE 3.2 – $\alpha = 4$

(ii) $3 < \alpha < 4$: On est dans le cas de fractales en surface, la dimension fractale de surface est $D_s = 6 - \alpha$. Les fractales de surface sont uniformément denses mais ont une surface encore rugueuse (**figure 3.3**).

Fractales de surface

FIGURE 3.3 – $3 < \alpha < 4$

(iii) $\alpha < 3$: On est dans le cas de fractales en masse $D_m = \alpha$. La dimension fractale en masse D_m est définie par l'exponentielle reliant la masse M de l'objet à sa taille R par l'équation suivante :

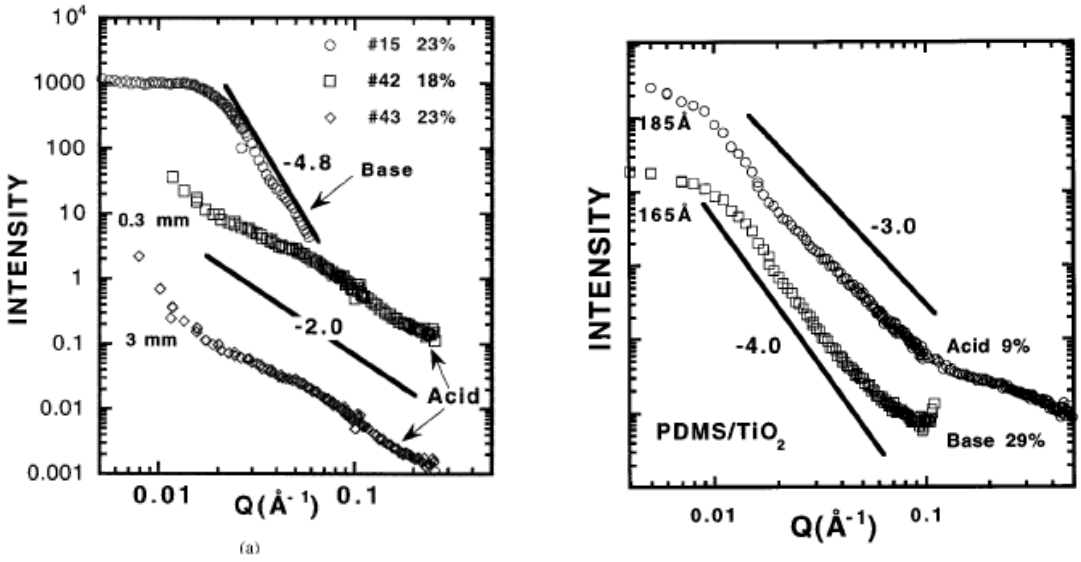
$$M \approx R^{D_m} \tag{3.7}$$

Les objets définis par cette équation font référence à des structures ramifiées de type polymérique.

Fractales de masse

FIGURE 3.4 – $\alpha < 3$ $D_m = \alpha$

Cette approche fractale a été utilisée par plusieurs auteurs [3, 5] pour l'étude de structures tridimensionnelles ainsi que pour la structure de surface des particules.
Mark et al. [4, 6] se sont appuyés sur cette approche fractale pour relier la structure des particules de silice et d'oxyde de titane à leur mode de formation. Les **figures 3.5 (a) et (b)** montrent des exemples de profils de diffusion obtenus pour des systèmes $PDMS - SiO_2$ et $PDMS - TiO_2$ respectivement. Ces systèmes ont été synthétisés par génération *in situ* en présence de catalyseurs acide et basique.



(a) SiO_2 (b) TiO_2

FIGURE 3.5 – **Profils de SAXS pour des particules *in situ* de type ``acide´´et ``basique´´[4, 6]**

Pour le système SiO_2 "basique", la pente de -4.8 correspond à une silice particulaire assez dense et ayant une interface diffuse avec la matrice PDMS. La pente de -2 pour le système "acide" suggère une structure fractale de type polymérique.
Pour le système TiO_2 ``acide´´, la pente de -3 plaide en faveur d'un système polymérique avec des domaines très ramifiés. La pente de -4 pour le système TiO_2 basique indique une structure colloïdale avec une interface nette avec le PDMS.

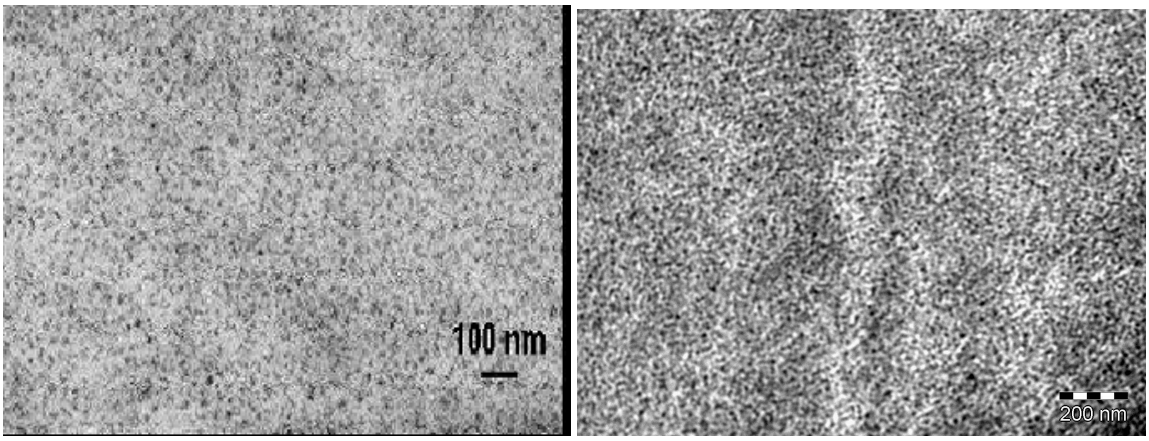
3.3 Résultats obtenus en MET

3.3.1 Echantillons catalysés par un dérivé de l'étain

Une bonne dispersion des particules est obtenue pour les deux types de charge (**figures 3.6 et 3.8**). Les images de MET révèlent cependant une différence de morphologie même en utilisant le même catalyseur pour générer les deux charges. Nous allons dans ce chapitre mettre en évidence les différences aussi bien qualitatives (état de dispersion) que quantitatives (granulométrie, SANS) dans nos échantillons.

3.3.1.1 Premières constatations pour les échantillons chargés de SiO_2

Les **figures 3.6 (a) et (b)** présentent deux exemples de clichés de MET obtenus respectivement sur des échantillons contenant 10 pce de SiO_2 et 28 pce de SiO_2, générées en présence de catalyseur à base d'étain. Les particules de silice semblent dispersées de manière uniforme en petits domaines très diffus et sans interface nette avec le polymère. La taille moyenne de ces petits domaines est de l'ordre de 5 nm.



(a) 10 pce de SiO_2 (dL) [12] (b) 28 pce de SiO_2 (dA)

FIGURE 3.6 – **Clichés MET d'échantillons chargés de particules de SiO_2 générées en présence de dérivés de l'étain**

La **figure 3.6 (b)** de l'échantillon chargé de 28 pce de silices générées en présence de dA montre que même pour les forts taux de charge, les particules de silice présentent une structure fine et diffuse suggérant l'existence d'un réseau interpénétré. Les faibles tailles de particules obtenues pourraient être liées à une limitation de celles-ci par la maille du réseau. En effet, Breiner et al. [7] ont étudié l'évolution des tailles de particules générées *in situ* dans des matrices préformées de PDMS de différentes masses moléculaires. Ils observent un lien entre la masse molaire des chaînes précurseurs de PDMS et la taille des particules de silice générées *in situ* : plus la masse molaire des chaînes de PDMS est faible, plus les tailles de particules de silice générées *in situ* sont petites. La **figure 3.7** donne l'évolution de la taille des particules générées *in situ* en fonction de la masse molaire des chaînes PDMS du réseau préformé.

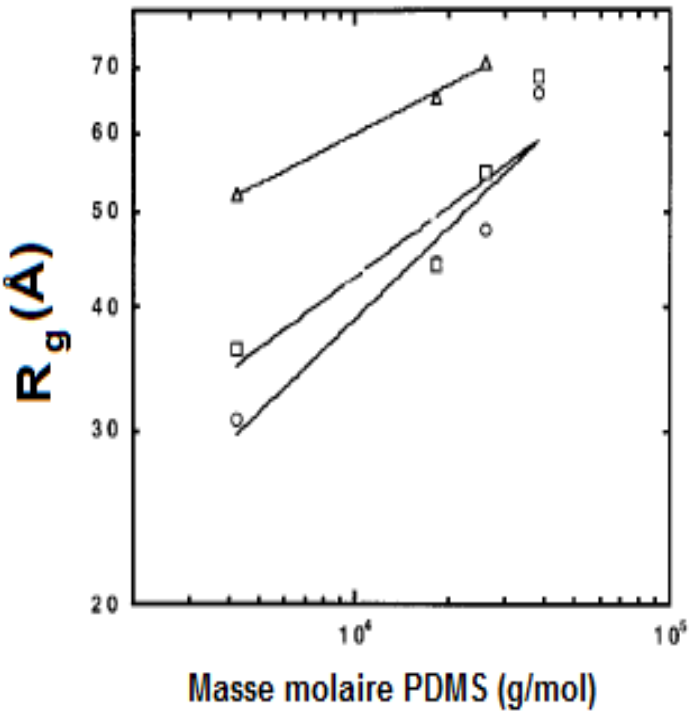
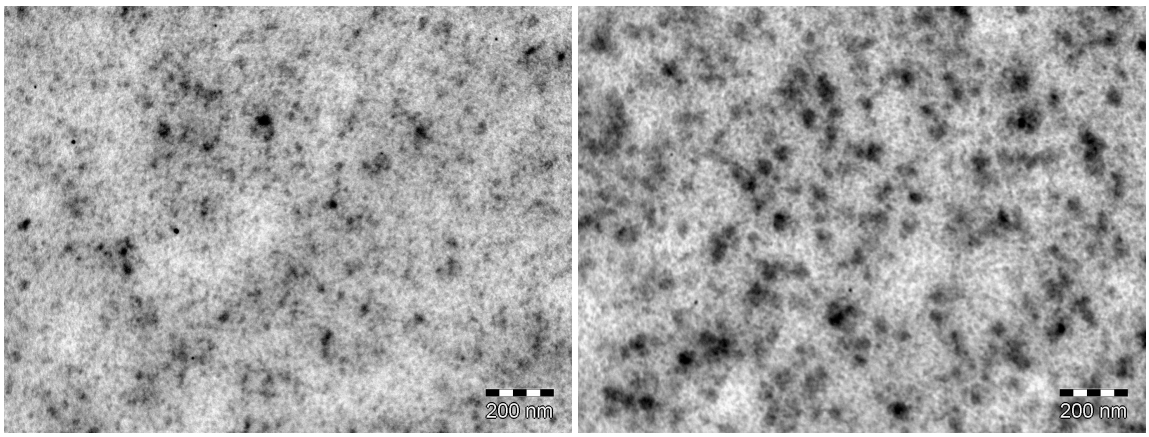


FIGURE 3.7 – **Rayon de giration R_g de particules de silice en fonction de la masse molaire du réseau PDMS préformé, les résultas sont obtenus pour différents taux de silice : 5%(○), 8.5%(□) et 25% (▲) [7]**

3.3.1.2 Premières constatations pour les échantillons chargés de TiO_2

Les figures 3.8 (a) et (b) donnent les clichés de MET obtenus respectivement sur un échantillon chargé de 12 pce de TiO_2 et de 25*pce de* TiO_2 générés en présence de dA.



(a) 12 pce TiO_2 (dA) (b) 25 pce TiO_2 (dA)

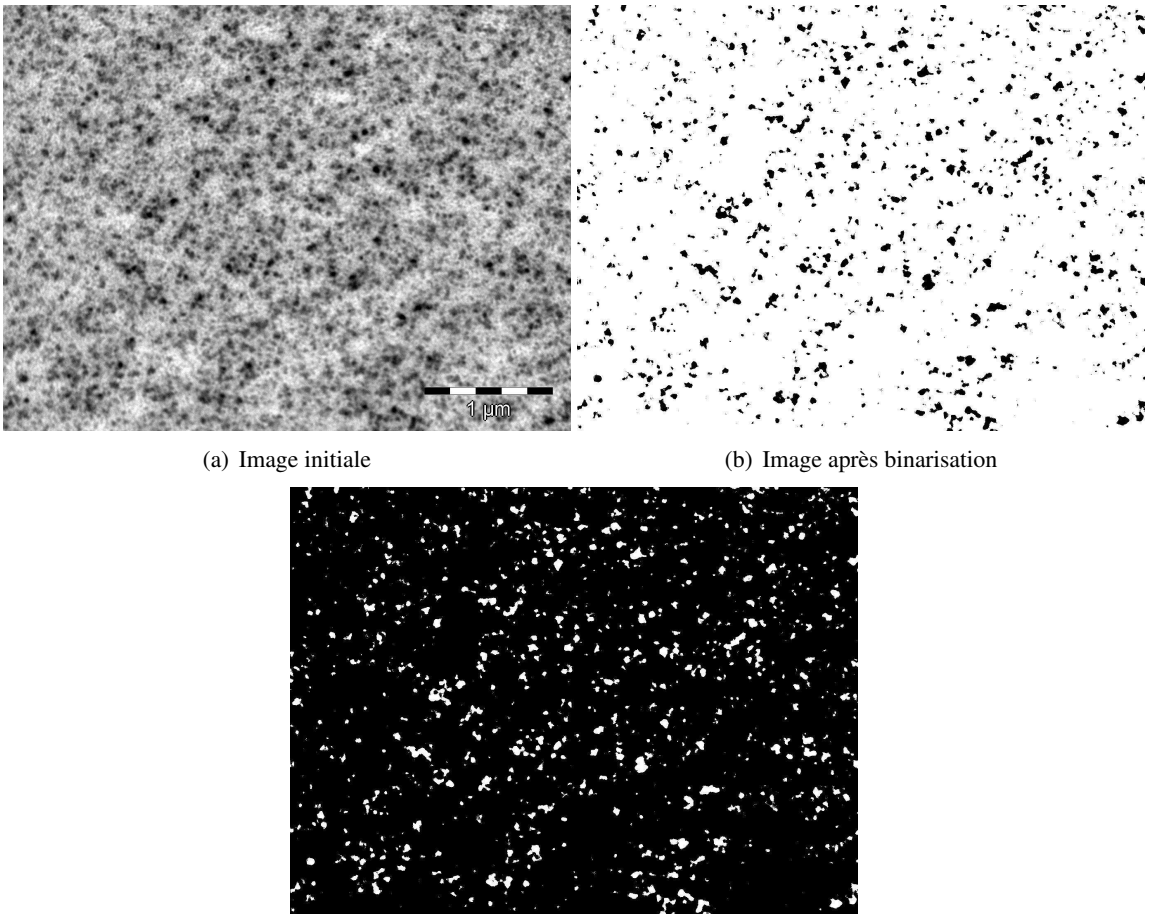
FIGURE 3.8 – **Clichés de MET d'échantillons chargés de particules de TiO_2 générées en présence d'un dérivé de l'étain**

Ces images montrent une bonne dispersion de l'oxyde de titane dans la matrice. On remarque deux phases bien distinctes avec des particules sphériques et de diamètre tournant autour de 20 nm. L'interface entre particules d'oxyde de titane et la matrice PDMS est bien définie contrairement à l'interface PDMS-silice catalysé dA. Les particules semblent de plus grande taille dans l'échantillon 25 pce de TiO_2 par rapport à l'échantillon 12 pce.

3.3.1.3 Analyse granulométrique

3.3.1.3.1 Présentation de la méthode

Pour réaliser une étude quantitative des images de MET, nous avons utilisé le logiciel IMAGE J.
Des opérations de seuillage, binarisation et ouverture sont effectuées sur les images de format 512*512. Un seuillage en niveau de gris est d'abord réalisé sur des images de format 512*512 pixels, une binarisation s'ensuit. La binarisation consiste à transformer tous les pixels ayant un niveau de gris inférieur à un seuil (seuil arbitraire) en pixels 0 (blanc) et tous les pixels de niveau supérieur au seuil en pixels de niveau 255 (noirs). Enfin pour enlever les pixels isolés des images, une opération d'ouverture est effectuée [8]. La **figure 3.9** présente les images obtenues après traitement d'un échantillon chargé de 12 pce de TiO_2 avec : (a) l'image initiale (b) l'image après binarisation et (c) l'image après binarisation et ouverture.



(a) Image initiale

(b) Image après binarisation

(c) Image après binarisation et ouverture

FIGURE 3.9 – **Clichés de MET d'un échantillon 12 pce de TiO_2 catalyse dA**

Ce type de traitement d'image est néanmoins très subjectif en raison du choix de la position du seuil de binarisation (SB) et reste de surcroît très dépendant de la qualité de l'image (contraste).
A partir des images traitées, plusieurs paramètres peuvent être déterminés : le diamètre moyen, la fraction surfacique, la circularité.

☞ Le diamètre compact équivalent est le diamètre d'un cercle qui aurait une aire égale à l'aire de la particule comme indiqué sur la figure suivante.

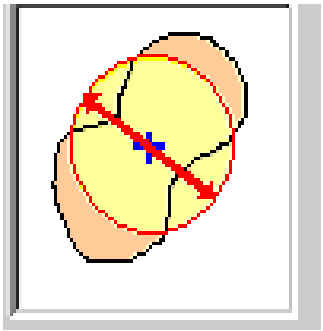


FIGURE 3.10 – **Schéma du cercle équivalent pour une particule**

☞ La fraction surfacique de charge est donnée par la formule :

$$V_{2D} = \frac{nombre\ de\ pixels\ noirs}{nombre\ total\ de pixels} \tag{3.8}$$

☞ La fraction de particules agrégées est définie par :

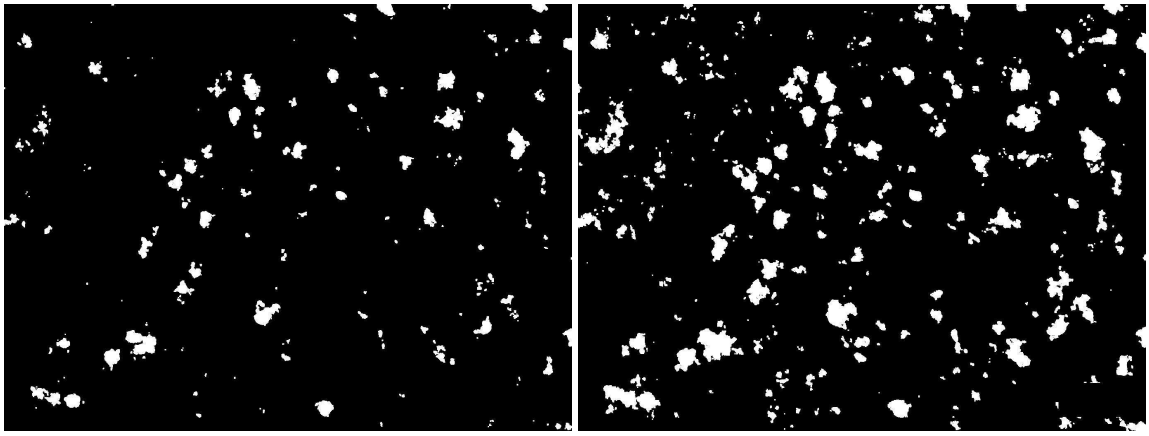
$$S_{agr} = \frac{aire\ des\ agrégats}{aire\ totale\ des\ particules} \tag{3.9}$$

☞ La circularité correspond au rapport de la surface totale A de l'objet sur la surface du disque ayant le même périmètre P :

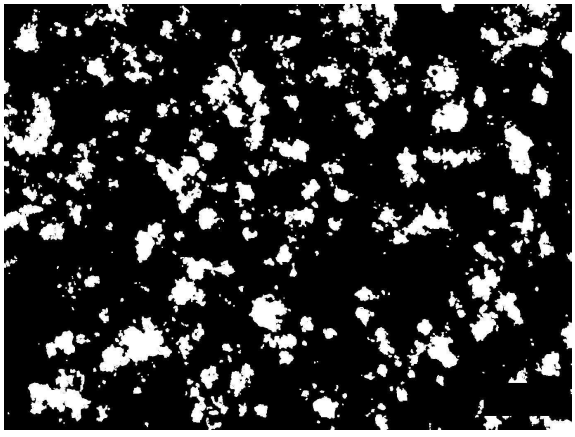
$$C = \frac{A}{\pi(\frac{P}{2\pi})^2} = \frac{4\pi A}{P^2} \tag{3.10}$$

C vaut 1 lorsque l'objet est circulaire et est d'autant plus faible que l'objet est concave ou allongé.

Pour valider la méthode, nous avons essayé de déterminer l'influence du seuil de binarisation sur ces différents paramètres. La **figure 3.11** donne les images obtenues après traitement d'une même image avec des seuils différents. La taille des structures observées augmente avec le seuil de binarisation. Le choix du seuil de binarisation conditionne donc l'état de dispersion qui est observé.



(a) SB = 75 (b) SB = 100



(c) SB = 125

FIGURE 3.11 – **Traitement d'une image avec différents seuils de binarisation**

Le **tableau 3.1** récapitule la valeur de différents paramètres (diamètre moyen, fraction surfacique et circularité) déterminés à partir des images de la **figure 3.11**.

Seuil de binarisation	Nombre de particules	Diamètre moyen (nm)	Fraction surfacique	Circularité
75	121	13	0.007	0.65
100	191	16	0.018	0.65
125	422	18	0.052	0.64

TABLE 3.1 – **Résultats de l'analyse granulométrique de l'échantillon de PDMS contenant 12 pce de** TiO_2 (ϕ = 0.030)

Le diamètre moyen des particules est peu affecté par la variation du seuil de binarisation. En effet, en passant d'un seuil de 75 à 50, la variation est de 18% environ et en passant de SB = 100 à 125, la variation est de 11% environ. La fraction massique est plus affectée car en passant de SB = 75 à SB = 100, elle varie de 61% environ. Tenant compte de ces constatations et du fait que la fraction surfacique devrait être proche de la fraction volumique réelle de charge, nous analyserons toutes les images avec plusieurs seuils de binarisation et choisirons à chaque fois le seuil qui donne une fraction massique proche de la fraction volumique de charge réelle. Il est aussi nécessaire dans le choix du seuil de binarisation que l'image traitée ressemble le plus possible à l'image initiale.
Nous avons conduit le même type d'analyse sur un échantillon plus chargé. Le **tableau 3.2** donne les valeurs du diamètre moyen des particules, des fractions surfaciques de TiO_2 et de la circularité pour un échantillon chargé 25 pce de TiO_2.

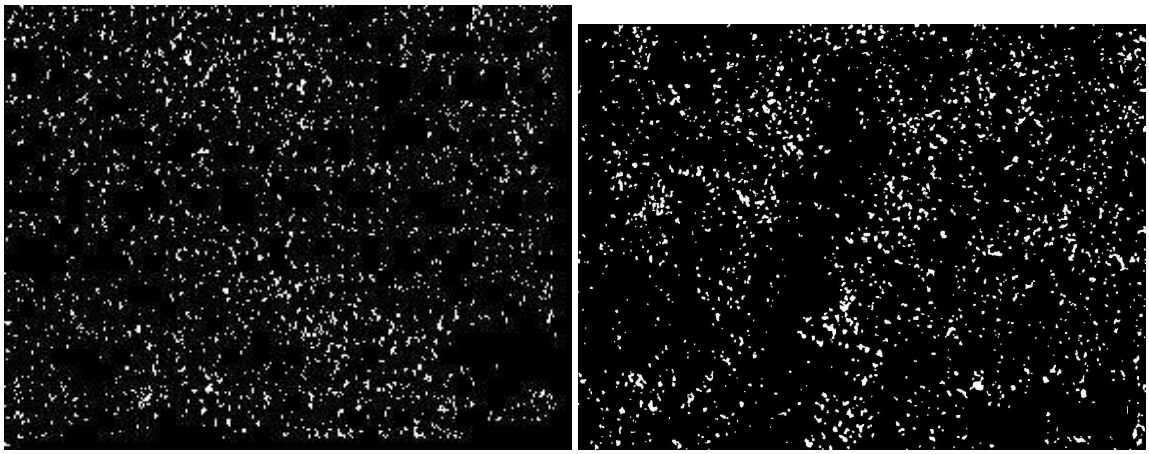
Seuil de binarisation	Nombre de particules	Diamètre moyen (nm)	Fraction surfacique	Circularité
75	251	23	0.034	0.65
100	592	25	0.074	0.64
125	589	26	0.106	0.66

TABLE 3.2 – **Résultats de l'analyse granulométrique de l'échantillon PDMS contenant 25 pce de** TiO_2 (ϕ = 0.057)

La fraction surfacique est le paramètre le plus affecté quel que soit le taux de charge (**tableaux 3.1 et 3.2**). La circularité est peu modifiée par le choix du seuil de binarisation. Nous allons appliquer cette méthode de traitement successivement à nos échantillons chargés de SiO_2 et de TiO_2. Le but de cette analyse granulométrique étant de mettre en évidence les différences qui peuvent exister entre les particules de SiO_2 et de TiO_2 sur le plan quantitatif.

3.3.1.3.2 Application aux échantillons chargés de SiO_2

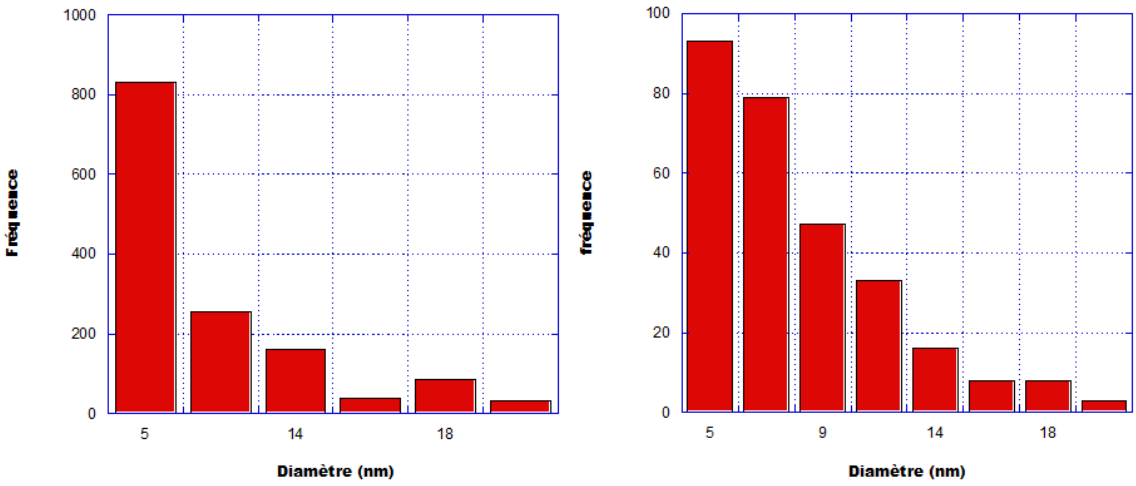
La **figure 3.12** donne les images après binarisation et ouverture d'un échantillon chargé 10 pce de SiO_2 et d'un échantillon chargé 28 pce de SiO_2.



(a) 10 pce de SiO_2 (dL) (b) 28 pce de SiO_2 (dA)

FIGURE 3.12 – **Image binarisée et ouverte d'échantillons chargés de particules de SiO_2 générées en présence de dérivés de l'étain**

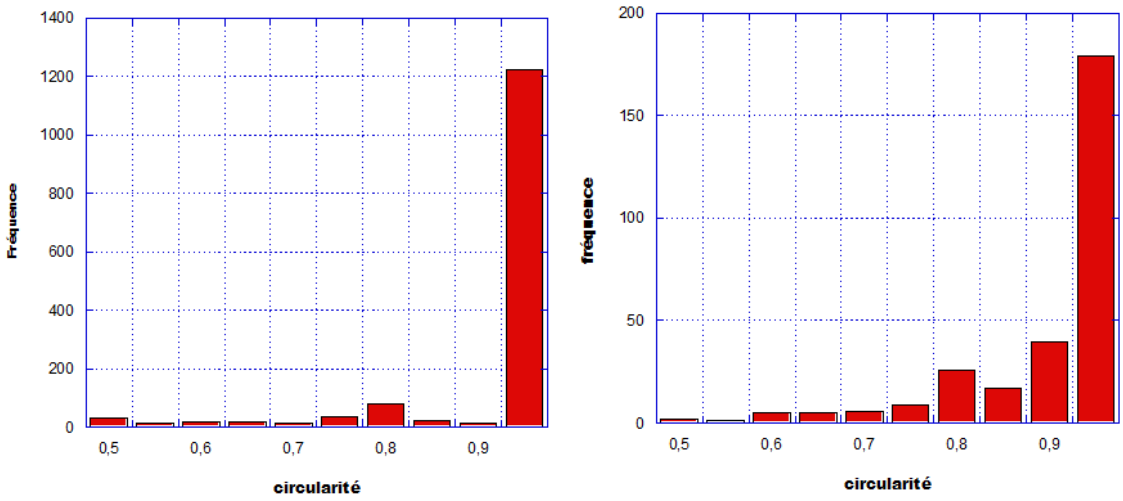
Les **figures 3.13 (a) et (b)** donnent les histogrammes respectifs d'un échantillon 10 pce de SiO_2 et 28 pce de SiO_2.



(a) 10 pce de SiO_2 (dL) (b) 28 pce de SiO_2 (dA)

FIGURE 3.13 – **Distribution de taille pour : (a) PDMS + 10 pce de SiO_2 (b) PDMS + 28 pce de SiO_2**

Pour l'échantillon à 10 pce de SiO_2, l'histogramme 3.13 (a) montre une répartition en diamètre presque monodisperse. La majorité des particules a un diamètre proche de 5 nm. Les particules ont une distribution en taille restreinte, les diamètres sont compris entre 5 et 20nm. La taille moyenne des particules est d'environ 6nm. Pour cet échantillon, on ne peut donc pas parler d'agrégation.
Pour l'échantillon chargé de 28 pce, l'histogramme (**figure 3.13 (b)**) révèle des particules de taille comprise entre 5 et 20 nm comme pour l'échantillon 10 pce. Pour cet échantillon aussi aucune agrégation n'est notée. On peut dire que le réseau PDMS gonflé peut avoir joué le rôle de limitant par rapport à la taille des structures formées.
L'histogramme (**figure 3.14 (a)**) de l'échantillon chargé de 10 pce de SiO_2 montre une distribution presque monodisperse des particules avec une circularité de 0.95 pour la majorité d'entre elles. L'histogramme de l'échantillon 28 pce (**figure 3.14 (b)**) montre aussi une majorité de particules de circularité proche de 1 (entre 0.80 et 0.95). Une minorité de particules a des circularités < 0.80.



(a) 10 pce de SiO_2 (dL)

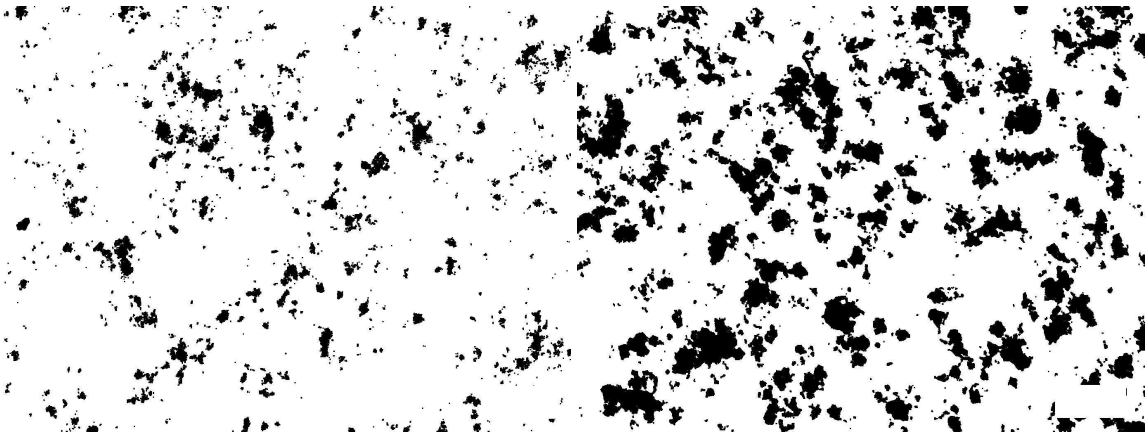
(b) 28 pce de SiO_2 (dA)

FIGURE 3.14 – **Evolution de la circularité avec le taux de charge (a) PDMS + 10 pce de SiO_2 (b) PDMS + 28 pce de SiO_2**

Ces histogrammes confirment la bonne dispersion des particules de silice dans la matrice. La majorité des particules a une circularité proche de 1. En passant de 10 à 28 pce, nous n'obtenons aucune agrégation. La taille moyenne des particules tourne autour de 6 nm quel que soit le taux de charge.

3.3.1.3.3 Application aux échantillons chargés de TiO_2

La **figure 3.15** donne les images après binarisation et ouverture d'un échantillon chargé 12 pce de TiO_2 et d'un échantillon chargé de 25 pce de TiO_2. Pour les deux échantillons, il y a la présence de particules élémentaires mais aussi d'agrégats.

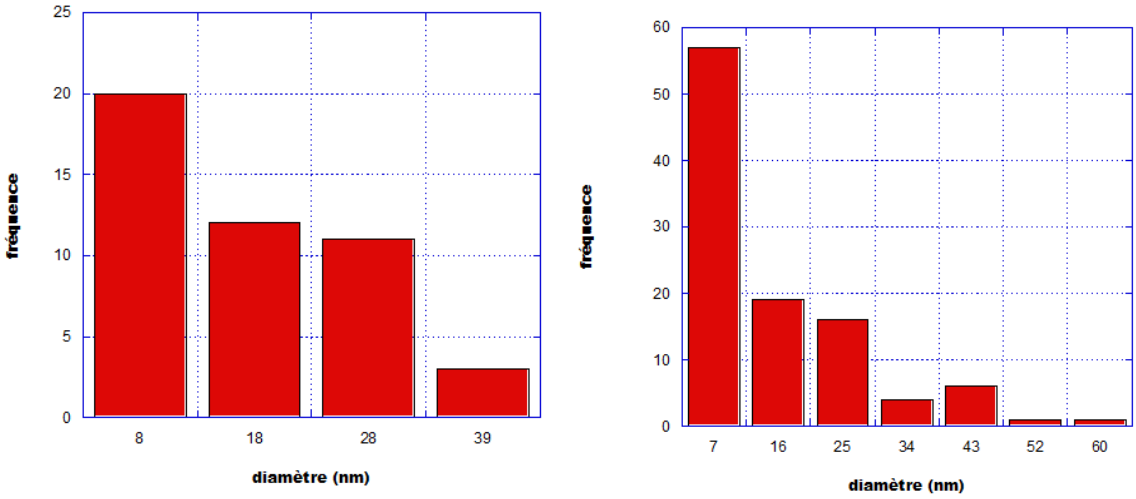


(a) 12 pce de TiO_2

(b) 25 pce de TiO_2

FIGURE 3.15 – **Image binarisée et ouverte d'échantillons chargés de TiO_2 générés en présence de dA**

A partir de ces images, nous avons déterminé la distribution en taille que nous présentons sous forme d'histogrammes sur la figure suivante.



(a) 12 pce de TiO_2 (dA)

(b) 25 pce de TiO_2 (dA)

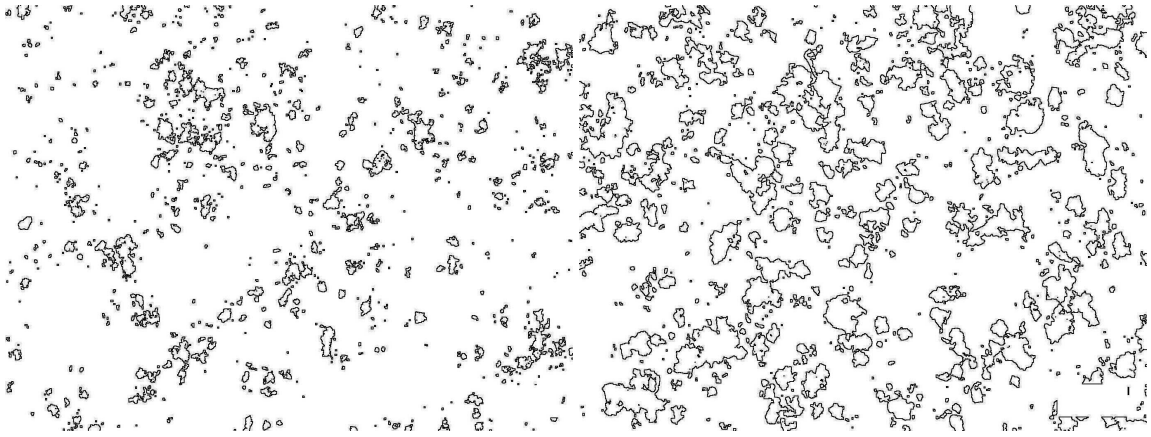
FIGURE 3.16 – **Distribution en de taille pour : (a) PDMS + 12 pce de TiO_2 (b) PDMS + 25 pce de TiO_2**

Pour les deux échantillons, 12 et 25 pce de TiO_2, il y a une distribution en taille restreinte. La distribution en taille de l'échantillon chargé de 25 pce de TiO_2 est plus large. Il n'y a presque pas d'agrégation. Nous avons déterminé le % d'agrégation en considérant toutes les particules de tailles inférieures à 30 nm comme isolées. Le **tableau 3.3** donne les S_{agre} pour les échantillons chargés 12 et 25 pce de TiO_2.

Taux de charge	S_{agr}	circularité
12	24%	0.64
25	43%	0.65

TABLE 3.3 – **Résultats de l'analyse granulométrique PDMS + 25 pce de TiO_2 ϕ = 0.057**

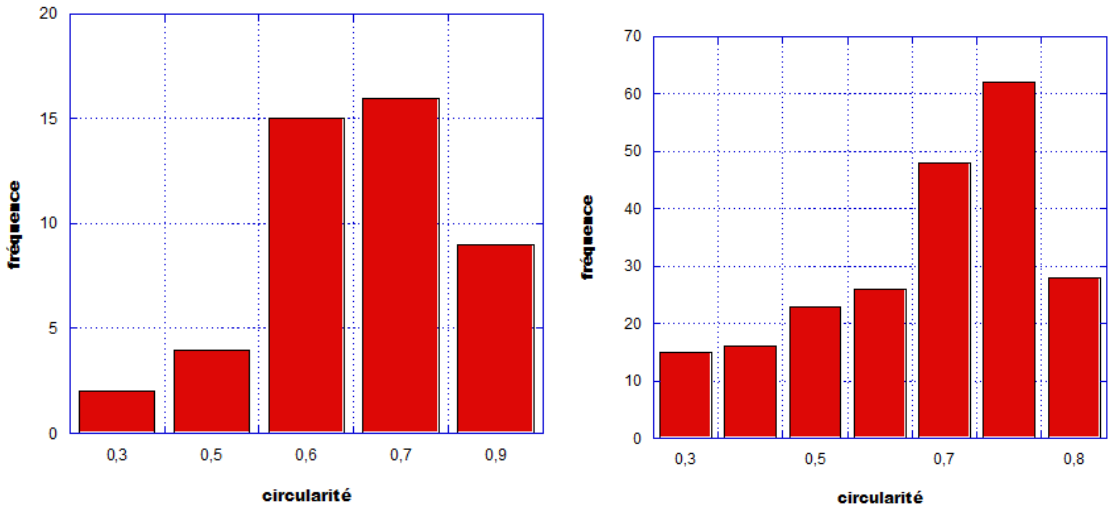
Pour l'échantillon chargé de 12 pce de TiO_2, la distribution en taille va de 8 à 40 nm. Il n' y a que 24% des objets qui ont un diamètre supérieur à 30 nm, ce pourcentage passe à 43% pour l'échantillon chargé de 25 pce. La taille des plus grands objets est inférieure à 60 nm pour l'échantillon chargé de 25 pce et 40 nm pour celui 12 pce, cela reflète une bonne dispersion de nos particules de TiO_2 dans la matrice comparé à ce qui est généralement obtenu pour des systèmes préparés par mélangeage. Pour l'échantillon 12 pce, la taille moyenne des particules est de 15 nm, cette moyenne passe à 24 nm pour l'échantillon chargé de 25 pce de TiO_2. La taille des objets augmente avec le taux de charge. Ceci correspond à une évolution vers la formation d'un réseau percolant de charge. La **figure 3.17** qui donne les images squetellisées en est une illustration. La squetellisation consiste à effectuer une série d'érosions des particules ou agrégats afin de les réduire à un squelette d'un pixel de largeur. Les régions où la densité de particules est la plus élevée correspondent aux zones les plus petites sur l'image (**figure 3.17**).



(a) 12 pce de TiO_2 (dA) (b) 25 pce de TiO_2 (dA)

FIGURE 3.17 – **Image après squelettisation des images MET pour (a) 12 pce de TiO_2 (b) 25 pce de TiO_2**

Pour l'échantillon chargé de 12 pce de TiO_2, il a été possible de déterminer la distance moyenne entre proches voisins. Cette distance est de 80 nanomètres environ. Il est difficile de faire cette mesure pour l'échantillon chargé de 25 pce de TiO_2.
La **figure 3.18** donne les histogrammes de distribution en circularité des particules, elle rend compte de la forme des particules dans l'échantillon. Pour les deux échantillons 12 et 25 pce, la circularité moyenne tourne autour de 0.65, la majorité des particules ont une circularité supérieure à 0.5.



(a) 12 pce de TiO_2 (dA) (b) 25 pce de TiO_2 (dA)

FIGURE 3.18 – **Distribution de forme pour (a) PDMS + 12 pce de SiO_2 (b) PDMS + 25 pce de SiO_2**

3.3.2 Echantillons basiques

3.3.2.1 Premières constatations pour les échantillons chargés de SiO_2

La **figure 3.19** représente l'image de MET d'un échantillon chargé de 10 pce de silice avec comme catalyseur de la synthèse le DEA.

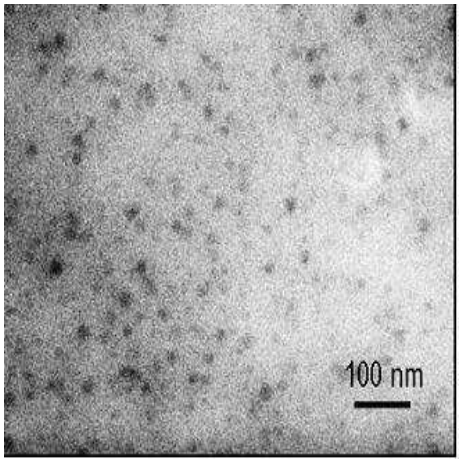
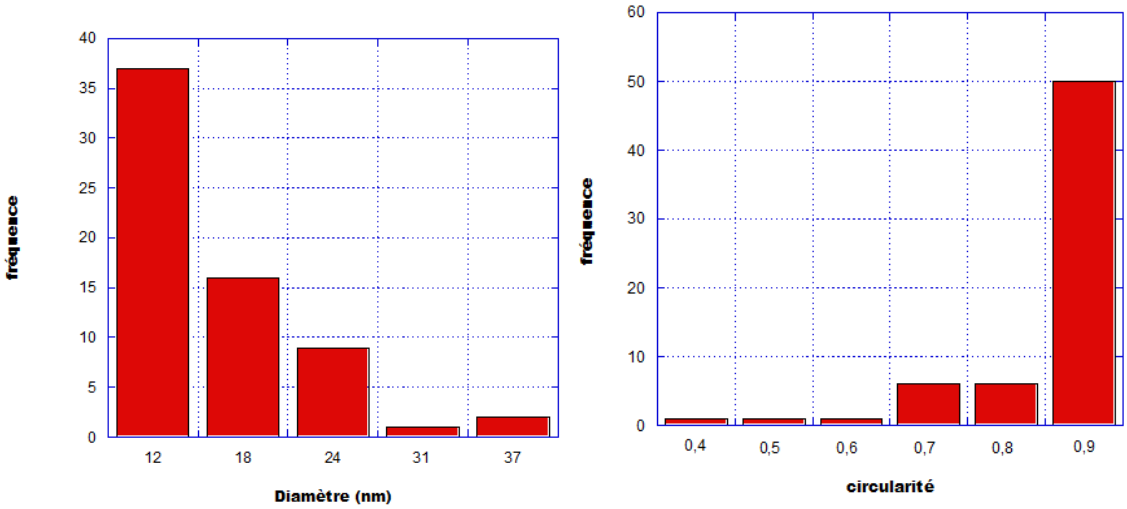


FIGURE 3.19 – **Cliché MET d'un échantillon 10 pce de SiO_2 catalyse DEA [12]**

On remarque une bonne dispersion des particules de SiO_2. Ces particules semblent sphériques et monodisperses. Nous allons voir par analyse granulométrique comment elles sont réparties quantitativement.

3.3.2.2 Analyse granulométrique pour les échantillons chargés de SiO_2

La **figure 3.20 (a)** donne l'histogramme de la répartition de taille pour l'échantillon chargé 10 pce SiO_2 (catalyseur DEA). L'agrégation est presque inexistante. La distribution en taille des particules va de 12 à 37 nm, cela confirme la bonne dispersion. En faisant une moyenne statistique, nous obtenons un diamètre moyen des particules de 18 nm.
La figure 3.20 (b) donne la distribution en circularité des particules. Cette distribution montre une majorité de particules ayant une circularité de 0.9. La répartition des particules est presque monodisperse.



(a) 10 pce de SiO_2 (DEA) : Distribution en taille

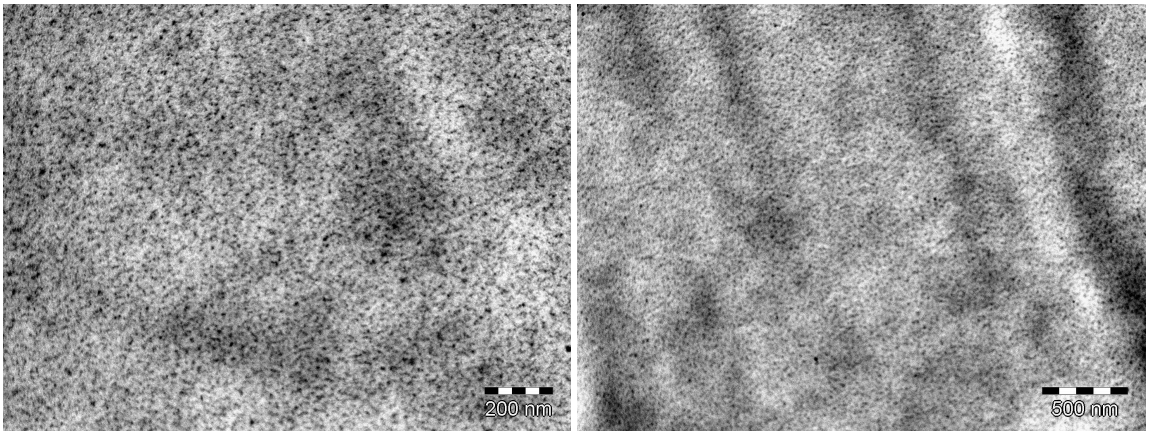
(b) 10 pce de SiO_2 (DEA) : Distribution en forme

FIGURE 3.20 – **Distribution de taille et de forme pour un échantillon chargé 10 pce de SiO_2**

Il n'y a que 28% des particules qui ont une circularité différente de 0.9.

3.3.2.3 Premières constatations pour les échantillons chargés de TiO_2

La **figure 3.21** montre des images de MET pour un échantillon de PDMS chargé de 10 pce de TiO_2 avec comme catalyseur l'ammoniaque. On observe une répartition des particules en domaines très fins de diamètre 7nm environ. Les interfaces PDMS-TiO_2 sont très diffuses. On n'observe presque pas d'agrégat.



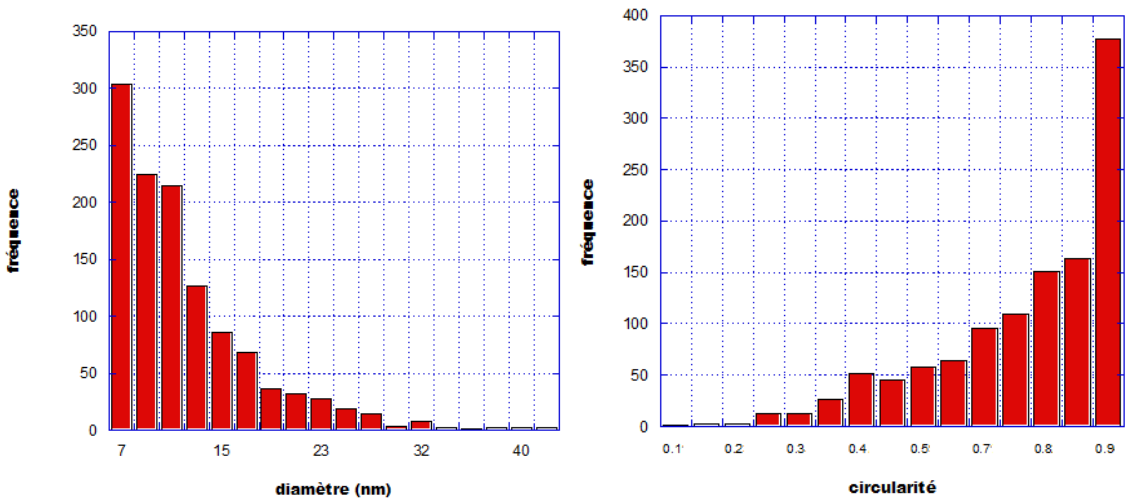
(a) (b)

FIGURE 3.21 – **Clichés MET d'un échantillon chargé de 10 pce de TiO_2 généré en présence d'ammoniaque**

Nous avons une très bonne dispersion des particules, la dispersion est très semblable à celle des particules de SiO_2 générées en présence de diacétate de dibutyle étain.

3.3.2.4 Analyse granulométrique pour les échantillons chargés de TiO_2

L'histogramme de répartition en diamètre (**figure 3.22 (a)**) montre une majorité de particules ayant une taille d'environ 7nm. Le plus grand agrégat a une taille de 45 nm et reste très minoritaire. La quasi-absence d'agrégat confirme la bonne dispersion des particules avec une circularité de 0.9 pour une majorité donc très proche de 1.



(a) 10 pce de TiO_2 (Distribution en taille) (b) 10 pce de TiO_2 (Distribution en forme)

FIGURE 3.22 – **Distribution en taille et en forme pour un échantillon chargé 10 pce de TiO_2**

Ces résultats montrent la différence de morphologie des particules de TiO_2 en passant d'un catalyseur basique à un catalyseur à base d'étain. On passe d'une distribution constituée de particules fines

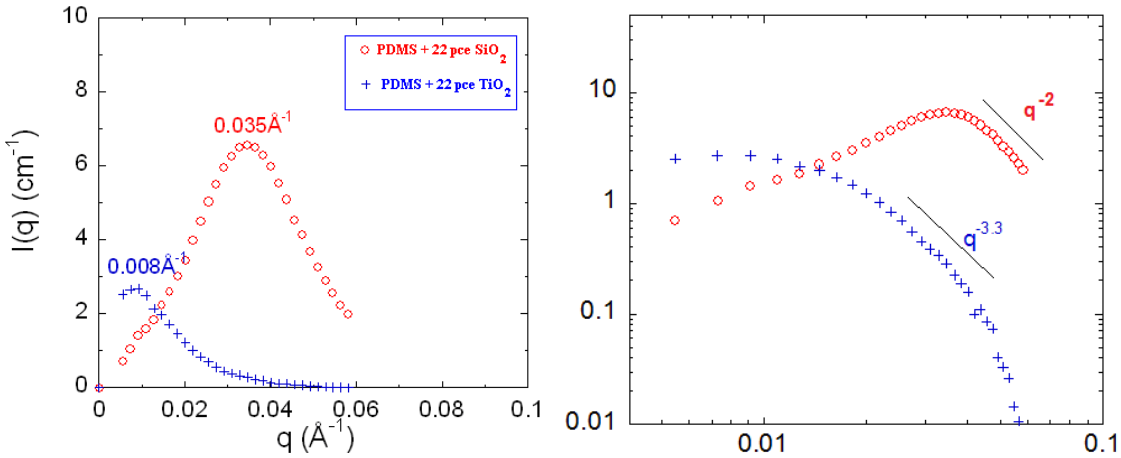
(diamètre 7 nm) avec une interface diffuse à une distribution avec des interfaces nettes.

3.4 Résultats SANS

Pour compléter l'analyse morphologique par MET, et préciser la structure des particules générées dans nos nanocomposites, des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles ont été réalisées.

3.4.1 Résultats

Les spectres obtenus par diffusion des neutrons sur deux échantillons renforcés, l'un contenant 22 pce de SiO_2 et l'autre 22 pce de TiO_2, sont donnés sur les figures suivantes.



(a) (b)

FIGURE 3.23 – **Spectres SANS de deux nanocomposites**

Sur le spectre de l'échantillon 22 pce de SiO_2, on peut remarquer :

. Une décroissance suivant une loi de puissance en q^{-2} ;
. La présence d'un maximum de corrélation à 0.035 $Å^{-1}$ reflétant une distance caractéristique de l'ordre de 18 nm.

Sur le spectre de l'échantillon 22 pce de TiO_2, il y a :

. Une décroissance suivant une loi de puissance en $q^{-3.3}$ entre $q = 2.10^{-2}$ et $q = 5.10^{-2}$;
. La présence d'un maximum de corrélation à 0.0085 $Å^{-1}$ correspondant à une distance d'environ 80 nm.

3.4.2 Dimensions fractales

A partir des pentes de décroissance en puissance, on peut avoir accès aux dimensions fractales des particules de silice et d'oxyde de titane.

. SiO_2 générée en présence de dA

La pente de décroissance est de l'ordre de -2. La silice est donc de structure très ouverte et s'organise en fractale. Elle est constituée d'objets élémentaires de 5 à 12 nm qui s'associent en clusters. Sa croissance au sein du réseau polymère est de type cluster-cluster et est limitée par la réaction.

FIGURE 3.24 – **Structure fractale en masse D_m = 1.82 [9]**

Dans une étude précédente[12], il a été montré pour les systèmes chargés de silice générée *in situ*, que le maximum de corrélation se décale légèrement vers les valeurs plus faibles de q lorsque la concentration de silice augmente. Les particules de silice étant synthétisées au sein d'un réseau préformé, la taille des mailles du réseau au moment de la génération de la silice dépend du taux de gonflement de celui-ci dans l'alcoxyde. Aussi la structure de la silice est supposée s'organisée en clusters composés d'objets élémentaires de 5 nm environ et espacés d'une distance L_{cor} proche de 18-20nm et dépendant de la taille de la maille du réseau (**figure 3.25**).

. TiO_2 **généré en présence de dA**

La pente de décroissance en puissance, de l'ordre de -3.3 est proche de celle prévue par la loi de Porod, suggèrant l'existence d'objets sphériques ayant une interface assez nette avec le polymère. Cette pente correspond à une structure fractale en surface avec $D_s = 6 - 3.3 = 2.7$. Breiner et al. [11] ont obtenu des fractales similaires pour du PDMS renforcé par de l'oxyde de titane ou par une charge : mixte oxyde de titane - silice. Ces valeurs de pente suggèrent la présence de particules compactes dans un système biphasique quasi-idéal où les deux phases sont séparées par une interface nette.

3.4.3 Maximum de corrélation

Pour les deux échantillons SiO_2 comme TiO_2, un maximum est détecté sur les spectres aux faibles q. Ce maximum s'interprète comme une périodicité dans les nanocomposites. A partir de la position de ce q_{max}, la longueur correspondant à la périodicité est évaluée (**Tableau 3.5**).

Taux de charge	$22pceSiO_2$	$22pceTiO_2$
Maximum de corrélation	0.035	0.008
$L_{cor} = 2\pi/q_{max}(nm)$	18	78.5

TABLE 3.4 – **Caractéristiques des maximums observés pour les échantillons 22 pce de SiO_2 et 22 pce de TiO_2**

La distance trouvée peut être reliée à plusieurs autres distances : la distance entre parties du squelette révélé par MET ou à la taille des zones de polymère piégé dans le réseau de charge.
Pour l'échantillon 22 pce de SiO_2, nous avons deux types de dimensions caractéristiques. La taille des zones d'environ 5 nm déterminée sur les images de MET et la distance L_{cor} de 18 nm associée au maximum de corrélation. Une représentation assez convaincante partant d'un cluster de masse a été donnée dans une étude précédente [12]. Cette représentation montre des objets de taille 5 nm qui se regroupent en petits clusters. La distance L_{cor} est la distance entre les centres de deux clusters voisins (**figure 3.25**).

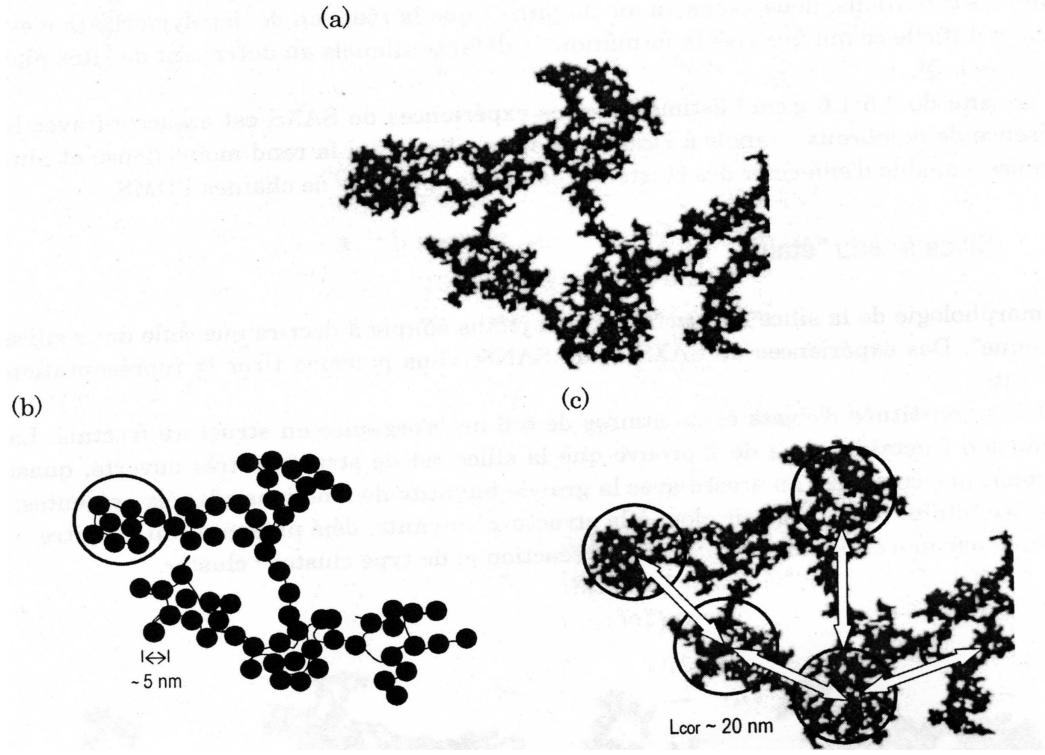


FIGURE 3.25 – **Représentation schématique de la structure de la silice "étain" [12]**

Dans le cas de l'échantillon TiO_2, la distance L_{cor} = 78.5nm est proche de la distance entre deux proches voisins de 80 nm trouvée sur l'image de MET d'un échantillon chargé de 12 pce de TiO_2. La **figure 3.26** montre une représentation de la distance entre proches voisins et la **figure 3.27** visualise les distances entre les squelettes du réseau de charge.

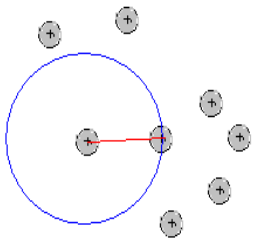


FIGURE 3.26 – **Schéma de la distance entre deux proches voisins**

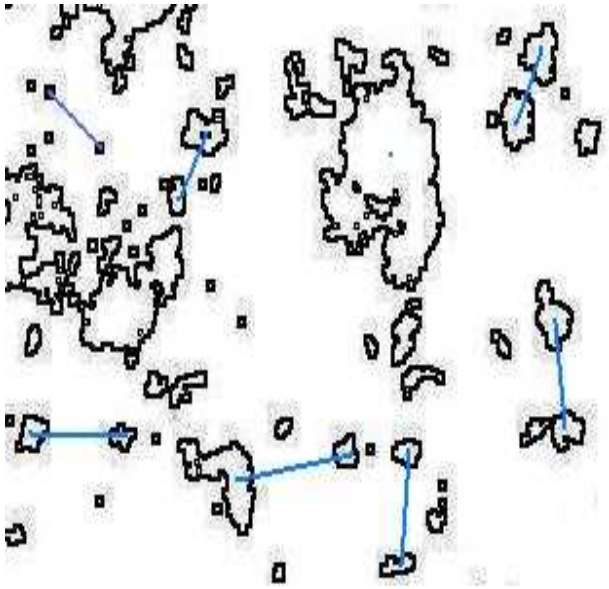


FIGURE 3.27 – **Schéma des distances entre les squelettes du réseau de charge**

3.4.4 Rayon de giration

A partir de la relation de Guiner aux petits angles ($qR_g < 1$), on peut estimer le rayon de giration des particules diffusantes et agrégats. Pour cela, nous utilisons l'équation $I = I_0 e^{\frac{-q^2 R_g}{3}}$, et avons tracé la courbe $ln[I(q)] = f(q^2)$ pour les échantillons 22 *pce de* SiO_2 et 22 *pce de* TiO_2. Les rayons de giration sont calculés à partir des pentes de ces courbes et on en a déduit les rayons à partir de la formule $R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g$. Les résultats sont donnés dans le **tableau 3.4**.

Taux de charge	$22 pce SiO_2$	$22 pce TiO_2$
R_g (nm)	4.35	7.48
R (nm)	5.61	9.66

TABLE 3.5 – **Valeur du rayon de giration et du diamètre compact équivalent des échantillons 22 pce de SiO_2 et 22 pce de TiO_2**

Les valeurs trouvées sont assez proches de celles moyennes obtenues sur les images MET.

L'analyse morphologique réalisée sur les nanocomposites a permis de mettre en évidence des différences aussi bien qualitatives que quantitatives. Pour les échantillons SiO_2 comme TiO_2, une bonne dispersion est obtenue. Mais il apparaît une plus grande agrégation dans les échantillons TiO_2. L'utilisation de catalyseurs différents (étain, base) aboutit à une différence sur l'état de connexion des charges.

(i) Pour la charge SiO_2 : on obtient deux états de dispersion selon le catalyseur utilisé.
Le système "étain" conduit à une interface très diffuse caractérisée par deux distances moyennes. Une distance d'environ 6nm reliée à la taille de petites zones distantes entre elles de 18 nm environ. Ce système est une fractale en masse formée par processus limité par la réaction de type cluster-cluster.
Pour le système basique, on obtient un système biphasique avec des interfaces nettes entre PDMS-SiO_2. Ce système est composé de particules ou agrégats de taille moyenne 18nm.
Quel que soit le catalyseur utilisé, il n'y a presque pas d'agrégation dans les échantillons chargés de silice.

(ii) Pour la charge TiO_2 : comme pour SiO_2 deux états de dispersion sont obtenus selon le catalyseur utilisé.

Le système "étain" conduit à un système biphasique avec une interface très nette entre $PDMS - TiO_2$. Dans ce système, la taille des agrégats varie selon le taux de charge indiquant l'existant d'un chemin percolant de charge. L'échantillon à 12 pce de TiO_2 est composé de particules de taille moyenne égale à 15 nm, la distance moyenne entre ces particules est de 80nm environ.

Le système basique (ammoniaque) TiO_2 semble se comporter comme l'échantillon chargé de SiO_2 avec comme catalyseur le dA. On a des zones de taille 7nm environ dont les interfaces avec le PDMS sont très diffuses.

La suite de cette étude va s'intéresser à l'impact de ces différences sur l'interface $PDMS - TiO_2$ et $PDMS - SiO_2$. L'idée étant de déterminer la force de l'interface et d'en déduire la meilleure interface. A partir de la qualité de l'interface, nous analyserons les propriétés mécaniques et thermiques et voir les différences engendrées par la nature des interfaces.

Bibliographie du Chapitre 3

[1] D. J. Kohls, G. Beaucage ; Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002) 183.

[2] L. Auvray et A. Brûlet ; Collection SFN 8 (2007) 179.

[3] J. Frölch, D. Göritz ; Kautstuk Gummi Kunststoffe, 51 (1998) 370.

[4] D. W. McCarthy, J. E. Mark, S. J. Clarson, D. W. Schaefer ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36 (1998) 1191.

[5] A. Harrison ; Fractals in Chemistry. Oxford Chemistry Primers, ed. O.U. Press. (1995) New York.

[6] D. W. McCarthy, J. E. Mark, D. W. Schaefer ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36 (1998) 1167.

[7] J. M. Breiner, J. E. Mark, G. Beaucage ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 37 (1999) 1421.

[8] M. Coster, J.L. Chermant ; Précis d'analyse d'image (1989) Presse du CNRS.

[9] K. D. Keefer ; Better Ceramics Through chemistry II, ed C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich. (1986) Pittsburgh.

[10] G. Beaucage, T. A. Ulibarri, E.P. Black, D.W. Schaefer ; Multiple size scale structures in silica-siloxane composites studied by small angle scattering ; in Hybrid Organic-Inorganic Composites ; J.E. Mark, C.Y.-C. Lee, and P. A. Bianconi, (1996) American Chemical Society p. 97-111.

[11] J.M. Breiner and J.E. Mark ; Polymer 39 (1998) 5483.

[12] L. Dewimille ; Thèse de l'Université Paris VI (2005) Nanocomposites Poly(dimethylsiloxane)-silice générée *in situ* : Syntèse, structure et propriétés.

Chapitre 4

Etude de l'interaction PDMS-charge *in situ*

Sommaire

4.1 Techniques expérimentales 91
4.1.1 DSC : Analyse calorimétrique différentielle 91
4.1.2 Gonflement des réseaux élastomères chargés 91
4.2 Etude de la mobilité du PDMS par DSC : influence des charges *in situ* sur la cristallisation et la fusion du PDMS 92
4.2.1 Généralités sur la cristallisation, la transition vitreuse et la fusion 92
4.2.2 Etude des différentes transitions : transition vitreuse, cristallisation et fusion 93
4.2.2.1 Echantillon non-chargé 93
4.2.2.2 Transition vitreuse 94
4.2.3 Influence des charges générées *in situ* sur la cristallisation du PDMS 95
4.2.3.1 Thermogrammes de cristallisation 95
4.2.3.2 Evolution du taux de cristallinité avec la concentration en charge *in situ* 96
4.2.3.3 Evolution de la température de cristallisation avec la concentration en charge *in situ* 99
4.2.4 Influence des charges *in situ* sur la fusion du PDMS 100
4.2.4.1 Thermogrammes de fusion 100
4.3 Gonflement des matériaux chargés 102
4.3.1 Généralités et résultats 102
4.3.2 Modèle de Kraus 105
4.3.2.1 Présentation du modèle 105
4.3.2.2 Application du modèle 107
4.3.3 Modèle de Lequeux 110
4.3.3.1 Présentation du modèle 110
4.3.3.2 Application du modèle sans couche immobilisée 111
4.3.3.3 Application du modèle avec couche immobilisée 112
4.4 Compléments par RMN ^1H et TSDC 114

4.1 Techniques expérimentales

Pour la plupart des applications, les élastomères sont renforcés par des charges, habituellement la silice, le noir de carbone ou l'oxyde de titane, afin d'améliorer leurs propriétés. L'ampleur de l'effet renforçant induit par la charge ne dépend pas uniquement du taux de charge mais aussi des effets à l'interface polymère-particule. Les interactions à l'interface polymère-charge entraînent la formation de polymère lié dont la mobilité est plus réduite que dans la phase élastomère se trouvant loin de la surface. Il est prévu que tout modification de la surface des charges renforçant peut induire des modifications de la mobilité des chaînes polymères sur une plus ou moins longue distance de la surface de la particule. L'arrangement spatial des phases qui dépend de facteurs comme la taille des particules, leur mouillabilité par le polymère, est également un paramètre important qui régit l'ampleur de l'interaction entre la phase polymère et la charge.
Dans ce chapitre, nous évaluons les effets à l'interface $PDMS - SiO_2$ et $PDMS - TiO_2$ par des analyses de : DSC (Differential Scanning Calorimetry), gonflement en bon solvant, RMN statique du proton et étude diélectrique (TSDC : Thermally Stimulated Depolization Currents, en francais : Courant de Dépolarisation Thermo-Stimulé).

4.1.1 DSC : Analyse calorimétrique différentielle

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est une technique utilisée pour étudier les transitions thermiques dans les matériaux (cristallisation, fusion, transition vitreuse). Elle consiste à chauffer ou refroidir à une vitesse donnée un échantillon et une référence, et à mesurer le flux de chaleur fourni pour maintenir la température des deux cellules. Les mesures de DSC ont été effectuées sur un appareil DSC (TA instruments Q 1000).
Pour l'étude de la transition vitreuse, le four vide (sans échantillon ni référence) est refroidi jusqu'à -150 °C et on maintient une isotherme pendant 30 minutes. Pendant l'isotherme, l'échantillon (5 à 15 mg) et la référence préalablement plongés dans de l'azote liquide pour éviter la cristallisation sont placés dans le four. Enfin, l'ensemble est chauffé à une vitesse de 3°C/min jusqu'à 20°C.
Pour l'étude de la fusion et de la cristallisation du PDMS, les échantillons (5 à 15 mg) sont refroidis jusqu'à - 150 °C à une vitesse de 1.5°C/min puis chauffés à une vitesse de 3°C/min jusqu'à 20°C. La température de cristallisation est mesurée au maximum du pic de cristallisation et la fusion au minimum du pic de fusion. Les énergies de cristallisation et de fusion correspondent respectivement aux aires sous les pics de cristallisation et de fusion.

4.1.2 Gonflement des réseaux élastomères chargés

☞ Protocole expérimental
Les mesures de gonflement ont été effectuées dans le toluène. Les échantillons sont des parallélépipédes dont les deux grandes dimensions (largeur l_i et longueur L_i) ont été mesurées avec un pied à coulisse. On immerge ensuite chaque échantillon dans le toluène dans une boîte à pétri fermée pour éviter l'évaporation du solvant. L'état d'équilibre est atteint au bout de 72h. A ce moment, une mesure des deux dimensions (l_f et L_f) de l'échantillon est refaite à l'aide du pied à coulisse.

☞ Détermination des taux de gonflement apparent et réel
Dans l'hypothèse d'un gonflement isotrope, les valeurs $(\frac{L}{L_i})$, $(\frac{l}{l_i})$ et $(\frac{e}{e_i})$ sont égales. Le taux de gonflement apparent Q_{app} des réseaux s'écrit :

$$Q_{app} = \frac{V_f}{V_i} = (\frac{L_f}{L_i})^3 = (\frac{l_f}{l_i})^3 \tag{4.1}$$

avec
V_f est le volume de l'échantillon gonflé et V_i est celui de l'échantillon sec.
$V_i = V_{gomme} + V_{particules}$, sachant que les particules de TiO_2 et SiO_2 ne gonflent pas, on peut écrire : $V_{particules} = \phi V_i$, ϕ étant la fraction volumique de charge dans l'échantillon.

Le taux de gonflement réel Q_g s'exprime :

$$Q_g = \frac{V_{f(gomme)}}{V_{i(gomme)}} = \frac{Q_{app}V_i - \phi V_i}{V_i - \phi V_i} = \frac{Q_{app} - \phi}{1 - \phi} \tag{4.2}$$

Pour déterminer les fractions volumiques de charge, nous avons utilisé $\rho = 2g.cm^3$ pour la silice et $\rho = 4.23g.cm^3$ pour l'oxyde de titane.

La masse volumique des particules générées *in situ* dépendant de leur morphologie, pour être plus rigoureux, il faudrait déterminer les densités des particules expérimentalement.

4.2 Etude de la mobilité du PDMS par DSC : influence des charges *in situ* sur la cristallisation et la fusion du PDMS

4.2.1 Généralités sur la cristallisation, la transition vitreuse et la fusion

Un polymère soumis à un cycle thermique (refroidissement et chauffage) est susceptible de passer par trois types de transition : deux transitions du premier ordre, la cristallisation et la fusion, et une transition du second ordre, la transition vitreuse.

Lors d'un refroidissement, un polymère peut former des domaines organisés, appelés cristallites, à une température de cristallisation T_c. La cristallisation se fait en deux étapes : la germination et la croissance des germes stables. La germination est soit hétérogène (due aux impuretés, à la présence d'une interface ou à l'ajout intentionnel d'agent de germination), soit homogène (due à des fluctuations thermiques à l'état fondu). Des études précédentes [1, 2] sur le PDMS renforcé par de la silice ont montré une diminution du taux de cristallinité. Dans ces systèmes, l'interface polymère-charge n'induit pas la germination des cristallites.

Si la vitesse de refroidissement est assez rapide pour empêcher la cristallisation, le polymère conserve son état désordonné jusqu'à une température de transition vitreuse T_g où la mobilité moléculaire n'est plus suffisante pour permettre la formation de zones cristallines : à cette température T_g, le matériau passe dans un état hors d'équilibre, l'état vitreux.

Au voisinage de la transition vitreuse, le polymère présente des propriétés mécaniques particulières. On distingue trois régimes de comportements distincts :

- ☞ L'état vitreux à $T < T_g$, le polymère présente une élasticité de nature purement enthalpique.
- ☞ Dans un régime de température allant de $T_g = -20K$ à $T_g = +20K$ (Zone de transition), il y a passage entre une élasticité de nature enthalpique et une élasticité de nature entropique. Dans ce régime, le module d'Young E et le module de cisaillement sont très dépendant de la vitesse de mesure ou de sa durée.
- ☞ A $T > T_g$, on entre dans le plateau caoutchoutique, le polymère présente une élasticité de nature purement entropique.

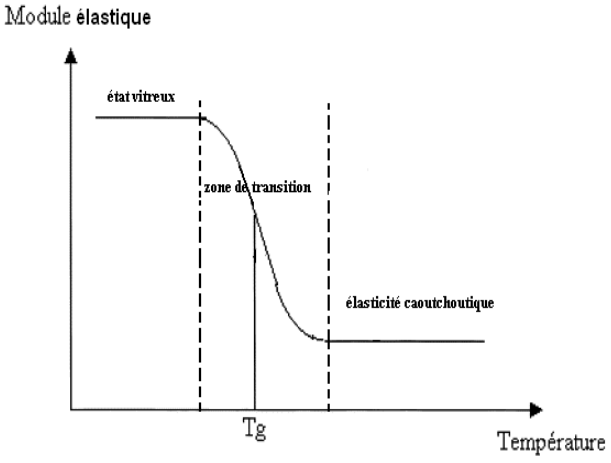


FIGURE 4.1 – **Evolution du module élastique en fonction de la température**

A partir de l'état vitreux, lors du réchauffement, une cristallisation dite froide peut avoir lieu à une température $T_{cc} < T_c$.
Si on continue à chauffer après T_{cc}, on observe la fusion à T_f. Elle consiste en la fonte des cristaux.
Les facteurs influant sur la fusion sont :

i Les liaisons hydrogènes augmentent l'enthalpie de fusion et donc T_f ;
ii L'augmentation de la masse molaire augmente T_f ;
iii Pour un même monomère, le polymère basé sur l'isomère qui conduit à la structure la plus régulière présente la température de fusion la plus grande.

La **figure 4.2** donne la position des différentes transitions évoquées plus haut (sauf la cristallisation froide) sur un échantillon de PDMS renforcé par 12 pce de TiO_2. Ce thermogramme a été obtenu pour des vitesses de refroidissement et de chauffage de 1.5 et 5°C/min respectivement.

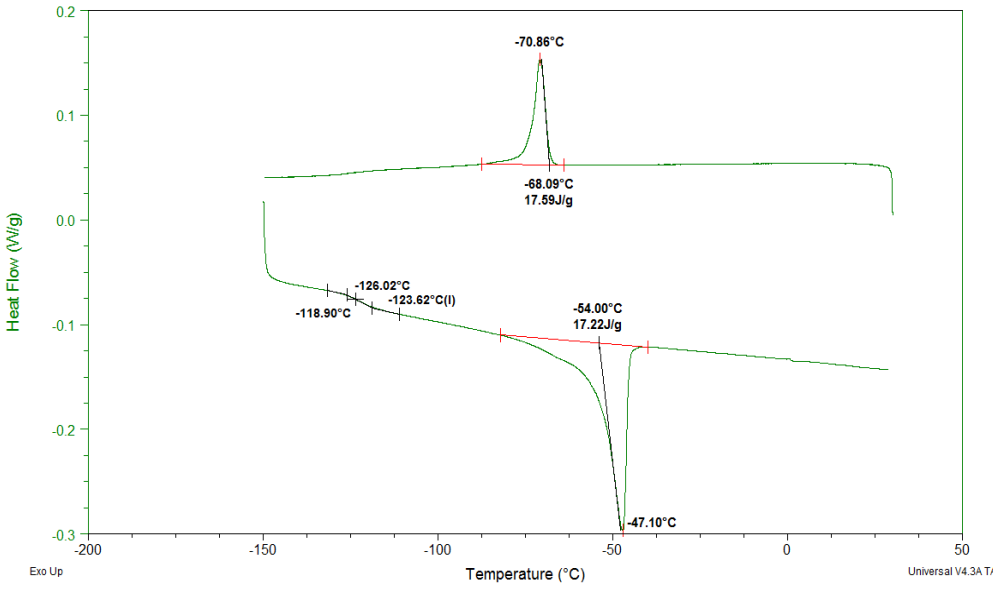


FIGURE 4.2 – **Thermogramme du PDMS chargé de 12 pce de TiO_2 avec des vitesses de refroidissement et de chauffe de 1.5 et 5°C/min respectivement**

La présence des charges minérales et surtout leurs interactions avec les chaînes de polymère ont une influence sur les processus de cristallisation et de fusion du PDMS. L'analyse des thermogrammes des systèmes chargés est censée apporter une information sur la qualité de l'interface.

4.2.2 Etude des différentes transitions : transition vitreuse, cristallisation et fusion

4.2.2.1 Echantillon non-chargé

La **figure 4.3** présente un thermogramme d'un échantillon de PDMS non-chargé obtenu avec une vitesse de refroidissement et de chauffage de 5°C/min.

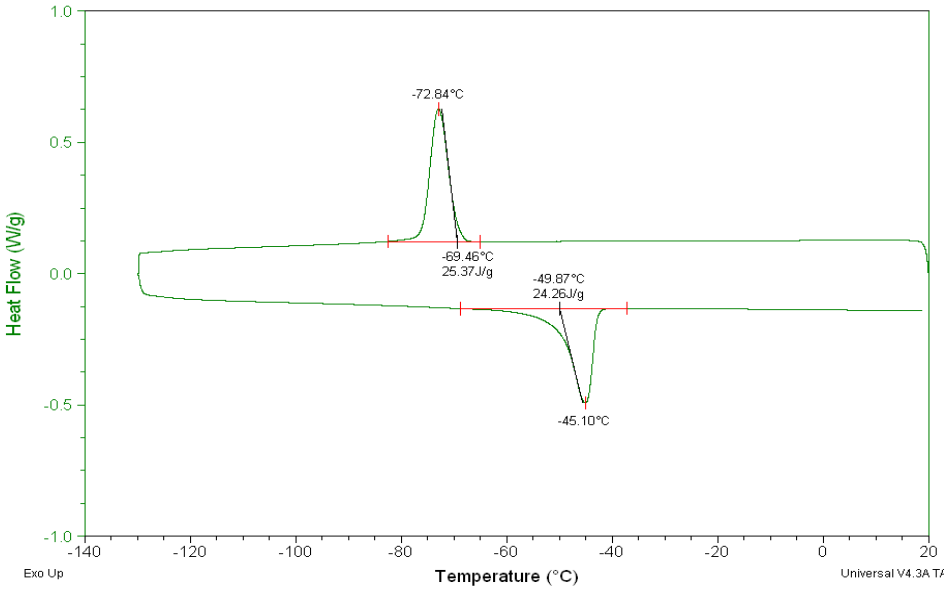


FIGURE 4.3 – **Thermogramme DSC du PDMS non-chargé avec une vitesse de refroidissement et de chauffage de 5°C/mn**

Sur ce thermogramme, le pic de cristallisation ainsi que celui de fusion sont observés, mais la transition vitreuse n'apparaît pas. La position des pics observés dépend des vitesses de refroidissement et de chauffage. En effet, un refroidissement avec une vitesse de 1.5°C/min donne une température de cristallisation de -68°C alors qu'elle est observée à -72°C avec la vitesse de 5°C/min. Cette évolution de la température de cristallisation avec la vitesse de refroidissement est aussi observée dans la littérature [1].

4.2.2.2 Transition vitreuse

Souvent pour détecter la transition vitreuse dans les systèmes PDMS, un refroidissement très rapide est appliqué pour figer le polymère dans son état amorphe. Nous avons appliqué une telle procédure en plongeant d'abord nos échantillons dans l'azote liquide avant de les chauffer à une vitesse de 3°C/min (**voir procédure paragraphe 4.1.1**). Le **tableau 4.1** donne les valeurs de température de transition vitreuse pour le PDMS non-chargé et pour les échantillons chargés de SiO_2 et de TiO_2.

Nature de la charge	Taux de charge en %	T_g en °C
SiO_2	6	-125
SiO_2	34	-125
TiO_2	6	-125
TiO_2	22	-125
PDMS pur	0	-126

TABLE 4.1 – **Valeur T_g pour le PDMS chargé à différents taux de charge**

Il a été possible de détecter la transition vitreuse dans nos échantillons chargés de TiO_2 avec une vitesse de refroidissement très lente (1.5°C/min) et une vitesse de chauffe de 3°C/min. Dans ces conditions, nous ne parvenons pas à détecter la T_g pour le PDMS non-chargé et pour les échantillons chargés de SiO_2. Le **tableau 4.2** récapitule les valeurs de T_g trouvées pour les échantillons chargés de TiO_2 avec cette procédure.

Taux de TiO_2 en pce	T_g en °C
8	-126
12	-126
22	-126
30	-127

TABLE 4.2 – **Valeur T_g pour le PDMS charé à différents taux de TiO_2**

Les températures de transition vitreuse trouvées sont similaires à celles rapportées dans la littérature [1]. La valeur de T_g ne semble pas être affectée par la méthode de mesure, le taux de charge et la nature de la charge (SiO_2 ou TiO_2). Mais la déctection de T_g est plus facile dans les échantillons chargés de TiO_2. La plus grande facilité de mesure de T_g dans les échantillons chargés de TiO_2 peut être due à la présence d'une plus grande phase amorphe.

4.2.3 Influence des charges générées *in situ* sur la cristallisation du PDMS

4.2.3.1 Thermogrammes de cristallisation

Les **figures 4.4 et 4.5** présentent l'évolution du pic de cristallisation en fonction du taux de charge (SiO_2 ou TiO_2). Lorsque le taux de charge augmente, la température et l'aire sous le pic de cristallisation diminuent pour les deux types de particules. Cette évolution s'interprète comme une augmentation de la densité de réticulation apparente dans les échantillons chargés. La capacité d'un polymère à cristalliser diminue quand la masse molaire entre points de réticulation diminue. Cette interprétation a été suggérée par Pattel et al. [3] qui ont étudié l'effet de la densité de réticulation sur la cristallisation du PDMS. Ce type de résultat ne peut être interprété comme une nucléation hétérogène. En effet, la cristallisation aurait dû être favorisée par la présence des charges. En somme, c'est la diminution de mobilité due aux fortes interactions charge-matrice qui explique la diminution de cristallinité dans nos échantillons quand le taux de charge augmente. Ces interactions agissent comme des points de réticulation supplémentaires, diminuant ainsi la longueur des chaînes entre points de jonctions.

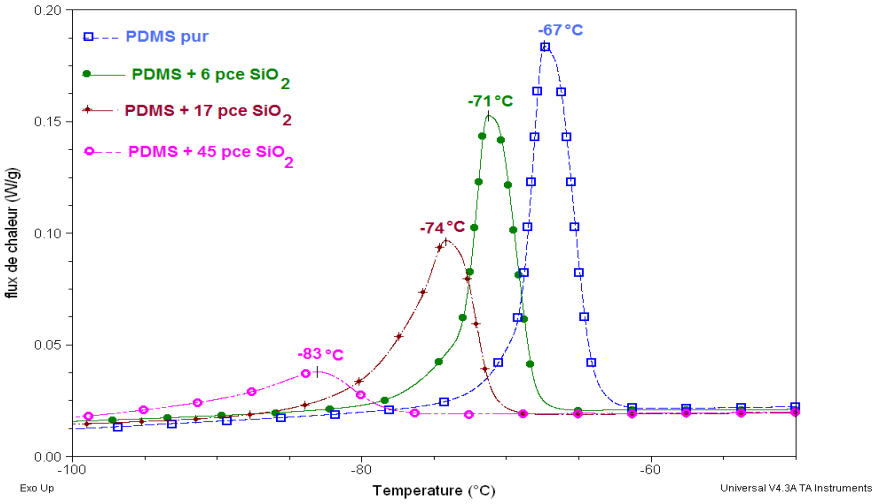


FIGURE 4.4 – **Evolution du pic de cristallisation en fonction du taux de SiO_2 *in situ* "étain"(vitesse de refroidissement -1.5°C/min)**

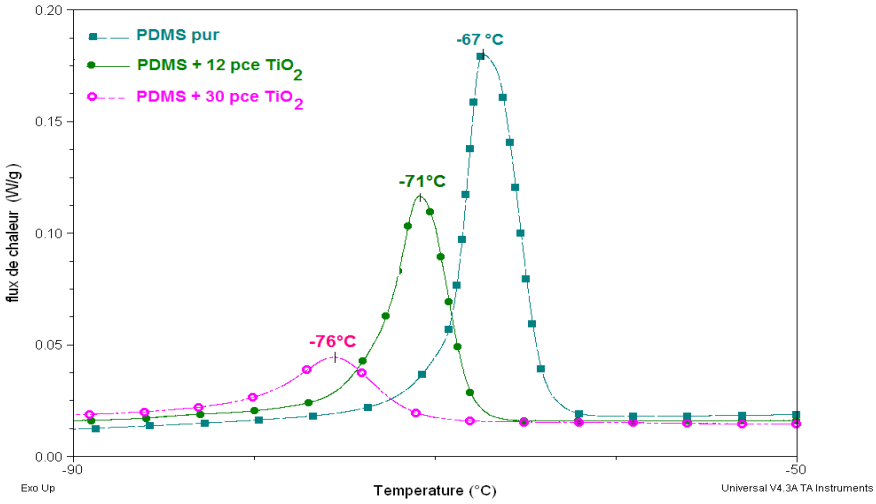


FIGURE 4.5 – **Evolution du pic de cristallisation en fonction du taux de TiO_2 *in situ* ¨étain¨(vitesse de refroidissement -1.5°C/min)**

Contrairement à nos résultats une augmentation de la cristallisation avec la densité de réticulation est observée dans certaines études. Ces auteurs donnent une explication de la cristallisation basée sur la notion d'ordre local et de dynamique local des chaînes [4, 5]. En effet, Dollase et al.[6] ont comparé les thermogrammes DSC obtenus avec la même vitesse pour le PDMS non-réticulé et le PDMS réticulé de différentes manières. Ils considèrent que la réduction de la mobilité moléculaire et l'induction d'un ¨ordre local¨par les enchevêtrements ou points de réticulation, favorisent le processus de cristallisation en comparaison avec un système ou les chaînes linéaires se déplacent librement.
A partir des thermogrammes (**figures 4.4 et 4.5**), nous pouvons calculer les taux de cristallinité en utilisant l'expression suivante :

$$\%cristallinité = \frac{\Delta H}{\Delta H_{th}} \tag{4.3}$$

ΔH est l'énergie de cristallisation mesurée pour l'échantillon (surface sous le pic de cristallisation).
ΔH_{th} est l'enthalpie de cristallisation du PDMS. Elle vaut 37.42J/g [1].
Avec une vitesse de refroidissement de 1.5°C/min, le PDMS réticulé de masse molaire $18000 g.mol^{-1}$, a une énergie de cristallisation de 25.4J/g, soit un taux de cristallinité de 68%.

4.2.3.2 Evolution du taux de cristallinité avec la concentration en charge *in situ*

La **figure 4.6** présente l'évolution du taux de cristallinité en fonction de la fraction massique de PDMS pour les échantillons SiO_2 et TiO_2 catalysés par le dA. Pour les deux charges, plus la fraction volumique de charge *in situ* est importante, plus le taux de cristallinité est faible. Pour les deux types de charge, cette évolution est linéaire. Le même type de comportement est observé par Aranguren [1] dans le cas de systèmes PDMS réticulés ou non, chargés par de la silice pyrogénée et L.Dewimille [2] dans le cas de matrices PDMS renforcées par de la silice générée *in situ*.

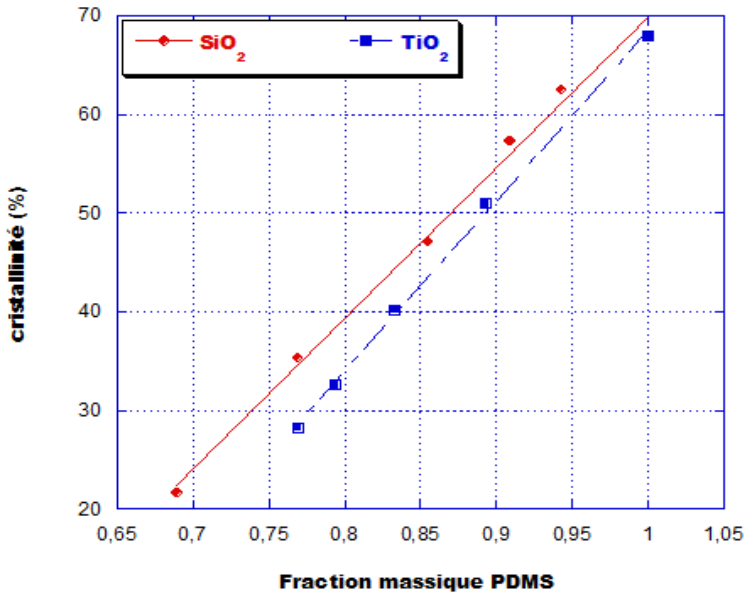


FIGURE 4.6 – **Evolution du taux de cristallinité en fonction de la fraction massique de PDMS (échantillon "étain" vitesse de refroidissement -1.5°C/min)**

A même fraction massique, le taux de cristallinité est plus élevé dans les échantillons SiO_2.
Sur les courbes de la **figure 4.6**, l'intersection des droites avec l'axe des abscisses donne la fraction massique de polymère pour laquelle toute cristallisation est rendue impossible. Aranguren l'interprète comme étant la quantité de PDMS lié et non cristallisable.
Nous trouvons une fraction massique de PDMS non-cristallisable de 0.54 pour les échantillons chargés de SiO_2 et de 0.60 pour les échantillons chargés de TiO_2. La fraction massique s'exprime sous la forme :

$$fraction\ massique = \frac{m_{PDMS}}{m_{PDMS} + m_{charge}} \tag{4.4}$$

Nous trouvons une fraction massique de PDMS lié à la silice de 1.17gramme par gramme de SiO_2 et une fraction de PDMS lié à l'oxyde de titane de 1.50 gramme par gramme de TiO_2. La plus faible quantité de PDMS lié à la silice explique le taux de cristallinité plus élevé pour les échantillons chargés de SiO_2 par rapport à ceux TiO_2 à même fraction massique de PDMS.
La fraction massique de PDMS lié plus importante dans les échantillons TiO_2 peut s'expliquer par des effets géométriques dus à la taille des particules par rapport à la taille du réseau préformé de PDMS.

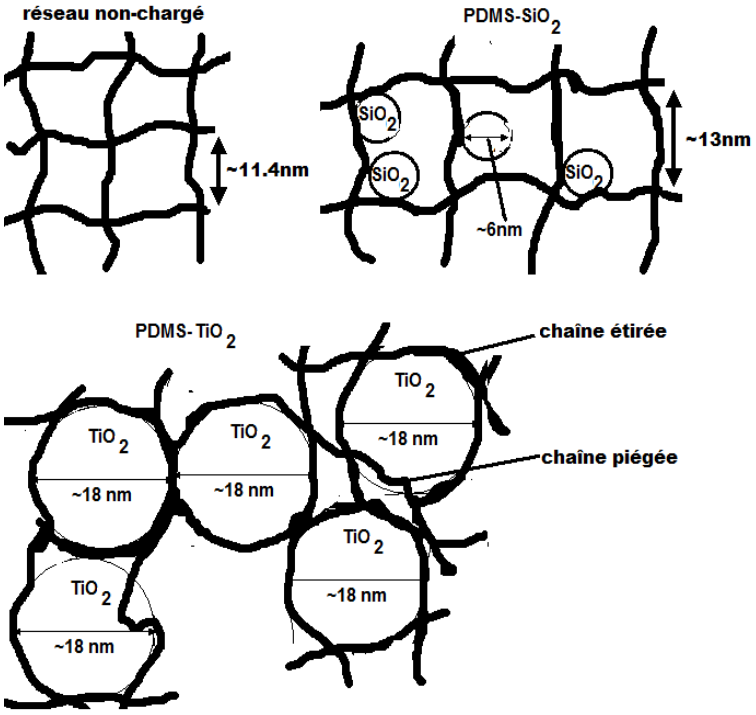


FIGURE 4.7 – **Représentation de réseaux chargés de SiO_2 et de TiO_2**

En effet, la distance bout à bout d'une chaîne gaussienne de PDMS $< r^2 >_0^{1/2}$ s'écrit :

$$< r^2 >_0^{1/2} = (c_\infty n l^2)^{1/2} \tag{4.5}$$

n est le nombre de motifs monomères, l est la longueur d'une unité monomère et C_∞ est une constante caratérisant le degré de liberté de rotations internes autour des liaisons covalentes. A l'état gonflé, cette distance bout à bout s'exprime :

$$< r^2 >_{gonflé}^{1/2} = \sqrt[3]{Q} < r^2 >_0^{1/2} = \sqrt[3]{Q}(c_\infty n l^2)^{1/2} \tag{4.6}$$

Dans le PDMS, la longueur d'une liaison Si-O de la chaîne est de 1.64Å. Considérant l'angle O-Si-O de 143°, la longueur d'une unité monomère est de 3Å.

Les **tableaux 4.3 et 4.4** donnent les distances bout à bout des chaînes de PDMS réticulées et les diamètres des particules générées *in situ* dans ces réseaux.

Taux de SiO_2 en pce	Taux de gonflement dans le TEOS	$< r^2 >^{1/2}$ (nm) (état gonflé)	Diamètre des particules (nm)
0	1	11.5	
12	1.46	13	6
28	2.22	15	6

TABLE 4.3 – **Diamètre des particules et taux de gonflement dans le TEOS**

Taux de TiO_2 en pce	Taux de gonflement dans le TIBO	$< r^2 >^{1/2}$ (nm) (état gonflé)	Diamètre des particules (nm)
0	1	11.5	
12	1.5	13.1	18
25	2.05	15.4	23

TABLE 4.4 – **Diamètre des particules et taux de gonflement dans le TIBO**

On observe que la taille des particules de silice est inférieure à celle d'une maille élémentaire du réseau. Par contre, les particules d'oxyde de titane ont une taille supérieure à celle de la maille élémentaire. Ceci implique :

Certaines chaînes sont étirées du fait de la particule d'oxyde de titane qui s'insère dans une maille de plus faible taille (**figure 4.7**).

Des chaînes de PDMS sont piégées au sein des particules d'oxyde de titane. Le réseau d'oxyde de titane présente probablement un certain nombre de défauts et de cavités permettent ce piégeage de chaînes.

A ces deux implications, on peut ajouter la formation d'un réseau percolé à très faible taux de charge par les particules de TiO_2 et de ce fait il doit exister un certain confinement des chaînes entre ces particules de TiO_2 (**figure 4.7**).

4.2.3.3 Evolution de la température de cristallisation avec la concentration en charge *in situ*

Pour les deux types d'échantillons (chargés SiO_2 ou TiO_2), la température de cristallisation diminue lorsque la quantité de particules *in situ* augmente. Cette diminution de la température de cristallisation avec le taux de charge est beaucoup plus rapide pour les échantillons chargés de SiO_2.

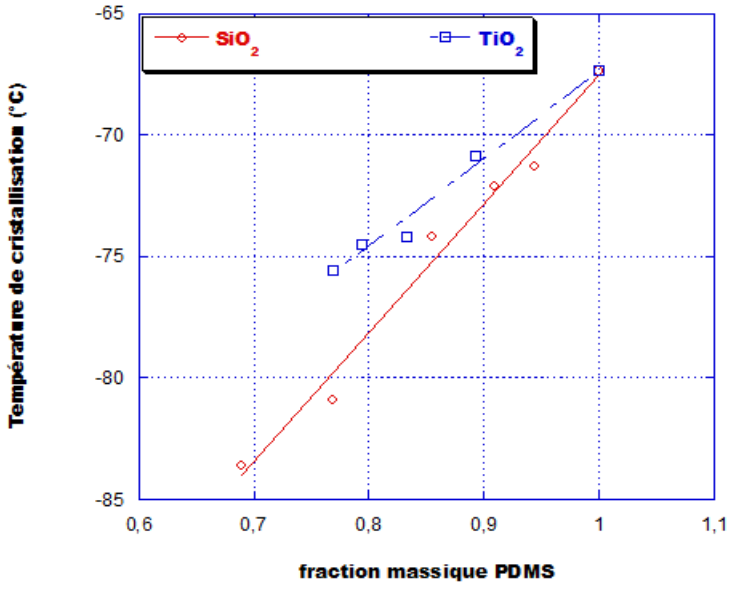


FIGURE 4.8 – **Evolution de la température de cristallisation en fonction de la fraction massique de PDMS pour les échantillons chargés de SiO_2 et de TiO_2**

A même fraction massique de PDMS, les échantillons chargés de SiO_2 cristallisent à plus faibles températures. Cela se traduit par une interaction plus forte entre le PDMS et les particules de SiO_2. Les temps de cristallisation ont été estimés dans le réseau non-chargé et ceux chargés de SiO_2 et de TiO_2 par la formule suivante :

$$t_{cris} = \frac{T_d - T_f}{2\beta_c} \tag{4.7}$$

T_d et T_f sont les températures du début et de la fin du processus de cristallisation et β_c est la vitesse de refroidissement appliquée. Les **tableaux 4.5 et 4.6** donnent les temps de cristallisation des réseaux $PDMS - SiO_2$ et $PDMS - TiO_2$ respectivement.

Taux de SiO_2 en pce	T_d en °C	T_f en °C	Temps de cristallisation en seconde
0	-66.45	-79.72	8.85
6	-66.45	-80.96	9.67
17	-68.52	-86.36	11.89
45	-75.99	-101.50	17.01

TABLE 4.5 – **Temps de cristallisation des réseaux** $PDMS - SiO_2$

Taux de TiO_2 en pce	T_d °C	T_f °C	Temps de cristallisation en seconde
0	-66.45	-79.72	8.85
8	-65.87	-84.88	12.67
12	-68.73	-90.75	14.68
22	-79.14	-102.76	15.75

TABLE 4.6 – **Temps de cristallisation des réseaux** $PDMS - TiO_2$

Lorsque le taux de charge augmente, le temps de cristallisation augmente, bien que le taux de cristallinité diminue. La présence des charges (SiO_2 et TiO_2) ralentit le processus de cristallisation. Cet effet de ralentisssement de la cristallisation est souvent interprété comme l'augmentation de la densité de réticulation induisant une diminution de la mobilité. Ainsi, la capacité de réarrangement des chaînes est réduite. La quantité de polymère lié joue aussi un rôle important dans ce processus expliquant la plus grande quantité de cristallite dans les échantillons chargés de SiO_2. En effet, ce polymère lié est non cristallisable et plus important dans les échantillons chargés de TiO_2.

4.2.4 Influence des charges *in situ* sur la fusion du PDMS

4.2.4.1 Thermogrammes de fusion

Les **figures 4.9 et 4.10** montrent l'évolution des pics de fusion en fonction du taux de charge (SiO_2 et TiO_2). Pour les deux types de charge, l'aire sous le pic de fusion diminue avec l'augmentation du taux de charge. Quant à la température de fusion, elle diminue lorsque le taux de charge augmente.

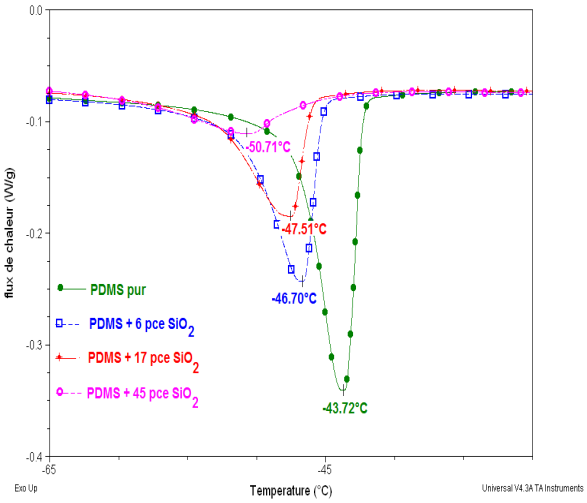


FIGURE 4.9 – **Evolution du pic de fusion en fonction du taux de SiO_2 "étain" vitesse de chauffe 3°C/min**

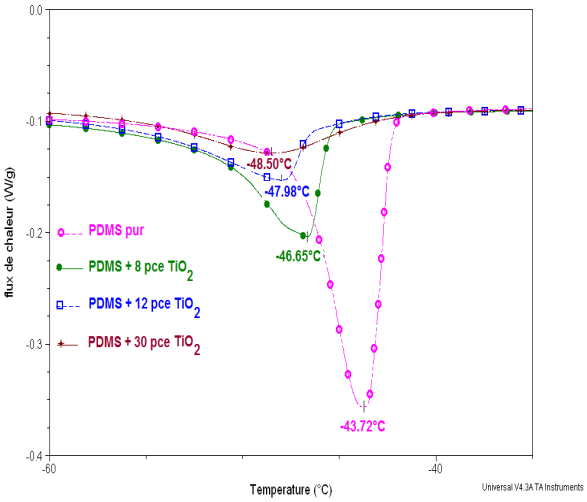


FIGURE 4.10 – **Evolution du pic de fusion en fonction du taux de TiO_2 "étain" vitesse de chauffe 3°C/min**

La **figure 4.11** donne l'évolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la fraction massique de PDMS.

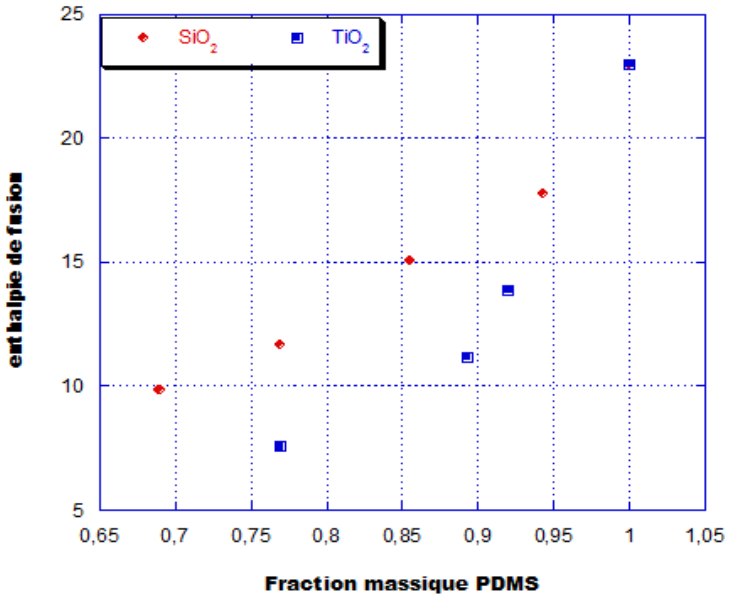


FIGURE 4.11 – **Evolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la fraction massique de PDMS**

A même fraction massique de PDMS, les réseaux $PDMS - SiO_2$ ont une enthalpie de fusion plus grande par rapport à celle des échantillons chargés de TiO_2. Deux explications peuvent être avancées :

- ☞ Les cristallites formées dans les réseaux $PDMS - SiO_2$ sont plus ``complexes´´par rapport à celles dans les réseaux $PDMS - TiO_2$, d'où la nécessité d'une quantité d'énergie plus forte pour les faire fondre.
- ☞ La cristallisation était plus importante dans les réseaux $PDMS - SiO_2$ par rapport aux échantillons $PDMS - TiO_2$. Cela suppose la présence d'une plus grande quantité de cristallites, donc on a une enthalpie de fusion plus importante pour les échantillons chargés de SiO_2 par rapport à ceux chargés de TiO_2.

4.3 Gonflement des matériaux chargés

4.3.1 Généralités et résultats

En présence d'un bon solvant, les réseaux élastomères ont une grande aptitude à gonfler. Le gonflement dépend de nombreux paramètres comme la température, la taille des molécules du solvant, les interactions entre les molécules de solvant et les chaînes de polymère et de la longueur des chaînes entre les jonctions du réseau élastomère.
La mesure du gonflement est un outil permettant de déterminer le nombre de points de réticulation effectif dans un réseau pur. Dans le cas des élastomères chargés, il permet aussi de mettre en évidence l'augmentation du nombre de points de réticulation due à l'adsorption de chaînes à la surface des particules. La **figure 4.12** montre les différents types de points de réticulation dans le cadre d'un élastomère chargé qui contribue à la restriction au gonflement par rapport au réseau non-chargé.

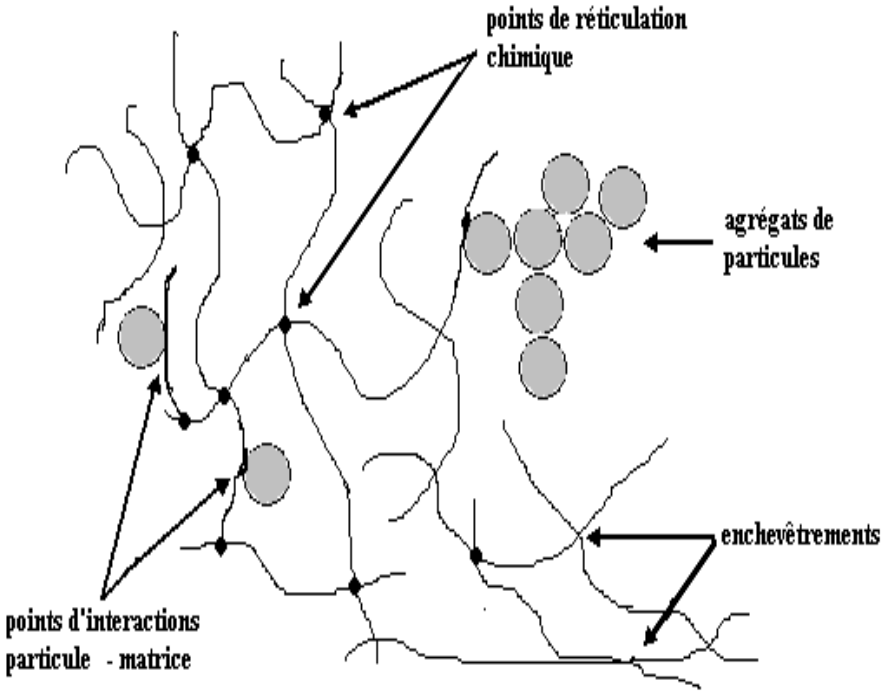


FIGURE 4.12 – **Schéma de l'augmentation du degré de réticulation apparent dans les réseaux chargés**

Les **figures 4.13 (a) et (b)** donnent respectivement l'évolution du taux de gonflement apparent et du taux de gonflement de la gomme en fonction du taux charge (SiO_2, TiO_2). La **figure 4.13 (c)** montre l'évolution du taux de gonflement réel en fonction de la fraction volumique de charge. Nous observons une restriction au gonflement qui augmente avec le taux de charge. Cette restriction est nettement plus marquée pour les échantillons chargés en SiO_2 par rapport aux échantillons chargés en TiO_2.
Pour SiO_2, deux domaines de restriction sont observés :

. Faibles taux de charge (< 10%) : le taux de gonflement décroît très rapidement passant de 5 à 3,55
. Forts taux de charge (> 20%) : le taux de gonflement diminue moins rapidement. Il reste compris entre 2 et 3.

Pour TiO_2, la décroissance est quasi linéaire. Le taux de gonflement passe de 5 pour le réseau non-chargé à 3 pour un taux de charge de 30% soit une décroissance de moins de 30% alors que pour SiO_2, elle est de moitié environ.

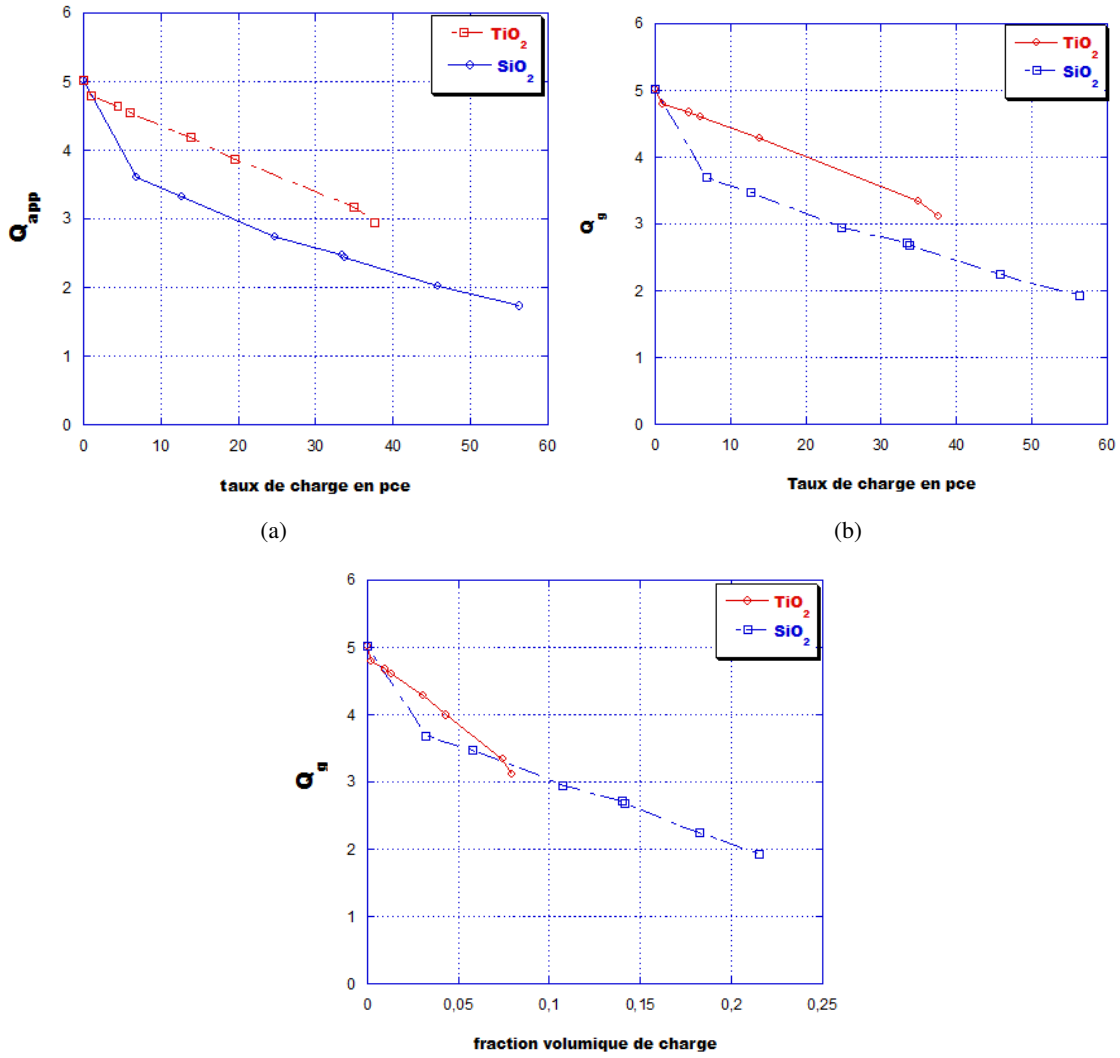


FIGURE 4.13 – **Evolution du gonflement : (a) en fonction du taux de charge (b) en fonction de la fraction volumique de charge**

Nous avons estimé la masse molaire moyenne apparente entre points de jonctions dans les systèmes chargés en utilisant la relation empirique suivante :

$$(Q_g)^2 \propto M_c^{app} \tag{4.8}$$

Pour un gonflement du réseau non-chargé de 5.02 correspondant à une masse moyenne entre points de jonctions de $18000 g.mol^{-1}$, un cœfficient de proportionnalité de 714 est obtenu.
Les **tableaux 4.7 et 4.8** donnent les masses molaires apparentes entre points de jonctions trouvées en utilisant ce cœfficient.

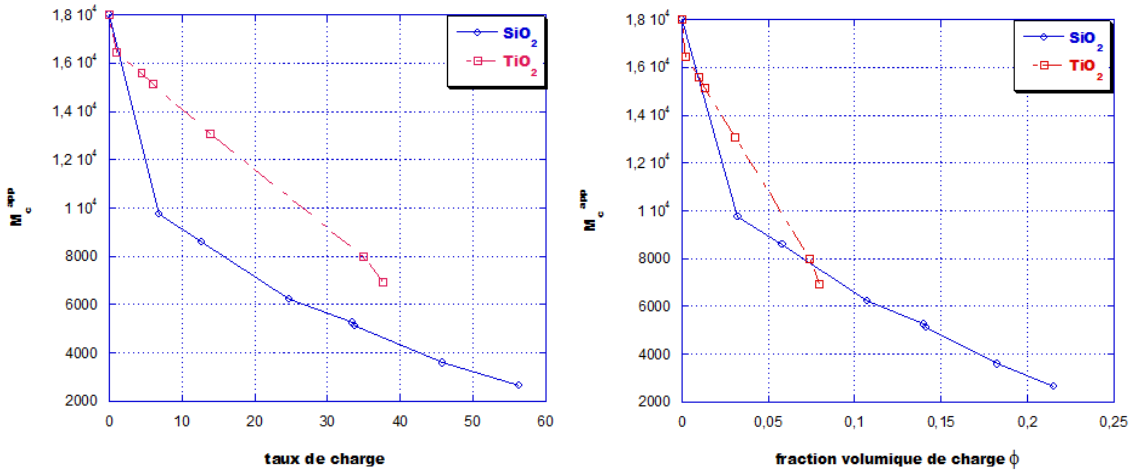
Taux de SiO_2 (pce)	0	7	13	25	33	46	56
Q_g	5.02	3.70	3.47	2.95	2.70	2.24	1.93
M_c^{app} $(g.mol^{-1})$	18000	9778	8600	6216	5246	3583	2661

TABLE 4.7 – **Masses molaires entre points de jonctions apparents déterminées à partir de la relation empirique (équation 4.8) pour les réseaux chargés de** SiO_2

Taux de TiO_2 (pce)	0	6	14	20	35	37
Q_g	5.02	4.60	4.28	3.99	3.34	3.12
M_c^{app} $(g.mol^{-1})$	18000	15114	13084	8257	7968	6957

TABLE 4.8 – **Masses molaires entre points de jonctions apparents déterminées à partir de la relation empirique (équation 4.8) pour les réseaux chargés de TiO_2**

Les **figures 4.14 (a) et (b)** donnent l'évolution de M_c^{app} en fonction du taux de charge et de la fraction volumique respectivement.



(a) (b)

FIGURE 4.14 – **Evolution de la masse molaire entre points de jonctions apparents : (a) en fonction du taux de charge (b) en fonction de la fraction volumique de charge**

La **figure 4.14 (a)** montre qu'à même taux de charge la masse molaire entre points de jonctions est plus faible pour les échantillons chargés de SiO_2 par rapport à ceux TiO_2. Cela montre que la densité de réticulation est plus forte dans les réseaux $PDMS - SiO_2$. Ainsi, les chaînes de PDMS sont moins mobiles dans le réseaux $PDMS - SiO_2$ par rapport à ceux $PDMS - TiO_2$. Pour tenir compte de la différence de densité entre les deux charges, la **figure 4.14 (b)** donne l'évolution de la masse molaire entre points de jonctions en fonction de la fraction volumique. L'écart entre M_c^{app} pour $PDMS - TiO_2$ et $PDMS - SiO_2$ à même fraction volumique est plus faible par rapport l'écart en regardant l'évolution à même taux de charge. Mais à fraction volumique égale, les réseaux $PDMS - SiO_2$ ont toujours un M_c^{app} plus faible, donc ils ont des chaînes moins mobiles. A plus forte fraction volumique, l'écart entre M_c^{app} des réseaux $PDMS - TiO_2$ et $PDMS - SiO_2$ devient quasi nul, traduisant ainsi la formation des réseaux percolés.
Cette restriction plus marquée pour SiO_2 peut être interprétée par une meilleure adhésion de la silice à la matrice de PDMS. Pour affiner cette interprétation, nous faisons appel aux modèles de Kraus et Lequeux.

4.3.2 Modèle de Kraus

4.3.2.1 Présentation du modèle

Kraus [8] considère que la restriction au gonflement dans les systèmes chargés provient d'effets purement géométriques. Si on considère le gonflement au voisinage d'une inclusion rigide, deux cas de figure peuvent se présenter comme indiqué sur la figure suivante :

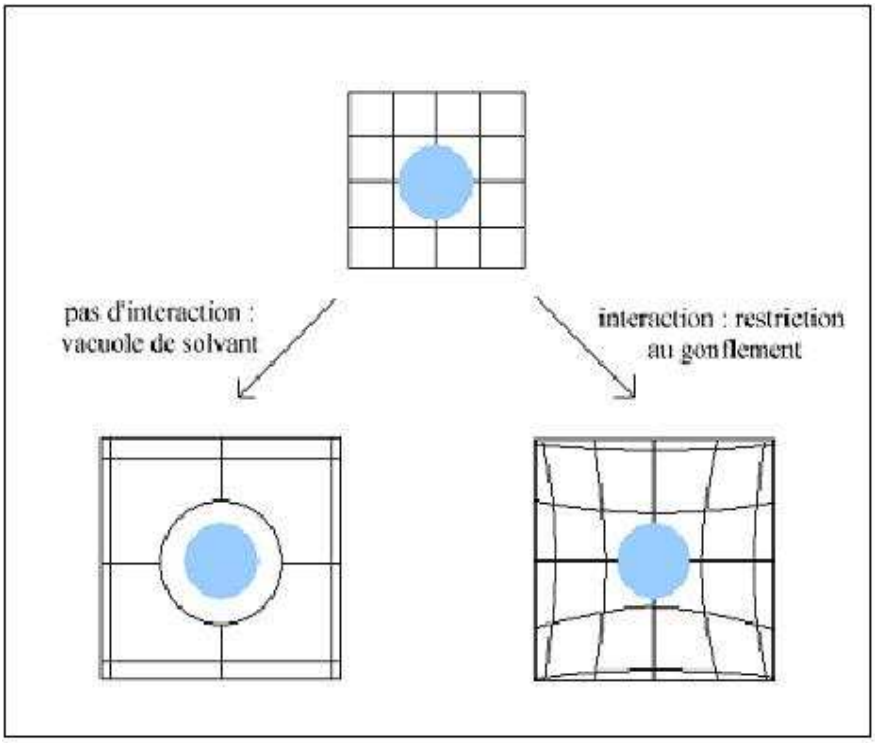


FIGURE 4.15 – **Gonflement de la matrice polymère au voisinage d'une inclusion sphérique rigide (avec ou sans adhésion à l'interface)**

☞ Il n'existe pas d'adhésion entre le polymère et la charge. Si q_0 est le cœfficient de gonflement linéaire du polymère, le volume final du polymère après gonflement est $(1-\phi)q_0^3$. Le gonflement isotrope du polymère entraîne la formation d'une vacuole autour de la charge. Le volume de cette partie de solvant est $\phi(q_0^3 - 1)$ et s'ajoute au volume du polymère gonflé. Ainsi, le taux de gonflement Q_g de la gomme s'exprime par le rapport du volume occupé par le polymère et le solvant (vacuole comprise) sur le volume occupé par le polymère à l'état sec :

$$Q_g = \frac{Q - \phi}{1 - \phi} \tag{4.9}$$

☞ Il existe une adhésion parfaite à l'interface polymère-charge. Considérons une particule de rayon R introduit dans une matrice polymère. Si le polymère est gonflé et que l'adhésion entre la particule et le polymère demeure intacte, cet état empêche la dilatation du polymère : restriction du gonflement.
Pour donner une expression du gonflement, Kraus considère un élément de polymère à l'état sec, situé à une distance r (avec $r \succ R$) du centre de la sphère. Les dimensions de cette élément de polymère à l'état sec en coordonnées sphériques sont dr, $rd\theta$, $rsin\theta d\varphi$. Après gonflement, ces dimensions deviennent $q_r dr$, $q_t rd\theta$ *et* $q_t rsin\theta d\varphi$, q_r et q_t sont fonction de r. Pour trouver une relation entre les dimensions avant et après gonflement, Kraus détermine d'abord la distance r' entre l'élément choisi et le centre de la particule après gonflement. ce qui s'écrit :

$$r' = \int_R^r (Rq_r dr) + R \tag{4.10}$$

cela requiert que :

$$r' d\theta = q_t rd\theta \tag{4.11}$$

ce qui conduit

$$q_r - R = \int^R (q_r) dr \tag{4.12}$$

il en résulte que

$$q_r = q_t + r(\frac{dq_t}{dr}) \tag{4.13}$$

A partir de là, il détermine le défaut de gonflement (Δv) associé aux particules liées à une enveloppe de polymère R et un r arbitraire en considérant la différence entre le gonflement de cette enveloppe et la taille qu'elle aurait pu avoir en l'absence d'inclusion.
En postulant $q_t = q_0 - (q_0 - 1)f(r)$ avec les conditions au limite pour f(r) sont : $f(\infty) = 0$ *et* $f(R) = 1$
On aboutit à :

$$(\Delta v) = \frac{4}{3}\pi R^3 q_0^3[1 - q_0^{-3} - 3c(1 - q_0^{-1})] \tag{4.14}$$

Avec
Le nombre N de particules sphériques par unité de volume de gomme étant donné par :

$$N = \frac{3\phi}{4\pi R^3(1 - \phi)} \tag{4.15}$$

on peut ainsi déterminer le défaut de gonflement (ΔV) pour N particules par unité de volume de gomme :

$$(\Delta V) = \frac{4}{3}\pi R^3 q_0^3[1 - q_0^{-3} - 3c(1 - q_0^{-1})]\frac{\phi}{1 - \phi} \tag{4.16}$$

Le rapport du taux de gonflement Q_g de la gomme dans le réseau chargé par le taux de gonflement du réseau non chargé équivalent s'écrit :

$$\frac{Q_g}{Q_0} = \frac{Q_0 + (\Delta V)}{Q_0} = 1 - [3c(1 - Q_0^{-1/3}) + Q_0^{-1} - 1]\frac{\phi}{1 - \phi} = 1 - m\frac{\phi}{1 - \phi} \tag{4.17}$$

Ce modèle prévoit donc une évolution linéaire de $\frac{Q_g}{Q_0}$ en fonction de $\frac{\phi}{1-\phi}$. La valeur absolue de la pente (-m) est d'autant plus élevée que la portée de la restriction au gonflement est forte. Il est possible de déterminer la constante c à partir l'équation :

$$c = \frac{m + 1 - Q_0^{-1}}{3(1 - Q_0^{1/3})} \tag{4.18}$$

4.3.2.2 Application du modèle

4.3.2.2.1 Application du modèle aux systèmes chargés de SiO_2

La **figure 4.16** donne la courbe Q_g/Q_0 pour les échantillons chargés de SiO_2 avec comme catalyseur de la synthèse le dA.

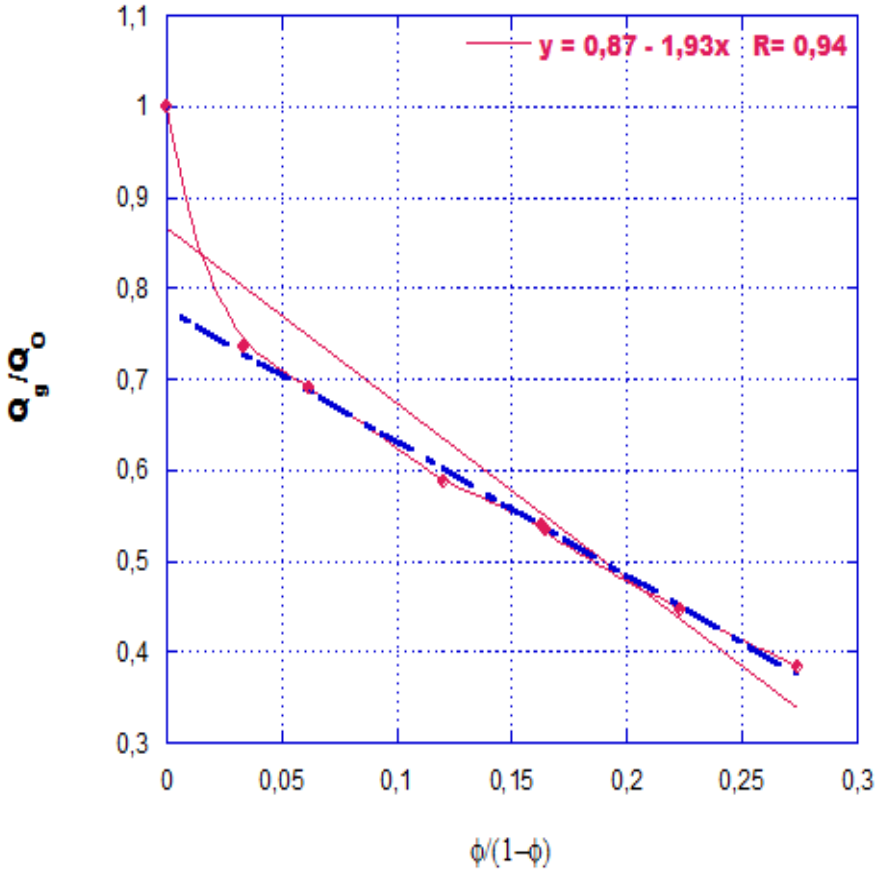


FIGURE 4.16 – **Application du modèle de Kraus aux réseaux chargés de SiO_2 catalysés par le dA**

La droite d'approximation prévue par le modèle de Kraus pour les échantillons chargés de SiO_2 coupe l'axe des ordonnées en une valeur différente de 1. Cela montre que l'équation de Kraus n'est pas bien vérifiée pour nos réseaux chargés SiO_2 *in situ*. Les interactions dans nos réseaux $PDMS - SiO_2$ sont plus fortes que ce que prévoit le modèle de Kraus. En ne tenant pas compte du fait que l'équation de Kraus ne soit pas vérifiée, nous avons trouvé une pente de 1.93 correspondant à c = 1.85. Néanmoins cette valeur est très proche de celle trouvée par F. Clément [9] pour de la silice générée *ex situ*.

4.3.2.2.2 Application du modèle aux systèmes chargés de TiO_2

La **figure 4.17** représente Q_g/Q_0 pour les échantillons chargés de TiO_2 avec comme catalyseur de la synthèse le dA.

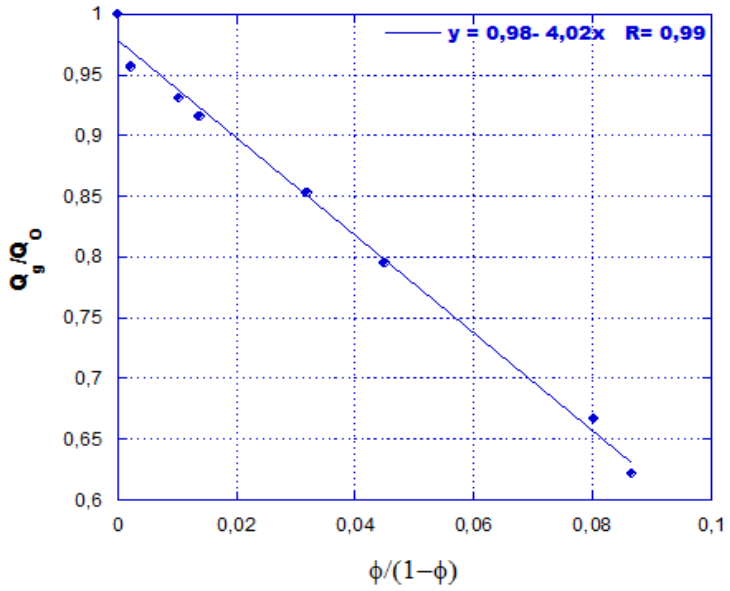


FIGURE 4.17 – **Application du modèle de Kraus aux réseaux chargés de TiO_2 catalysés par le dA**

La pente de 4.02 donne une valeur de c de 3.71. Cette valeur de c est beaucoup plus élevée que celles trouvées par Kraus [8] et F. Clement [9] dans le cas du renforcement du PDMS par différents types de silice. Ceci montre une restriction au gonflement induite par l'oxyde de titane à plus longue portée que le noir de carbone mais aussi que la silice *ex situ*.

4.3.2.2.3 Récapitulatif

En représentant la courbe Q_g/Q_0 en fonction de $\frac{\phi}{1-\phi}$ pour les échantillons SiO_2 et TiO_2 sans tenir compte du fait que le modèle ne rend pas bien compte du comportement des réseaux chargés de SiO_2, on obtient une valeur de $\frac{\phi}{1-\phi} = 0.08$ ($\phi = 0.07$) où les deux charges se comportent de la même manière. Cette valeur de ϕ fournit les taux de charge (15.46 pce pour SiO_2 et 32.69 pour TiO_2) où les deux types d'échantillons ont la même densité de réticulation.

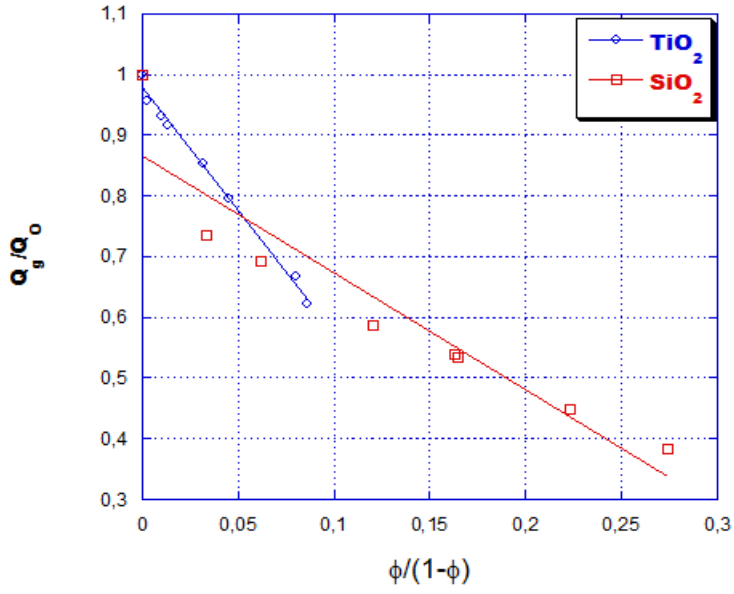


FIGURE 4.18 – **Application du modèle de Kraus aux deux types de réseaux**

L'inapplicabilité de l'équation de Kraus aux échantillons SiO_2 *in situ* montre de fortes interactions qui n'ont pas été prévues par le modèle de Kraus. Pour les échantillons TiO_2, le modèle rend bien compte du comportement. Cela montre la différence entre les interfaces $PDMS - TiO_2$ et $PDMS - SiO_2$. Les liaisons à l'interface $PDMS - SiO_2$ doivent être plus fortes que celles à l'interface $PDMS - TiO_2$. Le TiO_2 *in situ* a une restriction au gonflement plus élevée que les charges *ex situ* rencontrées dans la littérature. Cela témoigne d'une interaction plus forte entre TiO_2 *in situ* et la matrice par rapport aux charges *ex situ*. Bien que pour les échantillons chargés de SiO_2 *in situ* l'équation de Kraus n'est pas vérifiée, nous avons trouvé les taux de charge pour lesquels les échantillons SiO_2 et TiO_2 ont la même densité de réticulation. Le fait que ce taux soit plus grand pour TiO_2 confirme la meilleure interaction dans les échantillons chargés de SiO_2.

4.3.3 Modèle de Lequeux

4.3.3.1 Présentation du modèle

Ce modèle [11] a la particularité de considérer une répartition homogène de particules sphériques dans la matrice. L'échantillon est représenté par un ensemble de sphères creuses en empilement compact centré chacune sur le site géométrique d'une particule. La charge a un rayon interne r_0, le rayon externe R_0 étant fixé par la fraction volumique de charge.

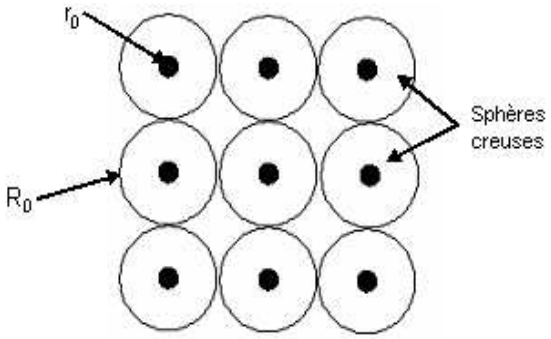


FIGURE 4.19 – **Représentation du réseau chargé par un empilement compact de sphères creuses de rayon interne r_0 et de rayon externe R_0**

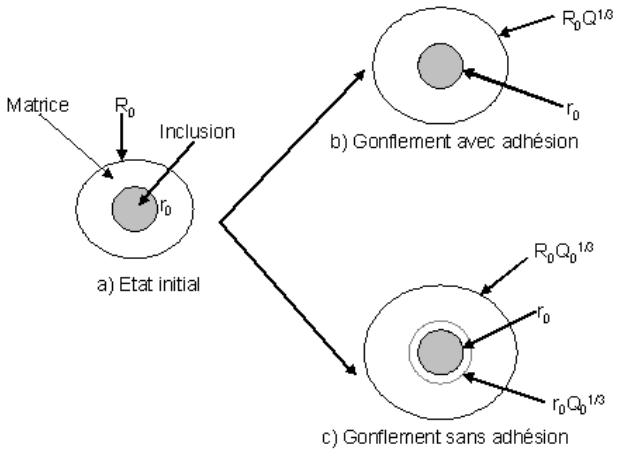


FIGURE 4.20 – **Gonflement de la sphère creuse : a) état initial b) avec adhésion c) sans adhésion**

Ce modèle assimile le gonflement à un simple problème d'élasticité pour exprimer le taux de gonflement en fonction de la fraction volumique de charge. Pour cela, le modèle se base sur deux conditions aux limites liées :

- Pour connecter l'élastomère gonflé, un déplacement de l'enveloppe intérieure est appliqué de $r_0 Q_0^{1/3}$ à r_0, ce qui se traduit par un déplacement radial u_r :

$$u_r(r_0 Q_0^{1/3}) = (1 - Q_0^{1/3}) r_0 \tag{4.19}$$

  u_r s'écrivant sous la forme : $u_r = Br + \frac{C}{r^2}$
- La condition de liaison externe correspond à une contrainte normale nulle :

$$\sigma_{rr}(Q_0^{1/3} R_0) = 0 \tag{4.20}$$

  σ_{rr} s'écrivant sous la forme : $\sigma_{rr} = \frac{E}{1-2\nu} B - \frac{2E}{1+\nu} \frac{C}{r^3}$ et ν est le cœfficient de poisson.

A partir de ces deux conditions B et C sont déterminés :

$$B = \frac{(1-2\nu)(1 - Q_0^{1/3})(Q_0^{1/3} r_0 R_0)^3}{2(1-2\nu) r_0^3 Q_0^{1/3} + (1+\nu) R_0^3 Q_0^{1/3}} \tag{4.21}$$

$$C = \frac{(1+\nu)(1 - Q_0^{1/3}) r_0^3}{2(1-2\nu) r_0 Q_0^{1/3} + (1+\nu) R_0^3 Q_0^{1/3}} \tag{4.22}$$

Finalement le rayon extérieur R_1 s'écrit :

$$R_1 = Q_0^{1/3} R_0 - u_r(Q_0^{1/3} R_0) = Q_0^{1/3} R_0 \left\{ 1 - \frac{Q_0^{1/3} - 1}{Q_0^{1/3}} \frac{3(1-\nu)}{2(1-2\nu) + (1-\nu)(\frac{R_0}{r_0})^3} \right\} \tag{4.23}$$

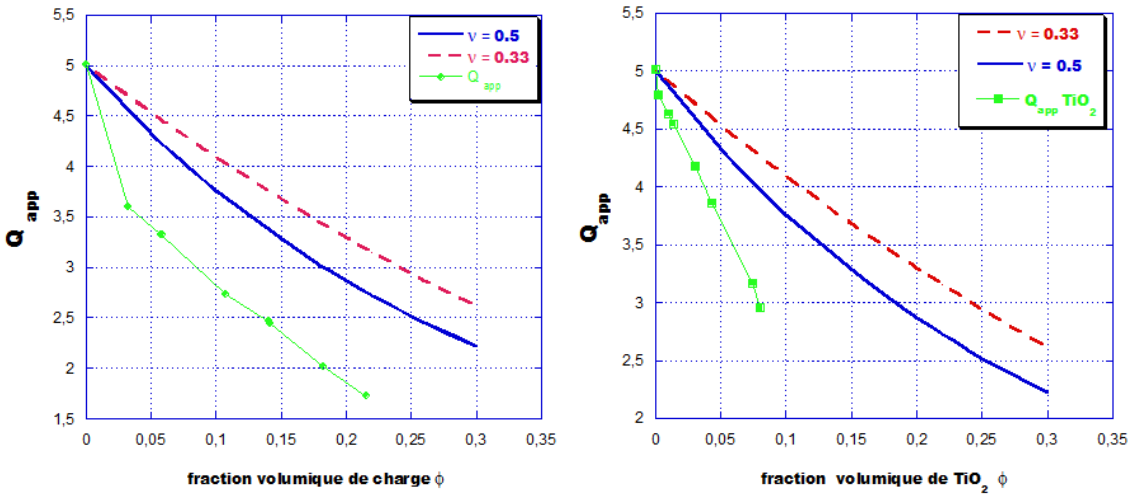
Sachant que le taux de gonflement dans ce modele s'écrit $Q = (\frac{R_1}{R_0})^3$ et $(\frac{R_0}{r_0})^3 = \frac{0.64}{\phi}$
Q_{app} s'écrit :

$$Q_{app} = Q_0 \left\{ 1 - \frac{Q_0^{1/3} - 1}{Q_0^{1/3}} \frac{3(1-\nu)}{2(1-2\nu) + (1+\nu)\frac{0.64}{\phi}} \right\}^3 \tag{4.24}$$

Les valeurs du cœfficient de Poisson sont de 0.33 en bon solvant et de 0.5 en mauvais solvant [9]. Dans l'application du modèle, les deux cas sont à chaque fois envisagés

4.3.3.2 Application du modèle sans couche immobilisée

Les **figures 4.21 (a) et (b)** présentent l'application du modèle aux valeurs expérimentales de Q_{app} correspondant aux échantillons chargés de SiO_2 (a) et ceux chargés de TiO_2 (b). Pour les deux charges, le catalyseur de la synthèse est à base de complexe d'étain.



(a) SiO_2 (b) TiO_2

FIGURE 4.21 – **Application du modèle de Lequeux au gonflement apparent des échantillons chargés**

Dans les deux cas, on constate que le modèle ne décrit pas de manière satisfaisante les variations du gonflement avec la fraction volumique. Pour améliorer le modèle, il est nécessaire d'introduire une couche de polymère immobilisée d'épaisseur e. De ce fait, la fraction volumique est remplacée par une fraction volumique efficace $\phi_{eff} = \phi(1 + \frac{e}{r_0})^3$. En tenant compte de ces conditions Q_{app} va s'écrire :

$$Q_{app} = \left\{ Q_0^{1/3} + \frac{3(1 - Q_0^{1/3})(1 - \nu)}{2(1 - 2\nu) + (1 + \nu)\frac{0.64}{\phi(1+\frac{e}{r_0})^3}} \right\}^3 \tag{4.25}$$

4.3.3.3 Application du modèle avec couche immobilisée

Pour l'application de ce modèle, il est nécessaire de connaître le rayon r_0 des particules. Sur les histogrammes trouvés en MET, il y avait présence de particules de SiO_2 isolées dont la taille était environ 5 nm et des particules de TiO_2 de taille 7 nm. Ainsi, les valeurs r_0 = 2.5nm et 3.5 seront utilisées dans l'application du modèle avec couche immobilisée respectivement aux échantillons chargés de SiO_2 et de TiO_2.
La **figure 4.22** donne les résultats de l'application du modèle avec couche immobilsée sur les échantillons chargés de SiO_2.

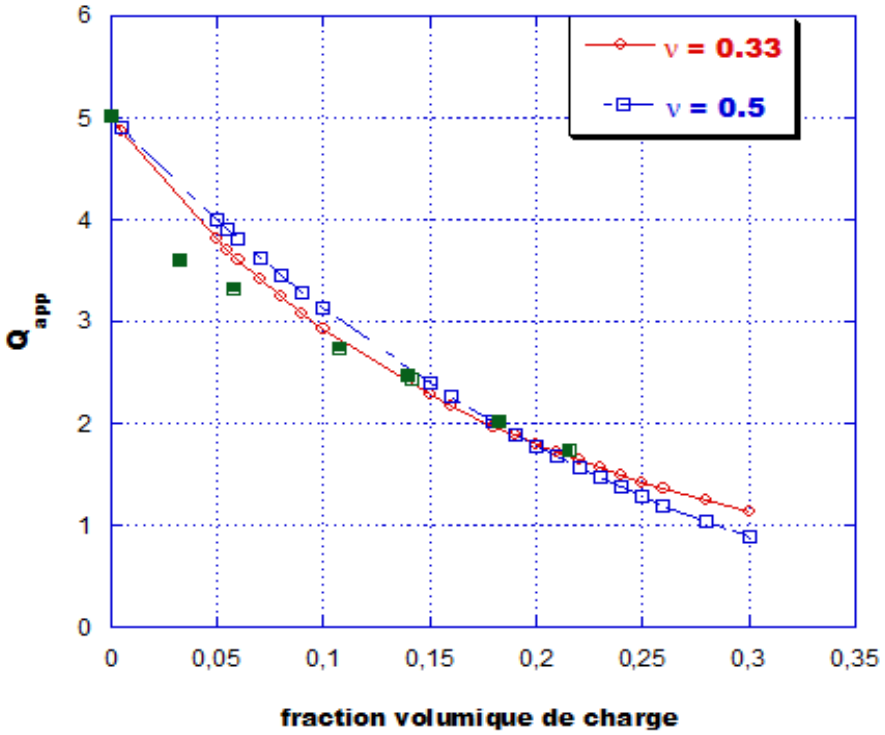


FIGURE 4.22 – **Application du modèle de Lequeux au gonflement apparent des échantillons chargés SiO_2 catalysé dA en considérant l'existence d'une couche de polymère immobilisée**

Le **tableau 4.9** donne les épaisseurs e et les masses de PDMS immobilisées par gramme de SiO_2 obtenues par application du modèle avec couche immobilisée pour les valeurs de ν (0.33 et 0.5).

ν	0.33	0.50
e (nm)	0.60	0.80
	0.44g de PDMS/g de silice	0.63g de PDMS/g de silice

TABLE 4.9 – **Epaisseurs de la couche immobilisée déterminées par le modèle de Lequeux pour Q_0 = 5.02 et r_0 = 2.5*nm***

Les masses de PDMS immobilisées par gramme de SiO_2 trouvées par l'application du modèle de Lequeux ($\nu = 0.33$ *et* 0.55) sont très faibles par rapport à celle trouvée par DSC (1.17 gramme de PDMS par gramme de SiO_2). Deux explications peuvent être avancées :

. Les particules de SiO_2 ne sont pas rigoureusement sphériques.
. Pour les très faibles fractions volumiques SiO_2, les points sont en dessous de notre courbe d'ajustement.

Pour les échantillons TiO_2, le modèle donne une bonne approximation des résultats quelle que soit la valeur de ν. La **figure 4.23** montre le résultat de l'ajustement du modèle aux échantillons chargés de TiO_2.

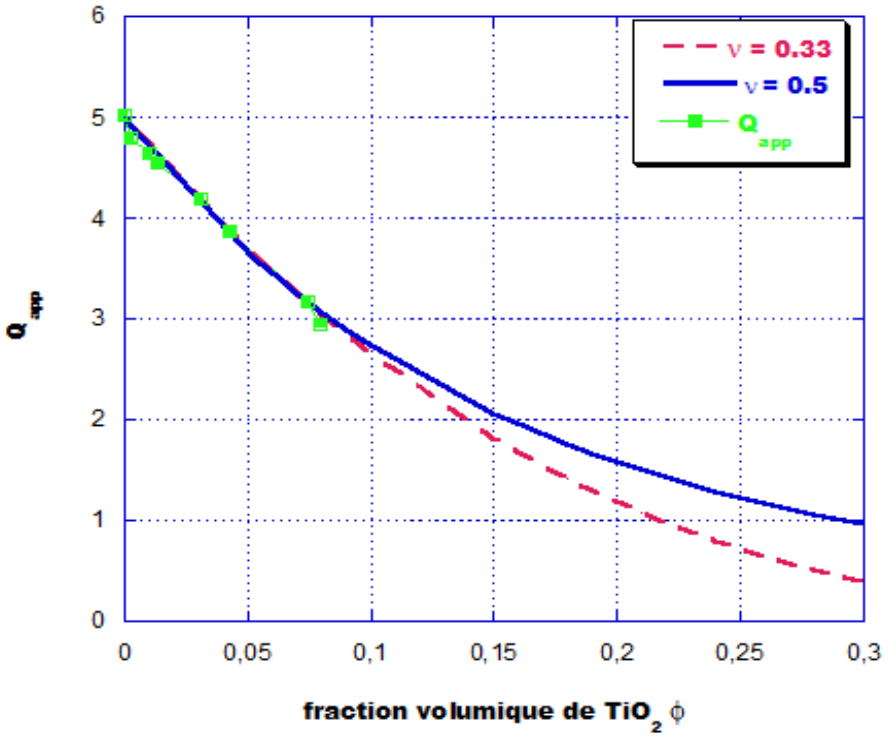


FIGURE 4.23 – **Application du modèle de Lequeux au gonflement apparent des échantillons chargés de TiO_2 catalysé dA en considérant l'existence d'une couche de polymère immobilisée.**

Les valeurs de l'épaisseur de la couche immobilisée et les masses de PDMS par gramme de TiO_2 sont les suivantes :

ν	0.33	0.50
e (nm)	2.20	2.80
	0.76g de PDMS/g de TiO_2	1.11g de PDMS/g de TiO_2

TABLE 4.10 – **Epaisseurs de la couche immobilisée déterminées par le modèle de Lequeux pour $Q_0 = 5.02$ et $r_0 = 3.50nm$**

Il y a un écart entre la quantité de PDMS immobilsé trouvée par DSC et celle trouvée par l'application du modèle de Lequeux aux échantillons chargés de TiO_2. Cet écart peut s'expliquer par le fait que le modèle de Lequeux considère une situation idéale de particules sphériques or nos particules de TiO_2 ne sont pas sphèriques et il y a une faible agrégation.
La couche immobilisée est plus importante dans les échantillons chargés de TiO_2 quel que soit la méthode de mesure (DSC et modèle de Lequeux).
Pour compléter notre étude sur la restriction de la mobilité et l'existence d'une couche immobilisée, nous faisons appel à des études effectuées sur des échantillons chargés de SiO_2 [2, 12] du même

type. L'une concerne une analyse des systèmes chargés par RMN du proton par L. Dewimille, l'autre est issue d'une colaboration engagée avec le professeur P. Pissis (Université d'Athènes, Grèce) sur les propriétés diélectriques. Dans ces études, la RMN du proton et la TSDC (Thermally Stimulated Depolarization Currents, en français : Courant de Dépolisation Thermo-stimulé) sont utilisées.

4.4 Compléments par RMN ^1H et TSDC

☞ **Pour les échantillons chargés de SiO_2 ¨étain¨**

. L'étude de RMN du proton portait sur la détermination de fraction solide en utilisant la relation de l'aimantation déterminée aux temps courts par écho solide et aux temps longs par écho de Hahn. Pour déterminer les fractions solides, le signal est ajusté par une fonction exponentielle ou une somme de fonctions exponentielles. Dans le cas où il n'y aurait pas de phase solide détectée, le signal est ajusté par une fonction exponentielle décroissante :

$$M(t) = M_0 exp\left[-\frac{t}{T_2}\right] \tag{4.26}$$

M_0 est la fraction de signal mobile. On estime par cet ajustement T_2 qui est le temps de relaxation spin-spin de la partie mobile.
Si deux composantes sont détectables, le signal est alors ajusté par une somme de fonctions exponentielles du type :

$$M(t) = (1 - M_0)exp\left[-\frac{t}{T_2^{rig}}\right] + M_0 exp\left[-\frac{t}{T_2^{mob}}\right] \tag{4.27}$$

T_2^{rig} et T_2^{mob} sont les temps de relaxation spin-spin respectifs des phases rigide et mobile.
La courbe de relaxation du réseau non-chargé (**figure 4.24**) est bien décrite par une exponentielle décroissante aux temps longs.

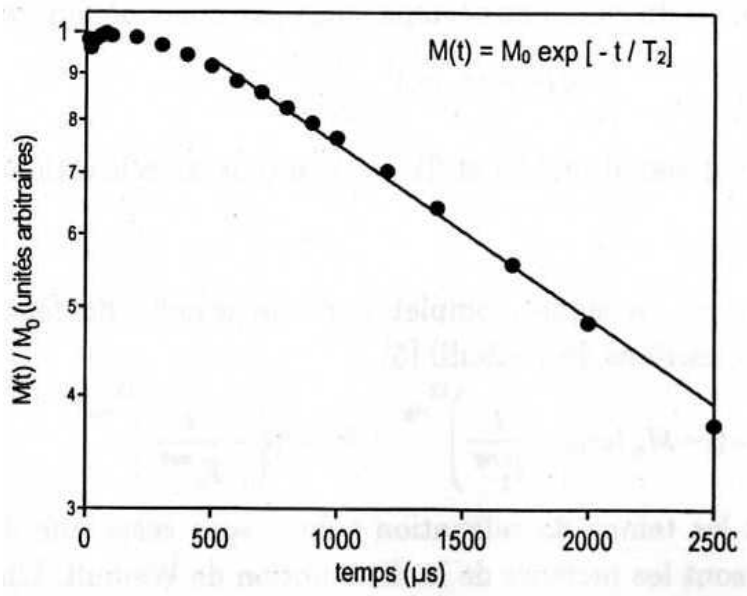
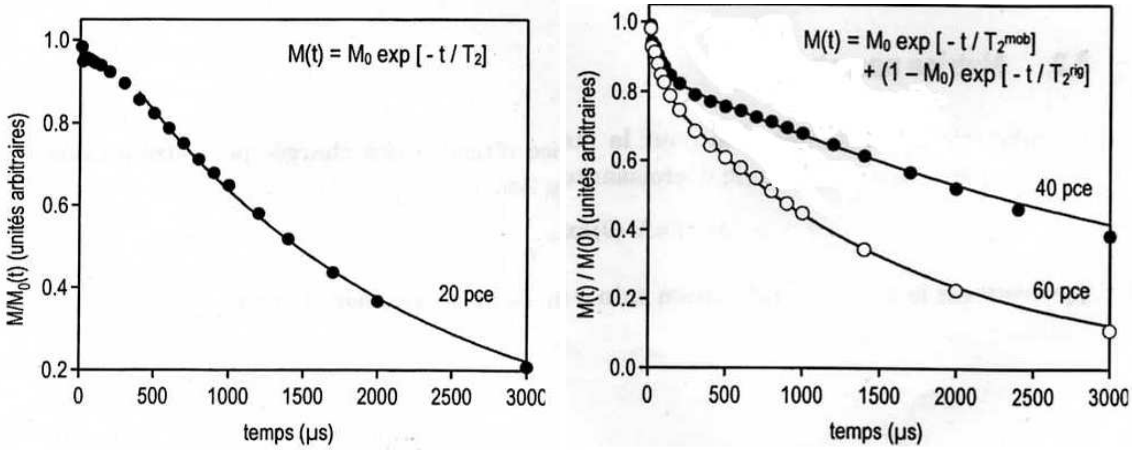


FIGURE 4.24 – **Relaxation à l'aimantation pour une matrice de PDMS pur à 30°C . La courbe en trait plein correspond au meilleur ajustement des points expérimentaux par une fonction exponentielle décroissante** ($T_2 = 2515\mu s$ **[2])**

L'obtention d'une telle courbe est interprétée comme une uniformité de mobilité de chaînes sur l'ensemble du volume de l'échantillon et / ou des domaines de mobilité différente dont

les mouvements sont fortement couplés entre eux.
Pour les réseaux chargés de SiO_2 ¨étain¨, les courbes de relaxation d'aimantation montrent deux régimes de comportement (**figures 4.25 (a) et (b)**).



(a) 20 pce SiO_2 (b) 40 et 60 pce SiO_2

FIGURE 4.25 – **Relaxation de l'aimantation pour une matrice de PDMS réticulé chargée avec 20 pce, 40 et 60 pce de silice de type ¨étain¨, à 30°C. Les courbes en trait plein correspondent aux meilleurs ajustements des points expérimentaux par une fonction exponentielle pour (a) et une somme de deux exponentielles pour (b).[2]**

Taux de $SiO_2 < 30pce$: Il n'y a pas de fraction rigide observée, mais la valeur de $T_2 = 1895\mu s$ obtenue inférieure à celle du réseau pur montre une diminution de la mobilité par rapport au PDMS non-chargé.

Taux de $SiO_2 > 30pce$: Le signal obtenu est une somme de deux exponentielles. Il est observé une fraction rigide pour les deux échantillons. Cette fraction rigide est estimée à 15% et correspond à environ 0.25g de PDMS par gramme de silice.

L'existence de deux régimes observés par RMN est à mettre en parallèle avec ce que l'on observe par le modèle de Lequeux. En effet, avec ce modèle, à faible fraction volumique de charge quelques points sont en dessous de la courbe d'approximation des résultats expérimentaux. Cela montre que si à ces faibles fractions volumiques, il y a une couche immobilisée, elle est différente de celle déterminée par notre approximation. Pour les échantillons très chargés, les paramètres d'ajustements obtenus (T_2^{rig} et T_2^{mob}) montrent l'existence de deux domaines : une couche de polymère immobilisée à la surface de la particule et la matrice loin de la surface qui est moins affectée par la présence de la charge.

. La TSDC est une technique diélectrique utilisée pour étudier les mécanismes de relaxation dans les polymères. Elle consiste à placer l'échantillon entre les bornes d'une capacité et à le polariser en appliquant un champ électrique E_p à la température T_p pour une durée t_p, t_p doit être grand par rapport au temps de relaxation diélectrique de l'échantillon étudié. Une fois que le courant est stabilisé et tout en laissant le champ appliqué, l'échantillon est refroidi jusqu'à une température T_0 suffisamment basse pour prévenir la dépolarisation par exitation thermique. Une fois T_0 atteinte, le champ est forcé à 0 et l'échantillon est chauffé thermiquement avec une rampe en température à vitesse constante.
Durant cette rampe, l'enregistrement du courant permet d'obtenir l'évolution du courant en fonction de la température de l'échantillon.
La **figure 4.26** donne la courbe courant en fonction de la température pour différents échantillons chargés de SiO_2 "étain".

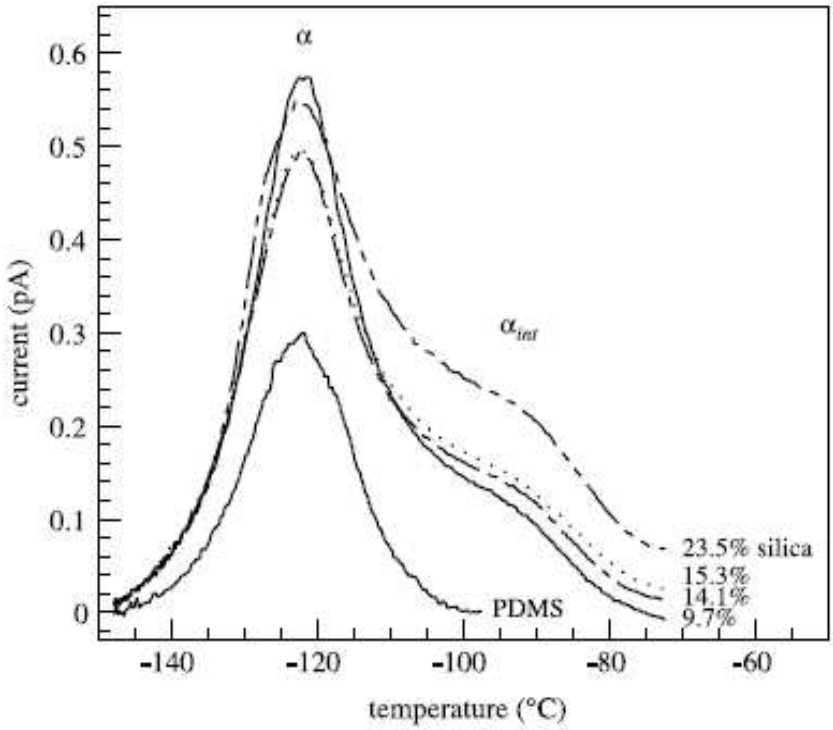


FIGURE 4.26 – **Thermogrammes TSDC d'échantillons chargés SiO_2 "étain" polarisé à 20°C avec des vitesses de refroidissement et de chauffe de 10 °C/min et 3°C/min respectivement [12]**

Le PDMS non-chargé présente une seule relaxation observée à -123°C et associée à la transition vitreuse. Cette température est assez proche de celle observée en DSC.
Pour les échantillons chargés, la relaxation α est observée à la même température. Les résultats TSDC confirment les résultats DSC concernant l'absence d'évolution de la transition vitreuse avec le taux de charge.
De surcroît, les auteurs notent la présence d'un épaulement entre [-110 et -80°C] correspondant à une seconde relaxation des chaînes situées au voisinage de l'interface PDMS-silice.
Ces résultats ont permis une évaluation de la fraction volumique dans la région interfaciale, χ_{int}. Partant de l'hypothèse que les chaînes ne cristallisent pas dans la zone interfaciale et en tenant compte du taux de cristallinité obtenu en DSC, χ_{int} a été estimé entre 13 et 30% du polymère total. Par des estimations géométriques, les valeurs de l'épaisseur de la couche immobilisée varient de 2.1 à 2.4 nm (**tableau 4.11**).

échantillons	χ_{int}	e (nm)
$10pceSiO_2$	0.13	2.3
$14pceSiO_2$	0.21	2.4
$15pceSiO_2$	0.22	2.3
$23pceSiO_2$	0.29	2.1

TABLE 4.11 – **Fraction volumique de polymère interfacial χ_{int} et épaisseur e de la couche immobilisée [12]**

Ces valeurs sont un peu plus élevées que celles que nous avons déterminées par le modèle de Lequeux. Contrairement aux résultats de RMN du proton, une couche immobilisée est observée pour les taux de charge inférieurs à 30 pce de SiO_2.

☞ **Pour les échantillons chargés de TiO_2**

La **figure 4.27** donne les courbes TDSC pour des échantillons chargés de TiO_2 ¨étain˝pour une température variant de -150 à 40°C.

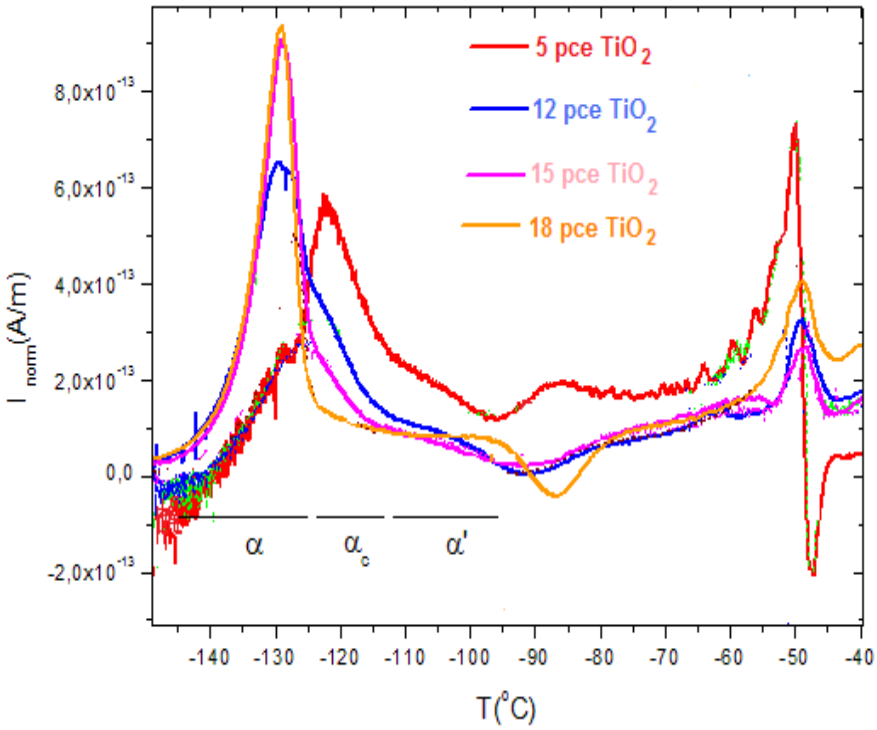


FIGURE 4.27 – **Thermogrammes TSDC d'échantillons chargés TiO_2 ¨étain¨polarisés à 20°Cavec des vitesses de refroidissement et de chauffe de 10 °C/min et 3°C/min respectivement**

Trois domaines de relaxation sont mis en évidence sur la **figure 4.27** :
Le premier domaine allant approximativement de -140 à -125°C, est attribué à la relaxation α. La valeur de $T_g = -128$ estimée par cette méthode est un peu différente de celle trouvée par DSC.
Le second domaine (-125 à - 112°C) est attribué à la relaxation α_c, elle correspond à la relaxation des chaînes polymères dont la mobilité est restreinte par le polymère cristallisé.
Le dernier domaine (-112 à -95°C) correspond à la partie de polymère interfacial.

L'existence de ces trois domaines de relaxation pour les échantillons chargés de TiO_2 confirme la différence d'interface évoquée avec les échantillons SiO_2. En effet, pour les échantillons chargés de SiO_2, deux domaines de relaxation étaient observés dans la gamme de température étudiée.

Les interactions $PDMS - SiO_2$ et $PDMS - TiO_2$ ont été étudiées par DSC et par gonflement. Avec ces deux méthodes, nous avons pu voir l'influence des deux charges sur la densité de réticulation qui détermine l'interaction PDMS charge.

- **La DSC a montré l'existence d'une couche de PDMS immobilisé aussi bien pour les échantillons SiO_2 que TiO_2. Cette couche immobilisée et non cristallisable est plus importante dans le cas des échantillons TiO_2. Au vu des images MET, nous avons considéré que le lien entre la couche de PDMS immobilisé et SiO_2 est plus fort par rapport à celui avec TiO_2.**
- **Les différents modèles de gonflement ont pu montrer la différence qu'il existe entre les interfaces $PDMS - SiO_2$ et $PDMS - TiO_2$. Le modèles Kraus ne permet pas de décrire de manière satisfaisante le comportement des échantillons SiO_2 contrairement à celui des échantillons TiO_2. En effet, pour les échantillons SiO_2, la restriction au gonfement est plus forte que prévu par le modèle de Kraus. Les interactions sont plus fortes que les prédictions du modèle de Krauss. Néanmoins, avec le modèle de Kraus on a pu observer que les particules de TiO_2 ont une restriction au gonflement à plus longue portée par rapport au noir de carbone et à la silice *ex situ*.**
  L'application du modèle de Lequeux a confirmé l'existence d'une couche immobilisée plus grande dans les échantillons chargés TiO_2 *in situ* par rapport à ceux chargés SiO_2 *in situ*. Mais les mesures de RMN du proton rapportées par L. Dewimille ne détecte une couche qu'à partir de 30 pce en taux de SiO_2.

Les résultats de TSDC ont permis de confimer la différence d'interactions entre les échantillons SiO_2 et TiO_2. En effet, trois types de relaxation sont observés pour les échantillons TiO_2 par rapport aux échantillons SiO_2 où on en a observé deux. Ces différences observées sur le plan de l'interaction avec le PDMS devrait avoir un impact sur les propriétés mécaniques de nos échantillons mais aussi sur les propriétés thermiques. Le but des chapitres suivants est de voir les conséquences de ces différences en essayant de mettre en évidence leurs éventuels inconvénients ou apports.

Bibliographie du Chapitre 4

[1] M. I. Aranguren ; Polymer 39 (1998) 4897.

[2] L. Dewimille ; Thèse Nanocomposite Polydiméthylsiloxane silice générée *in situ* : synthése, structure et propriétés (2005) Paris VI.

[3] M. Patel, P. R. Morrell and Skinner ; Macromol. Symp. 180 (2002) 109.

[4] B. Heck, T. Hugel, M. Lijima and G. Strobl ; Polymer 41 (2000) 8839.

[5] P. D. Olmsted, W. C. K Poon, T. C. B McLeich, N. J. Terrill and A. J. Ryan ; Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 373.

[6] T. Dollase, H. W. Spiess, M. Gottlieb, and R. Yerushalmi-Rozen ; Europhysics Letters 60 (2002) 390.

[7] N. J. Terrill, P. A. Fairclouch, E. Towns-Andrews, B. U. Komanschek, R. J. Young and A. J. Ryan ; Polymer 39 (1998) 381.

[8] G. J. Kraus ; J. Appl Polym. Sci 7 (1963) 861

[9] F. Clément ; Etude des mécanismes de renforcement dans les réseaux polydimethylsiloxane chargés de silice, Thèse Paris VI (1998).

[10] A. Lapra ; Thèse Université Paris VI (1999).

[11] J. Berriot, F. Lequeux, H. Montes, H. Pernot ; Polymer 43 (2002) 6131.

[12] D. Fragiadakis, P. Pissis, L. Bokobza ; Polymer 46 (2005) 6001.

Chapitre 5

Etude de la dégradation thermique des nanocomposites

Sommaire

5.1 Technique expérimentale 123
5.2 Dégradation du PDMS non-chargé 124
5.3 Dégradation des réseaux chargés 125
5.3.1 Dégradation du PDMS chargé de silice 125
5.3.2 Dégradation du PDMS chargé à l'oxyde de titane 131
5.4 Comparaison SiO_2-TiO_2 136

La présence de nanoparticules dans les polymères améliore de façon notable les propriétés thermiques. De plus certaines particules comme l'argile permettent d'accroître la résistance au feu des polymères et d'améliorer leurs propriétés barrières. Ce phénomène s'explique par le facteur de forme et la dispersion des argiles, en relation avec la tortuosité du chemin de diffusion (**figure 5.1**).

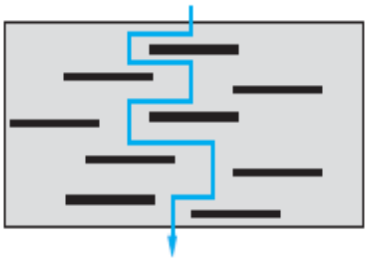


FIGURE 5.1 – **Tortuosité du chemin de diffusion**

La stabilité thermique d'un polymère est souvent étudiée par analyse thermogravimétrique, fournissant la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps.
C'est en 1965 que les premiers travaux de Blumstein [1] permirent de mettre en évidence l'amélioration des propriétés thermiques de nanocomposites à matrice polymère. Cette étude portait sur un système PMMA/montmorillonite intercalée (10% en masse). Elle montre par analyse thermogravimétrique des différents nanocomposites une température de décomposition 40 à 50°C supérieure à celle de la matrice PMMA non-chargée.
Parmi les facteurs influant sur la stabilité thermique, l'état de dispersion, le taux de charge, la méthode de synthèse, l'état de surface jouent un rôle important. Les propriétés de barrière sont aussi souvent prises en compte dans l'explication de la stabilité thermique des nanocomposites.
Pour montrer l'effet de la taille des particules sur la stabilité thermique, une étude a comparé un nanocomposite avec le microcomposite correspondant [2]. Elle a montré que le microcomposite n'aboutit à aucune amélioration thermique. C'est une confirmation du fait que la dispersion est un facteur clé.
La réduction de l'inflammabilité est un autre paramètre important dans l'utilisation des nanocomposites. En effet les nanocomposites sont une bonne alternative à l'utilisation de produits anti-feu qui représentent un surcoût supplémentaire et ne respectent pas souvent les normes internationales. De nombreux programmes de recherches ont montré une amélioration non négligeable de la résistance au feu de polymères renforcés par des silicates [3, 4, 5].
Les élastomères siliconés sont stables jusqu'à des températures de 250°C. Dans cette étude, nous allons évaluer l'influence des particules (SiO_2, TiO_2), leur état de dispersion, et notamment leurs tailles et les effets à l'interface particule-charge (couche immobilisée) sur cette stabilité thermique. Pour l'évaluation de cette stabilité des mesures de thermogravimétrie sont utilisées.

5.1 Technique expérimentale

L'analyse thermogravimétrique repose sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique. Les valeurs obtenues sont issues de l'évolution des paramètres de l'échantillon par rapport à une référence inerte.
Les mesures de thermogravimétrie ont été effectuées sur un appareil TA SDT Q 600. Après une isotherme de 10 min à environ 30 °C, les échantillons de masse environ 10 grammes sont chauffés de cette température à 800°C, à une vitesse de 10°C/min sous un flux d'azote de 100ml/min. Toutes les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'azote.
Les courbes de TGA (Thermogravimetric Analysis en français analyse thermogravimétrique) et DTG (Derivative Thermogravimetric) permettent d'étudier la dégradation des réseaux PDMS. La première dérivée DTG du thermogramme d'ATG permet de déterminer les températures exactes de début et de

fin de dégradation.
Sur ces courbes nous utiliserons :

> $T_{0.05}$ qui représente la température enregistrée pour une perte de masse de 5%, cette température est considérée comme le début de la dégradation et donne une indication sur la résistance thermique du matériau étudié.
> Les T_{maxi} qui correspondent aux maximums sur la courbe DTG et traduisent la perte maximale de masse de l'échantillon.

A partir de ces deux paramètres ($T_{0.05}$ et T_{maxi}) et des résidus éventuels en fin de cycles thermiques, nous pouvons analyser l'effet des charges sur le comportement thermique du réseau de polymère.

5.2 Dégradation du PDMS non-chargé

La **figure 5.2** donne les thermogrammes d'ATG et DTG du PDMS non-chargé. La courbe ATG révèle une dégradation en une seule étape et il ne reste aucun résidu en fin de dégradation. La température de début $T_{0.05}$ est de 388°C. La perte maximale se produit à une température proche de celles publiées dans la littérature. Les auteurs considèrent que cette dégradation se fait par une dépolymérisation autour de 400°C - 600°C avec production d'oligomères cycliques [6, 8, 9, 10].

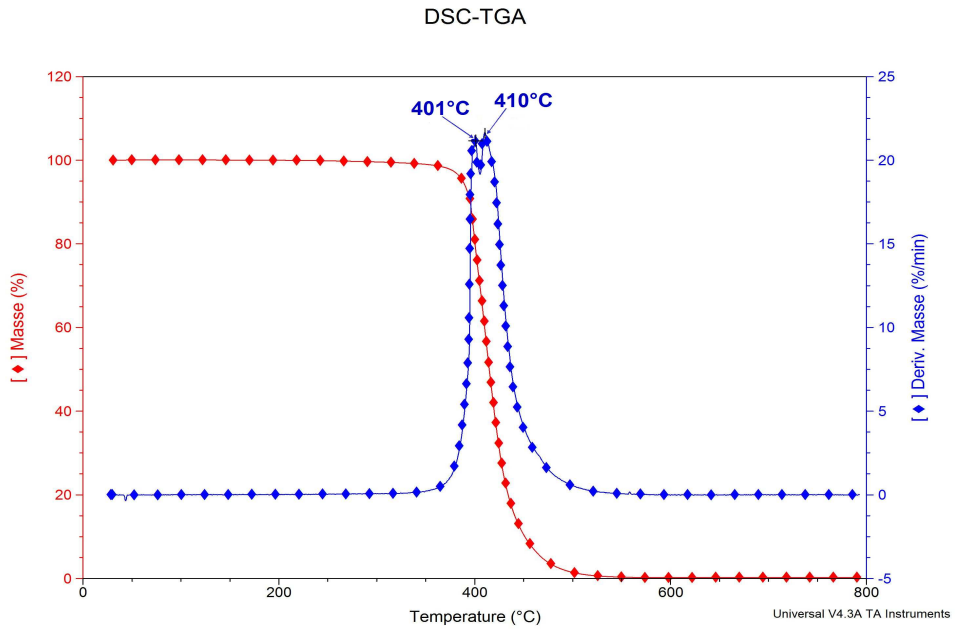


FIGURE 5.2 – **ATG et DTG du PDMS pur**

Sur la courbe DTG, il est observé un pic double avec deux maximums à 400 et 410°C. A partir de considérations cinétiques, Camino et al. [11] ont montré que la dépolymérisation est gouvernée par la structure moléculaire. Le réarrangement intra et intermoléculaire se produisant lors de la dégradation, est à l'origine de l'élimination d'oligomères cycliques. La **figure 5.3** montre le schéma de la formation du plus petit cycle possible lors de la dégradation.

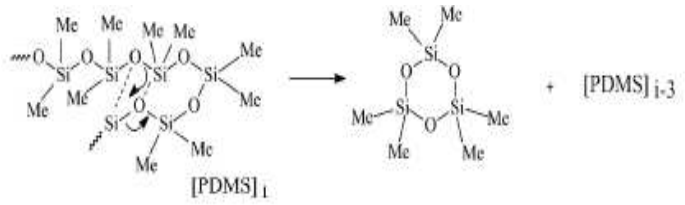


FIGURE 5.3 – **Schéma de dépolymérisation du PDMS [11]**

Mais en même temps que la formation des cycles, un raccourcissement des longueurs de chaînes se produit jusqu'à ce qu'ils ne puissent plus donner de cycles. Ces phénomènes (formation et élimination de cycles oligomères, raccourcissement de chaînes) peuvent être associés au premier pic de dégradation avec $T_{max1} = 401$. Le second pic $T_{max2} = 410$ correspond à la dégradation des parties de réseaux PDMS dans les domaines de plus forte densité de réticulation ou proche des points de réticulation. En effet dans ces zones, la réticulation restreint la mobilité (**figure 5.4**) des chaînes de PDMS et rend leur réarrangement intramoléculaire plus difficile [12, 13].

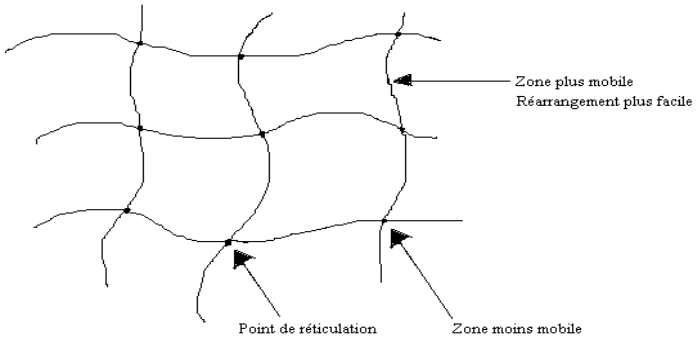


FIGURE 5.4 – **Schéma d'un réseau PDMS avec les zones de mobilité**

Il apparaît que la dégradation du réseau pur dépend de l'état de réticulation et de la mobilité des chaînes et donc de la longueur des chaînes entre points de jonction.

5.3 Dégradation des réseaux chargés

Nous avons constaté que la dégradation du PDMS non-chargé sous atmosphère azote se fait entre 400 et 600°C et il ne reste aucun résidu en fin de dégradation. Il est légitime d'espérer dans ce cas retrouver nos taux de charge en fin de dégradation pour les échantillons chargés. Nous verrons ce qu'il en est dans la suite. Nous verrons aussi comment l'introduction de SiO_2 ou TiO_2 modifie le processus de dégradation des réseaux PDMS et comment la nature de la charge intervient dans ce processus.

5.3.1 Dégradation du PDMS chargé de silice

La **figure 5.5** montre les courbes ATG des réseaux PDMS chargés de SiO_2. La dégradation se fait en une seule étape comme pour le PDMS pur mais le début de dégradation des réseaux chargés $T_{0.05}$ se produit à une température supérieure (environ 40°C) à celle du réseau non-chargé (**tableau 5.1**). Ce déplacement de $T_{0.05}$ peut s'expliquer par une augmentation du nombre de points de réticulation apparent et l'adsorption de PDMS à la surface de la silice, ce qui se manifeste par une diminution de la mobilité ainsi le réarrangement intra ou intermoléculaire est rendu plus difficile.

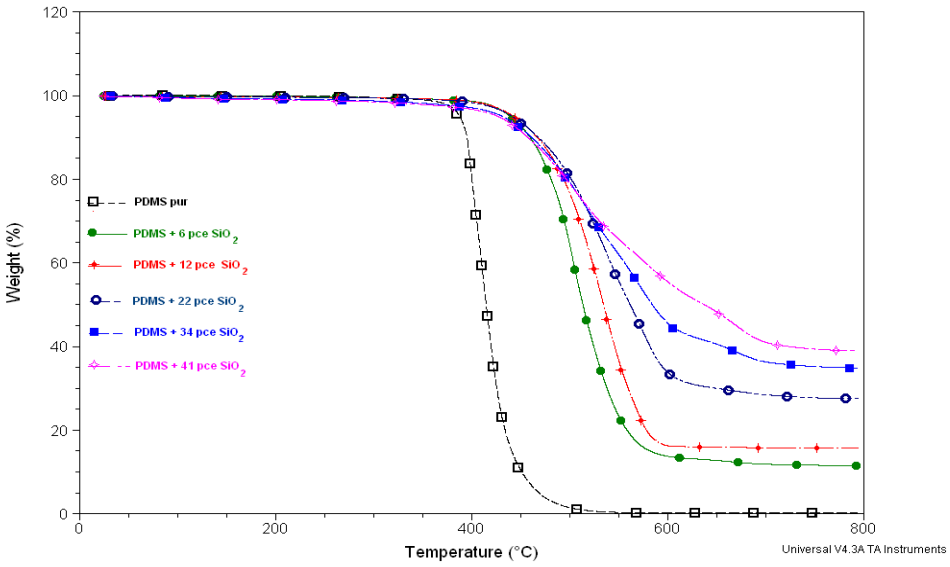


FIGURE 5.5 – **Dégradation du PDMS chargé de silice**

Taux de SiO_2 en pce	$T_{0.05}$ en°C	T_{max1} en °C	T_{max2}	T_{max3} en°C
0	388	401	410	-
6	429	503	-	-
12	442	540	-	-
22	441	539	575	682
34	431	526	574	673
41	426	502	581	671

TABLE 5.1 – **Récapitulatif des différentes températures de dégradation du PDMS chargé** SiO_2

$T_{0.05}$ augmente avec le taux de charge jusqu'à un certain seuil pour commencer à décroître en restant toujours supérieur à $T_{0.05}$ du réseau pur. Ce seuil est compris entre 12 et 22 pce (**tableau 5.1**). Ce pourrait être attribué à un début de formation d'un réseau percolant de charge qui fragilise thermiquement la matrice.
Pour regarder les températures de début et de fin de tous les processus qui ont lieu lors de la dégradation des réseaux chargés, nous avons tracé les courbes DTG (**figure 5.6**). Sur cette figure, plusieurs pics correspondant à différentes étapes de la dégradation des réseaux SiO_2 sont répertoriés.

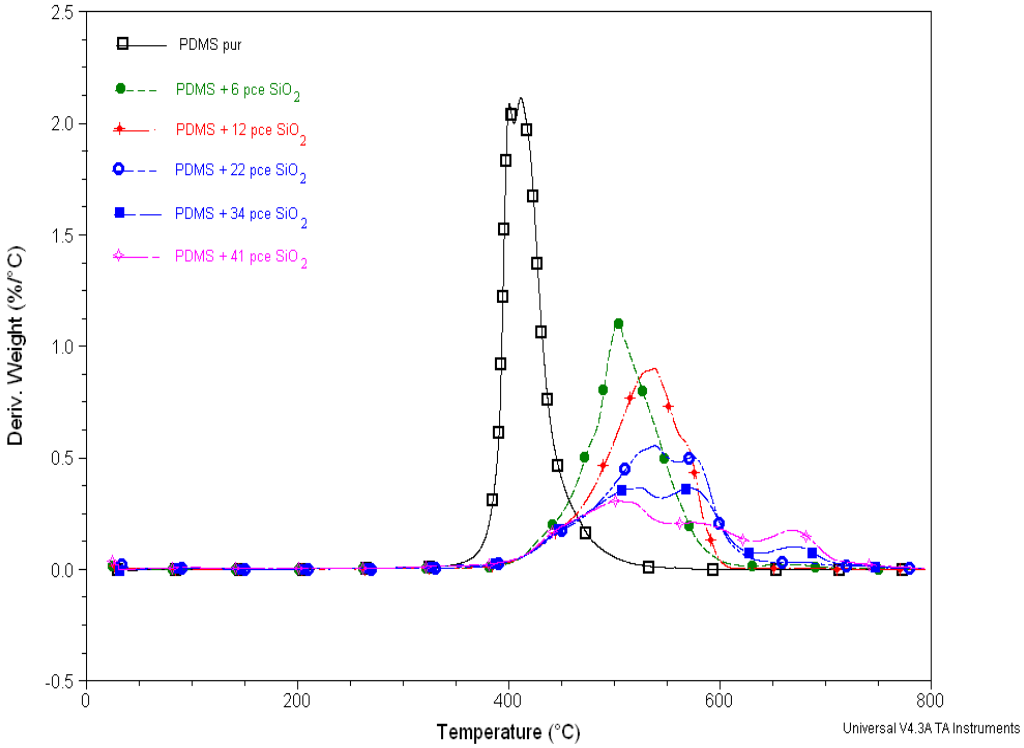


FIGURE 5.6 – **DTG du PDMS chargé à différents taux de** SiO_2

Le maximum du premier pic T_{max1} correspondant à la perte maximum de PDMS, est augmenté d'au moins 100°C par rapport au réseau PDMS non-chargé (**tableau 5.1**). Mais comme $T_{0.05}$, T_{max1} augmente avec le taux de charge jusqu'à un taux de charge pour ensuite décroître. On peut considérer qu'il y a un seuil en SiO_2 au delà duquel l'ajout de charges est défavorable à la stabilité thermique et que ce seuil en taux de charge est compris entre 12 et 22 pce.
La température T_{max2} est inexistante pour les faibles taux de silice. Elle correspond à l'évaporation des cycles olygomères. Dans les réseaux faiblement chargés, elle est masquée par le pic T_{max1}. En effet, pour le réseau chargé 12 pce de SiO_2, il est noté un léger épaulement. Dans les réseaux fortement chargés, la difficulté de réarrangement des chaînes et le réseau de charge qui ralentit la diffusion créent le décalage de T_{max2} vers les fortes températures.
Le retard à la dégradation des réseaux chargés par la silice *in situ* peut être mis en parallèle avec ¨l'effet barrière˝qui améliore l'imperméabilité des polymères. En effet certaines études ont montré que l'introduction d'argile dans une matrice élastomère conduisait à une chute de la perméabilité. Un exemple de ces études est ci-dessous.

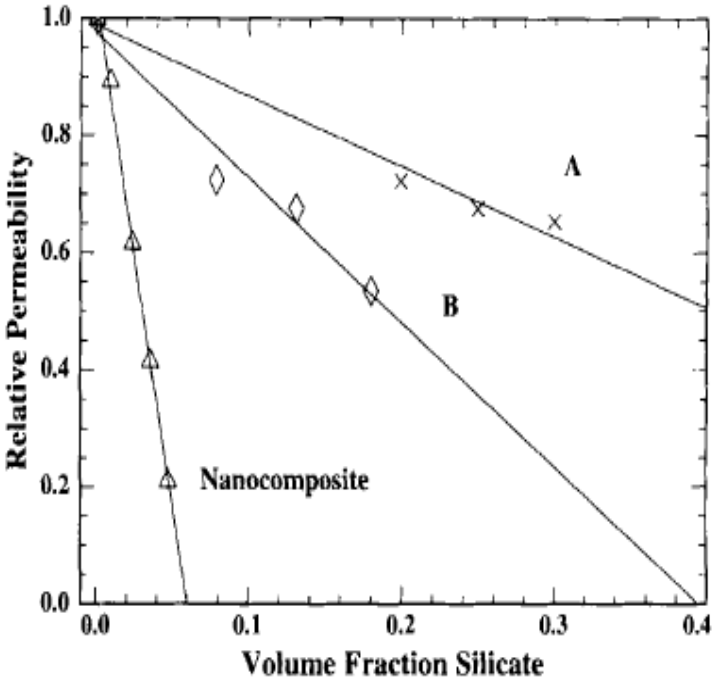


FIGURE 5.7 – **Perméabilité relative de nanocomposites et de composites traditionnels (A,B) en fonction de la fraction volumique de charge [2]**

Giannelis a étudié la perméabilité de composites en fonction de la quantité de silicate (**figure 5.7**). Il observe que la perméabilité dans les nanocomposites se réduit de manière drastique par rapport à la matrice pur. Il note aussi à quel degré la perméabilité des nanocomposites est réduite par rapport au composites traditionnels. C'est le ralentissement de la diffusion dû à l'arrangement des nanocharges qui engendre une diminution de la perméabilité.
Burnside et Giannelis [14] ont étudié du PDMS réticulé pour lequel 10% en masse de montmorillorite sont exfoliés. Ils observent que la température de dégradation du PDMS chargé de montmorillorite est supérieure de 140°C à celle du PDMS non-chargé. Ils attribuent cette amélioration à la diminution de la diffusion des produits volatiles issus de la décomposition. La diminution de la diffusion pouvant s'expliquer par une amélioration des propriétés barrières aux gaz liée à la présence d'argile sous forme exfoliée.
La température T_{max3} correspond à un processus de décomposition à hautes températures (T est entre [600-700°C]) produisant un solide noir et stable. Ce solide est du silicone carbide (Si-C) ou de l'oxy-carbide ($Si - C_x - O_y$).
Pour vérifier la teneur en silice de nos nanocomposites, nous avons tracé sur la **figure 5.8** le résidu en fin de dégradation en fonction du taux de charge. On voit qu'il y a une différence entre les taux de charge évalués par ATG et les taux de charge expérimentaux. Cette différence se justifie par la présence du solide qui s'est formé à haute température, ce qui se manifeste par une surestimation des taux trouvés par ATG. Cette méthode dans notre étude ne permet donc pas de vérifier nos taux de charge(**figure 5.8**).

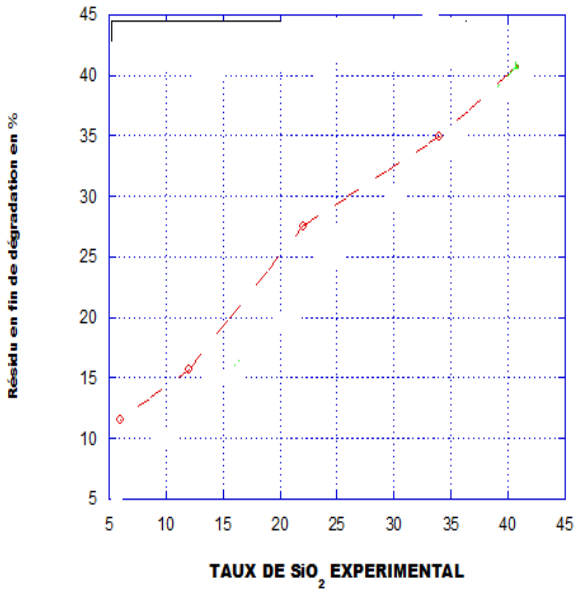


FIGURE 5.8 – **Résidu des échantillons PDMS - SiO_2 après dégradation thermique en fonction du taux de charge**

Les résidus en fin de dégradation ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Pour cela, nous avons fait une pastille constituée de 2 mg de résidu et 140 mg de KBr. Cette pastille a été observée dans le moyen-infrarouge avec une résolution de $4cm^{-1}$ et une accumulation de 32 acquisitions. Les spectres IR ont été réalisés avec un spectromètre à transformée de Fourier Magna-IR 560 équipé d'une source haute énergie Ever-Glo et d'une séparatrice XT-KBr.
La **figure 5.9** donne le spectre obtenu pour notre pastille.

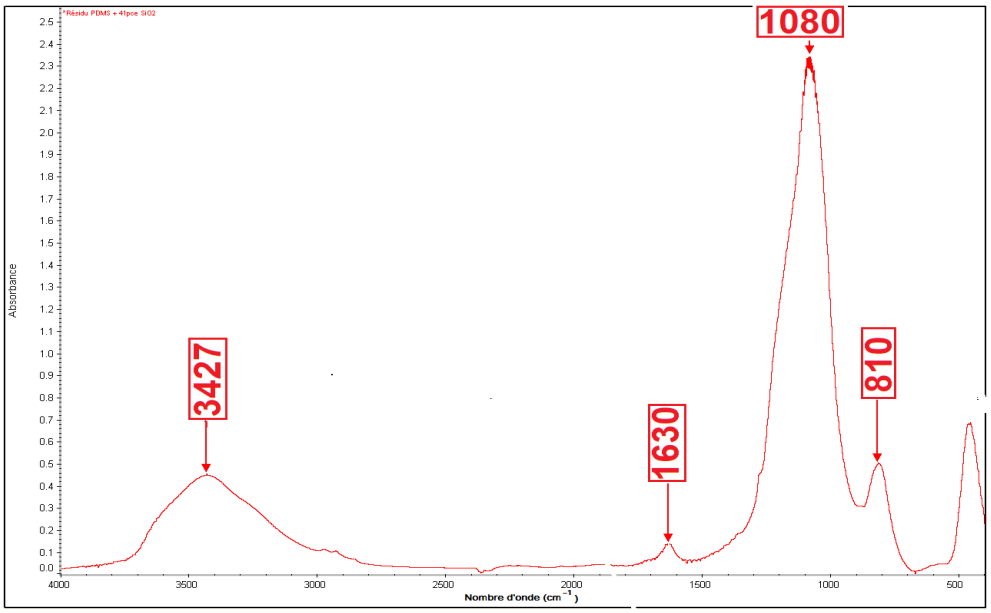


FIGURE 5.9 – **Spectre de résidu $PDMS - SiO_2$ en fin de dégradation**

Sur ce spectre on peut observer les bandes d'absorption à :
. $800cm^{-1}$ qui correspond à une vibration de la liaison Si-C ;
. $1080cm^{-1}$ correspondant à ν_a (Si-O-Si) ;
. $1630cm^{-1}$ est attribuée à $\delta(OH)$ [15] et la bande $3427cm^{-1}$ à ν_{OH} lié à un groupement $Si{-}C_x{-}O_y$ ($HO - Si - C_x - O_y$). L'existence de ν_{OH} à cette température montre qu'il existait des OH très liés à nos particules de SiO_2 ou piégés à l'intérieur de celles-ci.

Pour voir l'effet du catalyseur, la **figure 5.10** donne les courbes ATG d'échantillons chargés de SiO_2 avec utilisation de deux catalyseurs différents (DEA et diacétate de dibutyle étain). Les deux types d'échantillons ont une dégradation en une seule étape, la différence réside dans les températures de début et de fin des différents processus qui ont lieu au cours de la dégradation (**Tableau 5.1 et 5.2**) et les résidus en fin de dégradation. A même taux de charge, $T_{0.05}$ est plus élevée pour les échantillons catalysés avec DEA par rapport aux échantillons catalysés dA. Ce qui correspond à une meilleure résistance à la dégradation.

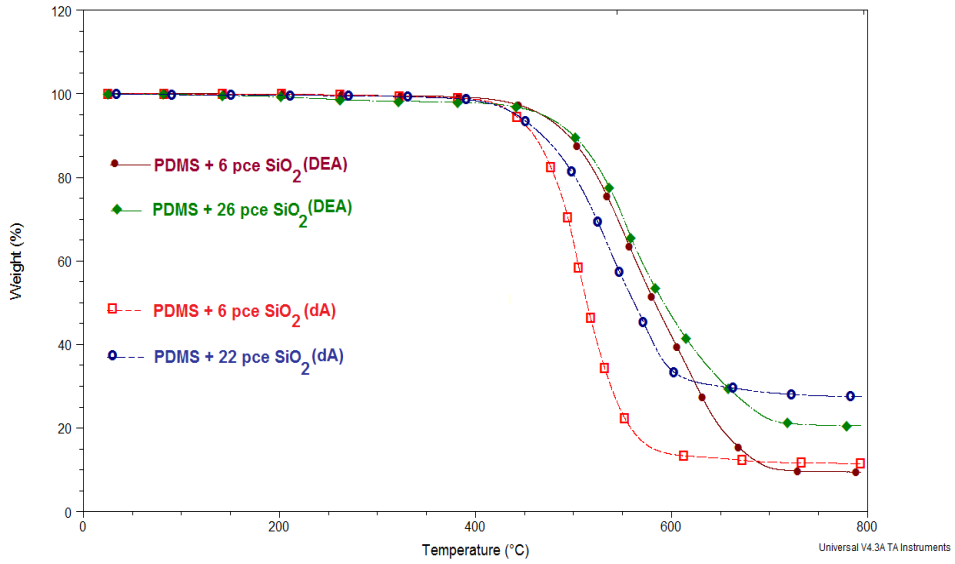


FIGURE 5.10 – **ATG du PDMS chargé de silice (comparaison échantillons catalysés dA et DEA)**

Les T_{maxi} aussi sont plus élevées pour les échantillons DEA à même taux de charge. En changeant de catalyseur la différence entre les deux types de réseaux de charge réside dans la morphologie. Donc cette meilleure résistance à la dégradation pour les échantillons basiques pourrait être liée à la nature de l'interface PDMS-silice qui semble bien définie dans les échantillons basiques contrairement à celle diffuse PDMS-silice dans le cas des échantillons catalysés dA (**chapitre 3**).

Taux de SiO_2 en pce	$T_{0.05}$ en°C	T_{max1} en °C	T_{max2}	T_{max3} en°C
6	439	555	626	
26	502	568	710	

TABLE 5.2 – **Récapitulatif de différentes températures de dégradation du PDMS chargé de** SiO_2

Il n'est pas observé de T_{max3}, car le décalage de T_{max2} fait qu'il y a un épaulement entre ces deux processus.

Quel que soit le catalyseur, l'introduction des particules de silice *in situ* a un effet retardant sur le début de la dégradation des réseaux. Ce retard est beaucoup plus marqué dans les échantillons catalysés DEA et est explicable par l'existence d'une couche immobilisée, la bonne dispersion et les fortes interactions $PDMS - SiO_2$. Ces paramètres (couche immobilisée, bonne dispersion, fortes interactions) rendent le réarrangement intra ou inter moléculaire plus difficile que pour le réseau non-chargé.

En fin de dégradation, il y a un écart entre les résidus trouvés et le taux de charge réel, en raison de la formation d'autres espèses. Ceci empêche de vérifier l'exactitude du taux de charge initial par cette méthode.

5.3.2 Dégradation du PDMS chargé à l'oxyde de titane

La **figure 5.11** représente les thermogrammes ATG des réseaux PDMS chargés de TiO_2 catalysés par le dA. Dans ces réseaux, la présence de TiO_2 conduit à une dégradation du PDMS en deux étapes. Nous obtenons des courbes ATG similaires à celles publiées par Murugesan et al. [16] pour des échantillons chargés de TiO_2. La température $T_{0.05}$ est abaissée de plusieurs degrés par rapport à celle du réseau non-chargé (**tableau 5.3**).

Taux de TiO_2 en pce	$T_{0.05}$ en°C	T_{max1} en °C	T_{max2}	T_{max3} en°C
0	388	401	410	-
3	344	393	567	714
6	308	375	591	659
12	296	374	575	682
22	258	365	644	688
30	252	367	645	675

TABLE 5.3 – **Récapitulatif de différentes températures de dégradation du PDMS chargé** TiO_2

Lorsque le taux de charge augmente, la température $T_{0.05}$ diminue et reste plus faible que celle du réseau non-chargé. Ceci dénote de l'accélération de la dégradation en présence de particules de TiO_2 *in situ*. L'amélioration de la stabilité thermique est supposée dépendre de la densité de réticulation apparente. Or les réseaux $PDMS - TiO_2$ bien qu'ayant une densité de réticulation supérieure à celle du réseau non-chargé, ne présentent aucune amélioration de propriétés thermiques. Cela montre que la densité de réticulation n'est pas le facteur déterminant dans ce cas.

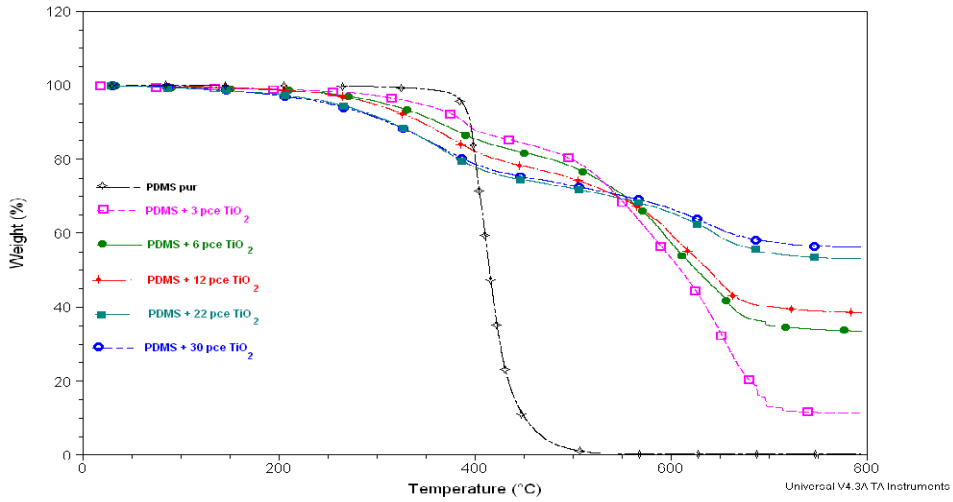


FIGURE 5.11 – **Dégradation de réseaux PDMS chargés d'oxyde de titane**

Sur les courbes DTG plusieurs pics peuvent être répertoriés :
La température T_{max1} qui correspond à la perte maximale de PDMS est abaissée de plusieurs °C par rapport à celui du pur. Cette différence pourrait être expliquée par l'existence de TIBO résiduel dans le réseau chargé mais nous avons montré au **chapitre 2** par ATR et pesée qu'il ne reste plus de précurseur dans le réseau. Une seconde explication avancée dans la littérature est le caractère catalytique de TiO_2 qui rend la dégradation du polymère plus facile. L'oxyde de titane catalyse la voie de décomposition

par oxydation la rendant ainsi plus facile [17, 18, 19]. Il faut remarquer que cette première perte de masse est d'environ 25% quel que soit le taux de charge, renforçant l'idée que cette première perte est due à une caractéristique intrinsèque (caractère catalytique) de TiO_2 et non à un reste quelconque de TIBO. En effet, si la perte de masse était due à un reste de TIBO, elle devrait être d'autant plus forte que le taux de charge est important.
Contrairement à nos résultats, certaines études ont montré une amélioration de propriétés thermiques après introduction de TiO_2 à une matrice polymère [12]. Cette amélioration s'explique par la formation de grands agrégats qui diminue l'interface polymère TiO_2 et aboutit à une diminution de l'effet catalytique des particules d'oxyde de titane[20]. En effet, dans ces études les tailles de particules vont de 60 à 1000 nm comparées à des tailles de particules inférieures à 40 nm dans notre travail.

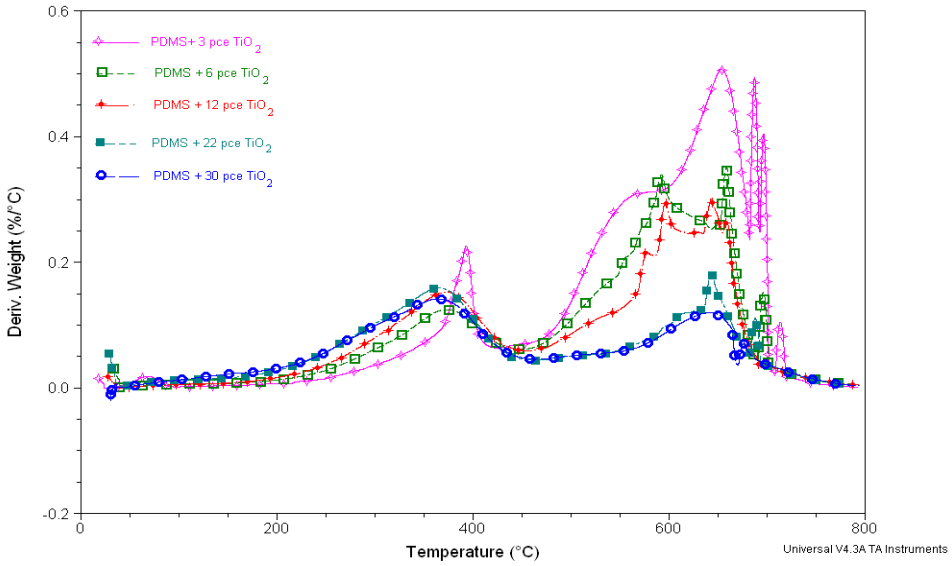


FIGURE 5.12 – **DTG du PDMS chargé à différents taux de TiO_2**

La température T_{max2} correspond à l'évaporation des cycles formés mais la présence des particules de TiO_2 perturbe la diffusion des produits volatiles et favorisent le chevauchement des différents processus. Cette température augmente en fonction du taux de charge. En effet, la formation de réseau de charge rend de plus en plus difficile la diffusion des cycles.
On note une grande différence entre les restes en fin de dégradation et le taux de charge expérimental. Ceci est matérialisé sur la **figure 5.12**. Cette différence peut être attribuée à la formation de résidu SiC_xO_y. La formation de SiC_xO_y correspond au pic T_{max3}, ce pic se situe dans la gamme de températures évoquée dans la littérature pour la formation de ce type de résidu [13]. Silvia et al [12] ont attribué la formation de grande quantité de résidu à l'existence éventuelle d'un riche environnement en TiOH. Cet environnement interviendrait comme catalyseur dans la formation de résidu. L'autre explication est de considérer que la couche immobilisée détectée par DSC se tranforme inévitablement en résidu. En effet, cette couche liée à la charge ne doit pas être capable de se réarranger pour former des cycles lors de la dépolymérisation. Cette interprétation permet d'expliquer l'existence d'une plus grande quantité de résidu pour les échantillons chargés de TiO_2 par rapport à ceux chargés de SiO_2. Les mesures de DSC ont montré une quantité de polymère lié moins importante dans les échantillons chargés de SiO_2.

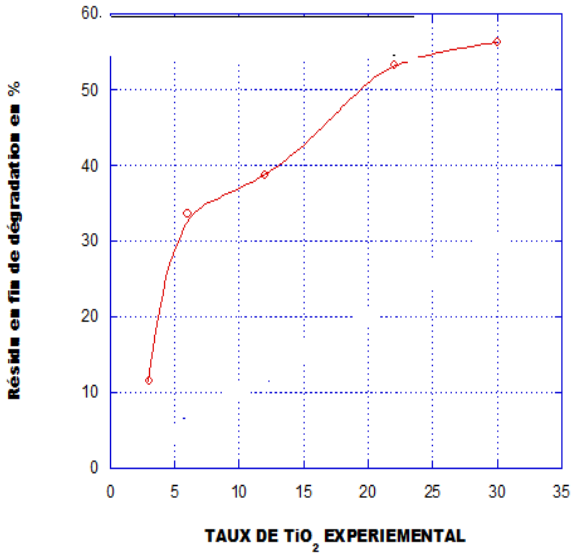


FIGURE 5.13 – **Résidu des échantillons $PDMS - TiO_2$ après dégradation thermique en fonction du taux de charge**

Les résidus obtenus ont été analysés par spectroscopie IR. La **figure 5.14** donne le spectre moyen-infrarouge du résidu obtenu sur un échantillon chargé 22 pce TiO_2. On peut noter comme dans le cas des échantillons SiO_2, la bande à $800cm^{-1}$, à $1100cm^{-1}$ et à $1632cm^{-1}$ ($\delta(OH)$) et une bande à $3399cm^{-1}$ qui correspond aux OH qui seraient liés aux particules de TiO_2 ou piégés à l'intérieur de celles-ci.

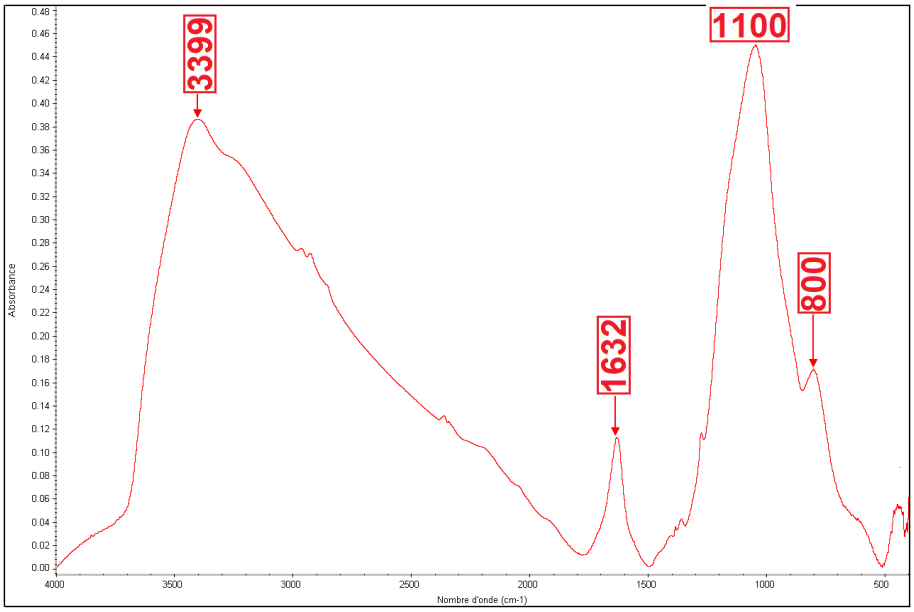


FIGURE 5.14 – **IR résidu d'un échantillon chargé 18 pce TiO_2**

La **figure 5.15** donne les courbes ATG d'échantillons chargés TiO_2 avec comme catalyseur l'ammoniaque. Contrairement aux échantillons catalysés dA, la dégradation se fait en une seule étape. Néanmoins le début de la dégradation se fait dans la même gamme de température que ceux "étain" mais avec une petite amélioration dans les échantillons catalysés ammoniaque (**tableau 5.4**).

Taux de TiO_2 en pce	$T_{0.05}$ en°C	T_{max} en °C
5	376	643
16	323	638
22	263	634

TABLE 5.4 – **Récapitulatif de différentes températures de dégradation du PDMS chargé de TiO_2 (Ammoniaque)**

Comme pour les courbes ATG des échantillons ¨étain˝, il y a un point ou toutes les courbes ATG se coupent et il correspond à une perte de masse d'environ 25% pour tous les échantillons. Cette perte est la même que la première perte de masse pour les échantillons ¨étain˝. Le fait qu'on retrouve cette même proportion de perte quel que soit le taux de charge ou le catalyseur renforce l'idée que cette première perte est liée à l'effet catalytique de l'oxyde de titane.

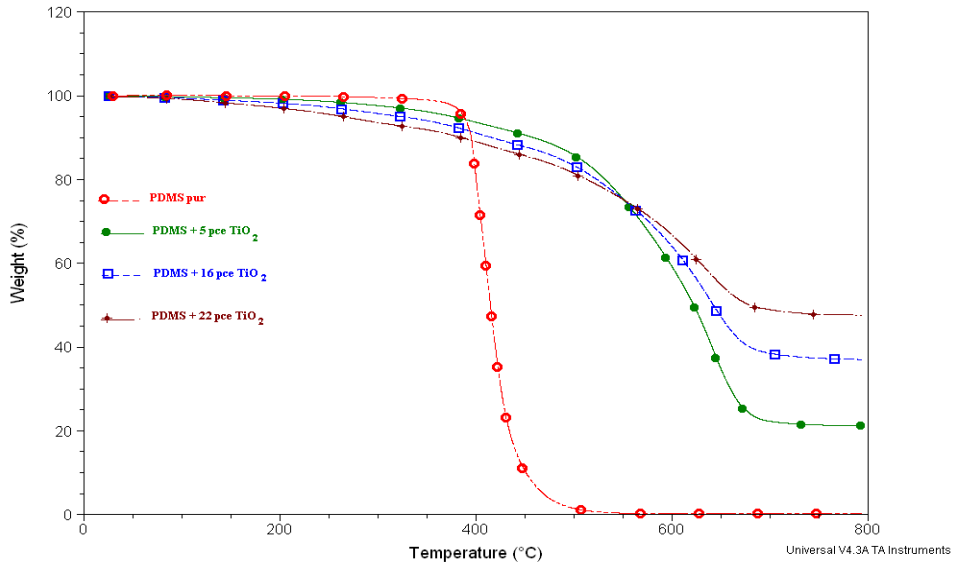


FIGURE 5.15 – **Dégradation du PDMS chargé d'oxyde de titane (catalyseur ammoniaque)**

Sur la courbe DTG des échantillons basiques, on observe un large et unique pic dont le maximum T_{max} décroît quand le taux de charge augmente. Vu la largeur du pic on peut considérer que les trois phénomènes formation, élimination des cycles et formation des résidus en fin de dégradation se font à des températures proches. Ceci se manifeste par les chevauchements observés sur les courbes DTG (**figure 5.15**).

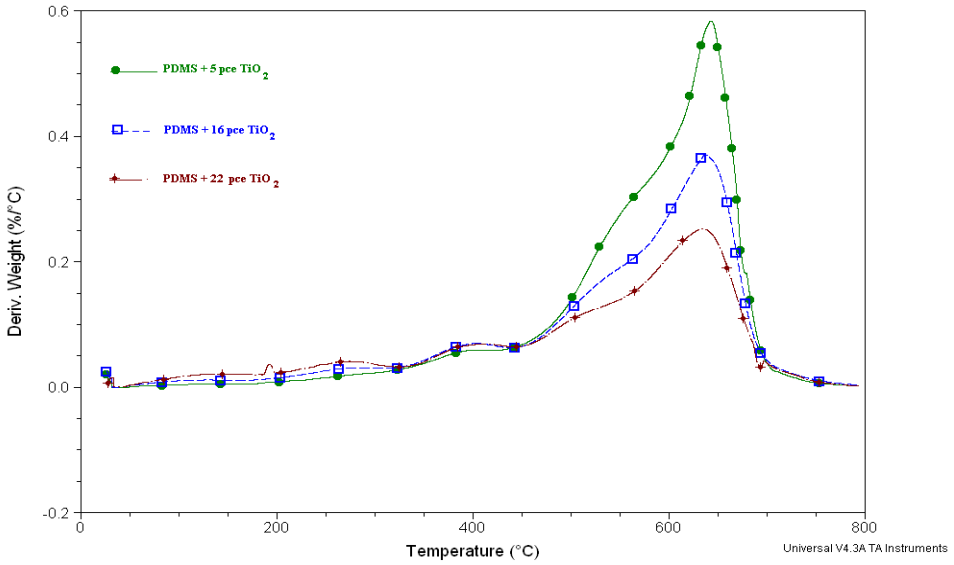
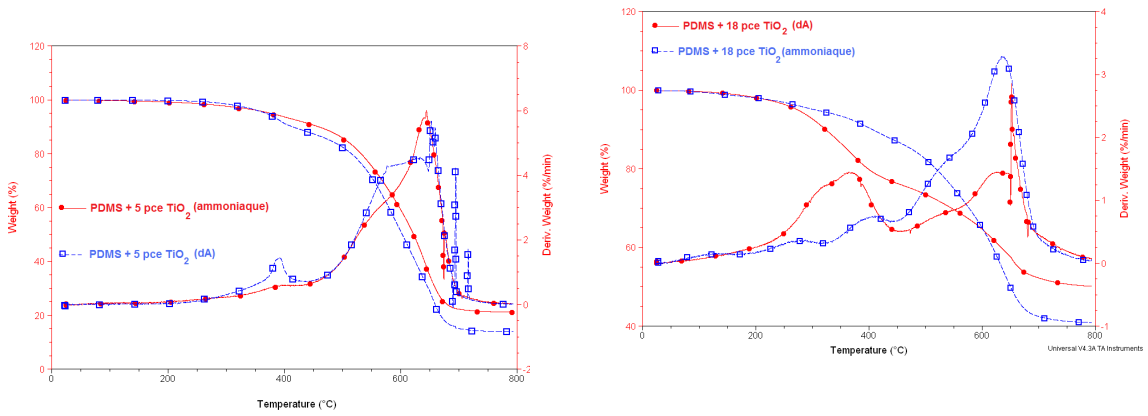


FIGURE 5.16 – **DTG du PDMS chargé à différents taux de TiO_2**

Pour mieux mettre en évidence l'influence des conditions de synthèse et notamment l'influence de la nature du catalyseur utilisé sur le mécanisme de dégradation, une comparaison entre des échantillons catalysés "étain" et "ammoniaque" à même taux de charge, est fournie sur la **figure 5.17**. On peut noter que les températures de début (**tableau 5.3 et 5.4**) et de fin de dégradation sont similaires pour les deux catalyseurs à même taux de charge. Mais la forme des courbes ATG est différente, la perte de masse se fait en une seule étape pour les échantillons "ammoniaque" alors qu'elle se fait en deux étapes pour les échantillons "étain". Cette constatation renforce le fait que l'on n'ait pas de reste d'alcoxyde dans la matrice mais simplement un changement de mécanisme de dégradation dû à la morphologie de la charge. Même si le chevauchement noté pour les échantillons "étain" est plus visible pour les échantillons "ammoniaque".
Concernant les résidus en fin de dégradation, ils sont plus importants pour les échantillons catalysés "étain". Ayant considéré que la formation de ces résidus est catalysée par la présence de groupement Ti-OH, une plus grande quantité de résidu en fin de dégradation implique un environnement plus riche en groupements Ti-OH.



(a) ATG et DTG PDMS chargé 5 pce TiO_2

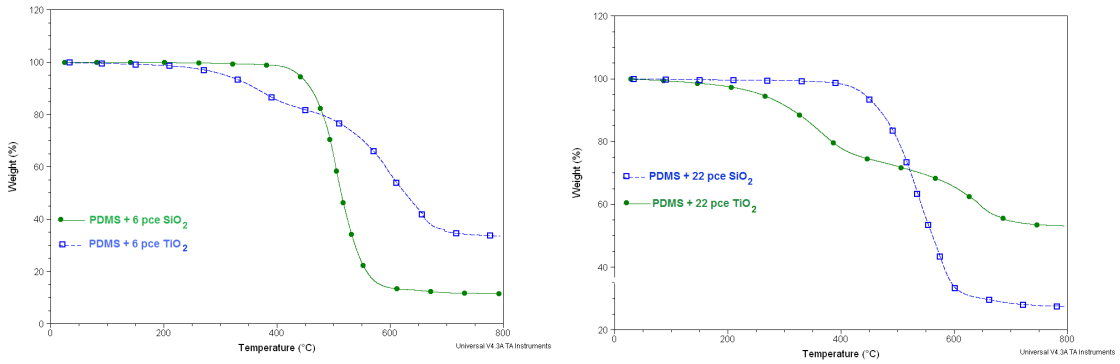
(b) ATG et DTG PDMS chargé 18 pce TiO_2

FIGURE 5.17 – **Effet du catalyseur sur la dégradation des nanocomposites**

Il apparaît que quel que soit le catalyseur utilisé pour la synthèse, les particules TiO_2 ne conduisent pas à une amélioration des propriétés thermiques. Les thermogrammes obtenus pour les échantillons "basique" et "étain" sont différents. En effet pour les échantillons "ammoniaque" la dégradation se fait en une seule étape alors qu'elle s'opère en deux étapes pour les échantillons "étain". Il est noté de meilleures propriétés thermiques pour les échantillons TiO_2 "basique" par rapport aux échantillons TiO_2 "étain". Ce qui pourrait être attribué à la différence de morphologie. En effet, l'interface $PDMS - TiO_2$ pour les systèmes "basique" est très diffus, reflétant une très forte interaction contrairement à l'interface $PDMS - TiO_2$ dans les systèmes "étain" qui est très nette indiquant une interaction moins forte.
Pour tous les échantillons TiO_2, la perte de 25% de masse se produit à la même température quel que soit le taux de charge ou le catalyseur utilisé. Nous avons attribué cette perte de masse constante à la nature catalytique des particules de TiO_2.
En fin de dégradation, il y a un grand écart entre les résidus obtenus et les taux de charge initiaux.

5.4 Comparaison SiO_2-TiO_2

Les **figures 5.18 (a) et (b)** montrent les courbes ATG d'échantillons SiO_2 et TiO_2 catalysés dA. Nous voyons que le processus de dégradation n'est pas du même ordre. Pour les échantillons SiO_2, le processus de dégradation se fait en une seule étape et pour les réseaux TiO_2, il se fait en deux étapes. L'effet retardant de la dégradation existant dans le cas des échantillons SiO_2 est absent dans le cas de TiO_2. Beaucoup de différences peuvent être évoquées pour expliquer la différence de comportement vis - à - vis du processus de dégradation. La plus grande compatibilité $SiO_2 - PDMS$ et la plus grande densité de réticulation des échantillons chargés SiO_2 rendent les chaînes dans les réseaux PDMS-SiO_2 moins mobiles, rendant leur réarrangement intra ou inter moléculaire pour former des cycles plus difficile.



(a) ATG PDMS chargé 6 pce

(b) ATG PDMS chargé 22 pce

FIGURE 5.18 – **Comparaison SiO_2 et TiO_2**

La nature catalytique de l'oxyde de titane peut être évoquée pour expliquer l'accélération de la dégradation. Bien que les températures de dégradation des échantillons chargés TiO_2 soient plus faibles que celle du non-chargé, les réseaux $PDMS - TiO_2$ sont utilisables dans des applications.

Bibliographie du Chapitre 5

[1] A. Blumstein ; J. Polym. Sci. A3 (1965) 2665.

[2] E. P. Giannelis ; Adv. Mater. 8 (1996) 29.

[3] J.W. Gilman ; Chem. Mater. 12 (2000) 1866.

[4] J.W. Gilman ; Appl. Clay Sci. 15 (1999) 31.

[5] D. Porter, E. Metcalfe and M.J.K. Thomas ; Fire Mater 24 (2000) 45.

[6] G. Camino, S.M. Lomakin, M. Lazzari ; Polymer 42 (2002) 2395.

[7] RN. Lewis ; J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1115.

[8] N. Grassie, J. MacFarlane ; Eur. polym. J. 14 (1978) 875.

[9] W.J. Patnode and D. F. Wilcock ; J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 358.

[10] T. Thomas, T. Kendrick ; J. Polym. Sci. 7 (1969) 537.

[11] G. Camino, S. M.Lomakin, M. Lageard ; Polymer 43 (2002) 2011.

[12] V.P. Silva, M. P. Paschoalino, M.C. Gonçaves, M.I. Felisberti, W.F. Jardim, I.V.P. Yoshida ; Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 395.

[13] M.A. Schiavon, S.U.A. Redondo, S.R.O. Pina, I.V.P. Yoshida ; J Non-Crystalline Solids 304 (2002) 92

[14] S.D. Burnside and E. P. Giannelis ; Chem. Mater.7 (1995) 1599.

[15] C. Monterra, M. J. D. Low ; Mater. Chem. Phys 12 (1985) 207.

[16] S. Murugesan, G.S. Sur, J. E. Mark and G. Beaucage ; Journal of Inorganic and Organometallic Polymers 14 (2004) 239.

[17] W.C. Liaw, K. P. Chen ; European Polymer Journal 43 (2007) 2265.

[18] L. Li, L. Qinghua, Y. Jie, Z. Zikang, P. Daocheng, W. Zongguang ; Materials Science and Engineering C 22 (2002) 61.

[19] W. Qiu, Y. Luo, F. Chen, Y. Duo, H. Tan ; Polymer 44 (2003) 5821.

[20] L. Zan, S. Wang, W. Fa, Y. Hu, L. Tian, K. Deng ; Polymer 47 (2006) 8155.

Chapitre 6

Etude du comportement mécanique des matériaux

Sommaire

6.1 Techniques expérimentales 141
6.1.1 Essais de traction simple 141
6.1.2 Essai cyclique à déformation imposée croissante : Effet Mullins 142
6.1.3 Etude du comportement dynamique aux faibles déformations 142
6.2 Etude de traction simple 143
6.2.1 Comportement du réseau non chargé 143
6.2.2 Comportement des réseaux chargés 145
6.2.2.1 Premières constatations : Echantillons catalysés par le dA 145
6.2.2.2 Influence de la nature du catalyseur utilisé pour la génération des charges 147
6.2.2.3 Représentation de Mooney-Rivlin 149
6.2.2.4 Effet du taux de charge sur le module 151
6.3 Etude de l'effet Mullins 154
6.3.1 Rappels sur l'interprétation de l'effet Mullins 155
6.3.2 Résultats 157
6.3.2.1 Echantillon non-chargé 157
6.3.2.2 Echantillons chargés de silice 158
6.3.2.3 Echantillons chargés d'oxyde de titane 158
6.3.2.4 Etude comparative de l'endommagement à même taux de charge 159
6.3.3 Etude de l'effet Mullins à différentes températures 160
6.4 Etude de l'effet Payne 166
6.4.1 Rappels sur l'interprétation de l'effet Payne 166
6.4.2 Résultats et discussions 167
6.4.2.1 Echantillons chargés de SiO_2 167
6.4.2.2 Echantillons chargés de TiO_2 169

Le renforcement par les nanoparticules a reçu une attention particulière en raison des propriétés mécaniques améliorées qui peuvent être atteintes par rapport aux microcomposites traditionnels. Dans ces dernières, les particules renforçant sont à l'échelle du micromètre. Cette amélioration des propriétés mécaniques est souvent attribuée à l'existence d'une grande interface polymère-charge et aux interactions se produisant au niveau de cette interface (couche immobilisée). D'autres paramètres comme la morphologie, la dispersion influent sur le comportement mécanique des matériaux. Ayant déjà étudié ces paramètres dans les chapitres précédents, ce chapitre a pour but de mettre en évidence leur impact sur le comportement mécanique de nos matériaux. Ainsi, nous regarderons successivement le comportement des matériaux soumis à :

- ☞ à une traction uniaxiale ;
- ☞ à des cycles de traction (effet Mullins) à température constante puis à différentes températures ;
- ☞ à un cisaillement dynamique (effet Payne).

L'influence de paramètres tels que la température, la nature de la charge (SiO_2 , TiO_2), ses caractéristiques structurales et physico - chimiques sur les propriétés mécaniques sera mise en évidence. Nous verrons aussi les différences de comportements mécaniques induites par l'état de dispersion et la morphologie.

6.1 Techniques expérimentales

6.1.1 Essais de traction simple

Les essais de traction uniaxiale ont été effectués sur une machine de traction conçue au laboratoire. Celle-ci est constituée d'un mors supérieur fixe et d'un mors inférieur mobile. Une nacelle suspendue sur le mors inférieur permet d'ajouter progressivement des masses pour allonger l'échantillon(**figure 6.1**). Un cathétomètre permet de mesurer l'allongement.

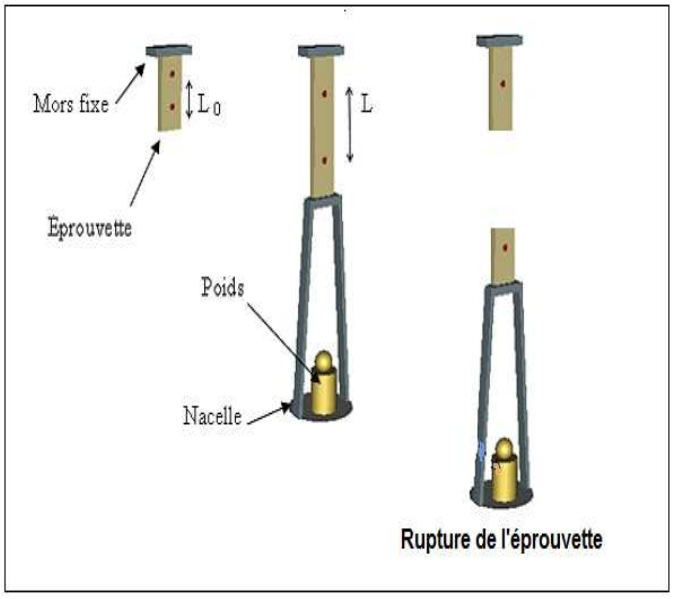


FIGURE 6.1 – **Schéma principe de traction**

Une éprouvette de section S_0 connue, marquée de deux points distants initialement de L_0, est étirée de manière unidimensionnelle sous l'effet des masses ajoutées. Après chaque ajout de masse, un temps d'attente pour atteindre l'équilibre est pris (environ 8 min) ensuite la distance L entre les deux points est mesurée à l'aide du cathétomètre (**figure 6.1**).
Les grandeurs mesurées sont la distance L, et la masse m qui permet d'accéder à la force F. Les déformations et contraintes nominales sont ensuite calculées à partir des dimensions initiales et de la force. Les formules utilisées sont les suivantes :

☞ Contrainte nominale σ_n

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} = \frac{mg}{S_0} \tag{6.1}$$

S_0 étant la section initiale

☞ Déformation nominale ϵ_n

$$\epsilon_n = \frac{L - L_0}{L_0} \tag{6.2}$$

☞ Contrainte vraie

$$\sigma_v = \frac{F}{S} = \lambda \sigma_n \tag{6.3}$$

Dans l'hypothèse d'une déformation iso-volume S est la surface déformée et $\lambda = \frac{L}{L_0}$ est le taux d'extension.

☞ Contrainte réduite

$$\sigma_r = \frac{\sigma_v}{\lambda^2 - \lambda^{-1}} = \frac{\sigma_n}{\lambda - \lambda^{-2}} \tag{6.4}$$

6.1.2 Essai cyclique à déformation imposée croissante : Effet Mullins

Les essais de traction cyclique à différentes températures ont été réalisés sur un appareil de traction conçu au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. Il est composé d'un mors inférieur relié au capteur de force, d'un mors supérieur mobile pouvant se déplacer à des vitesses allant de $0.015 mm/sec$ à $2 mm/sec$. Dans ce travail la vitesse employée est de $0.0165 mm/sec$.
L'acquisition de la force par le capteur se fait en temps réel. La mesure de la déformation se fait par un extensomètre qui donne la distance entre les deux mors associée à chaque mesure de force. Les mors et l'échantillon se trouvent dans une enceinte thermiquement isolée et munie d'un thermomètre pour mesurer la température de l'expérience. Les éprouvettes utilisées sont de même forme et dimensions que celles des mesures de traction simple.

6.1.3 Etude du comportement dynamique aux faibles déformations

Les mesures ont été effetuées sur un rhéomètre RDA II (Rheometrics). Les mesures sont faites en cisaillement avec une géométrie plan-plan.
Un disque de 8 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur, découpé à l'emporte pièces est cisaillé entre deux plateaux parallèles. L'adhésion entre l'échantillon et les plateaux est assurée par une colle pour caoutchoucs. Il n'y a pas de risque de diffusion de la colle dans l'échantillon car elle a une prise très rapide. La colle ne contribue pas à la viscoélasticité car elle est assez raide pour éviter toute contribution aux mesures effectuées.

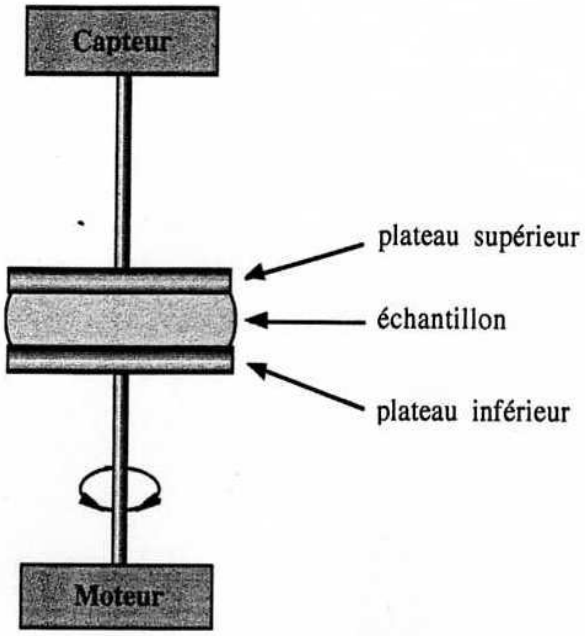


FIGURE 6.2 – **Schéma du rhéomètre plan-plan utilisé**

L'étude de l'effet Payne a été effectuée à 30°C et une fréquence fixée à 1Hz.

6.2 Etude de traction simple

6.2.1 Comportement du réseau non chargé

Dans le but d'obtenir des réseaux PDMS modèles avec une fonctionnalité des jonctions de 4 et une masse molaire entre points de jonctions $18000 g/mol^{-1}$, nous avons utilisé la réticulation par condensation des silanols. Dans notre synthèse, nous avons testé différentes quantités d'excès de TEOS pour obtenir un réseau avec un module d'Young le plus proche du module théorique. En effet, l'utilisation d'une quantité stœchiométrique conduit à un réseau avec un module d'Young faible par rapport au module calculé en utilisant la masse molaire entre points de jonctions. Une grande quantité d'extractible est aussi obtenue pour un tel réseau. Divers excès d'agent réticulant sont utilisés dans la littérature pour la réticulation par condensation des silanols [1, 2]. Les auteurs notent une dépendance du module d'Young en fonction de la quantité de TEOS utilisée. C'est pour cette raison que nous faisons une étude systématique des propriétés mécaniques des réseaux obtenus avec différents excès d'agent réticulant pour choisir celui dont le module sera le plus proche possible du module théorique.
La **figure 6.3** représente les courbes force-allongement du PDMS pur synthétisé avec différents excès d'agent réticulant.

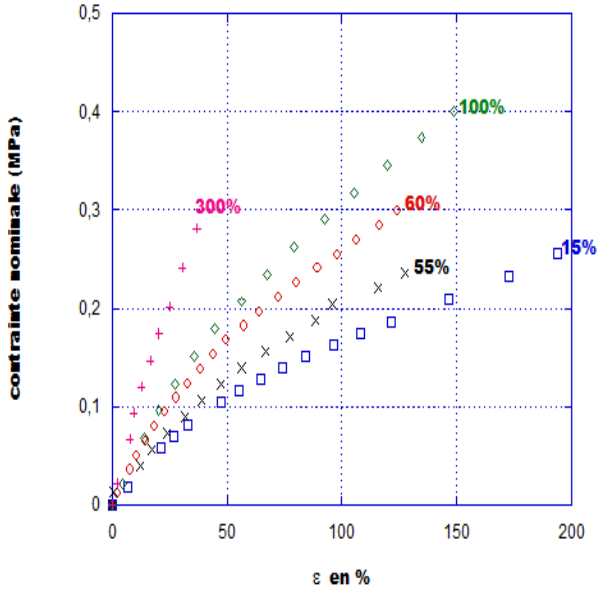


FIGURE 6.3 – **Contrainte force - allongement pour le PDMS pur avec différents taux d'excès d'agent réticulant**

Ces courbes montrent une influence remarquable de l'excès de TEOS sur les niveaux de contrainte atteinte à taux de déformation donnée. Ceci peut s'expliquer par l'existence de réactions parasites (**réactions (6.5) et (6.6)**).

☞ La formation de silice *in situ* pendant la réaction de réticulation, cette réaction est la suivante :

$$(EtO)_3SiOEt + (EtO)_3SiOEt \rightarrow \equiv SiOSi \equiv +2EtOH \tag{6.5}$$

Cette réaction est très lente surtout en l'absence de catalyseur.

☞ L'autre réaction est une polycondensation entre chaîne de PDMS. Cette réaction est évoquée dans la littérature [1] et se produit à faible température et en présence d'un excès de TEOS. Cette réaction est la suivante :

$$-Si(Me)_2OH + -Si(Me)_2OH \rightarrow -SiOSi - +H_2O \tag{6.6}$$

Vu l'influence de la quantité d'agent réticulant, nous avons décidé de vérifier la théorie de l'élasticité caoutchoutique pour nos réseaux. La **figure 6.4** donne la contrainte nominale en fonction de $\lambda - \lambda^{-2}$ pour l'échantillon pur avec un excès de 15% en TEOS. En première approximation, on note une relation linéaire entre la contrainte nominale σ_{nom} et $\lambda - \lambda^{-2}$ ce qui est conforme à la théorie de l'élasticité caoutchoutique. En effet, il y a une certaine inflexion symbolisant le passage de la limite affine à la limite fantôme qui se manifeste par deux pentes différentes, une à faible déformation plus élevée que celle mesurée à forte déformation.

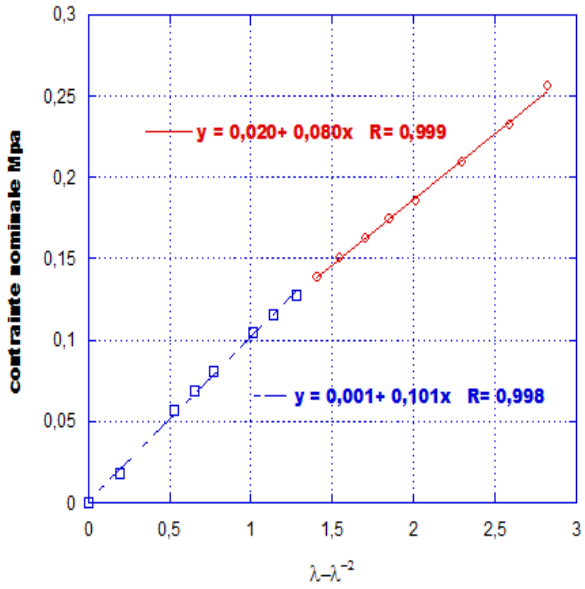


FIGURE 6.4 – **Contrainte nominale en fonction de $\lambda - \lambda^{-2}$ pour le PDMS pur**

6.2.2 Comportement des réseaux chargés

6.2.2.1 Premières constatations : Echantillons catalysés par le dA

Les **figures 6.5 et 6.6** donnent les courbes force-allongement du PDMS pur et des réseaux chargés respectivement de SiO_2 et de TiO_2. Sur chaque courbe de traction, une rupture atteinte est signalée par la lettre **R** et un glissement par la lettre **G**.

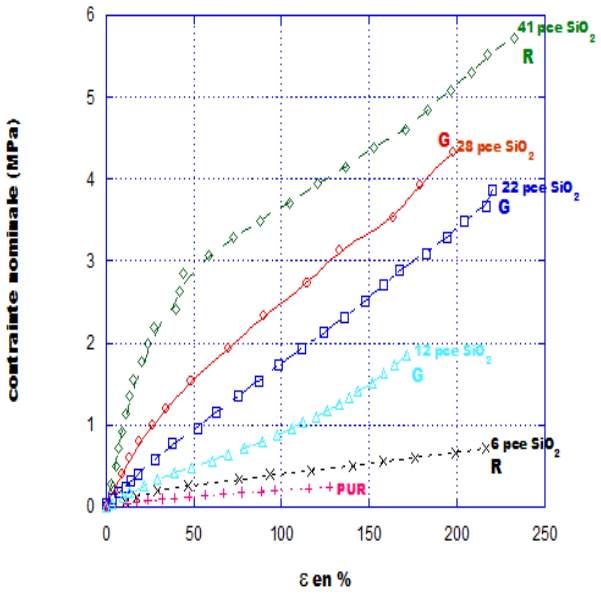


FIGURE 6.5 – **Contrainte force - allongement pour le PDMS chargé avec différents taux de SiO_2**

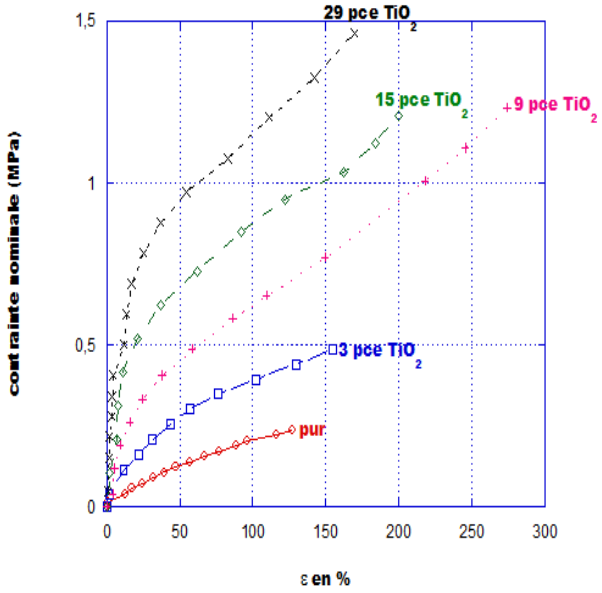


FIGURE 6.6 – **Contrainte force-allongement pour le PDMS chargé avec différents taux de TiO_2**

Sur ces courbes, l'effet renforçant des particules (silice ou oxyde de titane) est matérialisé :

☞ Par une augmentation des contraintes atteintes à taux de déformation donnée par rapport au réseau pur (**voir tableau (6.1), (6.2)**). Nous n'avons pas utilisé le module pour décrire les propriétés mécaniques car sa définition est problématique. En effet, pour le réseau non-chargé le module élastique s'estime en prenant la pente de la courbe $\sigma_v = G(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ or pour les échantillons chargés cette courbe n'est pas une droite. En effet, pour les échantillons chargés, à fort taux de déformation, l'extensibilité limite des chaînes induit un comportement non-gaussien.

Taux de charge en pce	0	6	12	22	28	41
Fraction volumique ϕ	0	0.03	0.05	0.1	0.12	0.14
σ_{50}	0.12	0.28	0.49	0.98	1.56	2.88
σ_{100}	0.23	0.32	0.91	1.77	2.49	3.67
σ_{150}		0.51	1.47	2.56	3.37	4.33
σ_{200}		0.67	2.28	3.40	4.42	5.21

TABLE 6.1 – **Evolution de la contrainte nominale à taux de déformation donnée pour les échantillons chargés de SiO_2**

Taux de charge en pce	0	3	9	15	29
Fraction volumique ϕ	0	0.01	0.02	0.03	0.06
σ_{50}	0.12	0.28	0.44	0.68	0.95
σ_{100}	0.23	0.39	0.63	0.88	1.15
σ_{150}		0.48	0.77	1.00	1.36
σ_{200}			0.95	1.21	

TABLE 6.2 – **Evolution de la contrainte nominale à taux de déformation donnée pour les échantillons chargés de TiO_2**

☞ Une amélioration des propriétés de rupture mais cette amélioration est beaucoup plus nette dans les échantillons chargés de SiO_2. Les **tableaux 6.3 et 6.4** donnent les contraintes et déformations à la rupture dans le cas où la rupture est atteinte sinon ce sont les contraintes et déformations au moment du glissement qui sont prises comme illustration de l'amélioration des propriétés ultimes.

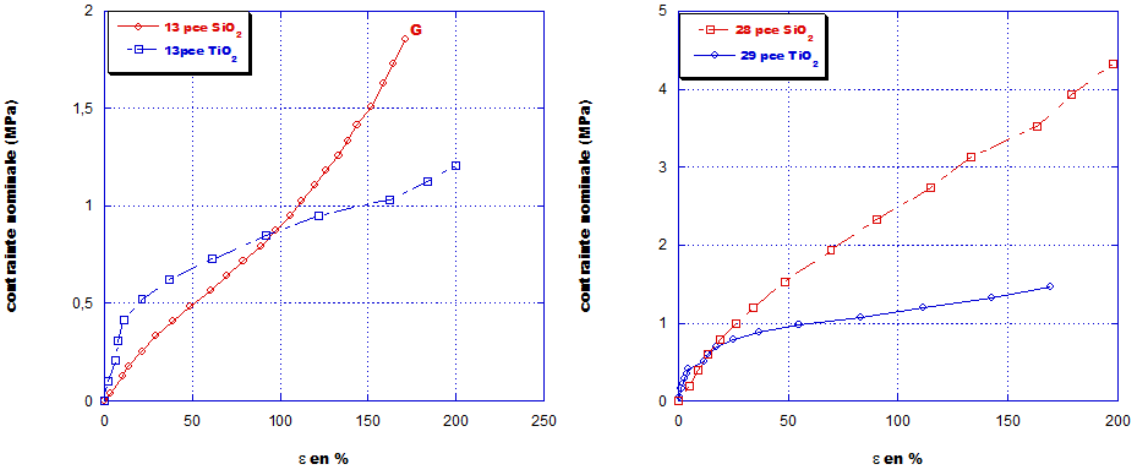
Taux de charge en pce	0	6	12	22	28	41
σ_r en MPa	0.26	0.72	1.85	3.87	4.32	5.77
ϵ_r en %	130	217	170	220	197	233

TABLE 6.3 – **Contrainte à la rupture σ_r et déformation à la rupture ϵ_r pour les échantillons chargés de SiO_2**

Taux de charge en pce	0	3	9	15	29
σ_r en MPa	0.26	0.49	1.23	1.21	1.46
ϵ_r en %	130	155	275	200	168

TABLE 6.4 – **Contrainte à la rupture σ_r et déformation à la rupture ϵ_r pour les échantillons chargés de TiO_2**

☞ Une différence fondamentale apparaît sur ces courbes de première traction. En effet, pour les échantillons TiO_2, à faible taux de déformation, il y a une augmentation très rapide de la contrainte faisant penser à un comportement plastique. Cet effet d'augmentation rapide n'apparaît que pour les forts taux de silice. La **figure 6.7** en donne une illustration.



(a) 13 pce (b) 29 pce

FIGURE 6.7 – **Comparaison échantillon chargé SiO_2 et TiO_2 à même taux de charge**

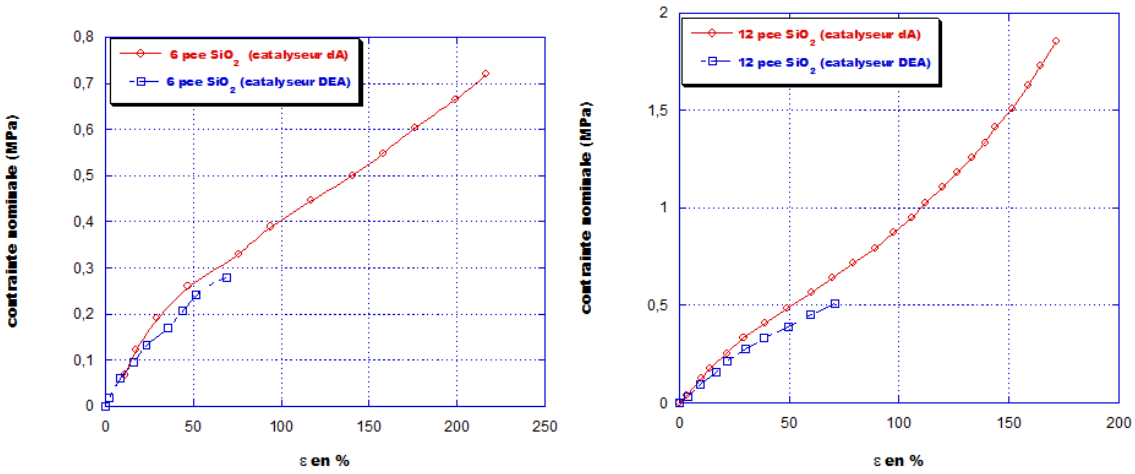
Dans certaines études, l'effet plastique est attribué à l'existence de zones confinées [3, 4] dans les matériaux induisant une forte augmentation de la température de transition vitreuse. Si nous appliquons cette explication à nos matériaux, nous pouvons considérer que les échantillons chargés de TiO_2 présentent un confinement des chaînes plus important, induit par la présence d'une couche immobilisée plus grande. Ce phénomène de plasticité dans nos échantillons peut aussi être dû à la formation du réseau de charge interconnecté. L'apparition de ce réseau de charge se fait à faible taux de charge dans les échantillons chargés de TiO_2, d'où la présence de la forte augmentation de contrainte dès les faibles concentrations de TiO_2. Le réseau de charge pourrait être un couplage mécanique des particules par l'intermédiaire des couches immobilisées. Ce couplage mécanique augmente la contrainte atteinte à taux de déformation donnée.

6.2.2.2 Influence de la nature du catalyseur utilisé pour la génération des charges

Cette partie donne la comparaison des propriétés mécaniques entre des échantillons basiques et ¨dA´. Le but de cette comparaison est de mettre en évidence les différences observées sur les propriétés mécaniques en fonction du catalyseur utilisé pour la synthèse (basique ou à base de complexe d'étain).

☞ **Echantillons chargés de SiO_2**

Les **figures 6.8 (a) et (b)** donnent la comparaison des propriétés mécaniques entre des échantillons chargés de SiO_2 catalysés ¨DEA´et ¨dA´à même taux de charge.



(a) 6 pce (b) 12 pce

FIGURE 6.8 – **Effet du catalyseur sur les propriétés mécaniques**

Deux différences apparaissent :

i La contrainte à taux de déformation donnée est peu différente pour un échantillon ¨dA˝par rapport à un échantillon ¨DEA˝. Le faible écart observé est du domaine de l'erreur expérimental. Il serait intéressant de pouvoir faire la comparaison à très fort taux de charge pour voir si cet écart évolue.

ii A même taux de charge, la déformation à la rupture est plus faible pour les échantillons SiO_2 catalysés ¨DEA˝par rapport à ceux catalysés ¨dA˝. Quel que soit le taux de charge, on ne note pas d'amélioration de la déformation à la rupture pour les réseaux $PDMS - SiO_2$ catalysés DEA par rapport au PDMS non-chargé (**tableau 6.5**).

Taux de charge en pce	0	6	12
ϵ_r en %	130	69	70

TABLE 6.5 – ϵ_r **pour quelques échantillons chargés** SiO_2 ¨**DEA**˝

La différence de déformation à la rupture observée peut être liée à la différence de morphologie. En effet, au **chapitre 3**, nous avons vu que la silice ¨étain˝présente une interface diffuse avec un lien intime $PDMS - SiO_2$. Or pour l'échantillon basique, il y a une interface nette signe d'une hétérogénéité. Dans ce cas, deux types de zones sont identifiés : zones molles et zones dures. Les zones molles qui devraient se comporter comme le réseau non-chargé et qui ont été fragilisées par le séjour dans l'eau pendant 24 heures à cause de l'hydrophobie du PDMS. Ce qui explique l'anticipation de la rupture dans les échantillons basiques. Pour les échantillons dA, le lien intime PDMS-SiO_2 rend la répartition des contraintes uniformes, leur donnant la capacité à subir de plus fortes déformations.

☞ **Echantillons chargés de** TiO_2

La **figure 6.9** donne la comparaison entre deux échantillons TiO_2 à même taux de charge avec l'un catalysé ¨dA˝et l'autre ¨ammoniaque˝.

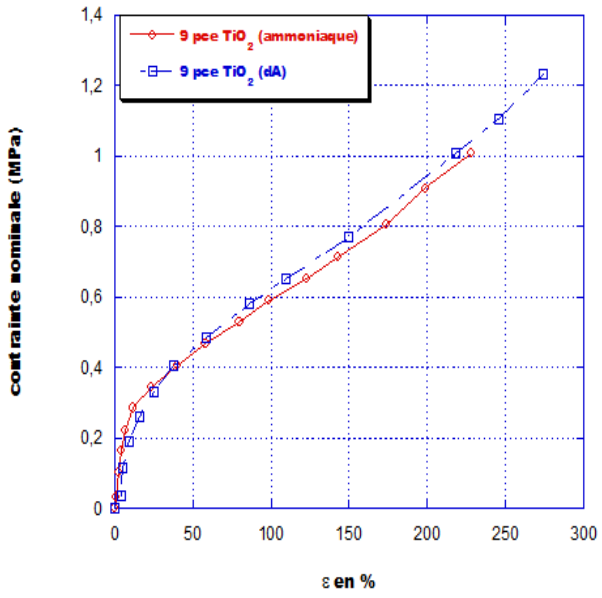


FIGURE 6.9 – **Effet du catalyseur sur les propriétés mécaniques**

Contrairement aux échantillons SiO_2, aucune différence de contrainte n'est observée à taux de déformation donnée. La rupture est améliorée pour les deux catalyseurs par rapport au réseau pur.
Nous n'avons pas pu faire de traction sur les échantillons TiO_2 catalysés par l'ammoniaque de taux de charge supérieur à 12 pce. Ces échantillons deviennent très rigides et rompent à très faibles déformations.
L'absence de différence de contrainte peut être liée à une prédominance de l'effet plastique sur les autres effets pour les deux catalyseurs (dA et ammoniaque). Les échantillons $PDMS-TiO_2$ ``ammoniaque´´ bien qu'ayant séjourné dans l'eau ne présentent pas de dégradation des propriétés de rupture comme celle $SiO_2$ "DEA". Cette absence de dégradation peut être due à la morphologie des réseaux $TiO_2$ ``ammoniaque´´. Dans ces réseaux, les particules sont distribuées en zones de taille 7nm avec une interface diffuse avec le polymère. Cet état de dispersion entraîne une répartition uniforme des contraines lors de traction.

6.2.2.3 Représentation de Mooney-Rivlin

Nous présentons les résultats sous la forme de représentation de Mooney-Rivlin pour mieux appréhender la différence de renforcement entre les particules de SiO_2 et de TiO_2. Cette représentation consiste à tracer les courbes de contrainte réduite en fonction de l'inverse de λ.

Echantillons chargés de SiO_2 :

La **figure 6.12** donne la représentation de Mooney-Rivlin des échantillons chargés de SiO_2 "étain". Ces courbes montrent une augmentation de la contrainte réduite en fonction du taux de charge. Pour la plupart des échantillons deux domaines de déformation sont observés :
Aux faibles et déformations modérées, la contrainte réduite ne dépend pas de la déformation pour les échantillons de taux de charge inférieur à 25pce. Pour les forts taux de charge, la contrainte réduite décroît, c'est le cas de l'échantillon chargé de 28 pce de SiO_2. Ce changement de comportement peut être attribué à la destruction du réseau de charge.
Aux fortes déformations, on observe une remontée de la contrainte d'autant plus élevée que le taux de charge est important. La présence de remontée en contrainte a été aussi observée dans des études du même type aussi bien pour du PDMS [5] renforcé par de la silice que du poly(methylphenylsilane) (PMPS) [6] renforcé par de la silice. Il faut noter que la présence du groupement phényl empêche la cristallisation. Ce résultat montre que la remontée de module n'apparaît pas uniquement pour une traction induisant une cristallisation. Elle est attribuée à l'extensibilité des chaînes à fortes taux de déformation. McCarthy et al. [6] considèrent qu'elle

est due à de fortes interactions PDMS-silice du fait de la présence des silanols de surface.

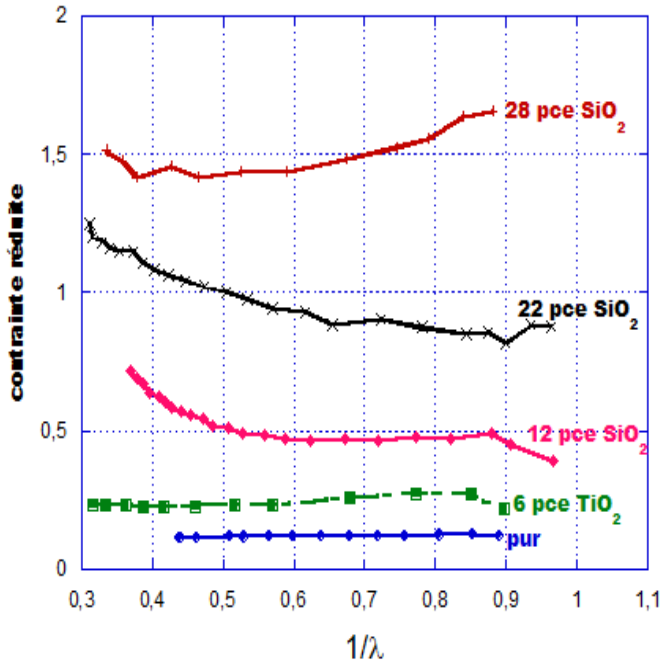


FIGURE 6.10 – **Représentation de Mooney rivlin pour les réseaux** SiO_2

La grande affinité entre la matrice et la particule de silice est aussi souvent évoquée pour expliquer la remontée de contrainte.

Echantillons chargés de TiO_2

La **figure 6.11** donne la représentation de Mooney-Rivlin pour les échantillons chargés de TiO_2 "étain".

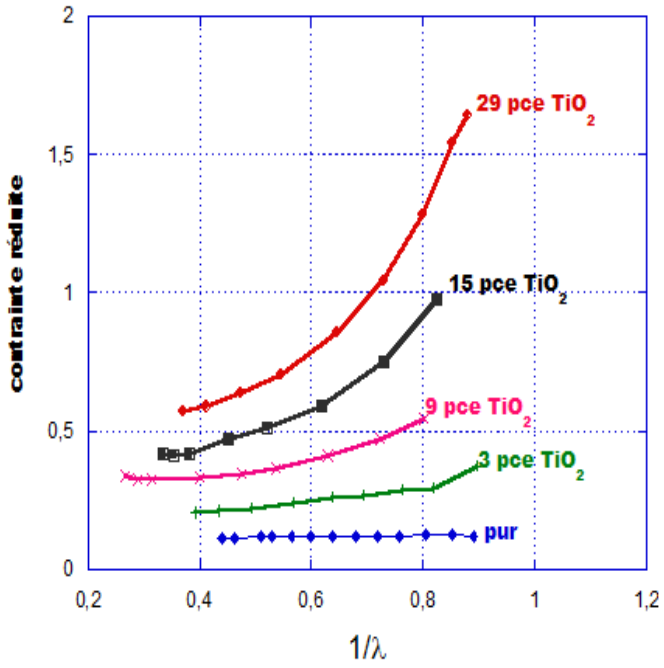


FIGURE 6.11 – **Représentation de Mooney Rivlin pour les réseaux** TiO_2

Comme pour les échantillons SiO_2, on a une augmentation de la contrainte réduite avec le taux de charge. Deux domaines de contrainte sont notés :

A faible taux de déformation : Une décroissance de la contrainte est observée. Cette décrois-

sance est d'autant plus rapide que le taux de charge est fort. Elle est attribuée à la destruction du réseau de charge que l'on peut mettre en évidence par les propriétés dynamiques à faibles déformations.

A fort taux de déformation : La contrainte réduite ne dépend plus de la déformation. Cette non-dépendance montre que tous les contacts faibles ont été détruits. Il n'y a aucune remontée de module pour les échantillons chargés de TiO_2. C'est ce qui est le plus souvent observé dans l'étude d'échantillons chargés TiO_2. Mais certains auteurs ont eu à observer des résultats avec une remontée de contrainte très faible [7, 8]. L'absence de remontée montre que les chaînes rompent avant d'atteindre leur extensibilité limite. En effet, nous avons vu au **chapitre 4** que la longueur de chaînes entre points de jonctions était plus élevée dans les échantillons chargés de TiO_2.

Nous avons pu observer deux différences : à faibles et fortes déformations. A faibles taux de déformation, la décroissance dans les échantillons TiO_2 n'apparaît que pour les très forts taux de SiO_2. Ce qui montre que la formation du réseau de charge se fait à plus faible taux de charge pour les échantillons TiO_2. Cette décroissance s'explique pour les deux types de charge par la destruction du réseau de charge.

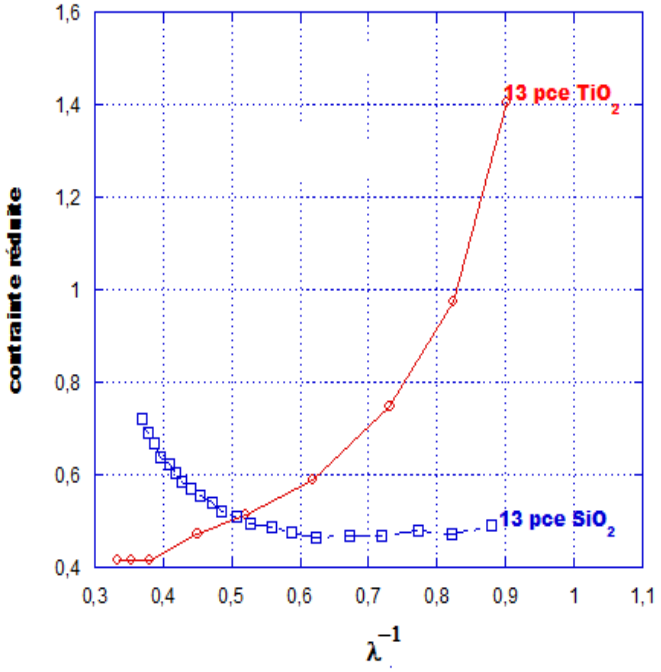


FIGURE 6.12 – **Représentation de Mooney Rivlin pour les réseaux 13 pce de SiO_2 et 13 TiO_2**

A forts taux de déformation, la remontée de contrainte observée pour les échantillons SiO_2 est inexistante pour ceux TiO_2. Cette différence est attribuée à la différence d'interface $PDMS - SiO_2$ et $PDMS - TiO_2$. Une explication possible et très probable est la différence de chimie de surface entre particules de SiO_2 et de TiO_2. En effet, au **chapitre 2**, nous avons remarqué par spectroscopie IR qu'à même taux de charge les quantités d'eau présentent dans les échantillons TiO_2 et SiO_2 sont différentes. On peut considérer que les taux d'hydroxyle de surface sont probablement différents.

6.2.2.4 Effet du taux de charge sur le module

Il existe beaucoup de modèles théoriques pour prédire les propriétés mécaniques des matériaux. Nous présentons ici deux relations qui expriment le module en fonction de la fraction volumique [10] :

☞ De l'équation d'Einstein à Guth et Gold :

Einstein a développé un modèle pour prédire la viscosité de suspension de particules rigides et

sphériques.

$$\eta_c = \eta_m(1 + 2.5\phi_p) \tag{6.7}$$

avec η_c et η_m sont respectivement la viscosité de la suspension et de la matrice.
ϕ_p est la fraction volumique des particules. Cette équation a été réécrit en remplaçant la viscosité par le module :

$$E_c = E_m(1 + 2.5\phi_p) \tag{6.8}$$

E_c et E_m sont respectivement le module du composite et de la matrice.
Cette équation s'est avérée utile pour les faibles taux de charge. Pour tenir compte des forts taux de charge et des interactions engendrées par l'augmentation de la fraction volumique, plusieurs modifications ont été apportées à cette équation.
Mooney a réecrit cette équation sous la forme :

$$E_c = E_m exp(\frac{2.5\phi_p}{1 - 1.3\phi_p}) \tag{6.9}$$

L'équation d'Einstein a été généralisée par Guth et Gold pour tenir compte des forts taux de charge en introduisant un terme d'interactions entre particules.

$$E_c = E_m(1 + 2.5\phi_p + 14.1\phi_p^2) \tag{6.10}$$

☞ L'équation de Kerner
Un autre modèle a été élaboré par Kerner. L'équation de Kerner est la suivante :

$$E_c = E_m(1 + \frac{\phi_p}{\phi_m}\frac{15(1 - \nu_m)}{(8 - 10\nu_m)}) \tag{6.11}$$

ν_m est le cœfficient de Poisson de la matrice.
La **figure 6.13** donne les prédictions théoriques des équations de Guth et Gold, et Kerner.

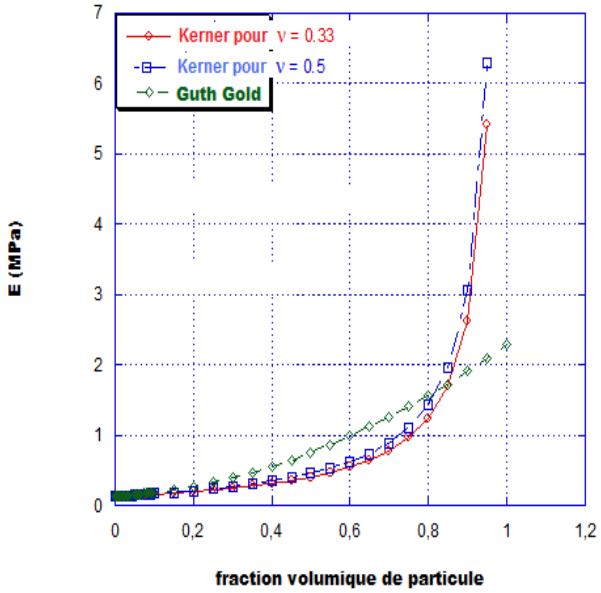


FIGURE 6.13 – **Prédiction théorique du module en fonction de la fraction volumique**

Dans la gamme de fraction volumique de notre étude, le modèle de Guth et Gold prévoit des modules plus importants. Mais au lieu de l'appliquer au module, nous allons plutôt utiliser la contrainte à taux de déformation donnée. Le module d'Young est défini comme la pente à l'origine des courbes

de traction. Il ne présage pas du module d'élasticité aux grandes déformations. C'est la raison pour laquelle, nous avons utilisé la contrainte à taux de déformation donnée.
Nous appliquons ainsi la relation de Guth à la contrainte nominale σ_{50} à 50% de déformation et la contrainte nominale σ_{100} à 100% de déformation, pour les nanocomposites SiO_2 et TiO_2.
Les **figures 6.14 et 6.15** montrent l'évolution de σ_{50} et σ_{100} en fonction de la fraction volumique de charge pour les échantillons chargés de SiO_2 et de TiO_2.

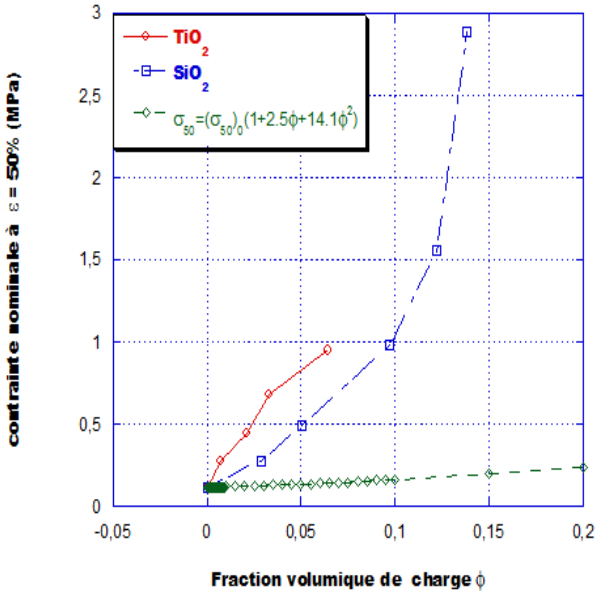


FIGURE 6.14 – **Evolution des contraintes nominales atteintes à 50% de déformation pour les échantillons catalysé par un dérivé de l'étain**

Dès les faibles taux de charge (SiO_2 et TiO_2), les points expérimentaux sont au-dessus des valeurs trouvées par l'équation de Guth et Gold. L'écart avec l'équation de Guth et Gold peut s'analyser de plusieurs manières. En effet, elle ne tient compte que de l'effet hydrodynamique or nous avons pu voir qu'il existait d'autres interactions notamment à l'interface PDMS-particule. Dans des études précédentes, cet écart a été observé et analysé :

- ☞ Guth [12] en étudiant des systèmes chargés par des particules sphériques considèrent que c'est la modification du facteur de forme des particules due à l'arrangement entre elles qui induit l'écart.

- ☞ L. Dewimille [25] a étudié l'écart de module par rapport au prédiction de Guth et Gold sur des systèmes PDMS chargés par des particules *in situ*. Elle considère que le facteur de forme joue un rôle non négligeable mais la cause essentielle de cet écart au modèle de Guth et Gold est l'interaction PDMS-silice. L'apparition de l'écart dès les faibles taux de charge justifie le fait que l'interaction PDMS-silice soit la cause essentielle.

En analysant l'évolution de σ_{50} et σ_{100} pour nos systèmes SiO_2 et TiO_2, il apparaît que σ_{50} et σ_{100} des systèmes TiO_2 sont supérieurs à ceux SiO_2 à même fraction volumique. Cette état de fait pourrait être attribué à la formation d'un réseau de charge à plus faible taux de charge pour TiO_2. Ceci se justifie par le fait que pour σ_{100}, lorsque le taux de charge augmente, l'écart entre σ_{100} de SiO_2 et σ_{100} de TiO_2 diminue, montrant la formation d'un réseau de charge pour SiO_2 aussi à plus fort taux de charge par rapport à TiO_2.
Dans notre étude, nous pouvons considérer que l'écart est essentiellement dû aux interactions PDMS-charge et à l'apparition d'un chemin percolant de charge.
Deux types de réseaux percolants de charge peuvent être envisagés :

- ☞ Un réseau classique qui consiste en l'apparition d'un chemin continu d'objets au sein d'une matrice. Ce seuil de percolation a été mis en évidence par des mesures de conductivité électrique

dans des élastomères chargés de noir de carbone. Il se manifeste par une forte augmentation de la conductivité électrique. Le seuil de percolation a été aussi observé pour du PDMS chargé de silice et se situe vers 0.15 en fraction volumique [13]. Ce type de réseau de charge est facilement destructible.

☞ Le second type de réseau envisagé dans des réseaux PDMS-silice générée *in situ* est la formation d'un réseau connecté de manière covalente [25]. Dans ce cas, il s'agit d'une structure de type "bicontinu" ou la phase solide n'est qu'un seul objet au sein du réseau de PDMS.

☞ Le réseau de charge peut être la conséquence du recouvrement des couches immobilisées (DSC). Cela peut expliquer la formation du réseau de charge à plus faible taux de charge dans les échantillons chargés de TiO_2 du fait de la couche immobilisée plus importante. Ainsi, les plus fortes contraintes atteintes dans les échantillons TiO_2 à faibles plus taux de charge par rapport aux échantillons SiO_2 sont dues au couplage mécanique des particules qui dope la valeur du module dès la formation du réseau percolé.

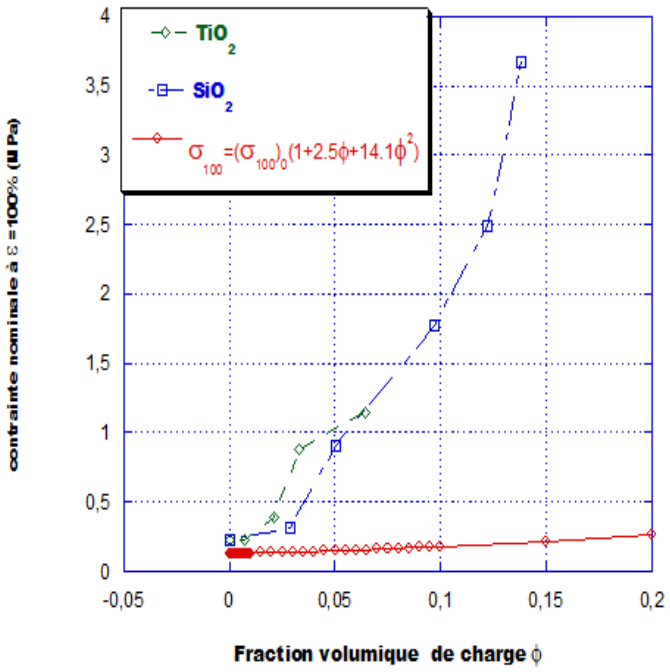


FIGURE 6.15 – **Evolution des contraintes nominales atteintes á 100% de déformation pour les échantillons "étain"**

L'écart entre σ_{100} pour SiO_2 et TiO_2 diminue par rapport à σ_{50} pour ces deux types de réseaux. A forte fraction volumique de charge, les courbes σ_{50} de SiO_2 et TiO_2 se rejoignent, la formation d'un réseau percolant de charge dans les réseaux SiO_2 peut en être l'explication, réseau de charge qui s'est formé à plus faible taux de charge pour TiO_2 justifiant l'écart en contrainte à taux de déformation donnée. L'effet de plasticité qui est présent dès les faibles taux de charge pour TiO_2 n'apparaît que pour les forts taux de silice.

6.3 Etude de l'effet Mullins

L'effet Mullins est considéré comme une modification importante du comportement sous traction des matériaux après une première extension. Il apparaît après une première traction durant les cycles de traction suivants (**figure 6.16**). Le matériau est étiré jusqu'à un taux d'extention λ_1, la contrainte suit le chemin noté 1 sur la figure. Puis la seconde traction, de 0 à $\lambda_2 > \lambda_1$, suit d'abord le chemin 2 jusqu'à $\lambda = \lambda_1$, puis suit le chemin 3. La troisième traction suit le chemin 4.

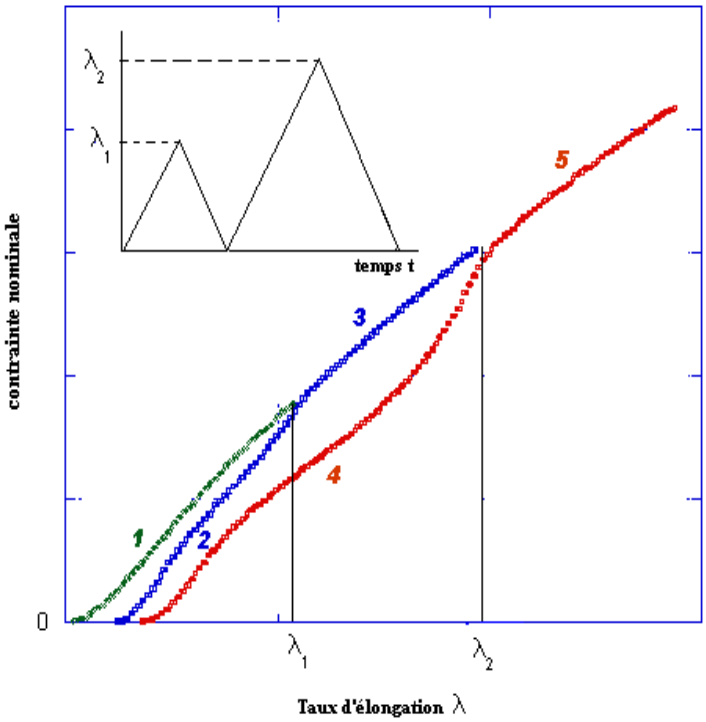


FIGURE 6.16 – **Description macroscoique de l'effet Mullins**

L'explication de ce phénomène ne fait pas l'unanimité. Plusieurs auteurs ont tenté de l'expliquer, nous présentons quelques travaux ci-dessous.

6.3.1 Rappels sur l'interprétation de l'effet Mullins

Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer l'effet Mullins dans les réseaux élastomères. La première théorie vient de Mullins et Tobin [14]. Leur théorie considère que le matériau est constitué d'un assemblage de zones dures (zones de fort concentration en charge) et de zones molles (zones de faible concentration en charge). Quand on applique une contrainte au matériau, la déformation a lieu essentiellement dans les zones molles ; d'autre part, la contrainte a pour effet de transformer des régions dures en régions molles. Ainsi, au cours de la première traction, la fraction de régions molles augmente avec la contrainte. A la seconde traction, les contraintes à appliquer sont plus faibles car le réseau contient moins de régions dures. Mais Mullins et Tobin n'ont pas pu donner une interprétation physique directe de leur explication. Plus récemment, plusieurs auteurs en ont donné une explication :
Johnson et Beatty [15] ont utilisé le modèle à deux phases de Mullins et Tobin et ont discuté des justifications. Ils suggérent que les phases dures sont comme des groupes de chaînes maintenus ensemble par des chaînes courtes, enchevêtrements ou des forces intermoléculaires. Ils en déduisent trois conséquences phénoménologiques :

- ☞ La contrainte diminue dans les régions molles ;
- ☞ La longueur des chaînes augmente sous traction ;
- ☞ Les régions dures s'orientent dans le sens de la traction. Cette conséquence s'explique par l'anisotropie du matériau sous traction.

Des observations par AFM effectuées dans le réseau étiré [16] vont dans le même sens. Elles ont montré que dans un réseau chargé silice, la déformation de la structure particulaire dans les zones peu concentrées en silice était supérieure à sa déformation dans les zones fortement concentrées en silice. D'autre part, cette hétérogénéité de déformation se réduisait à la deuxième traction de l'échantillon. Ce phénomène est interprété comme une diminution du module des zones riches en silice, en d'autre terme un ramollissement des régions dures.

Une seconde théorie élaborée par Mullins considère que le ramollissement observé est dû à la destruction des interactions entre particules et réseaux polymères. Une idée similaire proposée par Bueche [17], interprète l'effet Mullins par la rupture de liaisons entre particules et élastomère. En effet, l'interaction matrice-charge conduit à la formation de chaînes de différentes longueurs (**figure 6.17**). Les chaînes se rompent au fur et à mesure qu'elles atteignent leur extension maximale : La chaîne A pour λ_A, B pour $\lambda_B > \lambda_A$ et C pour $\lambda_C > \lambda_B$.

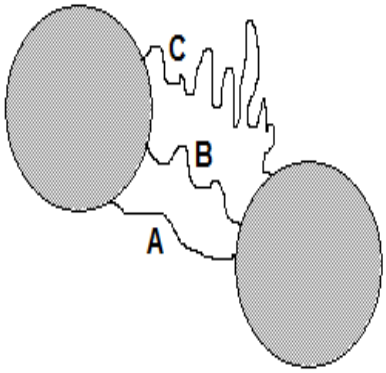


FIGURE 6.17 – **Schéma de l'effet Mullins selon Bueche**

Harwood et al. [18] ont suggéré que le ramollissement de la matière se produit entièrement dans la phase polymère et n'est pas le résultat d'une rupture d'interactions polymère-charge. Leurs observations arrivent à la conclusion que le ramollissement observé est dû à un réarrangement moléculaire du réseau, impliquant un déplacement des jonctions du réseau.
Mieche [19], Ogden et Roxburgh [20] ont proposé un modèle purement phénoménologique basé sur des interprétations physiques de l'effet Mullins. Mieche prend en compte des fonctions continues et discontinues du dommage causé. Ogden et Roxburgh ont développé une équation dans laquelle tous les paramètres du dommage sont activés seulement dans les parties non étirées dans l'histogramme de l'étirement. En considérant les phénomènes à l'interface entre la charge et la matrice, Dannenberg [21] et Boonstra [22] proposent un mécanisme de glissement des ségments de chaînes adsorbés sur la surface de la charge sous l'effet de la déformation. Ce glissement permet au réseau d'accommoder la déformation appliquée et de prévenir la rupture. Ce processus implique une redistribution de la contrainte sur les chaînes voisines qui entraîne un alignement des molécules et une résistance supplémentaire. Deux étapes sont nécessaires pour ce type de comportement, une étape pendant laquelle les chaînes emmagasinent de l'énergie ensuite une étape de restitution de cette énergie lors du glissement conduisant à un comportement à hystérèses.
Un modèle synthétisant toutes ces interprétations a été proposé par Kilian et al. [23]. Leur interprétation de l'effet Mullins prend en compte le réseau de charge et sa déformation sous l'effet d'une contrainte. Ce réseau serait formé de liaisons charge-charge et de liaisons matrice-charge. Quand la déformation dépasse un certain seuil, la structure des agglomérats est irréversiblement brisée ou déformée. Une observation par microscopie dans une étude récente [24] va dans le même sens(**figure 6.18**).

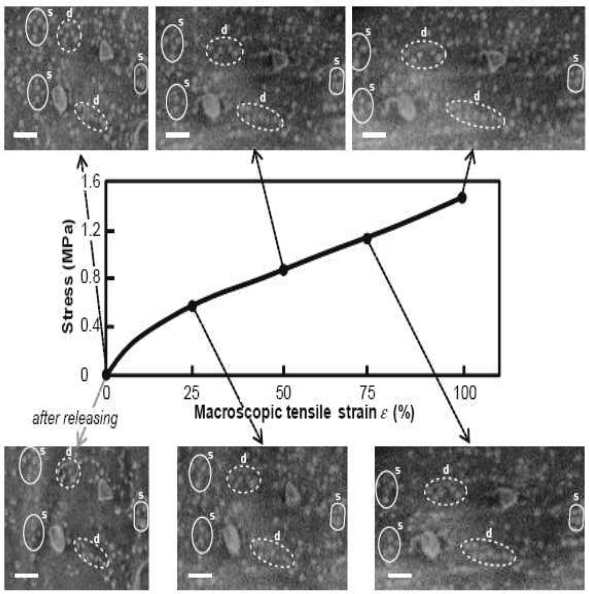


FIGURE 6.18 – **Déformation de la structure au cours de la traction [24]**

Ce phénomène de déformation ou de brisure des agglomérats serait responsable de la déformation résiduelle. Pour les déformations suivantes, les mécanismes mis en jeu se fondent sur les interprétations de Boonstra.

6.3.2 Résultats

6.3.2.1 Echantillon non-chargé

La **figure 6.19** donne le résultat pour des cycles de déformation proche-équilibre sur un échantillon PDMS pur.

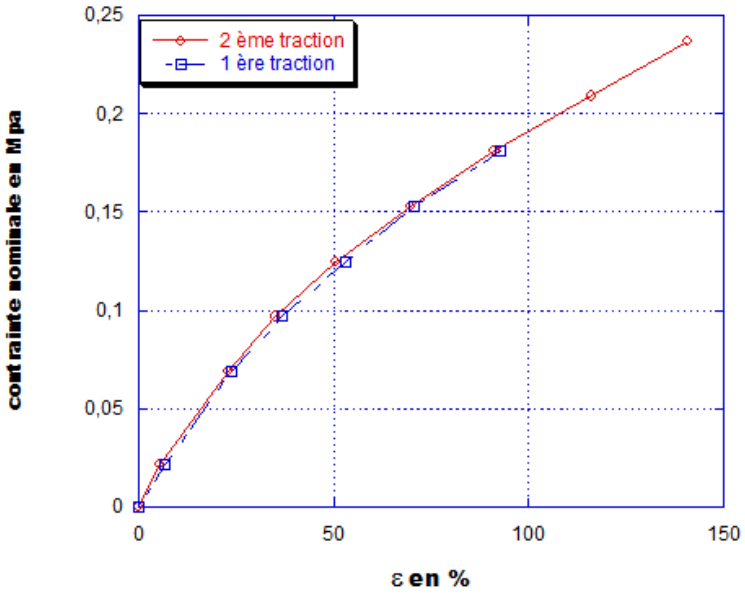
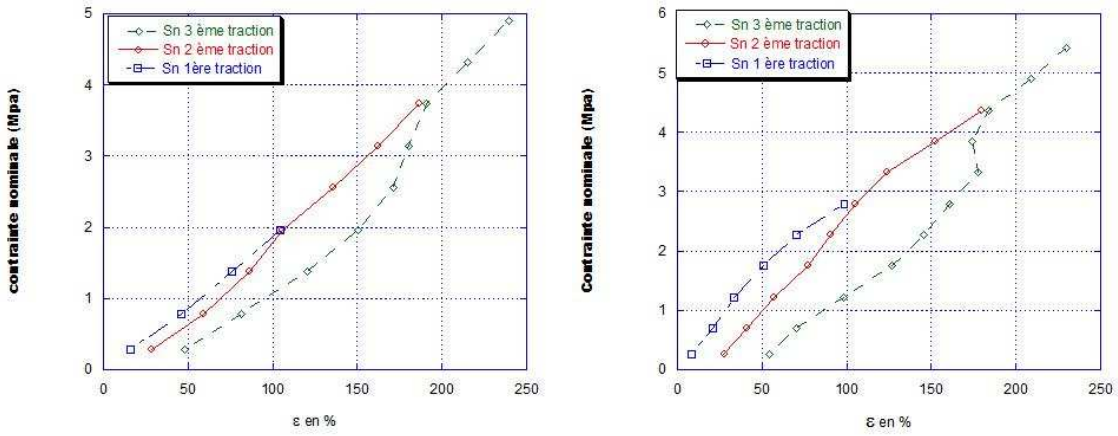


FIGURE 6.19 – **Effet Mullins pour le PDMS pur**

Il apparaît que le PDMS pur ne présente aucun hystérèse. Il faut noter que selon l'interprétation de Harwood [18], l'effet de ramollissement de contrainte existe mais est d'amplitude plus faible et intervient à des déformations plus importantes.

6.3.2.2 Echantillons chargés de silice

Les figures **6.20 (a), (b)** donnent les cycles de tractions successives obtenus sur des échantillons chargés 16 et 30 pce de SiO_2.



(a) 16 pce SiO_2 (b) 30 pce SiO_2

FIGURE 6.20 – **Effet Mullins sur des échantillons chargés SiO_2 catalysés par le dA**

A chaque cycle de déformation, l'échantillon est étiré jusqu'à un taux de déformation puis relaché jusqu'à force nulle puis étiré de nouveau.
L'échantillon chargé à 16 pce SiO_2 présente un effet Mullins moins marqué que celui observé à plus fort taux de charge. Le faible effet Mullins pour l'échantillon 16 pce peut s'expliquer par l'excellente dispersion observée dans nos échantillons. Ainsi, La distribution de distance entre objets est restreinte. Le plus fort effet Mullins pour les échantillons de forts taux de charge est dû à différentes contributions :
Lorsque le taux de charge augmente le nombre de contacts $PDMS - SiO_2$ augmente et donc la densité de réticulation apparente devient plus importante. Ainsi, la longueur de chaînes entre points de réticulation chimique et physique devient plus courte, ce qui contribue à rendre l'effet Mullins plus fort quand le taux de charge augmente. Au **chapitre 4**, nous avons montré par des mesures de gonflement une diminution de la longueur des chaînes quand le taux de charge augmente.
La contribution du réseau percolant de charge est aussi à prendre en compte. Le réseau percolé n'existe qu'à partir d'un certain seuil et c'est sa destruction qui contribue à l'effet Mullins pour les forts taux de charge. Cette destruction du réseau de charge se manifeste sur la courbe de seconde traction par la disparition de l'effet d'augmentation rapide (effet plastique) que l'on a pour la courbe de première traction.
Après chaque cycle de traction, une déformation permanente est observée. Après un étirement jusqu'à 100%, la déformation résiduelle est autour de 25% et atteint 50% après un étirement de 200% pour l'échantillon chargé 16 pce SiO_2. Ces valeurs de déformation résiduelles sont plus grandes que celles observées dans les réseaux *ex situ*. Ces grandes valeurs de déformation résiduelles peuvent être expliquées par la destruction de liaisons PDMS-SiO_2 qui ne peuvent se reformer. En effet, les images MET ont montré des particules de silice avec une interface diffuse avec la matrice ce qui reflète une forte interaction.

6.3.2.3 Echantillons chargés d'oxyde de titane

La **figure 6.21** donne les cycles de tractions successives obtenus sur un échantillon chargé de 15 pce de TiO_2.

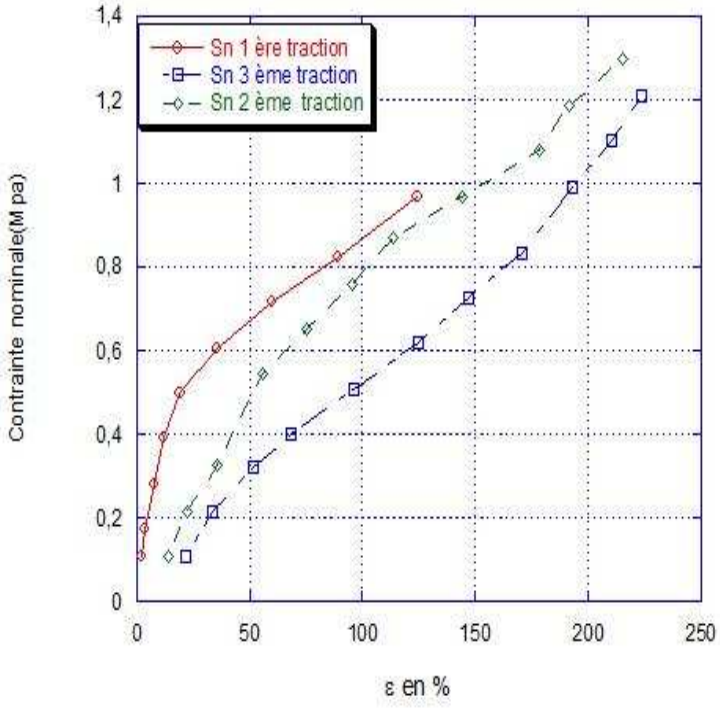
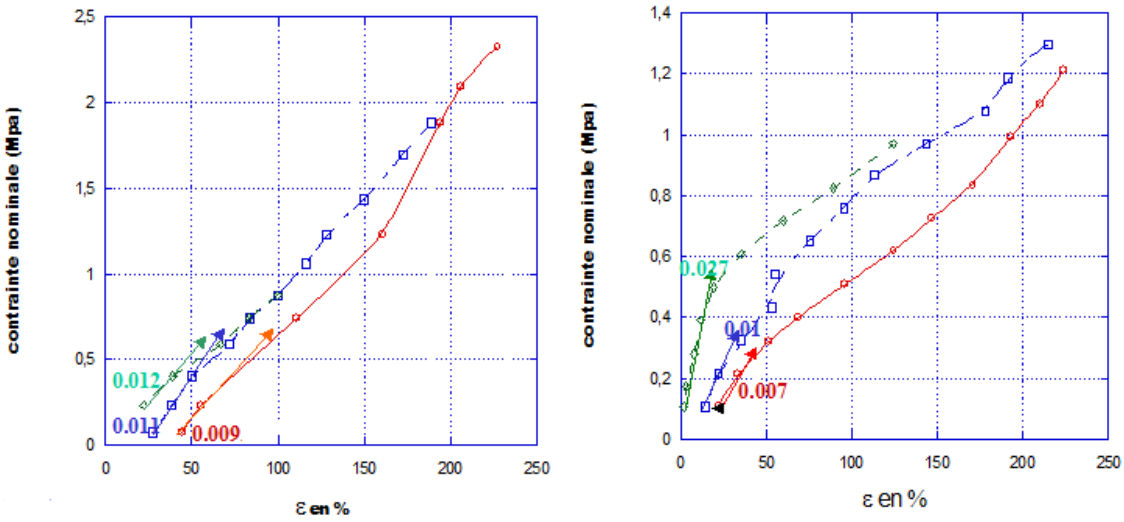


FIGURE 6.21 – **Effet Mullins d'un échantillon chargé** TiO_2

On note qu'à la deuxième traction, il n'y a plus l'augmentation rapide qui correspond à un comportement plastique. Cette disparition peut être expliquée par la destruction du réseau de charge lors de la première traction.
Les déformations résiduelles obtenues pour l'échantillon TiO_2 sont beaucoup plus faibles que celles observées pour l'échantillon chargé de SiO_2 à même taux de charge. En effet, pour l'échantillon chargé de TiO_2, cette déformation est de 15% après 100% de déformation et passe à 22% après 200% de déformation.
Nous n'avons pas pu obtenir de cycle de traction pour les échantillons de taux de charge supérieurs à 15 pce de TiO_2. Après une première traction, tous les échantillons testés rompent avant le taux de déformation atteint précédemment.

6.3.2.4 Etude comparative de l'endommagement à même taux de charge

La **figure 6.22** donne les courbes de traction successives pour les échantillons chargés de SiO_2 et de TiO_2 avec comme catalyseur le dA.



(a) 16 pce SiO_2 (b) 16 pce TiO_2

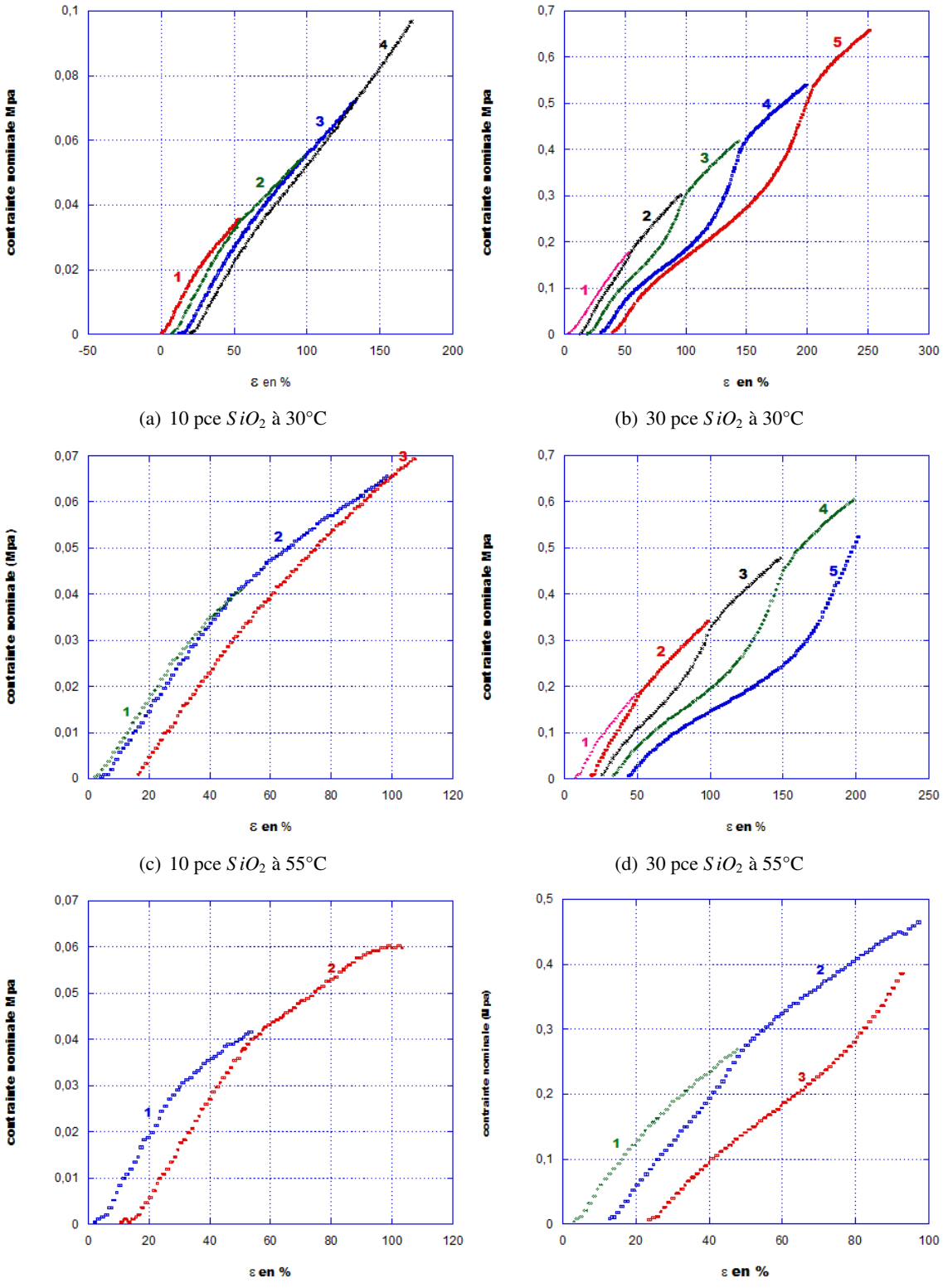
FIGURE 6.22 – **Effet Mullins sur des échantillons chargés**

Pour l'échantillon chargé de 15 pce de SiO_2, les pentes successives à l'origine des courbes de traction varient très peu. La pente passe de 0.012 pour la première traction à 0.01 pour la troisième. Dans cet échantillon, le module aux faibles déformations n'est pas très affecté par les tractions successives. C'est une variation de pente de 16% et une confirmation de la bonne dispersion mais aussi de fortes liaisons qui ne sont pas faciles à détruire.
Pour l'échantillon chargé de 15 pce de TiO_2, les pentes à l'origine des courbes de traction successive varient de manière très notable. Elles passent de 0.027 pour la première à 0.07 pour la troisième. On obtient une perte de module de 74% entre la première et la troisième traction. Les pertes de module observées pourraient correspondre à un endommagement des matériaux à des degrés différents. La plus forte perte de module dans l'échantillon TiO_2 correspondrait à un plus grand endommagement dans cet échantillon. Plusieurs explications peuvent être envisagées pour interpréter l'endommagement. La destruction du réseau de charge qui s'est formé et la force de l'interface particule-matrice sont souvent énoncées. En effet, au cours des fortes déformations, il apparaît de fortes concentrations de contrainte autour des plus gros agglomérats de renfort. Cette concentration de contrainte amorce une décohésion entre la charge et la matrice. Cette décohésion se produit plus facilement dans les échantillons TiO_2 qui devrait avoir une force de liaison à l'interface beaucoup plus faible que les échantillons $PDMS - SiO_2$. Nous avons remarqué que l'interface $PDMS - TiO_2$ était nette contrairement à l'interface $PDMS - SiO_2$ qui était diffuse et donc une interaction beaucoup plus forte $PDMS - SiO_2$.

6.3.3 Etude de l'effet Mullins à différentes températures

Dans cette partie, nous étudions l'influence de la température sur les courbes de traction successive des échantillons chargés de SiO_2 et de TiO_2 ``étain´´à température variable. Les courbes ont été obtenues avec la procédure décrite au **paragraphe 6.1.2** avec une vitesse de $0.0165mm/s$.

☞ **échantillons chargés de SiO_2**
La **figure 6.23** donne les courbes de traction successive du PDMS chargé de 10 et de 30 pce de SiO_2 à différentes températures (30°C, 55°C et 80°C).



(a) 10 pce SiO_2 à 30°C

(b) 30 pce SiO_2 à 30°C

(c) 10 pce SiO_2 à 55°C

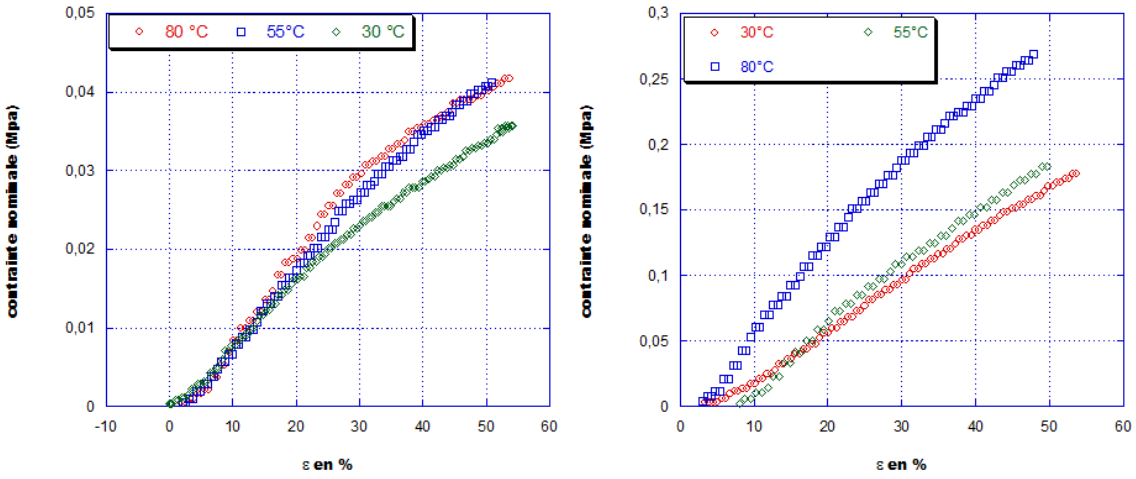
(d) 30 pce SiO_2 à 55°C

(e) 10 pce SiO_2 à 80°C

(f) 30 pce SiO_2 à 80°C

FIGURE 6.23 – **Effet Mullins à température variable sur des échantillons chargés SiO_2 ¨étain ˝**

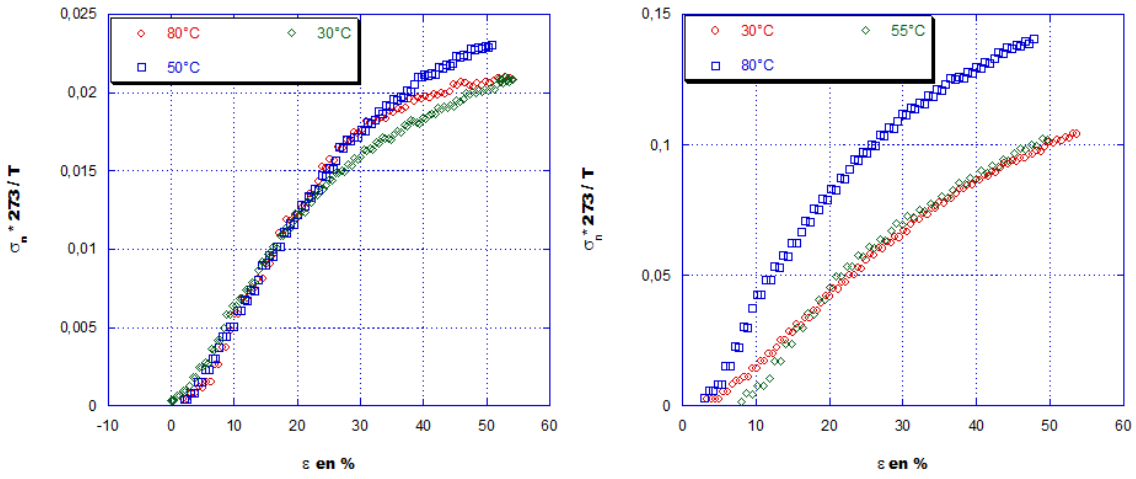
Sur ces courbes, il apparaît que les propriétés de rupture se dégradent lorsqu'on augmente la température. Les taux de déformation qu'on arrive à atteindre sont de plus en plus faibles. Ainsi, plus la température est élevée moins nombreux sont les cycles obtenus.
Pour visualiser l'influence de la température sur la contrainte, nous avons tracé les courbes de premières tractions à différentes températures pour chaque échantillon. La **figure 6.24** donne ces courbes pour deux échantillons chargés de 10 et de 30 pce de SiO_2.



(a) 10 pce SiO_2 (b) 30 pce SiO_2

FIGURE 6.24 – **Premières tractions à température variable, en contrainte nominale des échantillons chargés de 10 et de 30 pce de SiO_2 ¨étain¨**

Pour l'échantillon chargé de 10 pce de SiO_2 ¨étain¨(**figure 6.24 (a)**), la température n'a pas d'influence sur la contrainte pour $\epsilon < 20\%$. Pour $\epsilon > 20\%$, la contrainte augmente avec la température : c'est une variation en température de type entropique.
Pour l'échantillon chargé de 30 pce de SiO_2 ¨étain¨(**figure 6.24 (b)**), la contrainte augmente avec la température sur presque toute la gamme de déformation. On note une faible différence de contrainte entre les courbes à 30 et 55°C et une très grande augmentation de contrainte entre 55°C et 80°C.
Mais ces courbes contiennent la contribution entropique de la matrice. Pour nous en affranchir, nous avons défini la contrainte normalisée qui est la contrainte normale corrigée par le facteur $T_{référence}/T$, où la température de référence $T_{référence}$ a été choisie égale à 273 K.
Les courbes corrigées de la contribution entropique de la gomme sont représentées sur la figure suivante.



(a) 10 pce SiO_2 (b) 30 pce SiO_2

FIGURE 6.25 – **Premières tractions corrigées de l'effet entropique à température variable, en contrainte nominale des échantillons chargés de 10 et de 30 pce de SiO_2 ¨étain¨**

Une fois la correction du facteur entropique effectuée, on note que pour l'échantillon chargé de 10 pce, la contrainte reste indépendante de la température pour $\epsilon < 20\%$. Pour $\epsilon > 20\%$, la contrainte augmente avec la température entre 30 et 55°C avant de diminuer entre 55 et 80°C.
Pour l'échantillon chargé de 30 pce de SiO_2, il y une augmentation de la contrainte avec la température. Une augmentation très fortes et inattendue est observée entre 55 et 80°C par rapport à

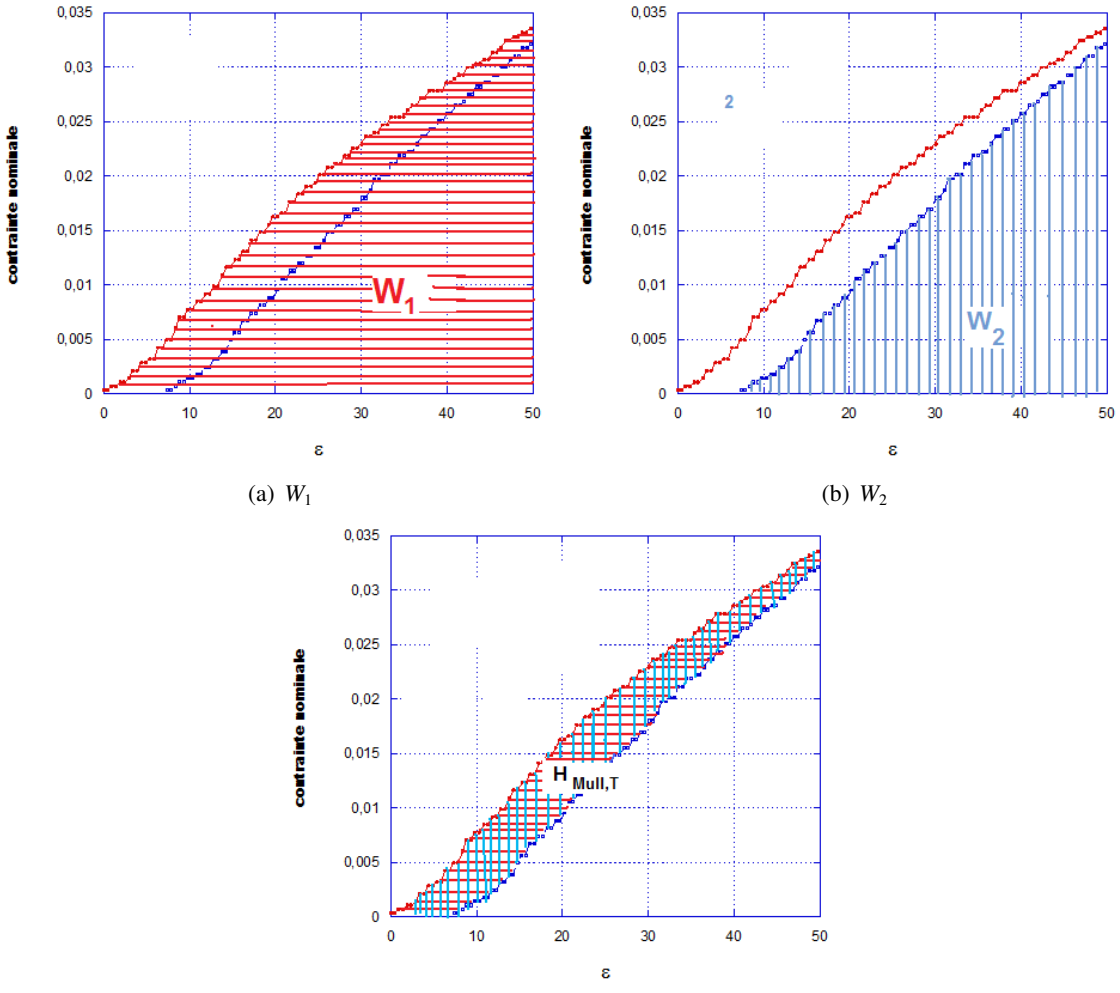
celle mesurée entre 30 et 55°C. La forte augmentation peut être une destruction de liaisons très forte due à l'effet combiné de la sollicitation mécanique et de l'augmentation de température. Pour quantifier l'effet de la température sur les courbes de traction successive, nous définissons l'hystérèse Mullins $H_{Mull,T}$ comme la différence entre l'aire sous la courbe de première traction et l'aire sous la seconde à déformation ϵ, ces deux courbes étant corrigées par le facteur entropique.

$$H_{Mull,T}(\epsilon) = [W_1(\epsilon) - W_2(\epsilon)] * \frac{273}{T} \tag{6.12}$$

Les travaux W_1 et W_2 sont fournis par les courbes contrainte nominale-déformation :

$$W(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} \sigma_{nominale} d\epsilon = \int_0^{\epsilon} \frac{F}{S_0} d\left(\frac{l - l_0}{l_0}\right) = \frac{1}{S_0 l_0} \int_{l_0}^{l} F dl \tag{6.13}$$

Les figures **6.26 (a) (b) et (c)** définissent W_1, W_2 et $H_{Mull,T}$ à $\epsilon = 50\%$ et à une température T arbitraire.



(a) W_1

(b) W_2

(c) $H_{Mull,T}$

FIGURE 6.26 – **Définition de W_1, W_2 et $H_{Mull,T}$ à $\epsilon = 50\%$ et à T arbitraire**

Les **tableaux 6.6 et 6.7** fournissent les valeurs de W_1, W_2 et $H_{Mull,T}$ pour les échantillons chargés de SiO_2.

T en °C	W_1	W_2	$H_{Mull,T}$
30	0.99	0.76	0.20
55	1.26	0.80	0.34
80	1.09	1.01	0.84

TABLE 6.6 – W_1, W_2 **et** $H_{Mull,T}$ **pour un échantillon chargé 10 pce** SiO_2

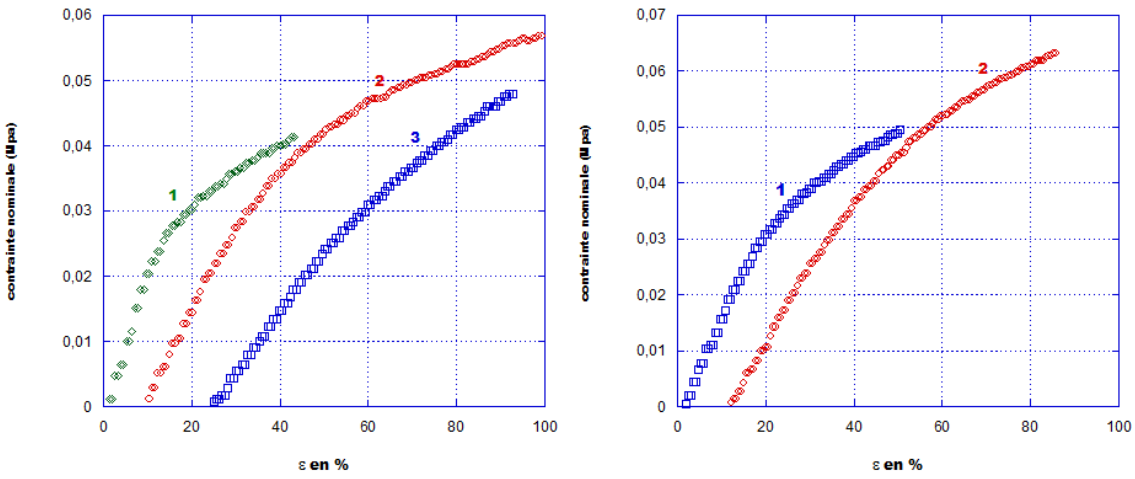
T en °C	W_1	W_2	$H_{Mull,T}$
30	4.48	3.40	0.97
55	4.14	2.79	1.13
80	6.73	4.46	1.77

TABLE 6.7 – W_1, W_2 **et** $H_{Mull,T}$ **pour un échantillon chargé 30 pce** SiO_2

On constate que l'hystère Mullins augmente lorsque la température augmente à taux de déformation donné. Ceci montre que la température contribue à l'effet de ramolissement. Donc c'est pas seulement l'effet de ramollissemnt dû à la contrainte qui est prise en compte.

☞ **Echantillons chargés de** TiO_2

Les **figures 6.27 (a) et (b)** donnent les courbes force-allongement pour un échantillon chargé de 7 pce de TiO_2 ¨étain¨à des températures de 30°C et 55°C. Il faut noter qu'à 80°C,on n'arrive pas à obtenir de cycle puisque les échantillons rompent à très faible déformation. Pour les échantillons de taux de charge supérieurs à 7 pce, l'obtention de cycle de déformation à des températures supérieures à la température ambiante n'est pas possible du fait de rupture à très faible déformation. Ce comportement peut être lié au fait qu'en ATG, les échantillons TiO_2 commencent à se dégrader à des températures très faibles.



(a) 7 pce TiO_2 à 30°C (b) 7 pce TiO_2 à 55°C

FIGURE 6.27 – **Effet Mullins à température variable sur un échantillon chargé de** TiO_2 ¨**étain** ¨

La comparaison des contraintes nominales à différentes températures pour l'échantillon chargé de 7 pce de TiO_2 est donnée sur la figure suivante.

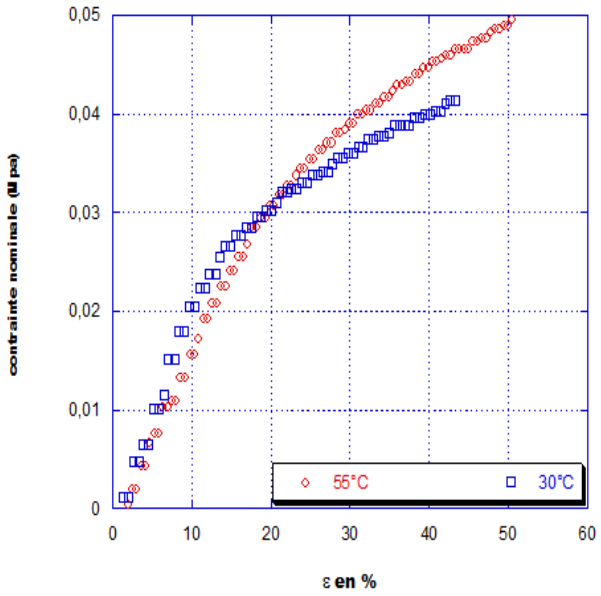


FIGURE 6.28 – **Premières tractions à température variable, en contrainte nominale d'un échantillon chargé de 7 pce de TiO_2 `étain´**

Pour $\epsilon < 20\%$, la courbe à 30°C présente des contraintes un peu supérieures par rapport à celle de la courbe à 55°C. La faible perte de contrainte entre 30 et 50°C est due à une diminution de l'effet plastique sous l'effet de la température.
Pour $\epsilon > 20\%$, la contrainte augmente quand la température augmente. Comme pour les échantillons SiO_2, nous avons corrigé ces contraintes de l'effet entropique de la gomme. Les courbes corrigées de l'effet entropique sont données sur la figure suivante.

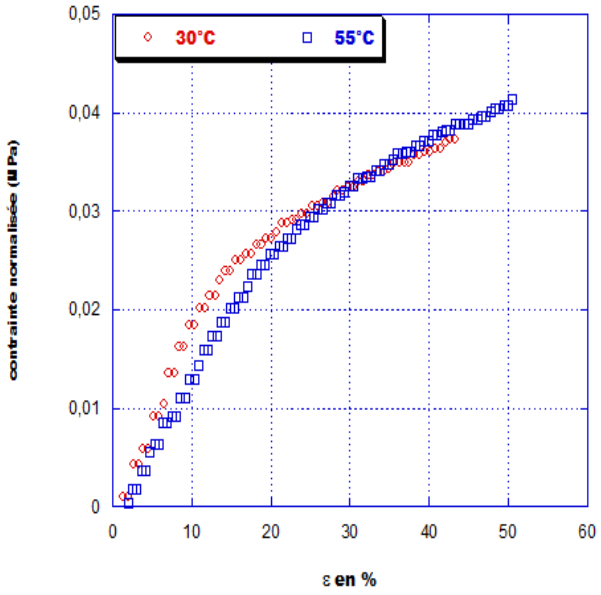


FIGURE 6.29 – **Premières tractions corrigées de l'effet entropique à température variable, en contrainte nominale d'un échantillon chargé 7 pce TiO_2 `étain´**

On note que la contrainte à très faible déformation ($\epsilon < 20\%$) reste un peu supérieure pour la courbe à 30°C. Ceci correspond à la diminution de l'effet de plasticité observé dans les échantillons TiO_2. L'augmentation de la température a pour effet une destruction plus rapide de la structure responsable de l'effet de plasticité. Pour $\epsilon > 20\%$, les courbes à 30 et 55°C se rejoignent donc l'influence de la température à ces taux de déformation est inexistante.

Nous avons déterminé l'influence de la température en déterminant $H_{Mull,T}$. On observe qu'elle augmente très faiblement. Ce faible écart peut être dû à la diminution de l'effet de plasticité observé sur les courbes de premières tractions.

T en °C	W_1	W_2	$H_{Mull,T}$
30	1.2	0.73	0.42
55	1.23	0.66	0.47

TABLE 6.8 – W_1, W_2 **et** $H_{Mull,T}$ **pour un échantillon chargé 7 pce** TiO_2

6.4 Etude de l'effet Payne

6.4.1 Rappels sur l'interprétation de l'effet Payne

Dans le domaine des faibles déformations ($\epsilon < 50\%$), le comportement viscoélastique des élastomères chargés se caractérise par une forte non-linéarité, appelée effet Payne. Dans la littérature, plusieurs interprétations suscitant beaucoup de controverses sont fournies pour cet effet. Nous faisons ici un résumé des principales théories.

☞ **Le réseau de charge percolé**

L'interprétation la plus répandue et qui fait le plus grand consensus de l'effet Payne est basée sur le mécanisme d'agglomération-désagglomération des particules [26, 27, 28, 29]. Cette interprétation se base sur des résultats de mesure de conductivité électrique dans des élastomères chargés au noir de carbone, sous déformation. La chute de G' s'accompagne d'une chute de la conductivité électrique quand la déformation augmente, laissant penser à l'existence d'un réseau de charge percolé qui est détruit sous déformation.

Kraus [30] a proposé un modèle phénoménologique. Sous l'effet d'une sollicitation dynamique des contacts charge-charge sont continuellement rompus et reformés. Quand l'amplitude de la déformation augmente, de plus en plus de contacts sont rompus, ce qui explique la décroissance de G'. D'autre part, chaque rupture reformation de contact dissipe de l'énergie supplémentaire par rapport à l'énergie dissipée par l'élastomère en l'absence de charge. La forme de la courbe $G"(\gamma)$ est la signature du caractère dynamique du processus de rupture et de reformation du réseau de charges. Aux faibles valeurs de γ, il y a peu de rupture de contacts, donc les valeurs de G" sont faibles. Le module de perte atteint sa valeur maximale dans un domaine de déformation où la rupture des contacts est importante, mais la reformation de ces contacts est rapide, donc où les processus dynamiques sont les plus importants. Aux grandes déformations, la rupture de contacts est très importante mais la reformation de la structure est très lente par rapport à la durée d'un cycle de sollicitation : G" diminue fortement.

Pour Wang [27], l'effet Payne est relié à un phénomène de libération de la gomme occluse interagrégats lorsque la déformation augmente. La diminution de G' avec γ s'explique alors à la fois par la rupture des contacts entre agrégats et par une diminution de ϕ_{eff}. Afin de décrire plus quantitativement les modifications subies par le réseau de charge avec la déformation, certains modèles introduisent une description fractale du réseau. Le modèle d'Huber et Vilgis [31], basé sur la rupture de la structure, conduit aux mêmes relations que la théorie de Kraus. Le modèle relie les paramètres ajustables du modèle aux caractéristiques de la structure fractale. Heinrich [26] et Klüppel [29] présentent également un modèle de ce type basé sur une écriture différente du désordre de la structure.

☞ **Les mécanismes d'adsorption - désorption de l'élastomère à la surface de la charge**

Une interprétation moléculaire de l'effet Payne basée sur les interactions charge-matrice a été proposée par Maier et Göritz [32]. Cette approche est fondée sur le concept d'une densité de réticulation variant avec le degré de déformation du système. La chute de G' est alors attribuée à la diminution progressive du nombre de liens charge - matrice quand la déformation augmente.

☞ **L'élastomère lié [34]**

Certaines études donnent une interprétation de l'effet Payne basée sur l'existence d'une inter-

phase où les propriétés des élastomères chargés sont perturbées. Cette interphase est étroitement associée dans la littérature à la notion de polymère lié.
D'après Leblanc [33], la notion de polymère lié correspond à la fraction de chaînes d'un échantillon non réticulé qui ne sont pas extraites en bon solvant.
Les modèles prenant en compte l'élastomère lié trouvent une de leurs principales justifications dans la dépendance en température de l'effet Payne. En effet, pour un élastomère non-chargé, le module G' augmente proportionnellement à la température. Cette variation est purement entropique.

6.4.2 Résultats et discussions

6.4.2.1 Echantillons chargés de SiO_2

La **figure 6.30** montre l'influence du taux de charge sur le module de conservation G' pour des réseaux chargés de SiO_2 *in situ* (``étain´´). Il n'apparaît aucun effet Payne dans la gamme de contrainte étudiée contrairement à ce qui est observé pour des silices *ex situ*. En effet, pour des silices *ex situ* une chute de G' est observée [16].

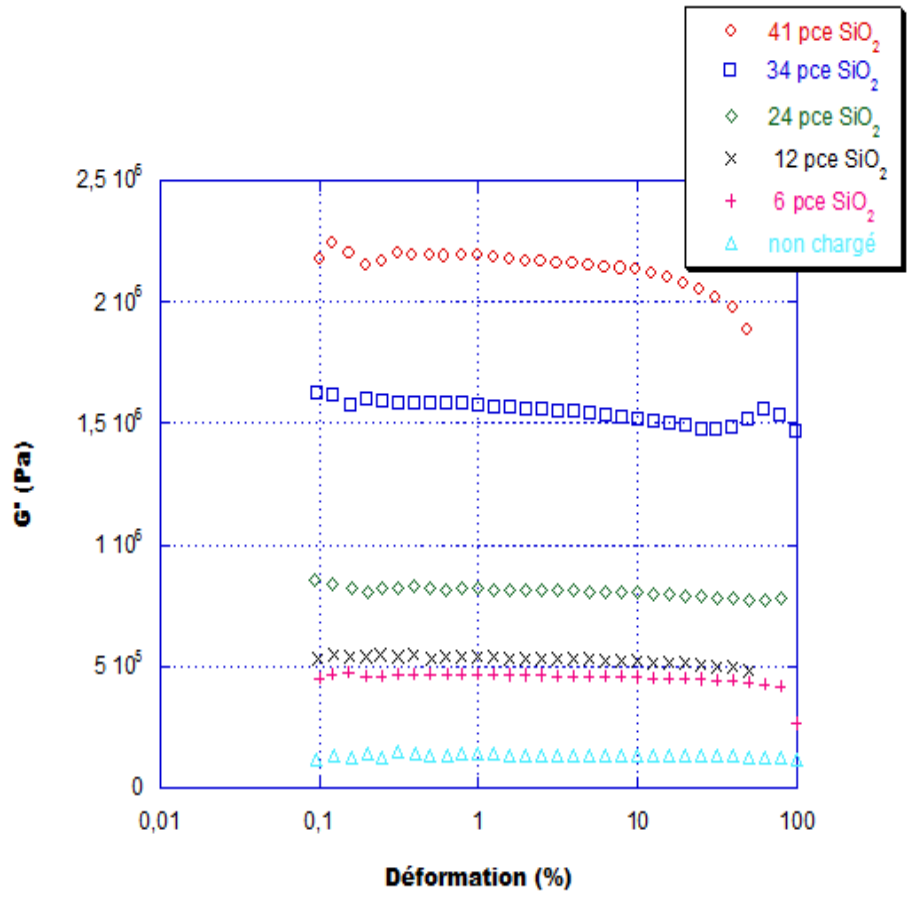


FIGURE 6.30 – **Absence d'effet Payne pour les réseaux PDMS chargés SiO_2**

Dans le cas de nos échantillons SiO_2, G' reste constante sur toute la gamme de déformation étudiée. L'absence d'effet Payne a été aussi observé dans une autre étude sur des échantillons du même type [25]. Cette absence d'effet Payne s'explique par l'excellente dispersion observé par MET. En effet, les histogrammes de taille obtenus montraient l'absence d'agrégats dans ces échantillons. Dans ces conditions, il ne peut pas y avoir d'agglomération/désagglomération du réseau de charge.
A fort taux de charge, on pourrait penser que le réseau de charge formé devrait être détruit, mais cette destruction ne se produit pas. Ce qui peut s'expliquer par de fortes interactions dont l'énergie fournie à ce niveau de déformation ne permet pas de détruire.

L'absence d'effet Payne montre aussi que le lien entre la couche immobilisée et la silice est très forte, sinon des phénomènes d'adsorption-désorption pourraient se produire à l'interface $PDMS - SiO_2$.
La **figure 6.31** donne l'évolution de G' en fonction du taux de charge.

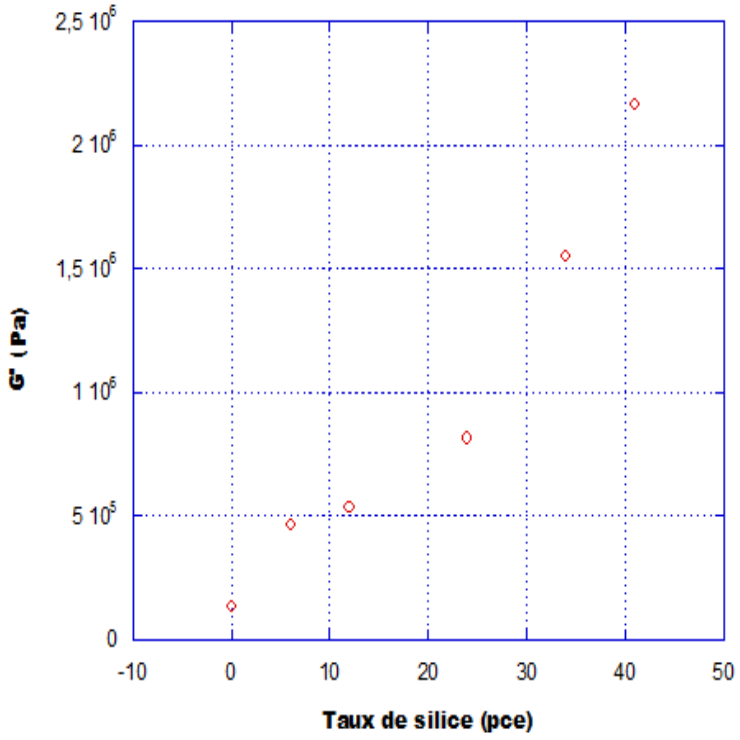


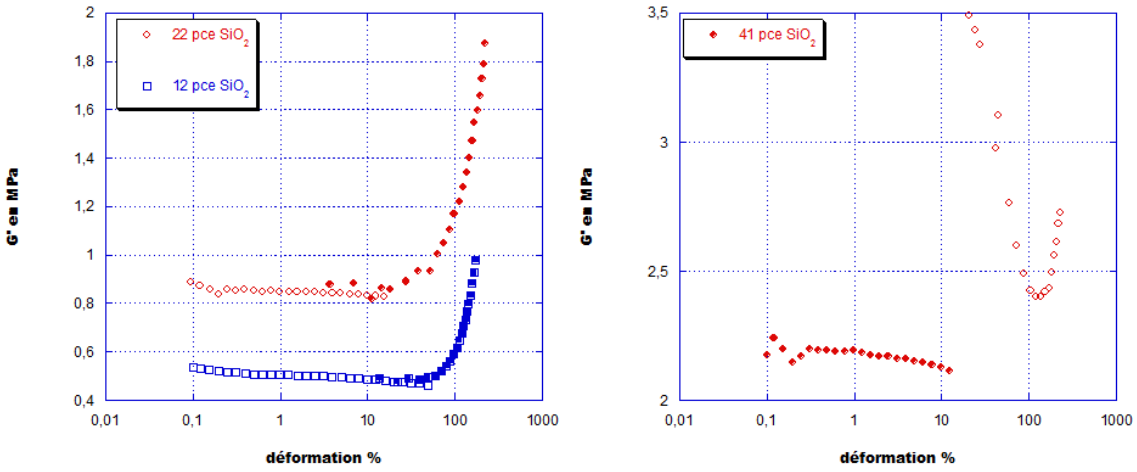
FIGURE 6.31 – **Influence du taux de silice ¨étain˝sur G'**

En analysant l'écart entre G' pour le non-chargé et G' pour les réseaux chargés, on observe qu'il y a une très grande différence entre le PDMS non-chargé et celui chargé 6 pce comparée à l'écart entre les échantillons chargés 6 et 12 pce. Cela peut s'expliquer par une formation dès le début de nouvelles liaisons PDMS-silanols de surface. Ensuite, la formation de ces liaisons se stabilise induisant le tassement observé entre 6 et 12 pce. Entre 24 et 34 pce, l'écart réaugment plus rapidement ce qui est attribué à la formation du réseau percolant de charge.
Il est possible de corréler les résultats obtenus par les différents modes de sollicitation mécaniques (cisaillement, traction). Pour cela, il est nécessaire de définir $E_{sécant}$ qui est le rapport entre le module vrai par la déformation ϵ.

$$E_{sécant} = \frac{\sigma_{vraie}}{\epsilon} \tag{6.14}$$

Le module de traction se transforme en module de cisaillement aux petites déformations par la formule suivante :

$$G = \frac{E}{2 * (1 + \nu)} \tag{6.15}$$



(a) 12 pce et 22 pce SiO_2 (b) 41 pce SiO_2

FIGURE 6.32 – **Juxtaposition des courbes petites déformations-grandes déformations**

i Pour les échantillons 12 et 22 pce silice ¨étain˝, il y a un bon raccordement entre les courbes petites et grandes déformations. Le module reste constant sur une gamme importante de déformation puis augmente fortement. Nous obtenons les mêmes résultats qu'une étude précédente [25] effectuée sur des échantillons du même type.

ii Pour l'échantillon 41 pce silice ¨étain˝(taux supérieur à 30 pce), aucun raccordement n'est observé. Aux fortes déformations, on observe une chute importante du module suivie d'une forte augmentation. La chute peut être attribuée aux phénomènes de plasticité et à l'existence d'un réseau de charge percolé.
Le retour de module observé peut être mis en parallèle avec celui observé dans les représentations de Mooney-Rivlin. Il s'explique par l'extensibilité limite des chaînes et à l'existence de force de rappel (liaisons PDMS-silanol de surface qui sont le fait de l'affinité PDMS- particule de silice).

6.4.2.2 Echantillons chargés de TiO_2

La **figure 6.33** montre l'influence du taux de charge sur le module de conservation G' pour les réseaux chargés de TiO_2 *in situ* ("étain"). On observe que pour les faibles taux de charge jusqu'à 6 pce l'effet Payne est inexistant. Nous avons vu que l'agrégation était très faible dans ces échantillons. Ce qui justifie la faiblesse de l'effet Payne pour les faibles taux de charge. A partir d'un certain seuil, la chute de G' devient plus grande ce qui rend compte de l'existence du réseau de charge percolé. La destruction de ce réseau donne une chute de G' importante.

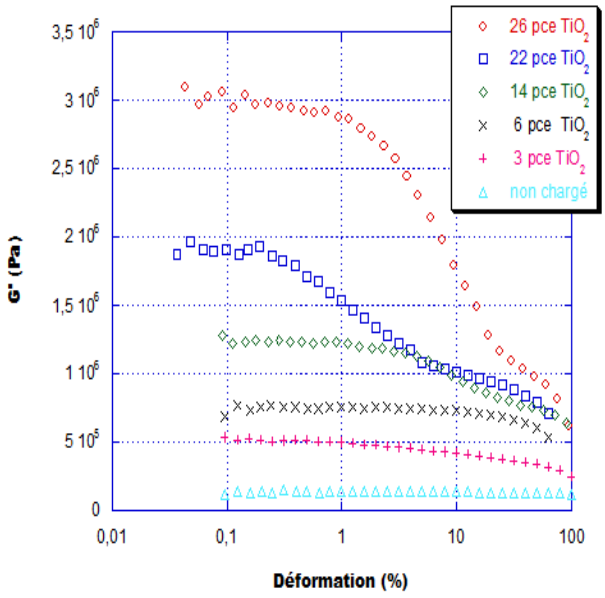


FIGURE 6.33 – **Effet Payne réseaux PDMS chargés TiO_2 ¨étain¨**

Comme pour les échantillons chargés de SiO_2, nous avons corrélé les études obtenues pour les fortes et faibles déformations des échantillons chargés de TiO_2. Nous voyons que pour tous les taux de charge, il y a un bon raccordement entre les résultats faibles et fortes déformations. Ce qui montre que le réseau de charge formé pour les échantillons TiO_2 n'est pas de même nature que celui formé pour les échantillons SiO_2. En effet, la formation de réseau de charge entraîne l'absence de raccordement pour SiO_2 ce qui n'est pas le cas pour TiO_2. Pour les échantillons TiO_2, l'absence de remonté de contrainte montre qu'il n'y a pas de liaisons assez fortes à taux de déformation élevée pour jouer le rôle de force de rappel.

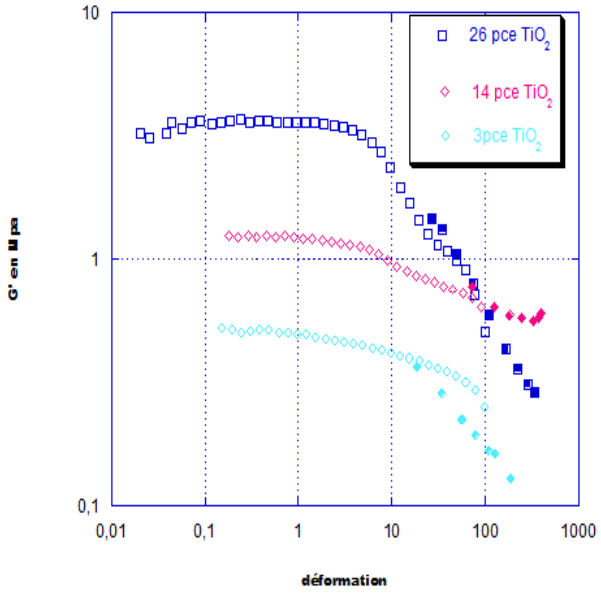


FIGURE 6.34 – **Juxtaposition des courbes petites - grandes déformarions pour des échantillons TiO_2 ¨étain¨**

Pour la synthèse du PDMS non-chargé, nous avons montré qu'il y avait une quantité optimale d'agent réticulant qui fournit un réseau avec un module d'Young le plus proche du module théorique. En effet, le module du réseau augmente avec la quantité de TEOS. Ce qui a été attribué à la formation de liaisons parasites qui contribuent à l'augmentation de module.

Toutes les deux charges (SiO_2, TiO_2) présentent un bon renforcement. Il existe des différences et des similitutes sur la nature de ce renforcement.
En passant d'un catalyseur à base ¨étain¨à un catalyseur basique, on observe une modification notable des propriétés mécaniques des matériaux SiO_2 ce qui n'est pas le cas pour les échantillons TiO_2.
Pour SiO_2, les échantillons catalysés DEA donnent un moins bon effet renforçant. Ce qui se manifeste par de plus faibles modules et des propriétés de rupture assez médiocres (taux de déformation à la rupture plus faible que celui du réseau PDMS pur) dans les réseaux catalysés DEA par rapport aux échantillons ¨étain¨.
Pour TiO_2, aucune différence n'a été observée selon qu'on utilise dA ou l'ammoniaque. Cette ressemblance dans les propriétés mécaniques est due à la prédominance de l'effet plastique dans les échantillons TiO_2.
Les réseaux TiO_2 ont un renforcement semblable à celui d'un plastique quel que soit le taux de charge. Or pour les échantillons SiO_2, cette plasticité n'apparaît que pour les forts taux de charge. L'apparition de cette effet au fort taux de SiO_2 se justifie par la formation du réseau de silice.
Dans l'étude de l'effet Mullins, il est apparu que la perte de contrainte dans les matériaux TiO_2 est plus importante que dans ceux SiO_2. Cela montre qu'il est plus difficile de détruire les interactions PDMS-SiO_2 par raport celles dans les réseaux PDMS-TiO_2. L'importante dégradation dans les réseaux TiO_2 montre des interactions plus faible et ne nécessitant pas une quantité importante d'énergie pour être défaites.
La différence la plus notable reste l'absence d'effet Payne pour les échantillons SiO_2 et sa présence pour les échantillons TiO_2 à partir d'un seuil en taux de charge. Cette différence est attribuée à la nature des interactions entre $PDMS-SiO_2$ et $PDMS-TiO_2$ mais aussi au cheminement vers la formation de réseau percolant de charge. En effet, pour SiO_2, il y a une interface diffuse signe d'une forte interaction $PDMS-SiO_2$. Cette forte interaction fait que l'énergie founie à faible déformation ne permet pas de détruire les liaisons. Or pour TiO_2, l'interface TiO_2-PDMS est très nette signe d'une faible interaction, à cela on ajoute la formation de réseau de charge dès les faibles taux de TiO_2.

Bibliographie du Chapitre 6

[1] H. Takeuchi and C. Cohen ; Macromolecules 32 (1999) 6792.

[2] D.F. Schimt, F. Clément and E. P. Giannelis ; Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 417.

[3] L.C.E. Struik ; Physical Aging in Amorphous Polymers and others materials. 1978 : Elsevier scientific publishing.

[4] J. Berriot, Existence et rôle d'un gradient de température de transition vitreuse sur les propriétés mécaniques d'un élastomère renforcé. 2003, Thèse Université Paris VI.

[5] J.E Mark ; J. Appl. Polym. Sci. Sym., 50 273.

[6] D. W. McCarthy, J.E. Mark, S.J. Clarson, D.W. Schaeffer ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36 (1998) 1991.

[7] S.B. Wang and J.E. Mark ; Polym. Bull 17 (1987) 271.

[8] G.S. Sur and J.E. Mark ; Eur. Polym. J. 21 (1985) 1051.

[9] S.J. Clarson and J.E. Mark ; Polym. Commun 28 (1987) 249.

[10] S. Ahmed, F.R. Jones ; J. Materials Science 25 (1990) 4933.

[11] E. Guth, O. Gold ; Physical Review 53 (1938) 322.

[12] E. Guth ; Journal of Applied Physics 16 (1945) 20.

[13] A. Pouchelon, P. Vondracek ; Rubber Chemistry and Technology 62 (1989) 788.

[14] L. Mullins, N.R. Tobin ; Rubber Chem. Technol. 30 (1947) 551.

[15] M.A. Johnson, M.F. Beatty ; Continum Mech. Thermodyn. 5 (1993) 83.

[16] F. Clément, Etude des mécanismes de renforcement dans les réseaux de polydimethylsiloxane chargés de silice. 1998, Thèse Université Paris VI.

[17] F. Bueche ; J. Appl. Polym. Sci. 5 (1960) 107.

[18] J.A.C. Harwood, A.R. Payne, R.E. Whittaker ; Journal of Macromolecular Science-Physics B5(2) (1971) 473.

[19] C. Mieche ; Eur. J. Mech. A/solids 46 (1998) 895.

[20] R. W. Ogden, D. G. Roxburgh ; Proc. R. Soc. London A 455 (1999) 2861.

[21] E.M. Dannenberg ; Trans. Inst. rubber Ind. 42 (1966) 26.

[22] "Reinforcement of elastomers", Ed G. Krauss, Interscience (1965).

[23] G.G. Kilian, S. H. H. Ambacher, M. Strauss, S. Wolff ; Kautschuck Cummi Kunstsoffe 12 (1991) 1111.

[24] Y. Urushihara, L. Li, J. Matsui, T. Nishine ; Composites : Part A 40 (2003) 232.

[25] L. Dewimille, Nanocomposites Polydimethylsiloxane-silice générée *in situ* : Synthèse, Structure et propriétés. 2005, Thèse Université Paris VI.

[26] G. Heinrich, M. Klüppel and T.A. Vilgis ; Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002) 195.

[27] M.J. Wang ; Rubber Chemistry and Technology 71 (1999) 520.

[28] A. R. Payne In Reinforcement of elastomers, G. Krauss, Editor 1965, Wiley Interscience : New York.

[29] G. Heinrich and M. Klüppel ; Advances in Polymer Science 1600 (2002) 1.

[30] G. Krauss ; Journal of Applied Polymer Science - Applied Polymer Symposium 39 (1984) 75.

[31] G. Huber, T.A. Vilgis ; Kautstuck Gummi Kunststoffe 49 (1999) 172.

[32] P.G. Maier and D. Göritz ; Kautschuk Gummi Kunstsoffe 49 (1996) 18.

[33] J.L. Leblanc ; Prog. Rubb. Plast Technol. 10 (1994) 112.

[34] J.M. Funt ; Rubber Technology 61 (1988) 842.

Conclusions et perspectives

Ce travail avait pour but d'adapter les méthodes de synthèse de silice *in situ* dans une matrice PDMS à celle d'oxyde de titane dans la même matrice. Dans ce cadre, il s'agissait de trouver et de comparer les paramètres pertinents dans la synthèse de l'une (SiO_2) ou l'autre particule (TiO_2) pour aboutir à une méthode de synthèse reproductible.
Différents catalyseurs ont été utilisés pour la synthèse de la silice et de l'oxyde de titane pour obtenir différentes morphologies.
Différentes méthodes ont été utilisées pour les caractériser et mettre en évidence les différences et les similitudes entre ces deux types charges pour le renforcement. Les paramètres influant sur le renforcement ont aussi été étudiés (dispersion, interaction polymère-charge et morphologie).

✔ La synthèse des réseaux $PDMS-SiO_2$ et $PDMS-TiO_2$ a été effectuée par le procédé sol-gel au sein de la matrice préformée.
Une étude préléminaire a été réalisée sur le PDMS pur pour obtenir un réseau bien réticulé avec un module d'Young proche de la valeur théorique prévue pour ce polymère.
Pour la génération des charges, il a fallu choisir l'alcoxyde de titane (TIBO) avec une vitesse de réaction adaptée et permettant d'obtenir une gamme de taux d'oxyde de titane assez vaste. Le TEOS a été choisi du fait des bons résultats obtenus par les études précédentes avec cet alcoxyde.
Pour contrôler les différentes étapes de la synthèse, la pesée et la spectroscopie ATR ont été utilisées. La spectroscopie ATR, nous a permis de suivre l'évolution des bandes pertinentes au cours de l'étape d'hydrolyse et de condensation.

✔ Il a été possible de mettre en évidence différentes morphologies de particules selon le catalyseur et l'alcoyde utilisé. Pour cela, la MET et le SANS ont été utilisés comme méthodes de caractérisation. Il a été observé par MET une bonne dispersion des particules de silice et d'oxyde de titane avec une quasi absence d'agrégation.
Pour la silice comme pour l'oxyde de titane, il a été mis en évidence l'influence de la catalyse sur la morphologie des particules et leur mode de croissance.
Pour la catalyse par complexe d'étain :

. Une silice ouverte et diffuse de dimension fractale 2 est obtenue, avec des particules fines de taille 5 nm. Le mode de croissance cluster-cluster est favorisé pour l'obtention de ce type de silice.

. Un oxyde de titane sphérique avec une interface nette avec le PDMS est obtenue. La pente de décroissance de 3,3 proche de celle de Porod correspond à une dimension fractale en surface de 2,7. Une telle dimension fractale correspond à des particules compactes qui peuvent être des colloïdes purs ou des polymères denses.

La catalyse basique conduit à une silice compacte et sphérique avec une interface nette avec la matrice hôte or pour l'oxyde de titane, on aboutit à une interface diffuse avec des particules fines de l'ordre de 7nm.

✔ Des études de DSC et de gonflement complétées par de la RMN ^1H et de la TSDC ont permis

de caractériser les interfaces PDMS-silice et PDMS-oxyde de titane et de montrer leurs effets sur la matrice PDMS. Pour les deux charges, nous avons noté une augmentation de la densité de réticulation et l'existence d'une fraction de polymère immobilisée.

✔ La stabilité thermique des matériaux a été étudiée par ATG. Nous avons montré que la génération de silice *in situ* aboutissait à une amélioration des propriétés thermiques par rapport à la matrice pure et ce quel que soit le catalyseur utlilisé pour la synthèse. Cet effet de retard à la dégradation de la matrice chargée de silice s'explique par la diminution de mobilité des chaînes, la bonne dispersion mais aussi un éventuel effet barrière. En effet, nous avons mis en parallèle le retard à la dégradation observé à l'existence de l'effet barrière dans les polymères chargés argile. Dans ces types de matériaux, c'est l'existence de l'effet barrière qui justifie en partie l'amélioration de propriétés thermiques.
La génération d'oxyde de titane contrairement à la silice aboutit à une dégradation des propriétés thermiques quel que soit le catalyseur. Néanmoins le changement de catalyseur montrait une différence dans la dégradation. Avec une catalyse basique, la dégradation se fait en une seule étape or pour une catalyse à complexe d'étain, la dégradation se fait en deux étapes. L'anticipation de la dégradation pour les échantillons chargés d'oxyde de titane généré *in situ* était liée à la nature catalytique de l'oxyde de titane qui favorise la dégradation par oxydation.
Les restes importants obtenus pour les échantillons chargés de TiO_2 se justifie par la présence d'un fort environnement TiOH qui joue le rôle de catalyseur à la formation d'oxyde carbide mais aussi à la présence d'une importante couche immobilisée.

✔ Nous avons pu mettre en évidence les bons effets renforçant des particules générées *in situ* que ce soit la silice ou l'oxyde de titane. Nous avons montré que cet effet est lié aux conditions de synthèse notamment le catalyseur utilisé, mais aussi à la nature de la charge (donc la nature de l'alcoxyde).
Les échantillons chargés de SiO_2 et de TiO_2 catalysés dA présentent une augmentation de module et une amélioration importante des propriétés de rupture. Mais la forme des courbes de traction est différente indiquant une différence de renforcement. Les échantillons chargés oxyde de titane ont des courbes de traction qui font penser à un comportement plastique quel que soit le taux de charge or ce comportement n'apparaît que pour les forts taux de silice. Cette différence a été attribuée à la nature du réseau de charge qui se forme à faible taux d'oxyde de titane.
L'utilisation d'un catalyseur basique montre une augmentation de module pour les deux types de charge. Mais pour les échantillons silice ``basique´´, il est noté une détorioration des propriétés ultimes par rapport au réseau pur. Ceci est essentiellement dû à la différence de morphologie entre la silice ``basique ´´et la silice ``étain´´.
Pour les échantillons chargés d'oxyde de titane, le changement de catalyseur n'a presque pas d'incidence sur les propriétés mécaniques bien qu'on ait une différence de morphologie.
L'étude de l'effet Payne a montré une grande différence entre les échantillons SiO_2 et TiO_2 ``étain ´´. En effet, pour les échantillons chargés de silice, l'effet Payne est absent or pour ceux TiO_2, il n'est absent que jusqu'à un certain seuil en taux de charge avant d'apparaître. L'absence d'effet Payne pour les réseaux SiO_2 est attribuée à de fortes interactions qui font que l'énergie fournie à ce niveau de déformation ne permet pas de les détruire.
L'étude de l'effet Mullins a montré de plus fortes interactions dans les échantillons chargés de SiO_2 par rapport aux échantillons chargés de TiO_2. Ceci se manifeste par une perte de contrainte plus important dans les échantillons chargés de TiO_2 dés lors des tractions successives.

Les perspectives qui découlent de ce travail sont :

☞ Concernant la synthèse des échantillons basiques, le fait d'immerger un matériau hydrophobe dans de l'eau doit certainement avoir une influence sur les propriétés de celui-ci. Il serait intéressant de pouvoir apporter l'eau sous forme vapeur. Cela contribuerait à étendre les gammes de taux de charge atteintes. Ainsi, les comparaisons entre systèmes ``basiques´´et ``étain´´seraient plus complètes.
☞ Il faudrait analyser plus précisément l'effet de la matrice préformée sur la morphologie des

particules. En se basant sur les conclusions d'études précédentes, nous avons supposé que la matrice préformée exerce une contrainte sur les particules en formation, limitant ainsi leurs tailles. Or pour l'oxyde de titane, les particules générées en présence d'étain ont une taille supérieure à celle de la maille du réseau. Donc il serait intéressant de générer les particules (TiO_2 notamment) dans des matrices préformées de différentes masses molaires entre points de jonctions. En plus, il faut varier les méthodes de synthèse en générant les particules avant ou en même temps que la réticulation. Cela permettra de comparer les morphologies des particules obtenues par ces différentes méthodes de synthèse et voir l'influence de la matrice.

- ☞ L'amélioration des propriétés thermiques dans les échantillons chargés de SiO_2 est attribuée à la réduction de mobilité et aux forces à l'interface particule - PDMS. La dégradation des propriétés thermiques dans les échantillons chargés de TiO_2 est imputable à la nature catalytique de la particule. Par analogie à l'effet barrière dans les échantillons chargés d'argile, une étude de la perméabilité des échantillons chargés de SiO_2 et de TiO_2 permettrait une meilleure compréhension des propriétés thermiques. En fonction de l'évolution de la perméabilité des échantillons chargés, on pourra conclure sur l'existence d'un éventuel effet barrière.
- ☞ L'étude de l'effet Mullins a montré une perte de module plus important dans les échantillons chargés de TiO_2. En complément, il faudrait pouvoir discriminer les pertes de modules permanentes (endommagement) de celles réversibles. Cela apporterait une idée sur la nature de la structure détruite lors de tractions.
- ☞ L'absence ou la présence d'effet Payne et le comportement plastique sont strictement liés à la nature du réseau de charge. Une étude permettant de caractériser le réseau de charge (seuil de percolation, recouvrement de couche immobilisée, contact entre particules) approfondirait l'interprétation de certaines propriétés mécaniques (plasticité, effet Payne, comportement des échantillons très chargés).

Résumé

La présente étude examine et compare le comportement de deux nanocomposites à base de particules sphériques (SiO_2 et TiO_2) générées *in situ* au sein d'une matrice PDMS par le procédé sol-gel. La synthèse des réseaux PDMS-SiO_2 et PDMS-TiO_2 a été effectuée en utilisant plusieurs catalyseurs pour obtenir des morphologies différentes. Pour le suivi des réactions de synthèse et la détermination des taux de silice ou d'oxyde de titane, la pesée et la spectroscopie infrarouge ont été utilisées.
La morphologie, l'état de dispersion, l'interaction polymère-charge, la dégradation thermique et les propriétés mécaniques ont été caractérisés et comparés au travers de plusieurs méthodes :

- ✔ La spectroscopie IR à transmission pour la présence d'eau dans les nanocomposites ;
- ✔ La MET et le SANS pour la dispersion et la morphologie ;
- ✔ La DSC, la RMN du proton, la TSDC et le gonflement pour l'interaction polymère-charge ;
- ✔ L'ATG pour la dégradation thermique ;
- ✔ La Traction unixiale et la mesure dynamique pour les propriétés mécaniques.

Des différences et des similitudes ont été observées entre les réseaux PDMS-SiO_2 et PDMS-TiO_2. Les deux types de réseaux aboutissent à un bon renforcement avec une amélioration des modules élastiques et des propriétés de rupture selon le catalyseur utilisé. Des différences apparaissent sur la forme des courbes de traction (avec un comportement plastique plus marqué sur les échantillons TiO_2) et on note l'absence d'effet Payne pour les réseaux PDMS-SiO_2 contrairement aux réseaux PDMS-TiO_2.
Les systèmes $PDMS - SiO_2$ montrent une amélioration des propriétés thermiques par rapport au réseau non-chargé. De plus cette amélioration est liée aux conditions de synthèse et notamment à la nature du catalyseur. En effet, l'amélioration des propriétés thermiques est meilleure dans les échantillons catalysés avec le DEA. Pour les échantillons $PDMS - TiO_2$, on a plutôt une dégradation des propriétés thermiques, les échantillons chargés de TiO_2 se dégradant plus vite que le réseau non-chargé et à plus faible température.
Toutes les différences et similitudes observées ont pu être reliées à la nature de la charge, à la différence de morphologie (taille des particules, existence d'un réseau percolant de charge etc...) et à la qualité de l'interface $PDMS - SiO_2$ ou $PDMS - TiO_2$.

Mots clés :
Nanocomposite, Renforcement, Poly(diméthylsiloxane), Silice, Oxyde de titane, Sol-gel, Morphologie, Interaction polymère-charge, Effet Mullins, Effet Payne

Abstract

This study examines and compares the behavior of two nanocomposites based on spherical particles (SiO_2 and TiO_2) generated *in situ* in a preformed PDMS matrix by the sol-gel process. The networks synthesis of $PDMS - SiO_2$ and $PDMS - TiO_2$ was carried out in the presence of several catalysts in order to get various morphologies. To control the reactions of synthesis, weighing and infrared spectroscopy were used. The morphology, the state of dispersion, the polymer-filler interaction as well as thermal degradation, mechanical properties were characterized and compared through several methods :

- ✔ IR-transmission spectroscopy for the presence of water in the nanocomposites ;
- ✔ MET and SAXS for the dispersion and morphology ;
- ✔ DSC, RMN^1H, TDSC and swelling measurements for the evaluation of the polymer-filler interface ;
- ✔ ATG for thermal degradation ;
- ✔ Uniaxial streteching and dynamics measurements for mechanical properties.

Differences and similarities were observed between $PDMS - SiO_2$ and $PDMS - TiO_2$ networks. Both types of networks lead to a good building with improved elastic moduli and fracture properties depending on the catalyst used. Differences appear in the tensile curves (with a plastic behavior more marked on the TiO_2 samples) and no Payne effect is observed in $PDMS - SiO_2$ networks unlike $TiO_2 - PDMS$ networks.

PDMS-SiO_2 systems exhibit improved thermal properties compared to unfilled networks. Furthermore, this improvement is related to synthesis conditions including the nature of the catalyst. Indeed the improved thermal properties is greater in the samples catalyzed with the DEA. For PDMS-TiO_2 samples, a degradation of thermal properties is observed : the samples filled with TiO_2 degrade faster than the unfilled network and at lower temperatures.

All the differences and similarities observed could be linked either to the nature of the filler, to their different morphology (particle size, existence of percolating network etc. ...) and to the quality of the interface $PDMS - SiO_2$ or $PDMS - TiO_2$.

Keywords :
Nanocomposites, Reinforcement, Elastomer, Poly(dimethylsiloxane), Silica, Titanium dioxide, Sol-gel, Morphology, Filler matrix interaction, Mullins effect, Payne effect

Bibliographie : table complète

Bibliographie du Chapitre 1

[1] L. Carette, J. M. Pouchol ; Doc. A 3475 Techniques de l'Ingénieur (1995).

[2] Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press ed., (1953) New York.

[3] H.M. James and E. Guth ; Journal of Chemical Physics 15 (1947) 669.

[4] P. J. Flory and B. Erman ; Macromolecules 15 (1982) 800.

[5] M. Mooney ; Journal of Applied Physics 19 (1948) 434.

[6] M. Rubintein, S. Panuykov ; Macromolecules 35 (2002) 6670.

[7] L. Bokobza ; Journal of Applied Polymer Science 93 (2004) 2095.

[8] L. Bokobza ; Macromolecular Materials and Engineering 289 (2004) 607.

[9] H. M. Smallwood ; J. Appl. Phys. 15 (1944) 758.

[10] E. Guth, O. Gold ; Physical Review 53 (1938) 322.

[11] G. Krauss ; Adv. Polm. Sci. 8 (1971) 155.

[12] L. Dewimille ; Nanocomposites Poly(dimethysiloxane) - silice *in situ* : Synthèse, structure et propriétés, Thèse Université Paris VI 2005.

[13] F. Clément ; Etude des mécanismes de renforcement dans les réseaux de poly(dimétylsiloxane) chargés de silice, Thèse Université Paris VI 1998.

[14] L. Bokobza et O. Rapoport ; J. Appl. Polym. Sci. 85(11) (2002) 2301.

[15] F. J. Bueche ; Journal of Applied Polymer Science 4 (1960) 107.

[16] F. Clement, L. Bokobza, L. Monnerie ; Rubber Chemistry and Technology 74(5) (2001) 847.

[17] E. M. Danneberg ; M. Trans. Inst. Rubber. 42 (1966) 26.

[18] T. Graham ; J. Chem. Soc. 17 (1864) 318.

[19] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez ; in Progress in Solid State Chemistry 18 (1988) 259.

[20] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich ; J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 160.

[21] H. Schimdt, H. Scholze and A. Kaiser ; Journal of Non-crystalline solids 63 (1984) 1.

[22] D. C. Bradley ; Adv. Chem. Ser. 23 (1959) 10.

[23] E. Akerman ; Acta Chem. Scand. 11 (1957) 298.

[24] P. Audebert, P. Griesmar, P. Hapiot, C. Sanchez. ; J. Mater. Chem. 2 (1993) 1293.

[25] P. Audebert, B Divisia-Blohorn , J. P Cohen-Adad ; Polymer Bull. 39 (1997) 225.

[26] P. Audebert, C. Cattey, C. Sanchez., P. Hapiot ; J. Phys. Chem. 102 (1998) 1193.

[27] J. C. Pouxviel, J.P. Boilot, J.C. Beloeil, J.Y. Lallemand ; Journal of Non-Crystalline Solids 89 (1987) 345.

[28] R. A Assink, B. D. Kay ; Journal of Non-Crystalline Solids 99 (1988) 359.

[29] T. Boyd ; J. Polym. Sci. 7 (1951) 591.

[30] G. Winter ; J. Oil and Colour Chemist's Association 34 (1953) 30.

[31] B. E. Yoldas ; J. Mater. Sci. 21 (1986) 1080.

[32] B. E. Yoldas ; J. Mater. Sci. 21 (1986) 1087.

[33] E. A. Barringe, H. K. Bowen ; Langmuir 1 (1985) 414.

[34] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur ; Metal Alcoxides 1978.

[35] K.D. Keefer, Better Ceramics Through Chemistry II, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich. 1986, Pittsburgh.

[36] P. J. Flory ; J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 3083.

[37] P. J. Flory ; Principles of Polymer Chemistry, Cornell U. P Ikhaca, New York, 1953.

[38] W. H. Stockmayer ; J. Chem. Phys. 11 (1943) 45.

[39] D Stauffer ; J. Chem. Soc. Faraday Trans II 72 (1976) 1354.

[40] P. G. de Gennes ; Scaling Concepts in Polymer Physics (Cornell Univ. press, Ithaca, New York, 1979).

[41] J. E. Martin ; In Proceedings of Atomic and Molecular Processing of Electronic and Ceramic Materials : Preparation, Characterization, Properties, eds. I.A. Aksay, G.L. MacVay, T.G. Stoebe, and J.F. Wager ; Mat. Res. Soc., Pittsburg, Pa., (1987) 79.

[42] M. Eden "A two-dimensional growth process In Proc. 4th Berkeley Sympos. Math. Statist. and Prob." vol. IV, pages 223-239 Uni. California Press, Berkeley Calif., 1961.

[43] P. Meakin ; On Growth and Form. Martinus-Nijhoff, ed. H. E. Stanley and N. Ostrwsky. (1986) Boston.

[44] R. K. Iller ; The chemistry of silica. 1979 New York : Wiley.

[45] H. P. Boehm ; Adv. Catal. 16 (1996) 226.

[46] L. T. Zhuravlev ; Langmuir 3 (1987) 316.

[47] L. T. Zhuravlev ; Colloids Surfaces 74(1) (1993) 71.

[48] L. T. Zhuravlev ; Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects 173 (2000) 1.

[49] A. Fyfe, G. C Gobbi and G. J. Kennedy ; J. Phys. Chem 89 (1985) 227.

[50] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates ; Chem. Rev. 95 (1995) 735.

[51] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, and M Gradzel ; Physical Review Letters 81 (1998) 2954

[52] M.A. Henderson ; Langmuir 12 (1996) 5093.

[53] K.F Ferris, L.Q. Wang ; J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 956.

[54] R. Wang, K. Hashimoto, T. Watanabe ; Nature 388 (1997) 431.

[55] W. Langel ; Surface Science 496 (2002) 141.

[56] C. Arrouvel, M. digne, M. Breysse, H. Toulhoat, and P. Raybaud ; Journal of Catalysis 222 (2004) 152.

[57] A. Nosaka , T. Fujiwara, F. Yagi, H. Akutsu, and Y. Nosaka ; Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 9121.

[58] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak ; Journal of Molecular Structure 700 (2004) 175.

[59] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, and B. F. Woodfield ; J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 8659.

[60] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E Smalley and J. M. Tour ; J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 6536.

[61] P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, C.B. Huffman, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, R.E. Smalley ; Chemical Physics Letters 310 (1999) 367.

[62] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, K. D. Ausma, J. Tour, R. E. Smalley ; Chemical Physics Letters 342 (2001) 265.

[63] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai ; J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 3838.

[64] A. B. Dalton, C. Stephan, J. N. Coleman, B. McCarthy, P. M. Ajayan, S. Lefrant, P. Bernier, W. J. Blau, and H. J. Byrne ; J. Phys. Chem. B 43 (2000) 104.

[65] Y. Sun, S. R. Wilson, and D. I. Schuster ; J. Am. Chem. Soc. 123(22) (2001) 348.

[66] J. L. Bahr, J. M. Tour ; Chem. Mater. 13 (2001) 3823.

[67] L. Bokobza, M.Rahmani, C. Belin, J. L. Bruneel, N.E. El Bounia ; Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics 46(18) (2008) 1939.

[68] L. Bokobza, M.Kolbdziej ; Polymer International 55 (2006) 1090.

[69] S. J. Park, M. S. Cho, S. T. Lim, M. S. Jhon ; Macromolecular Rapid Communications 24 (2003) 1070.

[70] M. Alexandre, P. Dubois ; Materials Science and Engineering 28 (2000) 1.

[71] D.W. McCarthy, J. E. Mark, D. W. Schaffer ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36 (1998) 1167.

[72] S. B. Wang and J. E. Mark ; Polymer Bulletin 17 (1987) 271.

[73] S.Murugesan, Gil S. Sur, J. E. Mark ; Journal of Organic and Organometallic Polymers 14 (2004) 239.

[74] G. Kickelbick ; Progress in Polymer Science 28 (2003) 83.

[75] S. C. Kim and L. H. Sperling ; eds IPNs Around the World Science and Engineering. ed. J.W. Sons. 1997 : New York.

Bibliographie du Chapitre 2

[1] J.E. Mark and J.L. Sullivan ; J. Chemical Physics 66 (1977) 1006.

[2] S. Oulad Hammouch, G.J. Beinert and J.E Herz ; Polymer 37 (1996) 3353.

[3] Q. Wendy, J.E. Mark ; Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 206.

[4] H. Takeuchi and C. Cohen ; Macromolecules 32 (1999) 6792.

[5] A.L. Andrady, M.A. Llorente and J.E. Mark ; J. Chemical Physics 72 (1980) 2282.

[6] J.M. Breiner and J.E. Mark ; Polymer 39 (1998) 5483.

[7] P. Audebert, C. Cattey, C. Sanchez, P. Hapiot ; J. Phys. Chem. 102 (1998) 1193.

[8] R. Aelion, A. Lœbel and F. Eirich ; J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 1605.

[9] E. Akerma ; Acta Chem. Scand. 11 (1957) 298.

[10] L. Dewimille ; Thèse Nanocomposite Polydiméthylsiloxane silice générée *in situ* : synthèse, structure et propriétés Université Paris VI (2005).

[11] J.M. Breiner, J.E. Mark, G. Beaugage in nanostructured powders and their industrial application ed G. Beaucage, J.E. Mark, G.T. Burns, D.W. Hua, Materials Reserch Society, Warrendale, Pa, 275,(1998).

[12] C.J. Brinker, G.W. Scherer, The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic Press 1990.

[13] S.B. Wang and J.E. Mark ; Polymer Bulletin 17 (1987) 271.

[14] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur ; Metal Alkoxides 1978.

[15] D.W. McCarthy, J.E. Mark, S.J. Clarson, B.W. Schaefer ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36 (1998) 1991.

[16] U. Masckke, T. Wagner, X. Coqueret ; Makromol. Chem. 193 (1992) 2453.

[17] B. Julián, C. Gervais, E. Cordoncillo, P. Escribano, F. Babonneau and C. Sanchez ; Chem. Mater. 15 (2003) 3026.

[18] N.B. Colthup, L.H. Daly ; Introduction to infrared and raman spectroscopy 1975.

[19] G.S. Sur, G.S. Rajan, J.E. Mark, D.W. Schaffer, G. Beaucage ; Journal of Polymer Science : Polymer Physics 41 (2003) 1897.

[20] H. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Boettcher ; Polymer 36 (1995) 1253.

[21] B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jérôme, and P. Dubois ; Macromolecules 35 (2002) 8385.

[22] M. Patel, P.R. Morrell and A.R. Skinner ; Macromolecular Symposia 180 (2002) 109.

[23] J.M. Breiner, J.E. Mark, G. Beaucage ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 37 (1999) 1421.

[24] H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser ; J. Non-Cryst. Solids ; 63 (1984) 1.

[25] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez ; Prog. Solid St. Chem. 18 (1988) 259.

[26] A. Burneau, O. Barres, A. Vidal, H. Balard, G. Ligner, E. Papirer ; Langmuir 6 (1990) 1389.

Bibliographie du Chapitre 3

[1] D. J. Kohls, G. Beaucage ; Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002) 183.

[2] L. Auvray et A. Brûlet ; Collection SFN 8 (2007) 179.

[3] J. Frölch, D. Göritz ; Kautstuk Gummi Kunststoffe, 51 (1998) 370.

[4] D. W. McCarthy, J. E. Mark, S. J. Clarson, D. W. Schaefer ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36 (1998) 1191.

[5] A. Harrison ; Fractals in Chemistry. Oxford Chemistry Primers, ed. O.U. Press. (1995) New York.

[6] D. W. McCarthy, J. E. Mark, D. W. Schaefer ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36 (1998) 1167.

[7] J. M. Breiner, J. E. Mark, G. Beaucage ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 37 (1999) 1421.

[8] M. Coster, J.L. Chermant ; Précis d'analyse d'image (1989) Presse du CNRS.

[9] K. D. Keefer ; Better Ceramics Through chemistry II, ed C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich. (1986) Pittsburgh.

[10] G. Beaucage, T. A. Ulibarri, E.P. Black, D.W. Schaefer ; Multiple size scale structures in silica-siloxane composites studied by small angle scattering ; in Hybrid Organic-Inorganic Composites ; J.E. Mark, C.Y.-C. Lee, and P. A. Bianconi, (1996) American Chemical Society p. 97-111.

[11] J.M. Breiner and J.E. Mark ; Polymer 39 (1998) 5483.

[12] L. Dewimille ; Thèse de l'Université Paris VI (2005) Nanocomposites Poly(dimethylsiloxane)-silice générée *in situ* : Syntèse, structure et propriétés.

Bibliographie du Chapitre 4

[1] M. I. Aranguren ; Polymer 39 (1998) 4897.

[2] L. Dewimille ; Thèse Nanocomposite Polydiméthylsiloxane silice générée *in situ* : synthése, structure et propriétés (2005) Paris VI.

[3] M. Patel, P. R. Morrell and Skinner ; Macromol. Symp. 180 (2002) 109.

[4] B. Heck, T. Hugel, M. Lijima and G. Strobl ; Polymer 41 (2000) 8839.

[5] P. D. Olmsted, W. C. K Poon, T. C. B McLeich, N. J. Terrill and A. J. Ryan ; Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 373.

[6] T. Dollase, H. W. Spiess, M. Gottlieb, and R. Yerushalmi-Rozen ; Europhysics Letters 60 (2002) 390.

[7] N. J. Terrill, P. A. Fairclouch, E. Towns-Andrews, B. U. Komanschek, R. J. Young and A. J. Ryan ; Polymer 39 (1998) 381.

[8] G. J. Kraus ; J. Appl Polym. Sci 7 (1963) 861

[9] F. Clément ; Etude des mécanismes de renforcement dans les réseaux polydimethylsiloxane chargés de silice, Thèse Paris VI (1998).

[10] A. Lapra ; Thèse Université Paris VI (1999).

[11] J. Berriot, F. Lequeux, H. Montes, H. Pernot ; Polymer 43 (2002) 6131.

[12] D. Fragiadakis, P. Pissis, L. Bokobza ; Polymer 46 (2005) 6001.

Bibliographie du Chapitre 5

[1] A. Blumstein ; J. Polym. Sci. A3 (1965) 2665.

[2] E. P. Giannelis ; Adv. Mater. 8 (1996) 29.

[3] J.W. Gilman ; Chem. Mater. 12 (2000) 1866.

[4] J.W. Gilman ; Appl. Clay Sci. 15 (1999) 31.

[5] D. Porter, E. Metcalfe and M.J.K. Thomas ; Fire Mater 24 (2000) 45.

[6] G. Camino, S.M. Lomakin, M. Lazzari ; Polymer 42 (2002) 2395.

[7] RN. Lewis ; J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1115.

[8] N. Grassie, J. MacFarlane ; Eur. polym. J. 14 (1978) 875.

[9] W.J. Patnode and D. F. Wilcock ; J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 358.

[10] T. Thomas, T. Kendrick ; J. Polym. Sci. 7 (1969) 537.

[11] G. Camino, S. M.Lomakin, M. Lageard ; Polymer 43 (2002) 2011.

[12] V.P. Silva, M. P. Paschoalino, M.C. Gonçaves, M.I. Felisberti, W.F. Jardim, I.V.P. Yoshida ; Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 395.

[13] M.A. Schiavon, S.U.A. Redondo, S.R.O. Pina, I.V.P. Yoshida ; J Non-Crystalline Solids 304 (2002) 92

[14] S.D. Burnside and E. P. Giannelis ; Chem. Mater.7 (1995) 1599.

[15] C. Monterra, M. J. D. Low ; Mater. Chem. Phys 12 (1985) 207.

[16] S. Murugesan, G.S. Sur, J. E. Mark and G. Beaucage ; Journal of Inorganic and Organometallic Polymers 14 (2004) 239.

[17] W.C. Liaw, K. P. Chen ; European Polymer Journal 43 (2007) 2265.

[18] L. Li, L. Qinghua, Y. Jie, Z. Zikang, P. Daocheng, W. Zongguang ; Materials Science and Engineering C 22 (2002) 61.

[19] W. Qiu, Y. Luo, F. Chen, Y. Duo, H. Tan ; Polymer 44 (2003) 5821.

[20] L. Zan, S. Wang, W. Fa, Y. Hu, L. Tian, K. Deng ; Polymer 47 (2006) 8155.

Bibliographie du Chapitre 6

[1] H. Takeuchi and C. Cohen ; Macromolecules 32 (1999) 6792.

[2] D.F. Schimt, F. Clément and E. P. Giannelis ; Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 417.

[3] L.C.E. Struik ; Physical Aging in Amorphous Polymers and others materials. 1978 : Elsevier scientific publishing.

[4] J. Berriot, Existence et rôle d'un gradient de température de transition vitreuse sur les propriétés mécaniques d'un élastomère renforcé. 2003, Thèse Université Paris VI.

[5] J.E Mark ; J. Appl. Polym. Sci. Sym., 50 273.

[6] D. W. McCarthy, J.E. Mark, S.J. Clarson, D.W. Schaeffer ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36 (1998) 1991.

[7] S.B. Wang and J.E. Mark ; Polym. Bull 17 (1987) 271.

[8] G.S. Sur and J.E. Mark ; Eur. Polym. J. 21 (1985) 1051.

[9] S.J. Clarson and J.E. Mark ; Polym. Commun 28 (1987) 249.

[10] S. Ahmed, F.R. Jones ; J. Materials Science 25 (1990) 4933.

[11] E. Guth, O. Gold ; Physical Review 53 (1938) 322.

[12] E. Guth ; Journal of Applied Physics 16 (1945) 20.

[13] A. Pouchelon, P. Vondracek ; Rubber Chemistry and Technology 62 (1989) 788.

[14] L. Mullins, N.R. Tobin ; Rubber Chem. Technol. 30 (1947) 551.

[15] M.A. Johnson, M.F. Beatty ; Continum Mech. Thermodyn. 5 (1993) 83.

[16] F. Clément, Etude des mécanismes de renforcement dans les réseaux de polydimethylsiloxane chargés de silice. 1998, Thèse Université Paris VI.

[17] F. Bueche ; J. Appl. Polym. Sci. 5 (1960) 107.

[18] J.A.C. Harwood, A.R. Payne, R.E. Whittaker ; Journal of Macromolecular Science-Physics B5(2) (1971) 473.

[19] C. Mieche ; Eur. J. Mech. A/solids 46 (1998) 895.

[20] R. W. Ogden, D. G. Roxburgh ; Proc. R. Soc. London A 455 (1999) 2861.

[21] E.M. Dannenberg ; Trans. Inst. rubber Ind. 42 (1966) 26.

[22] "Reinforcement of elastomers", Ed G. Krauss, Interscience (1965).

[23] G.G. Kilian, S. H. H. Ambacher, M. Strauss, S. Wolff ; Kautschuck Cummi Kunstsoffe 12 (1991) 1111.

[24] Y. Urushihara, L. Li, J. Matsui, T. Nishine ; Composites : Part A 40 (2003) 232.

[25] L. Dewimille, Nanocomposites Polydimethylsiloxane-silice générée *in situ* : Synthèse, Structure et propriétés. 2005, Thèse Université Paris VI.

[26] G. Heinrich, M. Klüppel and T.A. Vilgis ; Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002) 195.

[27] M.J. Wang ; Rubber Chemistry and Technology 71 (1999) 520.

[28] A. R. Payne In Reinforcement of elastomers, G. Krauss, Editor 1965, Wiley Interscience : New York.

[29] G. Heinrich and M. Klüppel ; Advances in Polymer Science 1600 (2002) 1.

[30] G. Krauss ; Journal of Applied Polymer Science - Applied Polymer Symposium 39 (1984) 75.

[31] G. Huber, T.A. Vilgis ; Kautstuck Gummi Kunststoffe 49 (1999) 172.

[32] P.G. Maier and D. Göritz ; Kautschuk Gummi Kunstsoffe 49 (1996) 18.

[33] J.L. Leblanc ; Prog. Rubb. Plast Technol. 10 (1994) 112.

[34] J.M. Funt ; Rubber Technology 61 (1988) 842.