



HAL
open science

Nanocomposites à base de particules magnétiques : synthèse et contribution de la dispersion des charges et de la conformation des chaînes sur les propriétés de renforcement

Anne-Sophie Robbes

► **To cite this version:**

Anne-Sophie Robbes. Nanocomposites à base de particules magnétiques : synthèse et contribution de la dispersion des charges et de la conformation des chaînes sur les propriétés de renforcement. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112201 . tel-00648214

HAL Id: tel-00648214

<https://theses.hal.science/tel-00648214>

Submitted on 5 Dec 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 DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD XI
(UNIVERSITE D'ORSAY)**

Présentée par

Anne-Sophie Robbes

Pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Paris-Sud XI

**NANOCOMPOSITES A BASE DE PARTICULES MAGNETIQUES :
SYNTHESE ET CONTRIBUTION DE LA DISPERSION DES
CHARGES ET DE LA CONFORMATION DES CHAINES SUR LES
PROPRIETES DE RENFORCEMENT**

Thèse soutenue le 14 octobre 2011, devant le jury composé de :

Catherine Gauthier	Professeur, MATEIS Lyon	Rapporteur
Jean-François Gérard	Professeur, IMP Lyon	Rapporteur
Patrick Davidson	Directeur de Recherche CNRS, LPS Orsay	Examineur
Régine Perzynski	Professeur, PECSA Paris VI	Examineur
Jean-Yves Delannoy	Ingénieur de recherche, Rhodia	Examineur
Florian Meneau	Chercheur, Synchrotron Soleil	Co-encadrant
Jacques Jestin	Chargé de Recherche CNRS, LLB Saclay	Co-encadrant
François Boué	Directeur de Recherche CNRS, LLB Saclay	Directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'une co-tutelle entre le Laboratoire Léon Brillouin et le Synchrotron Soleil.

Je tiens donc tout d'abord à remercier Philippe Mangin et Christiane Alba-Simionesco, successivement directeurs du Laboratoire Léon Brillouin (LLB), leurs directeurs adjoints Susanna Gota-Goldman et Jean-Paul Visticot, ainsi que Michel Van Der Rest et Jean Daillant successivement directeurs du Synchrotron Soleil, Michelle Sauvage et Jean-Pierre Samama, successivement directeurs scientifiques, pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire. Je voudrais également remercier Javier Perez et tous les membres de la ligne SWING à Soleil. Enfin, je remercie Alain Menelle, Chantal Marais et Aurore Verdier pour leur efficacité et leur précieuse aide administrative de tous les jours au LLB, ainsi que Sandrine Vasseur à Soleil pour son efficacité et sa gentillesse.

Je tiens à remercier Jean-François Gérard et Catherine Gauthier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail en apportant des remarques et des commentaires très constructifs. Je suis très reconnaissante à Régine Perzynski pour avoir activement présidé le jury de la soutenance et je remercie Patrick Davidson et Jean-Yves Delannoy d'avoir accepté de faire partie du jury, et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères et les plus chaleureux à mes trois encadrants de thèse qui ont suivi mon travail au jour le jour et qui m'ont formée à la diffusion de neutrons et de RX. Tout d'abord Fabrice (« M ») Cousin. Merci pour ta disponibilité quotidienne, pour tes conseils et pour toutes les discussions scientifiques que l'on a pu avoir et qui ont permis de faire avancer la thèse. Grâce à toi j'ai appris à être très rigoureuse dans mon travail et je suis devenue une pro de Kalida et des petits dessins explicatifs. Je me souviendrai longtemps de ton interprétation de Bad, des capsules de café, des sorties piscine et je finirai en disant : longue vie à ta 106 ! Je tiens ensuite à remercier chaleureusement Jacques Jestin. Merci pour ton expertise, pour toutes les discussions animées et enrichissantes que l'on a eu sur l'origine du fameux temps long et pour ta disponibilité. Avec toi, j'ai appris à être très précise dans le traitement et l'interprétation des résultats. Merci aussi pour m'avoir fait découvrir le chocolat au césame à la pause thé et pour avoir participé à l'évènement de *M^{elle}* Phault ! Et fais attention à la gare entre les trains pour Lyon et Gare de Lyon ! Enfin, je remercie sincèrement Florian Meneau. Merci pour ton soutien, pour la bonne ambiance pendant les manip le week-end ou les jours fériés et pour toutes les conversations scientifiques

ou non que l'on a partagées. Avec toi, j'ai compris que parfois il fallait élargir le contexte dans lequel on travaille pour approfondir d'autres résultats. Un grand merci également pour les pâtisseries de rédaction, pour l'ampoule arrière de ma voiture et pour l'excellentissime tour de la gastronomie en quelques heures!

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse François Boué, qui m'a laissé une très grande autonomie dans mon travail et avec qui j'ai aimé partager des discussions scientifiques toujours très intéressantes.

Beaucoup de personnes extérieures au LLB ou à Soleil ont contribué à ce travail. En premier lieu je tiens à remercier sincèrement Didier Gigmes pour m'avoir accueillie très chaleureusement au sein du CROPS de Marseille et pour m'avoir guidée et aidée pour la polymérisation des particules. Je voudrais également exprimer toute ma gratitude à Florent Dalmas de l'ICMPE à Thiais pour les images de microscopie et pour la tomographie. J'ai beaucoup apprécié ces demi-journées d'analyse (en particulier la fois où les particules alignées sous champ sont apparues à l'écran!) et les discussions scientifiques que nous avons partagées. Un grand merci aussi à Olivier Sandre et Jérôme Fresnais du PECSA à Jussieu, pour m'avoir supervisée lors de la synthèse des nanoparticules. Et enfin, je remercie Ralf Schweins pour avoir été notre *local contact* à l'ILL.

Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au quotidien dans les deux laboratoires.

Du côté du LLB, je commencerai par mon grand frère et ma grande sœur de thèse : Nicolas Jouault et Chloé Chevigny. Merci pour toute l'aide et le soutien que vous m'avez apporté au cours de ma première année, cette thèse n'aurait pas été la même sans vous (même si la silice c'est moins « classe » que la maghémite). Nicolas, merci pour avoir été ma « hotline nanocomposites » et je me souviendrai longtemps de cette soirée mémorable à Giff, de tes vêtements « ton sur ton », de ta 206 qui nous a souvent ramenée à Paris au son de radio latina (même si elle avait un tout petit moteur sans pêche!) et de notre passage à la pharmacie d'Onzain! Frau Dr Chloé, merci pour ton aide sur la chimie, mais aussi pour tes tartes au citron meringuées, tes collants multi-couleurs, tes « ouhh c'est trop mignon » et pour ta passion des chats et des patates. Un grand merci à ma pompom de thèse Clémence Le Cœur qui, même au fin fond du Pérou, m'envoyait des messages d'encouragement! Merci pour ta bonne humeur quotidienne et les nombreuses péripéties de ton téléphone! Je n'oublierai jamais le feu de cheminée à ta pendaison de crémaillère et notre sortie sur les quais de Seine début septembre! Ensuite, je tiens à remercier mes « co-promo » de thèse. Tout d'abord ma

coupine Anne-Laure Fameau. Merci pour ton soutien sans faille de tous les jours en venant spécialement passer des soirées Saturne avec moi dans les moments les plus critiques. On a vécu des moments mémorables! La recherche commando du code de Saturne, les soirées de filles subventionnées par les émissions de TF1 et M6, notre séjour en Andalousie avec la super 207 et notre recherche du plus beau tailleur du monde! Merci aussi d'avoir résolu les derniers bugs LaTeX! Ensuite Debsindhu Bhowmik. Merci également pour ton soutien, pour la super Subaru, le dvd de Terminator II et pour la soirée avec ta famille! Continue à manger légumes en Espagne et ahora va a haber que enterarse de español y el surf a vela! Hasta pronto en tu gran apartamento a San Sebastian! Et pour finir Cynthia Said Mohamed. Je garderai un bon souvenir de nos nombreux aller-retours à Orsay, toujours dans la joie et la bonne humeur! Et surtout de nos week-end de rédaction pendant le mois de juillet! Un grand merci également à mes prédécesseurs : François Gal, Christophe Tasserit et Caroline Thibierge. Galou (ou le GMG), merci pour tes blagues graveleuses, ton amour sans faille de Bordeaux (la plus belle ville du monde, on est d'accord) et pour tes lancés de sopalin mouillé. Ta C4 en plein milieu de la route du Guichet un jour de neige, restera gravé dans ma mémoire! Christophe (ou Magic Man), merci pour ta gentillesse extraordinaire, pour nos retours avec Titine au son de JM Jarre (no comment), pour tes tours de magie à la pause café et pour avoir retourné un million de fois ma souris de bureau! Et surtout, merci à toi d'avoir passé de nombreuses heures à installer LaTeX sur mes deux ordinateurs! Caroline, merci également pour ton soutien et ton écoute, pour ta bonne humeur et pour les nombreuses pauses chocolat (hum, le praliné noisettes..). Ton punching ball m'a été d'une grande aide! Je garde un super souvenir de notre soirée Saturne et de notre petit déj à 6h45 au Guichet! Parmi les personnes qui ont le plus compté et contribué à ce travail, je voudrais remercier Zineb Guenounni que j'ai eu la chance d'encadrer comme stagiaire. Zineb, merci pour tout ton travail sur les mesures mécaniques, mais surtout pour ton sourire quotidien, pour tes pâtisseries marocaines et pour tous nos fou-rires que l'on a eu dans le bureau ou aux pauses thè! Je te souhaite le meilleur pour ta thèse, et surtout n'oublie pas : « la rédaction c'est le meilleur moment! ». Muchas gracias à Jérémie Gummel pour mes deux nouveaux amis coin-coin, et...Arthur!!!!!!...Cuillère!!!Pense à me laisser les lieux de passage de votre van avec Nico! Merci à Karine Lagrené d'être venue à ma soutenance! Merci également à mon autre coupine de thèse Elise Lejeune avec qui j'ai eu la chance de partager quelques confs!;-) Et enfin, je remercie tous les stagiaires, thésards et post-doc que j'ai rencontré au LLB : Isabelle et ses capuchinos, Vincent G et son « gros son », Prexilla et ses téléphones, Cédric et ses blagues toujours de bon goût, Adrien B et ses lancés de marrons, Claudia et sa bonne humeur (et nos futures sorties roller!), Julie, Ahmed, Claire, Aurélie, Adrien L, Nicolas et Guillaume.

Je voudrais également remercier tous les techniciens et chercheurs que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années : Tout d'abord Sébastien Gautrot, pour avoir réalisé le montage permettant d'appliquer un champ magnétique sur les échantillons, Karel Jiguet-Kovex pour m'avoir si souvent sauvé mes manip en apportant de nouvelles bouteilles d'azote pleines, Jean-Marc (pour tes re-lectures très sarcastiques, mais toujours très utiles, de mes propals !), Didier (pour ton aide précieuse avec Pasinet et les délicieuses glaces partagées aux JDN), Stéphane (pour m'avoir prêté les plaques de μ métal), François M (pour avoir partagé les pauses thé/chocolas) ainsi que Giulia, José, Lay-Theng, Sophie, Géraldine, Annie, Alain, Natalie et Marie-Claire.

À Soleil, je tiens tout d'abord à remercier ma co-thésarde Amélie Rocher. Heureusement que tu étais là pour partager les soirées d'été de rédaction et le choix des petits fours pour le pot ! Merci pour ton soutien, ton humeur toujours positive et à très bientôt dans la vie après la thèse ! Un grand merci également à Bruno Caetano (dit Champion), avec qui j'ai eu la joie de partager mon bureau ! Merci pour toutes tes aventures, les plus rocambolesques les unes que les autres, qui m'ont bien aidées et détendues pendant la rédaction ! Je garderai un souvenir ému de la fois où toutes les canettes tombaient du distributeur par magie ! Merci également à Léandro. J'en profite pour vous remercier tous les 2 de m'avoir fait déguster la meilleure caïpirinia du monde ! Un grand merci aussi à Alice Berthaud. Merci pour ton enthousiasme et ton humour ! Je te souhaite bon courage pour la dernière année ! Un très très grand merci à Gabriel David, mon homologue charentais ! Je te remercie de m'avoir soutenue durant les derniers mois et surtout pendant les minutes fatidiques juste avant la soutenance :-), pour tes petits dejs le vendredi matin, pour ta passion des Toyota et pour toutes les discussions que l'ont a pu avoir. Je suis sûre qu'en tant que Ch'tit j'arriverai à te ramener des gentes ! Merci également à Pierre Roblin ! Merci pour toutes tes blagues quotidiennes, ton accent du sud-ouest et pour m'avoir dissuadé de choisir le cigne-surprise pour le pot de thèse ! Je voudrais également remercier Alexandros Koutsoumpas, mon double collègue LLB/Soleil. Merci pour ta gentillesse, pour ta délicieuse cuisine grecque et pour m'avoir fait découvrir l'Ouzo. Merci également à Didier Trevarin, pour ton soutien et le partage des pauses café. Je voudrais également remercier Guillaume Evrad pour toutes nos discussions à propos de la modélisation, pour avoir partagé quelques congrès et pour ton super vélo à moteur ! Gute chance en Allemagne ! Et pour finir, je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai rencontré : Filipe, Gill, Laurent, Stéphanie, Sébastien, Karine, Denis, Fabien, Claude, Blandine, Valérie et Lucie.

Merci également à tous ceux et celles qui se reconnaîtront (attention « *private jokes* » !) : Titine, Mr X, Dominique, l'Homme Invisible, Bubu, SuperWomen, Panda, Kenny et tous

les zamis, PlacardMan, les lapins, le gant, les ninja, les cubis, le Saloon, le maillet, Léon LE Brillouin, la fabuleuse Jessica Phault et sa copine Anna Conda, les airs de flûte sur le chemin de la cantine, Batman et ses missiles, Potiron, les salades de fruits, les palmipèdes fans de foot, les ellipsounettes, Miguelito et enfin une pensée pour notre chère Hifi.

Pour finir, il me tient tout particulièrement à cœur de remercier les personnes qui, même étant extérieures à ce travail, ont beaucoup contribué à son bon déroulement. Tout d'abord Sandrine et Sunara, pour m'avoir soutenue durant ces 3 années, pour être venues le jour J et surtout pour m'avoir accompagnée et détendue les quelques heures avant la soutenance (et c'était pas gagné)! J'en profite également pour remercier mes amis de CPB. Ensuite, j'aimerais sincèrement remercier toute ma famille pour son soutien au fil des ans, et particulièrement Lolo, Jean-Jacques, Dodo et Nini. Votre présence à ma soutenance m'a énormément touchée et elle m'a permis « d'affronter » sereinement cette étape importante. Je tiens ici à vous dire toute ma reconnaissance et mon affection. Un très grand merci à ma GrosBmutti qui m'a accueillie quelques semaines pendant la rédaction. Merci biensûr pour tes bons petits plats, pour le chocolat fraîchement préparé à 7h du matin et pour les petites pauses au soleil, mais je veux surtout te remercier pour tes encouragements quotidiens, pour ton soutien et pour toutes tes petites attentions. Grâce à toi je garderai un superbe souvenir de ces moments de rédaction. Et enfin, il m'est indispensable de remercier mes parents, sans qui tout ce travail n'aurait pû aboutir. Papa, Maman, merci pour tout le soutien et l'amour que vous m'avez apporté durant toutes ces années. Merci de m'avoir encouragée au jour le jour, de m'avoir donné tous les moyens nécessaires pour réussir et d'avoir toujours été présents pour moi. Je tiens à vous témoigner ici tout mon amour. Cette thèse vous est dédiée.

Table des matières

Introduction	12
1 Synthèse et dispersion des charges en solution	21
1.1 Introduction	21
1.1.1 Les différentes voies de synthèse des nanoparticules magnétiques . . .	23
1.1.2 Stabilité des ferrofluides	25
1.1.3 Greffage en solution des nanoparticules magnétiques	28
1.2 Synthèse et dispersion en solution des objets non greffés	33
1.2.1 Synthèse	33
1.2.2 Transfert dans le DMAc par dialyse	40
1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées	46
1.3.1 Introduction	46
1.3.2 Définition des conditions de synthèse	47
1.3.3 État de dispersion des particules après modification de la surface . . .	54
1.3.4 Polymérisation du PS à la surface des particules	57
1.3.5 Études des objets en solution	63
1.4 Conclusion	78
2 Dispersion des charges dans les films nanocomposites	83
2.1 Cas des particules nues	83
2.1.1 Introduction	83
2.1.2 Préparation des films nanocomposites	84
2.1.3 Sans application d'un champ magnétique extérieur	88
2.1.4 Modulation de la dispersion par un champ magnétique	104
2.2 Cas des particules greffées	117
2.2.1 Introduction	117
2.2.2 Préparation des films	121
2.2.3 Hors champ magnétique	122

2.2.4	Sous champ magnétique	134
2.3	Conclusion	136
3	Conformation des chaînes dans les nanocomposites	141
3.1	Introduction : conformation des chaînes libres dans les nanocomposites . . .	141
3.2	Principe de la mesure	148
3.3	Choix du système d'étude	150
3.4	Conformation des chaînes dans la matrice de PS non chargée	152
3.5	Influence de l'introduction des particules nues sur la conformation	156
3.5.1	Effet de la présence des charges	156
3.5.2	Effet du champ magnétique : confinement 1D?	160
3.6	Cas des particules greffées : modification de l'interaction charge/polymère . .	163
3.6.1	Préambule : discussion sur la validité de la mesure	163
3.6.2	Effet des différentes structures de charges	166
3.7	Conformation de la couronne dans les films	170
3.7.1	Dispersions de charges isotropes	170
3.7.2	Influence du champ magnétique	175
3.8	Conclusion	175
4	Propriétés mécaniques des nanocomposites	181
4.1	Introduction	181
4.1.1	Comportement mécanique général d'un polymère	181
4.1.2	Comportement mécanique d'un nanocomposite	183
4.1.3	Intérêt de notre de système	188
4.2	Étude des systèmes hors champ magnétique	189
4.2.1	Influence de la concentration en charges	189
4.2.2	Influence de la taille des charges	196
4.3	Étude des systèmes sous champ magnétique	199
4.3.1	Résistance à l'étirement	199
4.3.2	Corrélation quantitative entre l'anisotropie structurale des charges et l'anisotropie des propriétés mécaniques	204
4.4	Conclusion	208
5	Évolution de la structure des charges et des chaînes sous déformation	213
5.1	Introduction	213
5.1.1	Évolution de la structure des charges sous déformation	213
5.1.2	Évolution de la conformation des chaînes sous déformation	215

TABLE DES MATIÈRES

5.2	Réorganisation des charges sous déformation	216
5.2.1	Structure des échantillons réalisés sans champ magnétique appliqué	216
5.2.2	Structure des échantillons réalisés sous champ magnétique	222
5.3	Réorganisation des chaînes sous déformation	238
5.4	Conclusion	242
5.4.1	Réorganisation spatiale des charges	243
5.4.2	Conformation des chaînes étirées	244
Conclusion		244
Annexes		250
A Modification des paramètres de synthèse lors de la formulation des nanocomposites à base de particules nues		253
A.1	Effet de la charge de surface sur la dispersion finale	253
A.2	Effet de la la concentration de la solution de PS initiale	255
B Figures de diffusion 2D du Chapitre 5		259
C Évolution de la couronne sous déformation		265
D Techniques de diffusion aux petits angles		269
D.1	La diffusion des neutrons aux petits angles DNPA	269
D.1.1	Le neutron et l'interaction neutron/matière	269
D.1.2	Les mesures	271
D.1.3	Le traitement des données	272
D.1.4	La variation de contraste	273
D.2	La diffusion des rayons X aux petits angles DXPA	274
D.2.1	Les rayons X (RX) et l'interaction RX/matière	274
D.2.2	Les mesures	275
E Techniques d'analyse		277
E.1	Microscopie Électronique à Transmission (MET ou TEM)	277
E.2	Tomographie Électronique à Transmission (TEMT)	278
E.3	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	278
E.4	Analyse calorimétrique thermogravimétrique (ATG ou TGA)	279
F Etude mécanique des nanocomposites		281
F.1	Rhéologie oscillatoire	281

TABLE DES MATIÈRES

F.1.1	Appareillage et préparation des échantillons	281
F.2	Étirement uni-axial	284
F.2.1	Préparation des échantillons	284
F.2.2	Étirements	284
F.3	Étirement uni-axial in situ	285
G	Protocoles de synthèse des précurseurs de polymérisation et des polymères	287
G.1	Synthèse de l'ester activé	287
G.2	Synthèse des chaînes de PS pour la matrice	287
G.2.1	Synthèse des chaînes de PS avec $M_n \approx 10000kg/mol$	287
G.2.2	Synthèse des chaînes de PS avec $M_n \approx 66000kg/mol$	288
	Bibliographie	289
	Résumé	304

INTRODUCTION

Introduction

Les matériaux nanocomposites sont constitués d'une matrice de polymère dans laquelle on inclut des charges inorganiques afin de modifier les propriétés mécaniques, optiques ou encore électriques du matériau final. Ces charges sont des nanoparticules ayant des tailles caractéristiques variant du nanomètre au micromètre, qui peuvent présenter des formes et des morphologies variées telles que des particules de silice¹, des nanotubes de carbone², ou des feuillets d'argiles³. Les applications industrielles de ces nanocomposites sont nombreuses, ce qui motive une recherche académique et industrielle active pour le développement de nouveaux matériaux. La possibilité d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux suscite une recherche importante dans deux grands domaines d'application : les pneumatiques, dans lesquels l'inclusion de charges, réalisée historiquement avec du noir de carbone, permet un renforcement des gommages tout en conférant une bonne adhésion au pneu, et les plastiques dans lesquels la dispersion de particules inorganiques permet une meilleure résistance aux sollicitations mécaniques. Un autre axe de recherche concerne les matériaux « intelligents » qui sont des matériaux dont les propriétés macroscopiques (couleur, forme, *etc*), sont susceptibles de se modifier sous l'effet de changements d'environnement. Par exemple, des nanocomposites possédant des propriétés optiques remarquables ont récemment été développés avec l'inclusion d'indicateurs optiques capables de détecter des changements de température ou de contrainte mécanique⁴. Ce type de matériau va être utile dans le domaine des emballages alimentaires en permettant de contrôler la qualité de l'emballage durant le transport des marchandises. Enfin, dans le cadre des politiques environnementales actuelles, un axe de recherche en plein essor concerne l'élaboration de nanocomposites « verts », utilisant comme charges renforçantes des *whiskers* de cellulose issus des bioressources, permettant d'améliorer

-
- [1] Hua Zou, Shishan Wu, and Jian Shen. Polymer/silica nanocomposites : Preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 108(9) :3893–3957, 2008.
 - [2] Liliane Bokobza. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites : A review. *Polymer*, 48(17) :4907–4920, 2007.
 - [3] G. Lagaly. Introduction : from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15(1-2) :1–9, 1999.
 - [4] Andrea Pucci, Ranieri Bizzarri, and Giacomo Ruggeri. Polymer composites with smart optical properties. *Soft Matter*, 7(8) :3689–3700, 2011.

les propriétés mécaniques et thermiques de polymères naturels ou synthétiques⁵.

Dans le cadre de ce travail, nous allons nous focaliser sur la compréhension des mécanismes de renforcement mécanique des matériaux polymériques par l'inclusion de charges. En effet, bien que cette technique soit utilisée depuis le XIX^{ème} siècle par les industriels, il reste encore de nombreuses questions ouvertes sur les mécanismes qui régissent le renforcement mécanique dans les matériaux nanocomposites. Lors de ces vingt dernières années, une attention particulière a été portée sur la réduction de la taille caractéristique des charges introduites vers une taille nanométrique. Cette réduction de la taille a permis d'obtenir des modifications importantes des propriétés mécaniques du matériau, démontrant le rôle très important de la surface de contact entre les particules et le polymère.

Il est actuellement admis que les propriétés mécaniques macroscopiques dépendent de deux contributions principales qui sont étroitement liées : (i) la contribution des charges liée à leur organisation structurale (taille, concentration, état de dispersion) et (ii) l'interface charge/polymère. Expérimentalement, il est cependant très difficile de découpler ces deux contributions du fait de leur interdépendance. En dépit d'une littérature abondante sur le sujet, la dépendance des résultats vis à vis des différents systèmes d'étude (nature des charges et/ou nature du polymère), n'a pas permis d'élaborer un modèle général pour le renforcement. Il est donc nécessaire de développer des systèmes modèles dans lesquels les contributions respectives peuvent être variées de façon indépendante. C'est dans ce contexte qu'il a été au Laboratoire Léon Brillouin développé ces dernières années, des systèmes dans lesquels l'état de dispersion des charges (isotrope ou anisotrope) est contrôlée à l'échelle locale, afin de contrôler le renforcement, et dans lesquels la conformation des chaînes polymères est mesurable en présence des charges, à la fois au repos et sous étirement, afin de déterminer leur rôle intrinsèque.

Les premiers travaux entrepris ont consisté à utiliser des particules magnétiques afin de contrôler la dispersion par un paramètre externe modulable pendant la synthèse du matériau (*via* l'application d'un champ magnétique) pour obtenir des structures anisotropes, et donc un renforcement mécanique anisotrope⁶. C'était la première utilisation des propriétés magnétiques des particules lors de la formulation du matériau visant à contrôler l'anisotropie

[5] J. Uddin, A. Araki, and Y. Gotoh. Toward "strong" green nanocomposites : polyvinyl alcohol reinforced with extremely oriented cellulose whiskers. *Biomacromolecules*, 12(3) :617–24, 2011.

[6] J. Jestin, F. Cousin, I. Dubois, C. Menager, R. Schweins, J. Oberdisse, and F. Boue. Anisotropic reinforcement of nanocomposites tuned by magnetic orientation of the filler network. *Advanced Materials*, 20(13) :2533–2540, 2008.

INTRODUCTION

mécanique des matériaux, puisque les travaux antérieurs^{7,8,9} traitant de l'inclusion de telles particules dans un polymère, avaient pour but de conférer des propriétés magnétiques au matériau final. Cependant, ce système était élaboré à partir de billes de nanolatex ayant une température de transition vitreuse (T_g) basse de 35°C, il ne constituait donc pas un modèle expérimental facile d'utilisation pour une étude exhaustive de la conformation, sa structure risquant de se modifier à des températures proches de la température ambiante.

Parallèlement, d'autres systèmes beaucoup plus faciles à étudier expérimentalement, ont été développés à base de polystyrène (polymère amorphe, $T_g=100^\circ\text{C}$) et de nanoparticules de silice, soit à partir de billes nues¹⁰, soit à partir de particules greffées d'une couronne d'homopolymère du polystyrène¹¹. Dans les deux cas, il a été montré que la structure des charges dans le nanocomposite était contrôlée. Chacun des systèmes présentait une particularité intéressante : le système élaboré avec les billes nues présentait un renforcement mécanique important, alors que, pour le système basé sur les particules greffées, le contrôle de la dispersion des charges pouvait être parfaitement modulé par la taille de la couronne. Néanmoins, pour ces systèmes, les mesures de conformation des chaînes par la technique la plus appropriée, la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) n'étaient pas simple à mettre en œuvre, pour des raisons de contraste.

C'est dans ce contexte que le projet de thèse présenté dans ce manuscrit a été développé. Le but était de transposer le principe de contrôle de la structure des charges par un champ magnétique extérieur sur les systèmes modèles à base de polystyrène (PS). Il s'agissait ainsi d'élaborer des systèmes nanocomposites constitués de matrice de PS, dans lesquels on inclut des nanoparticules magnétiques de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) d'environ 10nm de diamètre, greffées ou non, avec deux grands objectifs :

- (i) **Obtenir des nanostructures de charges anisotropes et contrôlées**, en jouant en particulier à la fois sur le greffage du polymère à la surface des particules et sur l'application d'un champ magnétique extérieur durant la synthèse, afin d'obtenir des propriétés mécaniques macroscopiques anisotropes fortes à faible fraction volumique en particules.

-
- [7] E. Coquelle and G. Bossis. Mullins effect in elastomers filled with particles aligned by a magnetic field. *International Journal of Solids and Structures*, 43(25-26) :7659–7672, 2006.
- [8] J. A. Galicia, F. Cousin, E. Dubois, O. Sandre, V. Cabuil, and R. Perzynski. Static and dynamic structural probing of swollen polyacrylamide ferrogels. *Soft Matter*, 5(13) :2614–2624, 2009.
- [9] Z. Varga, G. Filipcsei, and M. Zrinyi. Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus. *Polymer*, 47(1) :227–233, 2006.
- [10] N. Jouault. *Nanocomposites silice/polymère : Structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes, évolution sous déformation*. PhD thesis, Université de Bretagne sud, 2009.
- [11] C. Chevigny. *Nanocomposites polymères-particules greffées : de la synthèse en solution colloïdale à l'étude des propriétés macroscopiques*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2009.

- (ii) **Réaliser des mesures simples de la conformation des chaînes**, dans les différents cas, en jouant sur le fait que la maghémite a la même densité de longueur de diffusion neutronique que le polystyrène deutéré, ce qui permet ainsi d'éteindre tous les composants du système (charges, couronne, matrice), et de réaliser des mesures simples en introduisant une fraction connue de chaînes hydrogénées.

Ce manuscrit s'organise en 5 chapitres. Afin de faciliter la lecture, la bibliographie liée à la problématique de chacun des chapitres est présentée en introduction de celui-ci.

Le **premier chapitre** est dédié à **la synthèse et au contrôle de la stabilité des particules** dans le Diméthylacétamide (DMAc), le solvant utilisé pour la formulation des nanocomposites. Nous montrerons également la stratégie que nous avons employée afin d'obtenir des particules de maghémite greffées de couronnes de PS stables en solution.

Dans le **deuxième chapitre**, nous montrerons comment nous avons formulé les nanocomposites dans 4 situations différentes : (i) particules nues hors champ magnétique, (ii) particules nues sous champ magnétique, (iii) particules greffées hors champ magnétique et (iv) particules greffées sous champ magnétique. **Nous caractériserons finement la structure des charges** en couplant deux techniques expérimentales, la diffusion de Rayons X aux Petits Angles (DXPA) et des images de Microscopie Électronique à Transmission (MET).

Dans le **troisième chapitre**, nous mesurerons **la conformation des chaînes dans les nanocomposites** par DNPA. Les chaînes de la matrice seront étudiées dans les 4 types de structure décrites dans le chapitre 2. Dans le cas des particules greffées, nous mesurerons également la conformation de la couronne dans le fondu de polymère.

Le **quatrième chapitre** sera consacré à **la mesure des propriétés mécaniques macroscopiques** sur les systèmes formés des billes nues (hors champ magnétique/sous champ magnétique), à fortes et faibles déformations. Ces systèmes ont été choisis par analogie avec ceux formés de PS et de billes de silice nues, où le renforcement était le plus important.

Dans le **cinquième chapitre**, nous étudierons **les mécanismes de réorganisation des charges et des chaînes à l'échelle locale** sous déformation, sur les systèmes de billes nues, pour les coupler avec les mesures macroscopiques présentées au chapitre 4.

Nous présenterons en annexes les techniques expérimentales utilisées, ainsi que des résultats complémentaires à ceux décrits dans les chapitres principaux, que nous avons obtenu au cours de ce travail.

CHAPITRE I

Chapitre 1

Synthèse et dispersion des charges en solution

Le but de ce chapitre est de présenter la synthèse des différents objets qui seront ultérieurement inclus comme charges renforçantes au sein de la matrice de PS. Deux types d'objets principaux ont été synthétisés : des nanoparticules nues de maghémite, qui ont été transférées dans un bon solvant du PS tout en conservant la stabilité colloïdale, ainsi que les mêmes nanoparticules dont la surface a été greffée par une couronne de PS. Dans les deux cas, nous nous sommes attachés à parfaitement caractériser les objets en solution, en couplant la Diffusion de Rayons X aux Petits Angles (DXPA) et la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA).

1.1 Introduction

Depuis plusieurs décennies, de nombreuses études ont été menées sur les particules magnétiques, non seulement pour leur intérêt scientifique d'un point de vue fondamental, mais également pour leurs nombreuses applications technologiques dans des domaines très variés tels que l'informatique avec le stockage de données¹², le domaine médical avec la vectorisation de médicaments¹³ ou leur utilisation comme agent de contraste pour l'imagerie par résonance

[12] S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser. Monodisperse fept nanoparticles and ferromagnetic fept nanocrystal superlattices. *Science*, 287(5460) :1989–1992, 2000.

[13] I. Chourpa, L. Douziech-Eyrolles, L. Ngaboni-Okassa, J. F. Fouquet, S. Cohen-Jonathan, M. Souce, H. Marchais, and P. Dubois. Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal raman microscopy. *Analyst*, 130(10) :1395–1403, 2005.

magnétique (IRM)¹⁴, et également dans le domaine des matériaux avec leur inclusion dans différentes matrices de polymères^{15,7,6,9}.

Les propriétés magnétiques uniques de ces particules permettent en effet de conférer des propriétés nouvelles dans ces différents systèmes. Chaque particule magnétique étant un monoaimant, les interactions magnétiques sont un paramètre supplémentaire pour le contrôle de la structure et des propriétés des matériaux. Lorsqu'elles sont dispersées en solution, de telles particules d'oxydes de fer d'un diamètre de l'ordre de 10nm sont appelées fluides magnétiques ou encore ferrofluides. De nombreuses voies de synthèse de ces nanoparticules se sont développées ces quarantes dernières années pour la formulation de nouveaux ferrofluides.

C'est cette particularité qui fait que les nanoparticules magnétiques sont de très bons candidats pour servir de charges renforçantes dans les systèmes polymères. Les paramètres habituels tels que la taille et la concentration en particules vont pouvoir être variés, et l'application d'un champ magnétique durant la synthèse va permettre de contrôler la dispersion par un paramètre extérieur supplémentaire. Une autre façon de moduler la dispersion des nanoparticules est de modifier chimiquement leur surface, en greffant différents types d'espèces (silanes^{16,17}, silice¹⁸, or¹⁹ ...) ou encore des chaînes de polymère. L'intérêt pour notre système d'obtenir des particules greffées est de pouvoir jouer sur la dispersion des particules au sein du nanocomposite par un double contrôle : champ magnétique/greffage, puisqu'il est

-
- [14] L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J. J. Le Jeune, and P. Jallet. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as mri contrast agents : A parametric study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212(2) :474–482, 1999.
- [15] D. Fragouli, R. Buonsanti, G. Bertoni, C. Sangregorio, C. Innocenti, A. Falqui, D. Gatteschi, P. D. Cozzoli, A. Athanassiou, and R. Cingolani. Dynamical formation of spatially localized arrays of aligned nanowires in plastic films with magnetic anisotropy. *ACS Nano*, 4(4) :1873–1878, 2010.
- [7] E. Coquelle and G. Bossis. Mullins effect in elastomers filled with particles aligned by a magnetic field. *International Journal of Solids and Structures*, 43(25-26) :7659–7672, 2006.
- [6] J. Jestin, F. Cousin, I. Dubois, C. Menager, R. Schweins, J. Oberdisse, and F. Boue. Anisotropic reinforcement of nanocomposites tuned by magnetic orientation of the filler network. *Advanced Materials*, 20(13) :2533–2540, 2008.
- [9] Z. Varga, G. Filipcsei, and M. Zrinyi. Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus. *Polymer*, 47(1) :227–233, 2006.
- [16] C. Flesch, M. Joubert, E. Bourgeat-Lami, S. Mornet, E. Duguet, C. Delaite, and P. Dumas. Organosilane-modified maghemite nanoparticles and their use as co-initiator in the ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 262(1-3) :150–157, 2005.
- [17] S. Mornet, J. Portier, and E. Duguet. A method for synthesis and functionalization of ultrasmall superparamagnetic covalent carriers based on maghemite and dextran. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1) :127–134, 2005.
- [18] C. Zhang, B. Wangler, B. Morgenstern, H. Zentgraf, M. Eisenhut, H. Untenecker, R. Kruger, R. Huss, C. Seliger, W. Semmler, and F. Kiessling. Silica- and alkoxysilane-coated ultrasmall superparamagnetic iron oxide particles : A promising tool to label cells for magnetic resonance imaging. *Langmuir*, 23(3) :1427–1434, 2007.
- [19] M. Chen, S. Yamamuro, D. Farrell, and S. A. Majetich. Gold-coated iron nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Applied Physics*, 93 :7551–7553, 2003.

1.1 Introduction

possible de modifier la dispersion de particules greffées de polymères au sein d'une matrice en modulant le rapport des masses chaînes libres/chaînes greffées²⁰.

1.1.1 Les différentes voies de synthèse des nanoparticules magnétiques

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour synthétiser les particules magnétiques. La principale difficulté consiste à définir des conditions expérimentales permettant d'obtenir une population de nanoparticules monodisperse en taille. Du fait de la nature très sensible de leurs interactions et de leur utilisation dans des systèmes où un contrôle de ces interactions est indispensable, il est nécessaire d'avoir des objets en solution bien définis afin d'éviter toute déstabilisation. Les synthèses les plus employées évitent des étapes de purification trop complexes telles que l'ultracentrifugation ou bien la chromatographie à exclusion de taille, qui peuvent engendrer un risque d'agrégation irréversible.

1.1.1.1 La technique de la coprécipitation

La méthode la plus employée, et également la plus simple, est la technique de coprécipitation de fer II et III, connue sous le nom de procédé Massart²¹. Cette synthèse très robuste et efficace consiste à précipiter des sels ferriques et ferreux dans des conditions stœchiométriques en milieu acide. Il en résulte des particules de magnétite (Fe_3O_4) qui peuvent être oxydées en particules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). En général on applique un procédé de tri en taille²² basé sur des transitions de type gaz-liquide afin de réduire la polydispersité de la solution de particules synthétisées. Le principal avantage de cette méthode réside dans la possibilité de synthétiser des quantités importantes de particules (typiquement 1L à 2.5% v/v). Néanmoins, comme il vient d'être mentionné, le contrôle de la polydispersité en taille des particules est limité puisque seuls les facteurs cinétiques contrôlent la croissance des particules. Dans ce procédé, il existe deux étapes importantes²³ : la nucléation du premier grain,

[20] C. Chevigny, F. Dalmas, E. Di Cola, D. Gigmes, D. Bertin, F. Boue, and J. Jestin. Polymer-grafted-nanoparticles nanocomposites : Dispersion, grafted chain conformation, and rheological behavior. *Macromolecules*, 44(1) :122–133, 2011.

[21] R. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions On Magnetism*, 17(2) :1247–1248, 1981.

[22] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, and E. Hasmonay. Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149(1-2) :1–5, 1995.

[23] H. C. Schwarzer and W. Peukert. Tailoring particle size through nanoparticle precipitation. *Chemical Engineering Communications*, 191(4) :580–606, 2004.

qui a lieu quand la concentration des espèces dépasse le point critique de supersaturation, suivi de la croissance lente du nucléi, par la diffusion des solutés jusqu'à la surface du cristal. Ces étapes doivent être séparées dans le temps afin d'obtenir des particules relativement monodisperses. La taille et la forme des particules peuvent être modulées en ajustant le pH, la force ionique, la température, le rapport FeII/FeIII ainsi que par la nature des sels utilisés²⁴.

1.1.1.2 Synthèse dans des environnements contraints

Afin de réduire la polydispersité en taille des particules synthétisées à partir du procédé Massart, de nombreuses méthodes sont actuellement développées en utilisant des environnements contraints. Ces méthodes compliquées à mettre en œuvre nécessitent le développement de nanoréacteurs qui sont généralement synthétiques ou biologiques. On peut citer l'utilisation de surfactants qui peuvent spontanément former des nano gouttelettes de taille variable, des micelles ou encore des émulsions²⁵. Dans ces synthèses, les solutions aqueuses contenant les sels ferriques et ferreux sont encapsulées par une couche de surfactants qui les sépare d'une solution organique. Ces systèmes peuvent donc imposer des contraintes cinétiques et thermodynamiques grâce à un confinement qui limite la nucléation et la croissance des grains. Une grande diversité de nanoparticules magnétiques peut ainsi être obtenue en variant la température, la nature, la quantité de surfactant et la phase organique.

1.1.1.3 Autres types de synthèses

Une autre classe de réactions à haute température^{26,27} permet de moduler la taille des nanoparticules et de réduire la polydispersité. Les températures élevées permettent de décomposer des précurseurs de fer tels que Fe(Cu)₃ ou Fe(CO)₅ en utilisant des solvants organiques ou des surfactants. Comme pour les autres types de synthèse, la taille et la morphologie des particules formées peuvent être contrôlées en fonction des paramètres de synthèse. Enfin,

[24] D. Thapa, V. R. Palkar, M. B. Kurup, and S. K. Malik. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters*, 58(21) :2692–2694, 2004.

[25] M. P. Pileni and N. Duxin. Micelle technology for magnetic nanosized alloys and composites. *Chemical Innovation*, 30(2) :25–33, 2000.

[26] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. Bin Na. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *Journal of the American Chemical Society*, 123(51) :12798–12801, 2001.

[27] S. H. Sun and H. Zeng. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(28) :8204–8205, 2002.

1.1 Introduction

on peut citer d'autres procédés de synthèse utilisant des réactions sol-gel²⁸ qui permettent de moduler la structure des grains, des méthodes électrochimiques, des réactions utilisant la technologie des aérosols qui ont l'avantage de produire de très grandes quantités de particules, ou bien encore des procédés par sonolyse qui permettent de décomposer des précurseurs organométalliques²⁹.

Dans notre cas, nous avons choisi la méthode de la coprécipitation pour sa robustesse, ses grandes quantités de particules synthétisées et sa simplicité de mise en œuvre, puisqu'elle ne nécessite pas de molécules stabilisantes supplémentaires comme dans les autres procédés. Suivie d'une procédure de tri en taille, elle permet d'obtenir diverses populations de nanoparticules avec des tailles variables comprises entre 5nm et 11nm. Cette gamme est parfaitement adaptée à nos systèmes, puisque pour ces tailles les différentes interactions interparticulaires jouent un grand rôle dans la stabilité des solutions. En effet, sans application d'un champ magnétique, pour les particules de petite taille, les interactions magnétiques dipolaires anisotropes sont très faibles comparées aux interactions isotropes (électrostatiques, Van der Waals). Lorsque les particules sont de plus grande taille, les interactions anisotropes peuvent devenir dominantes par rapport aux interactions isotropes³⁰. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, il existe également une compétition très subtile entre les différentes interactions interparticulaires³¹.

1.1.2 Stabilité des ferrofluides

Pour pouvoir utiliser les propriétés spécifiques des ferrofluides, notamment pour leur inclusion en tant que charge au sein d'une matrice de polymères, il doivent être stables, même en présence d'un champ magnétique. Cette stabilité dépend de la contribution relative des forces interparticulaires qui existent au sein d'une solution de particules.

-
- [28] F. delMonte, M. P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocana, A. Roig, E. Molins, K. OGrady, and C. J. Serna. Formation of gamma-fe₂o₃ isolated nanoparticles in a silica matrix. *Langmuir*, 13(14) :3627–3634, 1997.
- [29] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller. Magnetic iron oxide nanoparticles : Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6) :2064–2110, 2008.
- [30] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 68 :021405, 2003.
- [31] G. Meriguet, F. Cousin, E. Dubois, F. Boue, A. Cebers, B. Farago, and R. Perzynski. What tunes the structural anisotropy of magnetic fluids under a magnetic field? *Journal of Physical Chemistry B*, 110(9) :4378–4386, 2006.

1.1.2.1 Interactions à courte portée

À très courte portée, il existe des forces répulsives de volume exclu qui sont extrêmement intenses et traduisent le fait que les particules ne peuvent pas s'interpénétrer. De même, lorsque des couches de polymère ou des tensioactifs sont adsorbés à la surface des particules, il existe des forces répulsives d'origine stérique ou entropique très intenses à courte portée. Ces forces stériques permettent souvent la stabilisation du système. Il existe également les forces de Van der Waals, qui sont attractives et à très courte portée et résultent de l'interaction entre les dipôles instantanés portés par les atomes, provenant de la fluctuation de leur nuage électronique. Ces forces provoquent souvent la déstabilisation du système.

1.1.2.2 Interactions électrostatiques

Lorsque les particules sont dispersées dans un solvant polaire, elles portent des charges de surface qui confèrent au système des répulsions électrostatiques à longue portée plus ou moins fortes lorsque les charges sont de même signe. Ces interactions proviennent de la dissociation des groupements Fe-OH ionisables présents à la surface des particules. En solvant aqueux, ces groupements sont amphotères et confèrent des densités superficielles de charge à la surface des particules qui dépendent du pH. En milieu acide la surface des particules porte des groupements Fe-OH₂⁺ alors qu'en milieu basique les particules sont stabilisées par des groupements Fe-O⁻.

Les charges de surface peuvent également dépendre de l'adsorption d'ions à la surface des particules ainsi que des contre-ions présents en solution qui assurent l'électroneutralité du système. Ces derniers, portant tous la même charge, se repoussent et tendent à s'éloigner de la surface des particules afin d'augmenter leur entropie. Néanmoins, le potentiel important présent à la surface des particules tend à les ramener au voisinage de la particule. De ces deux effets antagonistes résultent l'apparition d'une zone proche de la surface des particules, où les contre-ions sont partiellement liés à la surface, qui est appelée couche de Stern, et d'une zone contenant les ions les plus éloignés appelée couche de Helmholtz³². L'extension et la structure de cette double couche peuvent être à l'origine de la stabilité ou de la non stabilité des particules en solution. En effet, si deux particules se rapprochent l'une de l'autre il va y avoir une compétition entre des répulsions provenant du non recouvrement des doubles couches et des attractions résultant du fait que les charges présentes à la surface des particules écrantent les répulsions électrostatiques. Plus la concentration en ions est importante,

[32] J. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press : New York, 1992.

1.1 Introduction

plus les répulsions sont écrantées. Le système est donc moins stable. L'épaisseur caractéristique de la double couche est appelée la longueur de Debye et dépend de la force ionique.

1.1.2.3 Forces de déplétion

Il peut également exister des forces de déplétion dans des solutions contenant plusieurs types d'espèces (particules, polymères, etc.) lorsqu'elles sont de tailles très différentes. Comme l'ont décrit Asakura *et al*³³, dans le cas de mélanges particules/polymères, l'ajout de chaînes polymères ne s'adsorbant pas à la surface des particules et se comportant comme des sphères dures (régime semi-dilué et concentré) peut induire des forces de déplétion et conduire à l'agrégation des particules lorsque la taille du polymère est grande par rapport à la taille des particules. La portée caractéristique de cette force dépend de la taille de la chaîne polymère. Cette dernière est égale au rayon de giration R_g en régime dilué, ou à la longueur de maille de réseau ξ en régime semi-dilué. En effet, les chaînes polymères exercent une pression osmotique constante sur toute la surface des particules. Lorsque les particules se rapprochent, une partie de l'espace au voisinage de la surface va devenir inaccessible aux chaînes polymères et la pression qu'elles exercent sur le volume accessible va entraîner une attraction effective entre les particules conduisant à la destabilisation du système.

1.1.2.4 Particularité des ferrofluides : interactions dipolaires magnétiques

Comparé aux autres dispersions colloïdales, les ferrofluides possèdent des interactions dipolaires magnétiques, qui permettent de moduler très finement leur dispersion et d'obtenir des transitions de type gaz-liquide. Cette particularité provient de la forme du potentiel interparticulaire qui est modifié par les interactions dipolaires qui permettent de stabiliser une phase de type liquide. Les particules magnétiques possèdent un dipôle magnétique permanent. Hors champ magnétique, il existe des interactions dipolaires à longue portée qui dépendent de l'orientation des dipôles et un moyennage dans toutes les directions de l'espace fait apparaître un potentiel d'interaction magnétique globalement attractif, qui dépend du rayon de la particule à la puissance 3 (R_{part}^3). Lorsque le couplage magnétique est faible, par exemple pour des particules de petites tailles, le potentiel interparticulaire reste isotrope. En revanche, pour des particules de plus grande taille, le potentiel devient anisotrope du fait des corrélations entre dipôles.

[33] S. Asakura and F. Oosawa. On interaction between 2 bodies immersed in a solution of macromolecules. *Journal of Chemical Physics*, 22(7) :1255–1256, 1954.

L'application d'un champ magnétique entraîne l'orientation des dipôles et donc l'apparition d'interactions dipolaires plus ou moins fortes dans la direction parallèle au champ, à l'échelle de la particule. À l'échelle macroscopique, le comportement global de la solution va dépendre de l'emplacement de l'échantillon dans le diagramme de phase $\Pi = f(\phi)$ ³⁰. Mais, comme l'a fait remarquer F. Cousin³⁴, on n'est jamais très fort pour ce calcul. Brièvement, si le potentiel est faiblement répulsif ou légèrement attractif (proche de la transition gaz-liquide), une démixion peut être induite par le champ entre une phase concentrée et une phase diluée en raison de l'augmentation moyenne des attractions. En revanche, s'il se situe assez loin de la transition (régime répulsif), l'échantillon va rester dans le domaine monophasique et sa structure va dépendre de la compétition entre les répulsions électrostatiques isotropes (charges de surface et force ionique), les interactions attractives dipolaires anisotropes qui sont favorisées parallèlement au champ (effet du champ magnétique, taille des particules) et aussi des interactions répulsives anisotropes qui sont maximales parallèlement au champ (effet de champ démagnétisant)³¹.

1.1.3 Greffage en solution des nanoparticules magnétiques

De nombreuses stratégies de greffage, pendant ou après la synthèse des nanoparticules, sont actuellement développées pour permettre leur incorporation dans les organismes vivants (vectorisation, IRM...), en raison de leurs applications dans le domaine biomédical²⁹. Le greffage est également utilisé pour la stabilisation des nanoparticules en solution, avec par exemple le greffage de silice^{35,36} qui permet d'obtenir des particules stables à pH=7 et qui améliore leur stabilité chimique. Le greffage de molécules de silane par condensation d'un organosilane est très souvent employé pour ensuite greffer de manière covalente d'autres molécules ou polymères, comme par exemple le Dextran³⁷.

Nous ne décrivons pas ici les nombreux protocoles de greffage existants qui ont été développés pour le greffage des nanoparticules magnétiques par différents polymères (poly(ϵ -

[34] F. Cousin. *Comportement de phase de colloïdes sphériques et plaquettaires*. PhD thesis, Université Paris VI, 2000.

[35] A. I. Lesnikovich, T. M. Shunkevich, V. N. Naumenko, S. A. Vorobyova, and M. V. Baykov. Dispersivity of magnetite in magnetic liquids and the interaction with a surfactant. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 85(1-3) :14–16, 1990.

[36] V. Maurice, T. Georgelin, J. M. Siaugue, and V. Cabuil. Synthesis and characterization of functionalized core-shell gamma fe2o3-sio2 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(10) :1408–1413, 2009.

[37] M. C. Bautista, O. Bomati-Miguel, M. D. Morales, C. J. Serna, and S. Veintemillas-Verdaguer. Surface characterisation of dextran-coated iron oxide nanoparticles prepared by laser pyrolysis and coprecipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1) :20–27, 2005.

1.1 Introduction

caprolactone)³⁸, polyéthylène glycol³⁹, poly(acide lactique)⁴⁰ etc), mais nous allons nous attacher à décrire la technique de greffage que nous avons choisie pour le polystyrène ainsi que la méthode de polymérisation qui a été employée.

1.1.3.1 Techniques de fonctionnalisation de nanoparticules

Il existe deux voies pour obtenir des particules greffées : la première consiste à lier de manière covalente la particule et la couronne de polymère, la seconde repose sur la simple adsorption des chaînes de polymère à surface de la particule⁴¹ sans formation de liaisons covalentes. Cette dernière est peu utilisée, puisqu'elle n'assure pas une bonne stabilité des objets formés qui sont thermiquement instables et très sensibles aux changements de solvants. En ce qui concerne la première voie citée il existe deux techniques de greffage : le « grafting onto » et le « grafting from ».

« grafting onto »

Cette méthode consiste à greffer directement sur la surface des particules des chaînes de polymère préalablement synthétisées et parfaitement caractérisées. Elle a l'avantage de pouvoir être utilisée avec un très grand nombre de polymères différents de masses relativement élevées. Concernant les travaux antérieurs utilisant cette méthode sur les particules magnétiques, on peut citer Flesh *et al*³⁸ avec le greffage de (poly(ϵ -caprolactone) et Ditsch *et al*⁴² avec le greffage de différents copolymères. Cette technique présente néanmoins l'inconvénient important pour notre application d'être limitée en densité de greffage ($d \approx 0.01 \text{ mol/nm}^2$) du fait de l'encombrement stérique entre chaînes. Un moyen d'obtenir un nombre de chaînes greffées plus important est de diminuer la masse des chaînes greffables. Zhang *et al*⁴³ (polyéthylène glycol/silice) ont réussi à obtenir des densités de greffage assez élevées de l'ordre de 0.6 mol/nm^2 , mais en utilisant des chaînes de masse très faible ($M_n = 5000 \text{ g/mol}$).

-
- [38] C. Flesch, C. Delaite, P. Dumas, E. Bourgeat-Lami, and E. Dugué. Grafting of poly(epsilon-caprolactone) onto magnetite nanoparticles. *Journal of Polymer Science Part A-polymer Chemistry*, 42(23) :6011–6020, 2004.
- [39] N. Kohler, G. E. Fryxell, and M. Q. Zhang. A bifunctional poly(ethylene glycol) silane immobilized on metallic oxide-based nanoparticles for conjugation with cell targeting agents. *Journal of the American Chemical Society*, 126(23) :7206–7211, 2004.
- [40] S. A. Gomez-Lopera, J. L. Arias, V. Gallardo, and A. V. Delgado. Colloidal stability of magnetite/poly(lactic acid) core/shell nanoparticles. *Langmuir*, 22(6) :2816–2821, 2006.
- [41] A. L. R. Bug, M. E. Cates, S. A. Safran, and T. A. Witten. Theory of size distribution of associating polymer aggregates .1. spherical aggregates. *Journal of Chemical Physics*, 87(3) :1824–1833, 1987.
- [42] A. Ditsch, P. E. Laibinis, D. I. C. Wang, and T. A. Hatton. Controlled clustering and enhanced stability of polymer-coated magnetic nanoparticles. *Langmuir*, 21(13) :6006–6018, 2005.
- [43] Z. K. Zhang, A. E. Berns, S. Willbold, and J. Buitenhuis. Synthesis of poly(ethylene glycol) (peg)-grafted colloidal silica particles with improved stability in aqueous solvents. *Journal of Colloidal and Interface Science*, 310(2) :446–455, 2007.

« **grafting from** »

Cet inconvénient est résolu en employant la méthode dite de « grafting from » qui consiste à faire croître les chaînes de polymères directement à partir de la surface des particules. Pour cela, un amorceur de polymérisation est greffé sur la surface des particules en mettant à profit la réactivité des groupements réactionnels portés par la particule. La réaction de polymérisation démarre alors à partir de ces amorceurs préalablement greffés de manière covalente. La densité de greffage peut alors être largement supérieure à celle du « grafting onto » (≈ 10 fois) puisqu'il y a beaucoup moins de gêne stérique. De nombreuses études utilisent cette technique pour greffer les particules magnétiques de polystyrène,^{44,45,46}. Par cette méthode, la densité de greffage peut donc être contrôlée et, associée à des techniques de polymérisation adéquates telle que la radicalaire contrôlée, la taille des chaînes greffées peut également être régulée. Le contrôle de ces deux paramètres est très important pour obtenir des nano-objets parfaitement bien définis.

1.1.3.2 Techniques de polymérisation

Le but de cette section est de rappeler brièvement les différentes techniques existantes et de présenter plus en détails la technique que nous avons employée.

La synthèse de nano-objets parfaitement bien définis nécessite l'emploi d'une polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). En effet, les polymérisations radicalaires classiques, même si elles sont abondamment utilisées dans l'industrie (tolérantes aux impuretés et applicables à tous les monomères), ont l'inconvénient d'être incontrôlables, de donner des masses greffées très polydisperses et ne permettent pas de contrôler les fonctions terminales des polymères. Trois principales techniques de PRC existent pour le greffage de nano-objets : la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP, *Atom Transfer Radical Polymerization*), la polymérisation aux nitroxydes (NMP, *Nitroxide Mediated Polymerization*) et enfin la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition/fragmentation (RAFT, *Reversible Addition Fragmentation chain Transfer*).

[44] R. Matsuno, K. Yamamoto, H. Otsuka, and A. Takahara. Polystyrene- and poly(3-vinylpyridine)-grafted magnetite nanoparticles prepared through surface-initiated nitroxide-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, 37(6) :2203–2209, 2004.

[45] I. Garcia, A. Tercjak, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm, and I. Mondragon. Generation of core/shell iron oxide magnetic nanoparticles with polystyrene brushes by atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-polymer Chemistry*, 45 :4744–4750, 2007.

[46] P. Liu, W. Zhong, H. G. Shi, and D. S. Xue. Polymer-grafted magnetite nanoparticles via a facile in situ solution radical polymerisation. *Journal of Experimental Nanoscience*, 4(4) :323–329, 2009.

L'ATRP

Dans le domaine de la synthèse d'objets greffés, l'ATRP est la technique la plus utilisée de part sa bonne versatilité vis à vis des monomères et de ses principaux ligands, amorceurs et sels métalliques qui sont commerciaux. Elle présente néanmoins un inconvénient de taille avec la présence en solution d'un complexe sel métallique/ligand qui est difficile à éliminer, et dont les étapes de purification peuvent déstabiliser les particules en solution. Le mécanisme de cette réaction a été développé simultanément par Matyjaszewski⁴⁷ et par Sawamoto⁴⁸. On peut citer les travaux de Wang *et al*⁴⁹ et Li *et al*⁵⁰ qui ont utilisé cette technique pour greffer des chaînes de PS à la surface de particules magnétiques.

La RAFT

Cette technique de polymérisation est actuellement en pleine expansion car elle permet le contrôle d'un grand nombre de monomères, mais elle nécessite une étape supplémentaire de purification pour éliminer la fonction terminale du polymère, ce qui n'est pas idéal dans notre cas. Elle a été reportée la première fois par Rizzardo *et al*⁵¹.

La NMP

Cette technique a été choisie ici car elle a l'avantage d'être robuste et moins sensible aux impuretés dans le milieu réactionnel. De plus, l'amorceur de polymérisation jouant également le rôle de contrôleur, cette technique « mono composant » demande moins d'étapes de purification et donc diminue le risque de destabilisation du sol. Elle possède néanmoins quelques défauts comme l'instabilité en température de l'amorceur (due aux fonctions alcoxyamines) et le caractère peu commercial de certains nitroxydes. De plus, cette technique est restreinte par rapport à l'ATRP vis à vis du nombre de monomères polymérisables, mais elle est très efficace dans le cas du styrène⁵². Matsuno et son équipe ont utilisé cette technique pour

-
- [47] J. S. Wang and K. Matyjaszewski. Controlled living radical polymerization - atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 117(20) :5614–5615, 1995.
- [48] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura. Polymerization of methyl-methacrylate with the carbon-tetrachloride dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(ii) methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system - possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28(5) :1721–1723, 1995.
- [49] Y. Wang, X. W. Teng, J. S. Wang, and H. Yang. Solvent-free atom transfer radical polymerization in the synthesis of fe₂o₃ @ polystyrene core-shell nanoparticles. *Nano Letters*, 3(6) :789–793, 2003.
- [50] G. F. Li, J. D. Fan, R. Jiang, and Y. Gao. Cross-linking the linear polymeric chains in the atrp synthesis of iron oxide/polystyrene core/shell nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 16(10) :1835–1837, 2004.
- [51] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer : The raft process. *Macromolecules*, 31(16) :5559–5562, 1998.
- [52] C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, 101(12) :3661–3688, 2001.

greffer des chaînes de PS⁵³ à la surface de particules de maghémite. Le principe de la NMP est représenté sur la figure 1.1⁵⁴.

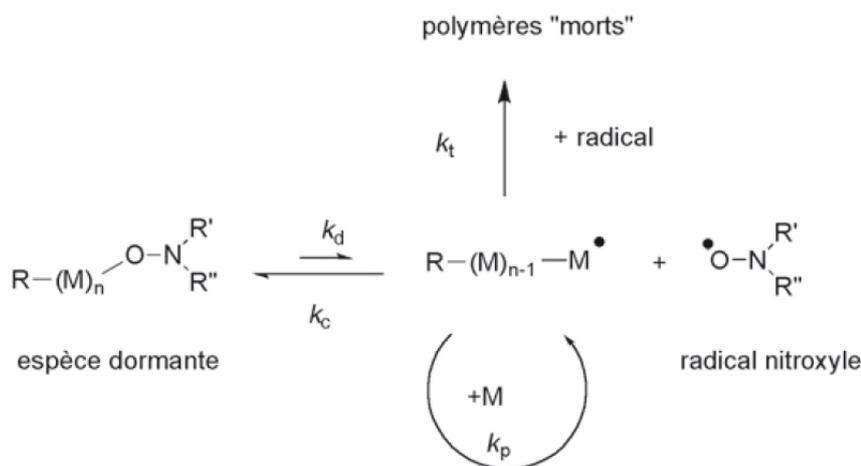


FIGURE 1.1 – Principe de la NMP

La NMP repose sur un équilibre réversible entre espèces dormantes et espèces actives, qui est fortement déplacé vers les espèces dormantes. Son mécanisme est fondé sur une rupture homolytique de la liaison C-ON, qui libère un radical alkyle. Ce dernier va s'ajouter sur un monomère pour donner une chaîne de polymère en croissance et un radical nitroxyde qui joue aussi le rôle de contrôleur. La cinétique de la réaction est contrôlée par l'effet radical persistant⁵⁵, présenté dans la figure 1.2.

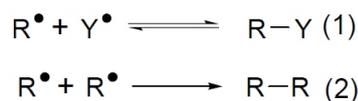


FIGURE 1.2 – Principe de l'effet radical persistant

L'effet radical persistant est une caractéristique cinétique particulière qui provoque un effet d'autorégulation de la polymérisation. Il est assuré par un radical persistant qui est une

[53] R. Matsuno, K. Yamamoto, H. Otsuka, and A. Takahara. Polystyrene-grafted magnetite nanoparticles prepared through surface-initiated nitroxyl-mediated radical polymerization. *Chemistry of Materials*, 15(1) :3-5, 2003.

[54] J Vinas. *Matériaux hybrides Polymères-Particules de silice : Synthèse et caractérisation*. PhD thesis, Université de Provence, 2008.

[55] H. Fischer. The persistent radical effect : A principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, 101(12) :3581-3610, 2001.

1.2 Synthèse et dispersion en solution des objets non greffés

espèce stable qui ne réagit pas avec elle-même, mais qui peut réagir avec d'autres radicaux. Y^\bullet représente un radical persistant et R^\bullet est un radical fugace. Au début de la réaction, les deux radicaux sont présents dans les mêmes proportions. Les composés R-R et R-Y vont être formés avec une consommation plus importante au cours du temps des radicaux R^\bullet et donc une plus grande quantité de radicaux Y^\bullet présents dans le milieu réactionnel. Cet excès déplace l'équilibre de la réaction (1) vers la formation de l'espèce R-Y. Tous les radicaux R^\bullet vont être consommés par la réaction (1), tandis que la réaction (2) sera négligeable. Dans notre cas, R^\bullet est le polymère en croissance et Y^\bullet le contrôleur.

1.2 Synthèse et dispersion en solution des objets non greffés

1.2.1 Synthèse

1.2.1.1 Protocole.

La maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est un oxyde de fer de type spinelle inverse lacunaire ayant un comportement ferrimagnétique. Les particules sont synthétisées par voie douce lors d'une polycondensation alcaline selon le procédé Massart²¹. La première étape consiste en une coprécipitation alcaline de chlorures ferreux et ferriques dans une solution d'ammoniaque molaire, selon la réaction suivante :



On obtient alors des particules de magnétite anioniques. La seconde étape consiste à désorber les contre-ions ammonium par ajout d'acide nitrique, ce qui permet d'oxyder partiellement la surface des particules désormais cationiques. Les particules de maghémite stables sont finalement obtenues en oxydant totalement les particules par ajout de nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)^+$. La solution finale contient donc des particules de maghémite stables dans le temps, chargées positivement avec des nitrates comme contre-ions en pH acide.

Par ce procédé, la charge de surface des particules dépend du pH de la solution aqueuse. Leur point de charge nulle étant à pH=7.2, elles sont chargées positivement en pH acide et chargées négativement en pH basique. La stabilité colloïdale de ces solutions est assurée par les répulsions électrostatiques liées à la charge de surface et sont stables pour un pH inférieur à 4 et supérieur à 10⁵⁶.

[56] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart. Ionic ferrofluids - a crossing of chemistry and physics.

A l'issue de la synthèse, un procédé de tri en taille a été effectué^{22, 57} afin de réduire la polydispersité importante de la solution. Ce procédé est basé sur les transitions de phase de type gaz-liquide par ajout progressif de HNO_3 qui déstabilise les particules par écrantage des interactions électrostatiques (surface et force ionique). Les plus grosses particules, du fait de la composante attractive du potentiel inter-particulaire (forces de Van der Waals et forces dipolaires), vont être déstabilisées pour un seuil en sel moindre que les petites particules. Il y a donc séparation de deux phases : l'une dense contenant les plus grosses particules et l'autre diluée contenant les plus petites particules. Les deux phases sont ensuite séparées et dessalées par plusieurs lavages à l'acétone puis à l'éther. Nous avons répété ce processus une seconde fois afin de réduire la polydispersité des solutions et ainsi obtenir 4 tailles différentes de particules, comme indiqué sur la figure 1.3.

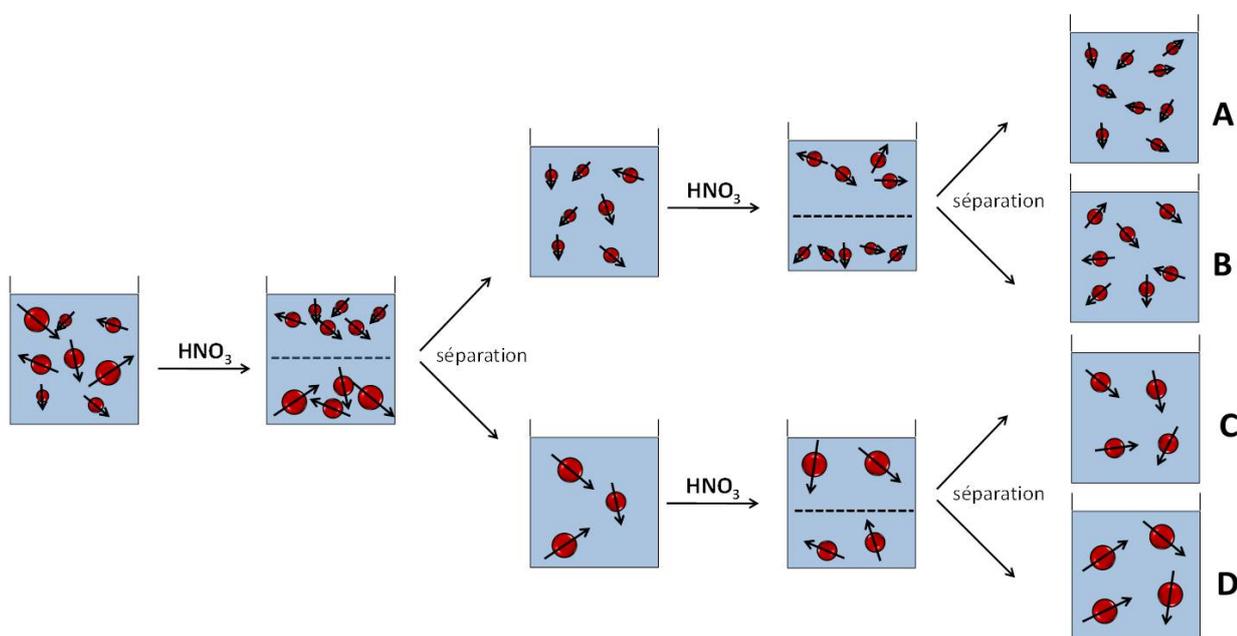


FIGURE 1.3 – Principe du tri en taille avec récupération des 4 tailles de particules A, B, C et D.

1.2.1.2 Caractérisation des nanoparticules en solution.

Avant toute utilisation des particules, il est essentiel de les caractériser finement afin de vérifier la stabilité colloïdale et de déterminer leur taille. Les 4 solutions ont été caractérisées par des mesures d'aimantation et par DXPA.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 85(1-3) :27–32, 1990.

[57] S. Lefebure, E. Dubois, V. Cabuil, S. Neveu, and R. Massart. Monodisperse magnetic nanoparticles : Preparation and dispersion in water and oils. *Journal of Materials Research*, 13(10) :2975–2981, 1998.

Mesures d'aimantation

Les solutions ont été analysées par des mesures d'aimantation à l'aide d'un magnétomètre vibrant de type Foner⁵⁸. Les nanoparticules de maghémite sont des mono-domaines ferrimagnétiques. L'aimantation de la nanoparticule est alors considérée comme un seul moment magnétique géant. Du fait de leur petite taille ($d \leq 15$ nm), l'énergie d'agitation thermique est prédominante sur l'énergie d'anisotropie. Cette dernière provient essentiellement de l'anisotropie de forme (aimantation selon la plus grande dimension) mais aussi de l'anisotropie magnétocristalline (directions de facile aimantation selon les axes cristallographiques). Du fait du mouvement brownien qui oriente de façon aléatoire les moments magnétiques, les solutions de maghémite ont un comportement général superparamagnétique. L'application d'un champ magnétique extérieur H , tend à faire s'aligner les nanoparticules le long de ce champ. Dans le cas d'une solution de nanoparticules sa courbe d'aimantation $M(H)$ suit la première loi de Langevin $L(d)$, de telle sorte que :

$$\frac{M(H)}{M_s}(d_0, \sigma) = \frac{\int_0^\infty p(d)L(d, H)dd}{\int_0^\infty d^3p(d)dd} \quad (1.2)$$

Avec M_s l'aimantation à saturation, d_0 le diamètre le plus probable des particules, σ l'écart type et $p(d)$ la distribution en taille des particules décrit par une loi log-normale (cf équation 1.3).

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right] \quad (1.3)$$

La modélisation de la forme de la courbe d'aimantation par l'équation 1.2, permet d'extraire plusieurs informations comme l'aimantation $M(H)$ de la solution et sa susceptibilité magnétique χ . On peut ainsi avoir accès à la fraction volumique en particules ϕ_{part} grâce à la valeur de M_s , à leur taille d_{part} et à la polydispersité σ de la solution. L'analyse des courbes d'aimantation des 4 solutions A, B, C et D est présentée sur la figure 1.4 et résumée dans le tableau 1.1.

On remarque que plus les particules sont grosses, plus l'alignement des moments magnétiques de toutes les nanoparticules a lieu pour une valeur de champ magnétique faible. Ceci provient du fait que l'aimantation des particules est proportionnelle à leur volume. La modélisation par la loi de Langevin est quasi parfaite pour les particules A, B et D. Aux faibles champs, dans le régime linéaire, la courbe d'aimantation est proportionnelle à la susceptibilité magnétique des particules. Dans ce régime, la modélisation de la courbe pour les

[58] S. Foner and E. J. McNiff. Very low frequency integrating vibrating sample magnetometer (vlfvsm) with high differential sensitivity in high dc fields. *Review of Scientific Instruments*, 39(2) :171, 1968.

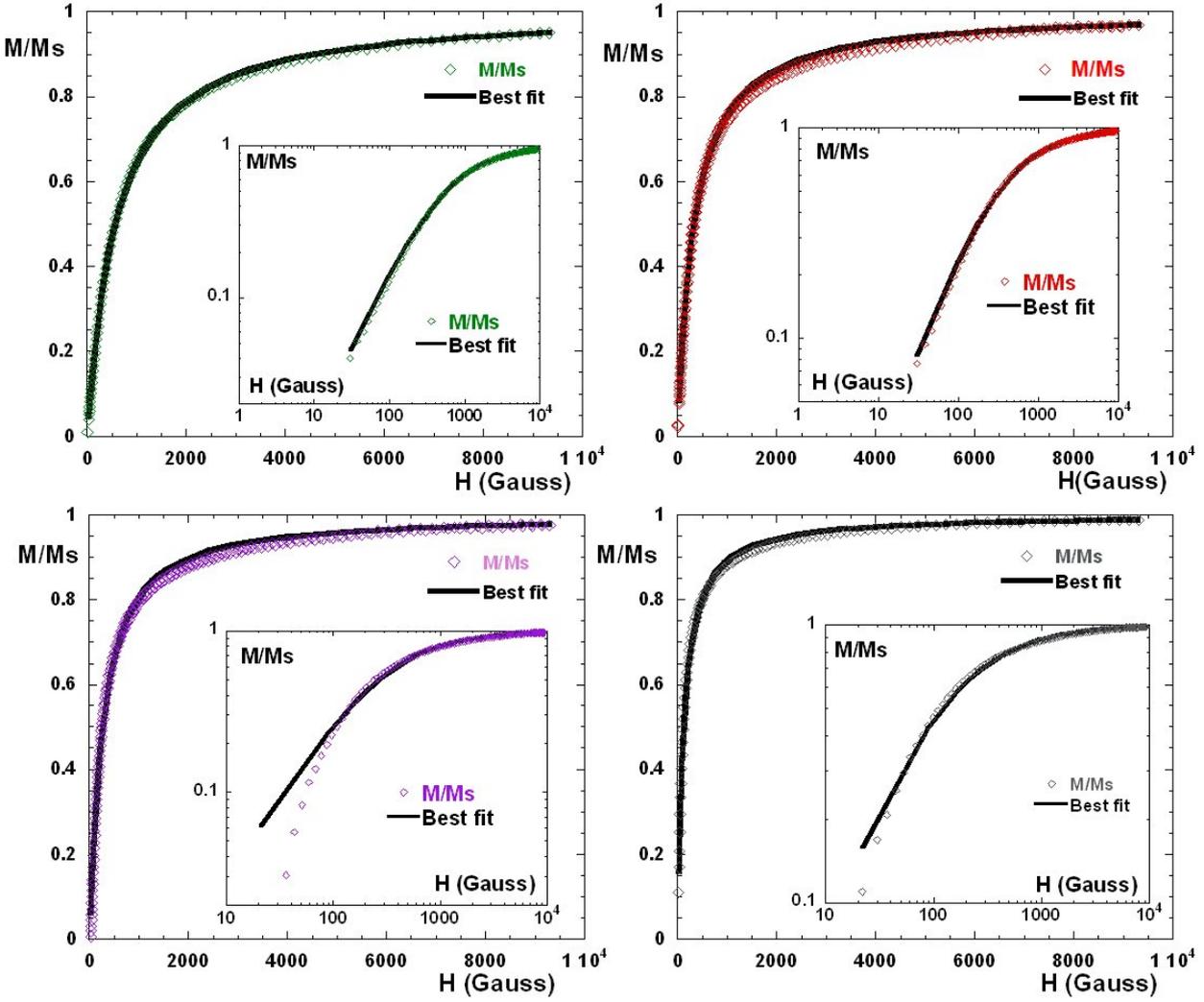


FIGURE 1.4 – Courbes d'aimantation des 4 solutions de particules A (en vert), B (en rouge), C (en violet) et D (en noir). La modélisation par la loi de Langevin est représentée en trait plein noir. En insert : représentation log-log pour mettre en exergue la susceptibilité χ aux faibles champs magnétiques

	ϕ_{part}	$R_0(\text{\AA}) ; \sigma(\text{aimantation})$	$R_0(\text{\AA}) ; \sigma(\text{DXPA})$	$R_{moy}(\text{\AA})(\text{DXPA})$
Particules A	0.058	$33 \pm 1 ; 0.29$	$32 \pm 1 ; 0.32$	37 ± 2
Particules B	0.036	$38 \pm 1 ; 0.32$	$38 \pm 1 ; 0.32$	45 ± 2
Particules C	0.028	$45 \pm 1 ; 0.34$	$45 \pm 1 ; 0.32$	51 ± 2
Particules D	0.017	$52 \pm 1 ; 0.34$	$54 \pm 1 ; 0.36$	65 ± 2

TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif des différentes solutions de nanoparticules en fin de tri en taille avec : ϕ_{part} la fraction volumique des nanoparticules dans les solutions finales, R_0 le rayon des nanoparticules, σ la polydispersité, R_{moy} le rayon moyen, mesurés par aimantation et DXPA.

1.2 Synthèse et dispersion en solution des objets non greffés

particules C n'est pas parfaite, probablement du fait d'un mauvais réglage du zéro en début de manipulation. Le tableau 1.1 indique que le tri en taille a été efficace puisqu'on a obtenu 4 tailles de nanoparticules avec des rayons compris entre 33Å et 52Å et des polydispersités de l'ordre de 0.3. Les solutions avec les nanoparticules de petites tailles sont plus concentrées, du fait du procédé de lavage.

Mesures par DXPA

Les solutions contenant les 4 tailles de particules ont également été caractérisées par des mesures de DXPA. Comme les nanoparticules sont des objets centro-symétriques, leur intensité diffusée s'écrit comme suit (1.4) :

$$I(q) = \Phi_{part}(\rho_{part} - \rho_{solv})^2 V_{part} P_{part}(q) S(q) \quad (1.4)$$

Avec ρ_{part} et ρ_{solv} qui sont respectivement les densités de longueur de diffusion des nanoparticules de maghémite et du solvant, V_{part} le volume des particules, $P_{part}(q)$ leur facteur de forme et $S(q)$ le facteur de structure.

En utilisant un modèle de sphères dures convolué avec une fonction log-normale (*cf* équation 1.3), qui rend compte de la polydispersité en taille des nanoparticules, nous avons déterminé les paramètres R_0 et σ de chaque solution. Afin de s'affranchir du facteur de structure, les solutions ont été diluées à 0.1%v/v. Le facteur de forme des nanoparticules s'écrit alors :

$$P_{part}(q) \propto \frac{N}{V} \int_0^\infty P_{sphere}(q, R) R^3 \times p(R, R_0, \sigma) dR \quad (1.5)$$

Avec N le nombre d'objets diffusants, V leur volume, $P_{sphere}(q, R)$ le facteur de forme d'une sphère de rayon R (*cf* équation 1.6) et $p(R, R_0, \sigma)$ la fonction log-normale définie précédemment (*cf* équation 1.3).

$$P_{sphere}(q, R) = \left[3 \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{(QR)^3} \right]^2 \quad (1.6)$$

La dilution des solutions permet de négliger les interactions entre particules et donc de s'affranchir du facteur de structure, qui tend vers 1. Cette mesure nous permet de déterminer P_{part} , qui donne la taille et la forme des nanoparticules (1.5).

L'absence d'oscillation dans le domaine des q intermédiaires indique que les particules sont relativement polydisperses. La pente en q^{-4} est caractéristique de la diffusion par une interface nette, et le plateau aux faibles q atteste de la présence d'objets de taille finie. Pour chaque solution, la meilleure modélisation est représentée en trait noir sur la figure et en insert dans une représentation en $q^4 I(q) = f(q)$. La valeur de q correspondante au maximum de la courbe est dans cette représentation directement liée au rayon moyen des

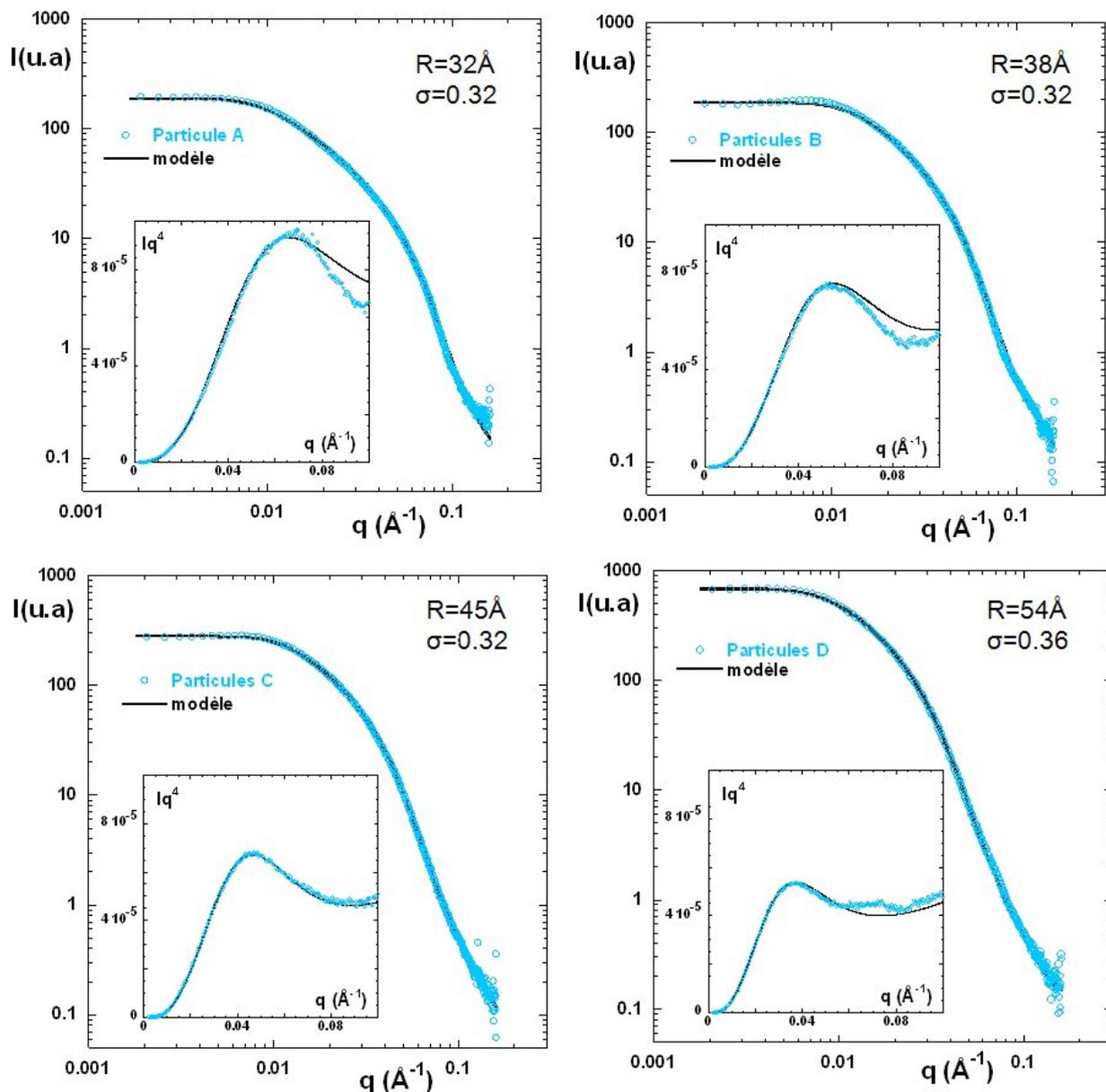


FIGURE 1.5 – Intensités diffusées par les 4 suspensions de particules (A, B, C et D) à 0.1% v/v dans l'eau. En insert $q^4 I(q)$ en fonction de q . Le trait noir correspond à la meilleure modélisation du facteur de forme, avec les paramètres R_0 et σ .

nanoparticules. Il y a un très bon accord entre le modèle et les mesures. Les résultats pour les 4 tailles de particules sont résumés dans le tableau 1.1 et sont comparés à ceux obtenus par les mesures d'aimantation. On observe un très bon accord entre les deux types de mesure. Les 4 solutions ont des polydispersités relativement proches ($\sigma \cong 0.3$) et des rayons moyens allant de 37\AA à 65\AA , prouvant que le tri en taille s'est bien déroulé. Le rayon moyen des nanoparticules $R_{moy-part}$ est obtenu par la relation :

1.2 Synthèse et dispersion en solution des objets non greffés

$$R_{moy-part}^3 = R_0^3 e^{(9/2)\sigma^2} \quad (1.7)$$

Il faut noter ici que la forme particulière de la courbe pour les nanoparticules A est différente de celle des autres. Aux q intermédiaires, il y a un changement de pente, suivi d'un maximum très peu marqué avant d'atteindre le plateau dans le régime de Guinier, indiquant que les particules sont très légèrement agrégées. La courbe a été modélisée avec des particules ayant un rayon de 32\AA avec une polydispersité de 0.32, mais avec un nombre d'agrégation de 2.7, sous la forme d'agrégats linéaires⁵⁹. Dans ce modèle, l'intensité diffusée s'exprime différemment selon la gamme de q bornée par qC_1 et qC_2 :

(i) Aux grands q (pour $q > qC_2$), l'intensité diffusée est décrite comme un facteur de forme $P(q, R_{part})$ des nanoparticules, comme donné dans l'équation 1.5.

(ii) Dans la gamme des q intermédiaires (pour $qC_1 > q > qC_2$), l'intensité diffusée est décrite par :

$$I(q) \approx q^{-Df} \quad (1.8)$$

(iii) Aux petits q (pour $q > qC_1$), l'intensité diffusée est égale à :

$$I(q) = \Phi \Delta \rho^2 N_{agr} P(q \rightarrow 0, R) \quad (1.9)$$

Avec N_{agr} le nombre de nanoparticules individuelles au sein de l'agrégat et Df la dimension fractale de l'agrégat égale à 1 dans le cas d'agrégats linéaires. Comme les particules sont dans des conditions de concentration diluée, les interactions entre les agrégats sont considérées comme négligeables et le facteur de structure inter-agrégat est donc égal à 1.

Cette agrégation n'est pas intrinsèque aux particules A (comme le prouvent les précédentes mesures d'aimantation), mais elle est due à l'utilisation d'eau distillée lors de la dilution de la solution à 0.1%v/v. En effet, la solution de particules A étant la plus concentrée des 4 solutions obtenues ($\phi = 5.8\%v/v$, cf tableau 1.1), il a fallu diluer d'un facteur proche de 60 pour atteindre $\phi = 0.1\%v/v$. Cette dilution trop importante a entraîné une augmentation du pH jusqu'à une valeur proche de la limite de déstabilisation des particules de maghémite, avec la formation de petits agrégats de taille finie. Une mesure plus propre aurait consisté à diluer les particules A avec une solution aqueuse d'acide nitrique afin de maintenir le pH à une valeur en dessous de 3.

[59] C. Riviere, C. Wilhelm, F. Cousin, V. Dupuis, F. Gazeau, and R. Perzynski. Internal structure of magnetic endosomes. *European Physical Journal E*, 22(1) :1–10, 2007.

1.2.2 Transfert dans le DMAc par dialyse

Les particules magnétiques initialement synthétisées dans l'eau sont ensuite transférées dans le Diméthylacétamide (DMAc), qui est le solvant utilisé pour la synthèse des films nanocomposites. Le DMAc est un solvant organique polaire ($\epsilon_r = 37.8$), de formule C_4H_9NO (cf figure 1.6) et considéré comme un solvant théta du PS.

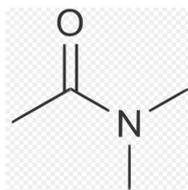


FIGURE 1.6 – Formule du Diméthylacétamide (DMAc).

Dans un premier temps, le transfert a été testé par la méthode mise au point par Jouault *et al*⁶⁰ dans le cas de transfert de billes de silice. Cette méthode consiste à ajouter un volume déterminé de DMAc ($T_{eb} = 167^\circ\text{C}$) et d'évaporer l'eau sous agitation à 80°C . Malheureusement, pour notre système ce procédé a conduit dans tous les cas à l'agrégation irréversible des nanoparticules (visible à la turbidité de la solution), due à la concentration progressive des sels de synthèse. Nous nous sommes donc tournés vers la technique de la dialyse qui permet d'échanger des solvants tout en conservant la stabilité colloïdale de la solution⁶¹ et qui permet aussi l'élimination des sels en excès. Le principe de l'expérience est expliqué dans la figure 1.7.

La suspension initiale de nanoparticules magnétiques dans l'eau est placée dans une membrane de dialyse constituée de cellulose régénérée, avec un seuil de coupure de 12000-14000 Da. Ce seuil a été choisi comme étant largement inférieur à la taille des particules, mais également suffisamment grand pour permettre un échange de solvants rapide. Nous avons également vérifié la tenue de la membrane face au DMAc qui est un bon solvant de nombreux composés organiques. La membrane est ensuite placée dans un réservoir de DMAc, dont le volume est environ dix fois plus important que celui de la solution situé dans la membrane, afin d'avoir une cinétique d'échange importante. Du fait de l'équilibre des potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane, la dialyse permet d'échanger progressivement

[60] N. Jouault, P. Vallat, F. Dalmas, S. Said, J. Jestin, and F. Boue. Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer-silica nanocomposites : Long-range effects in rheology. *Macromolecules*, 42 :2031–2040, 2009.

[61] A. S. Robbes, J. Jestin, F. Meneau, F. Dalmas, O. Sandre, J. Perez, F. Boue, and F. Cousin. Homogeneous dispersion of magnetic nanoparticles aggregates in a ps nanocomposite : Highly reproducible hierarchical structure tuned by the nanoparticles' size. *Macromolecules*, 43(13) :5785–5796, 2010.

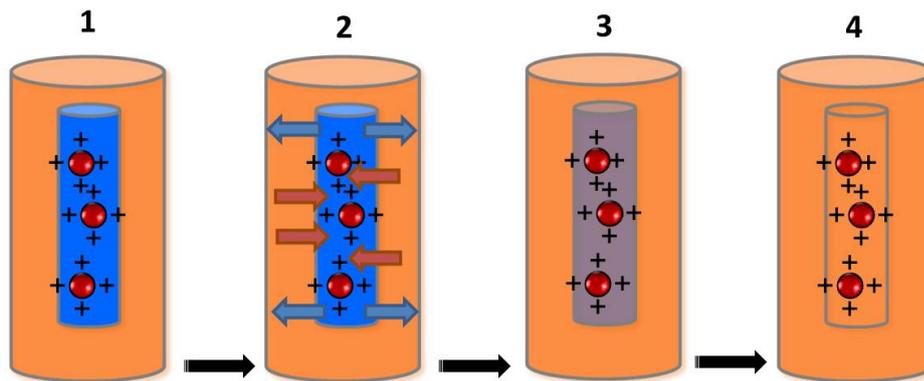


FIGURE 1.7 – Représentation schématique du principe de la dialyse. (1) Les particules magnétiques en milieu aqueux sont placées dans une membrane de dialyse, qui est plongée dans un bain de DMAc. (2) Afin d’atteindre l’équilibre du potentiel chimique, l’eau sort de la membrane vers le bain et le DMAc rentre dans la membrane. (3) Le bain est changé 2 à 3 fois, et le même processus d’échange a lieu, jusqu’à (4), élimination quasi complète de l’eau.

les molécules de solvants. La manipulation est répétée deux fois à 24h d’intervalle, afin de s’assurer qu’il ne reste pratiquement plus d’eau au sein de la solution de nanoparticules (dilution par 1000). À la fin, un test est effectué avec ajout d’une solution de polystyrène dans le DMAc. S’il reste des traces d’eau trop importantes, il y a agrégation des chaînes de PS et des particules, phénomène visible à l’œil nu, car la suspension devient instantanément turbide. En revanche, si le transfert s’est bien déroulé, les nanoparticules se mélangent parfaitement à la solution de chaînes de PS dans le DMAc.

Les 4 solutions de particules A, B, C et D ont ainsi été transférées dans le DMAc. Leur stabilité colloïdale après le transfert a été vérifiée par des mesures de DXPA. Dans un premier temps, la bonne dispersion des nanoparticules en régime dilué a été vérifiée afin de s’assurer que le transfert dans le DMAc n’induisait pas d’agrégation. Puis, nous avons comparé les spectres de diffusion en régime concentré dans les deux solvants (eau et DMAc) afin d’étudier l’influence du DMAc sur les interactions entre les nanoparticules.

Régime dilué

Le transfert des 4 solutions dans le DMAc a été réalisé juste après le tri en taille, c’est à dire aux concentrations décrites dans le tableau (1.1). Les solutions ont ensuite été diluées dans le DMAc à 0.1%v/v. Comme pour les particules dans l’eau, des mesures de DXPA ont été réalisées sur les solutions et sont présentées sur la figure 1.8.

Les 4 courbes ont un comportement similaire avec une pente en q^{-4} aux grands q et suivie, en allant vers les petits q , d’un plateau dans le régime de Guinier. La stabilité des particules n’est pas donc pas altérée par le transfert dans le DMAc. Ce résultat est d’ailleurs confirmé par la modélisation des courbes à l’aide de l’équation (1.5), réalisée avec des sphères polydis-

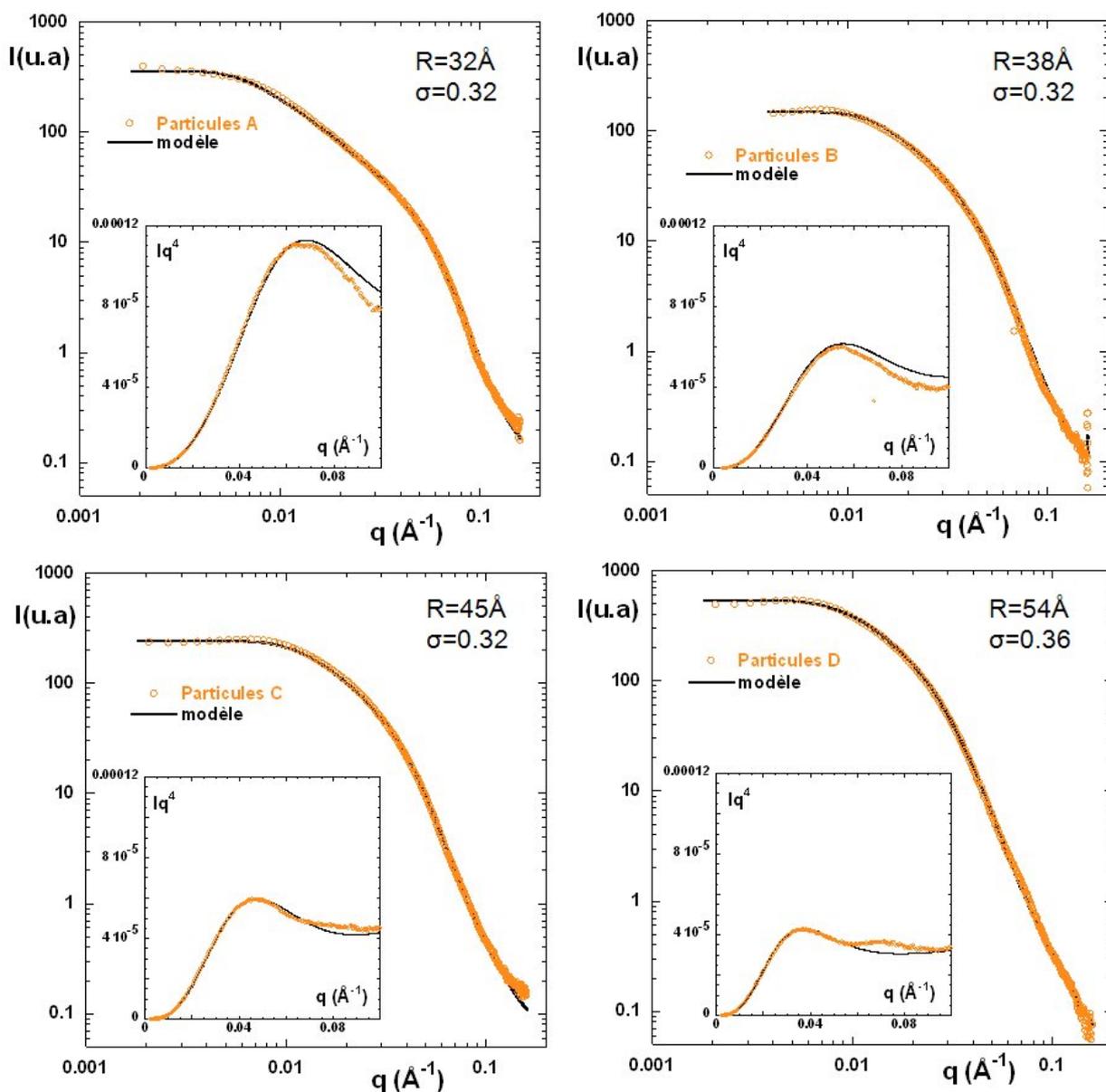


FIGURE 1.8 – Intensités diffusées par les 4 suspensions de particules (A, B, C et D) à 0.1%v/v dans le DMAc. En insert $q^4 I(q)$ en fonction de q . Le trait noir correspond à la meilleure modélisation du facteur de forme des particules, avec les paramètres R_0 et σ .

perses non agrégées et qui donne les paramètres R_0 et σ identiques aux solutions aqueuses (*cf* équations 1.4 à 1.6).

Régime concentré

Nous venons de voir que le changement de solvant n'induit pas d'agrégation forte des particules. Néanmoins, du fait de la valeur élevée de la constante diélectrique du DMAc ($\epsilon_r = 37.8$) et de l'abaissement de la force ionique lors de la dialyse, le transfert va induire une modifi-

1.2 Synthèse et dispersion en solution des objets non greffés

cation des interactions entre les nanoparticules de maghémite. Pour étudier ce phénomène, la figure 1.9 représente, pour les particules C, les courbes de DXPA mesurées à différentes fractions volumiques dans l'eau et dans le DMAc.

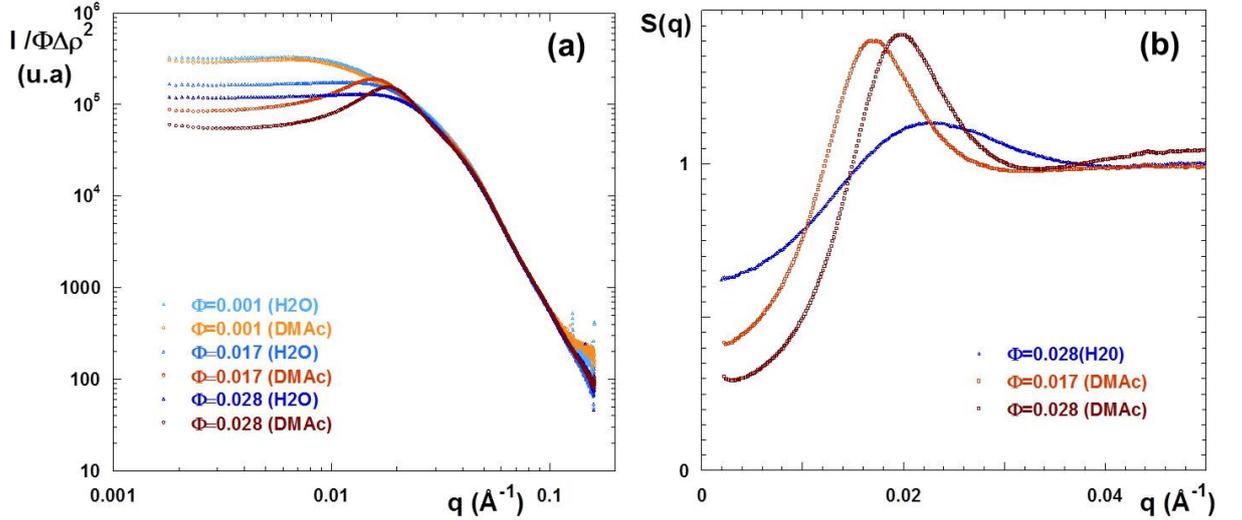


FIGURE 1.9 – (a) Intensités diffusées par les particules C dans l'eau et dans le DMAc à différentes fractions volumiques. Les intensités ont été normalisées par la fraction volumique des solutions ϕ et par le contraste $\Delta\rho^2$. (b) Comparaison des facteurs de structure des solutions concentrées de nanoparticules C, dans l'eau et dans le DMAc.

Dans le domaine des grands q , les courbes en régime dilué et concentré se superposent parfaitement sur la figure 1.9.a, puisque seul le facteur de forme des particules est sondé dans cette gamme de q . Il faut noter ici que les intensités ont été normalisées par la fraction volumique en particules ϕ et par le contraste entre les particules et le solvant $\Delta\rho^2 = (\rho_{part} - \rho_{solvant})^2$. À plus petits q , les courbes en régime concentré présentent un comportement différent de celui en régime dilué, avec la présence d'un maximum plus ou moins marqué selon le solvant utilisé et la concentration des particules. Ce maximum provient du fait que les interactions entre nanoparticules ne sont plus négligeables et donc que le facteur de structure n'est plus égal à 1 dans l'équation (1.4). Ce dernier peut être calculé en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des particules individuelles, puisqu'il n'y a pas d'agrégation. La figure 1.9.b compare les facteurs de structure pour deux fractions volumiques en particules, dans le DMAc et dans l'eau. À grands q , les facteurs de structure sont égaux à 1, suivi d'un pic de corrélation aux q intermédiaires, puis ils tendent vers des valeurs inférieures à 1 lorsque $q \rightarrow 0$. Ce comportement aux très petits q indique que les interactions

entre les nanoparticules sont répulsives et donc qu'il n'y a pas d'agrégation. Les particules sont dispersées de manière homogène, avec un pic de corrélation à q^* correspondant à une distance privilégiée dans l'espace direct. On remarque que pour les particules à $\phi = 1.7\%$ v/v, le pic est décalé vers les petits q ($q \approx 0.018 \text{Å}^{-1}$), comparé aux deux autres solutions à $\phi = 2.8\%$ v/v où $q^* \approx 0.022 \text{Å}^{-1}$. Connaissant q^* , on peut remonter à la distance moyenne entre les particules d_{moy} , qui est égale à $2\pi/q^*$ en considérant un réseau cubique, par la relation suivante :

$$d_{moy} = \left[\frac{2R_{moy-part}}{\pi/6\phi_{part}} \right]^{1/3} \quad (1.10)$$

avec $\phi_{part} = V_{part-moy}^3/d_{moy}^3$ la fraction volumique en particules, $R_{moy-part}$ leur rayon moyen, $V_{moy-part}$ le volume d'une particule et d_{moy} la distance moyenne entre les particules.

On a alors pour $\phi_{part} = 2.8\%$ v/v, $d_{moy} = 285 \text{Å}$ par la mesure et 272Å par le calcul. Ce très bon accord entre ces estimations confirme la dispersion parfaite des particules, à la fois dans l'eau et dans le DMAc. Dans ce solvant, on remarque que les maximums associés aux pics de corrélation du facteur de structure sur la figure 1.9.a, sont plus marqués que ceux dans l'eau. Ceci indique que les interactions entre particules sont plus répulsives dans le DMAc. On peut vérifier sur la figure 1.9.b, qui compare le facteur de structure à $\phi_{mag} = 2.8\%$ v/v dans les 2 solvants, que $S(q^*)_{DMAc}$ est supérieur à $S(q^*)_{eau}$ (1.4 vs 1.15). De même, la compressibilité du système est beaucoup moins importante dans le DMAc puisque $S(q)_{q \rightarrow 0}$ tend vers une valeur d'intensité plus basse que dans l'eau.

Cette différence peut être expliquée en faisant le bilan des interactions. Dans de telles suspensions de particules magnétiques en milieu acide, trois principales interactions contribuent au potentiel interparticulaire : (i) les interactions de Van der Waals, (ii) les interactions dipolaires magnétiques et (iii) les répulsions électrostatiques coulombiennes, décrites par la théorie DLVO³² :

$$\frac{V_{el}(r)}{k} T = \frac{Z_{part}^2 e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} \frac{e^{\kappa R}}{R} \quad (1.11)$$

où

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 I}{\epsilon_r\epsilon_0 k_B T}} \quad (1.12)$$

avec Z_{part} le nombre de charges porté par la nanoparticule, e la charge élémentaire d'un électron, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du milieu (78.5 dans l'eau, 35.4 dans le DMAc), k_B la constante de Boltzmann, T la température, κ l'inverse de la longueur de Debye et I la force ionique définie par $I = 1/2 \sum c_i z_i^2$ (c_i la concentration en espèces

1.2 Synthèse et dispersion en solution des objets non greffés

ioniques et Z_i leurs valences).

Avant l'échange de solvant, les particules sont chargées positivement et leur potentiel zéta ζ , mesuré par zétamétrie, est égal à 60mV¹. Après le transfert dans le DMAc, les nanoparticules portent toujours des charges positives, phénomène dû à la valeur élevée de la constante diélectrique du DMAc qui permet la dissociation des groupes Fe-OH à la surface des particules. Cependant, la charge de surface a été considérablement réduite, puisque le potentiel zéta est égal à 11mV. Or, d'après les mesures de facteurs de structure, le système est plus répulsif dans le DMAc. Cet important changement du potentiel interparticulaire ne peut être dû qu'à une forte augmentation des répulsions électrostatiques, puisque dans le DMAc les interactions attractives dipolaires sont exactement les mêmes qu'en milieu aqueux et que les interactions de Van der Waals sont du même ordre. Cette augmentation des répulsions électrostatiques a été permise grâce aux dialyses successives qui ont progressivement éliminé les ions en excès, induisant ainsi une baisse de la force ionique I à une valeur proche de 0 (seuls les contre-ions des nanoparticules assurent l'électroneutralité de la solution). Cette forte réduction de la force ionique I , combinée à la diminution de ϵ_r , a permis de compenser la diminution de Z_{part} , et donc de stabiliser les nanoparticules magnétiques dans le DMAc. Il est important ici de souligner que l'utilisation de la dialyse est cruciale pour cette étape de transfert de solvant. Comme il avait été évoqué au début de ce chapitre, des essais de transfert par évaporation de l'eau avaient été tentés mais sans succès (agrégation irréversible des particules), puisque les sels n'étaient pas éliminés mais concentrés.

Les résultats et conclusions qui viennent d'être présentés pour les particules C, sont également valables pour les autres particules A, B et D, comme l'indique les courbes de DXPA similaires représentées sur la figure 1.10.

Nous avons donc réussi à transférer des nanoparticules de maghémite dans un bon solvant du PS, le DMAc, en conservant la stabilité colloïdale des solutions. L'analyse de ces solutions par DXPA a permis de vérifier que les particules sont non agrégées et parfaitement stables dans le DMAc, grâce aux répulsions électrostatiques conservées lors du transfert de solvants par dialyse.

1. Les mesures de zétamétrie ont été réalisées sur un appareil *Delta Nano C, Beckman Coulter, France*

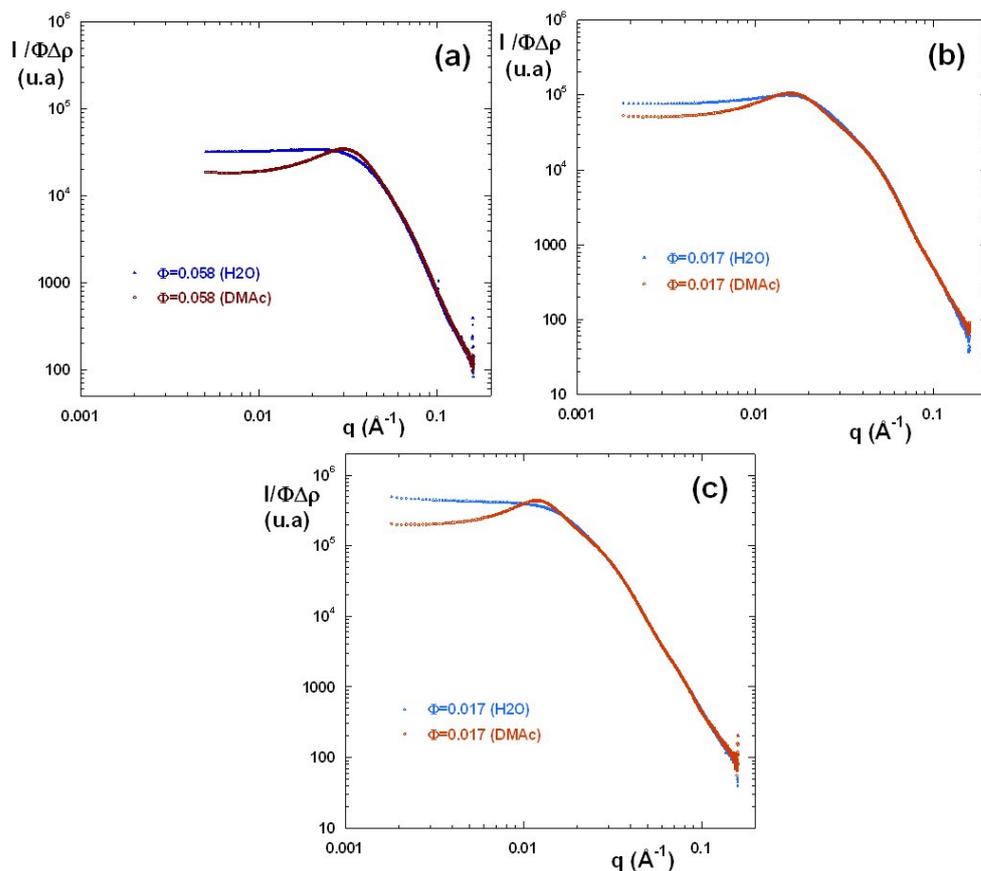


FIGURE 1.10 – Intensités diffusées par : (a) Les particules A dans l'eau et dans le DMAc en régime concentré à $\phi = 5.8\%$ v/v. (b) Les particules B dans l'eau et dans le DMAc en régime concentré à $\phi = 1.7\%$ v/v. (c) les particules D dans l'eau et dans le DMAc en régime concentré à $\phi = 1.7\%$ v/v. Les intensités ont été normalisées par la fraction volumique des solutions ϕ et par le contraste $\Delta\rho$.

1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées

1.3.1 Introduction

La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'obtention de particules de maghémite greffées de chaînes de PS stables en solution⁶². La technique de la NMP (Polymérisation aux Nitroxydes) a été choisie car elle implique un seul composant, limitant ainsi les risques d'agrégation. Chevigny *et al*⁶³ ont récemment mis au point un protocole de synthèse par

[62] A. S. Robbes, F. Cousin, F. Meneau, C. Chevigny, D. Gigmes, J. Fresnais, and J. Schweins, R. an Jestin. Controlled grafted brushes of polystyrene on magnetic gamma-fe203 nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization. *Soft Matter*, Soumis, 2011.

[63] C. Chevigny, D. Gigmes, D. Bertin, J. Jestin, and F. Boue. Polystyrene grafting from silica nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization (nmp) : synthesis and sans analysis with the contrast variation method. *Soft Matter*, 5(19) :3741–

1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées

grafting from en utilisant la NMP, qui permet d'obtenir des nanoparticules de silice parfaitement individuelles, stables en solution, greffées de PS. La plupart des résultats publiés concernant le greffage de particules magnétiques par du PS ne montrent pas un tel contrôle. Les auteurs^{44,64,65} obtiennent de bonnes densités de greffage (entre 0.2 et 2 mol/nm²) associées à un parfait contrôle de la masse des chaînes greffées ($I_p < 1.3$), mais dans tous les cas une agrégation partielle des particules est observée. Celle-ci est plus ou moins limitée par le greffage qui favorise la dispersion des objets en bon solvant. Notre but étant d'obtenir des particules de maghémite greffées de PS stables en solution, nous avons repris le protocole développé par Chevigny *et al* et nous l'avons adapté à la surface particulière de nos particules. La première difficulté a été de modifier la surface des nanoparticules afin de permettre la première étape du procédé de polymérisation, à savoir le greffage d'une couche de silanes. La deuxième difficulté a ensuite été de conserver la stabilité colloïdale de la solution tout au long des différentes étapes de la polymérisation.

1.3.2 Définition des conditions de synthèse

Le principe de la NMP sur particules consiste à lier de manière covalente l'initiateur de polymérisation (alkoxyamine), qui agit également comme contrôleur, directement à la surface des particules. Dans notre cas, nous avons utilisé l'alkoxyamine MAMA-SG1 qui est très efficace (*cf* figure 1.11). La synthèse de cet amorceur est décrite en annexe G.

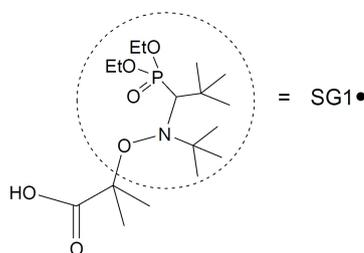


FIGURE 1.11 – Structure de l'amorceur MAMA-SG1.

Le procédé de synthèse est composé de deux étapes : (1) la fonctionnalisation de la surface des particules par une amine, via l'addition d'aminopropylsilane, afin de permettre (2) le surgreffage de l'amorceur. La silanisation des particules est ici une étape cruciale pour

3753, 2009.

- [64] Kothandapani Babu and Raghavachari Dhamodharan. Synthesis of polymer grafted magnetite nanoparticle with the highest grafting density via controlled radical polymerization. *Nanoscale Research Letters*, 4(9) :1090–1102, 2009.
- [65] S. Douadi-Masrouki, B. Frka-Petesic, M. Save, B. Charleux, V. Cabuil, and O. Sandre. Incorporation of magnetic nanoparticles into lamellar polystyrene-b-poly(n-butyl methacrylate) diblock copolymer films : Influence of the chain end-groups on nanostructuration. *Polymer*, 51(21) :4673–4685, 2010.

le bon déroulement de la polymérisation des particules. En effet, il s'agit de lier de manière covalente les molécules de silane aux particules, pour assurer la conservation de la stabilité colloïdale tout au long du procédé de polymérisation. Cette étape implique, au préalable, la modification de la surface des particules. Une fois les nanoparticules magnétiques greffées par l'amorceur, la polymérisation des chaînes de PS est réalisée directement à partir de la surface des particules. La figure 1.12 résume la stratégie de polymérisation employée.

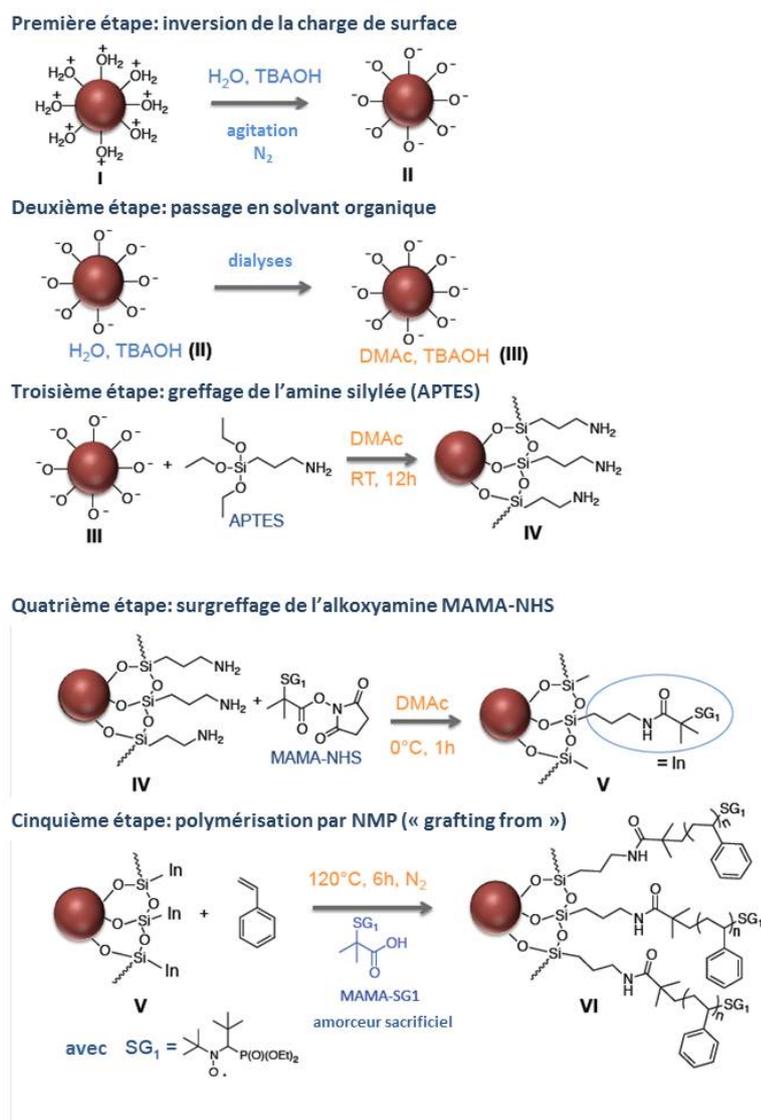


FIGURE 1.12 – Stratégie de polymérisation des nanoparticules magnétiques en 5 étapes : (1) l'inversion du signe des charges de surface afin de permettre le greffage covalent des molécules de silane, (2) le transfert des particules dans le DMAC par des dialyses successives, (3) la silanisation de la particule, (3) le surgreffage de l'amorceur de polymérisation, et enfin (5) la polymérisation des chaînes de polystyrène.

1.3.2.1 Modification de la charge des particules : passage en milieu basique

Comme nous l'avons vu dans la section 1.2.1, en fin de synthèse après le tri en taille les particules sont en milieu acide à $\text{pH}=2$, avec une surface chargée positivement (OH_2^+). Afin de rendre possible la réaction d'hydrolyse entre les molécules de silane et les particules, la fonction alcool présente à leur surface doit être réactive, c'est à dire non protonée, afin d'avoir accès à la nucléophilie de l'atome d'oxygène. Une procédure bien établie pour changer la charge de surface des particules de maghémite consiste à changer brutalement le pH de la solution pour se trouver en milieu fortement basique⁶⁶. Les particules de maghémite ayant un point de charge nulle (pH pour lequel le signe des charges de surface s'inverse) aux alentours de $\text{pH}=7.2$, sont cationiques en milieu acide et anioniques en milieu basique, avec une surface comportant des groupes FeO^- , comme représenté sur le schéma 1.13.



FIGURE 1.13 – Stabilité de suspensions de particules de maghémite en fonction du pH .

Pour greffer de manière covalente les particules de silane, il est donc nécessaire de changer le pH de la suspension de particules. Pour s'assurer de la conservation de la stabilité colloïdale, il est impératif de passer au dessus de $\text{pH}=10$ afin que la densité de charges à la surface des particules soit suffisante pour que les répulsions électrostatiques stabilisent la suspension. De manière pratique, en milieu basique, on se situe toujours au dessus de $\text{pH}=12$. Il a en effet été démontré que dans la gamme de pH située entre $\text{pH}=10$ et $\text{pH}=12$, des phases gel se forment, qui résultent probablement de l'agrégation de quelques agrégats « vivants » présents en solution⁶⁶.

Le changement de pH se fait par ajout progressif d'une base forte dans la solution de particules. L'hydroxyde de tétraméthylammonium ($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$, appelé TAMOH) est communément employé du fait de la taille importante de ses contre-ions qui permettent de stabiliser les particules. Pour des bases fortes avec des ions plus petits (NaOH , KOH), une destabilisation des particules est induite par une condensation importante des ions dans la couche de Stern, conduisant alors à une charge effective de surface trop basse. Ce protocole de changement de surface est valable en milieu aqueux, mais il ne faut pas perdre de vue que, *in*

[66] E. Hasmonay, A. Bee, J. C. Bacri, and R. Perzynski. pH effect on an ionic ferrofluid : Evidence of a thixotropic magnetic phase. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(31) :6421–6428, 1999.

fine, les particules doivent être transférées dans le DMAc afin de réaliser la polymérisation des chaînes de PS. Malheureusement, le TAM s'est révélé être insoluble dans ce solvant, ce qui empêchait son utilisation dans notre cas. Il a donc fallu trouver un autre sel, étant à la fois une base forte avec des ions de taille importante et solubles dans le DMAc. Après de nombreux tests réalisés avec différentes bases fortes, l'hydroxyde de tétrabutylamonium ($(C_4H_9)_4N^+OH^-$, appelé TABOH) s'est révélé avoir toutes ces qualités.

Pour des raisons de quantité de solutions de particules, nous avons travaillé dans cette partie avec des particules provenant d'une autre synthèse, que nous appellerons par la suite particules P. Leurs caractéristiques ont été mesurées par des mesures d'aimantation combinées à des mesures de DNPA et trouvées égales à $R_0 \approx 40\text{\AA}$, $\sigma \approx 0.3$. La solution de TABOH est ajoutée goutte à goutte dans la solution acide de nanoparticules sous agitation. Le pH est mesuré en continu tout au long de la procédure. Durant l'augmentation progressive du pH, les nanoparticules passent par un état d'agrégation réversible (figure 1.13), caractérisé par une solution turbide entre pH=4 et pH=10 avec un floc turbide macroscopique vers pH=7. À la fin de la procédure, lorsque le pH est légèrement supérieur à 13, la solution est redevenue limpide. Cette observation montre le passage du PZC des particules et donc le changement de signe des charges de surface. La solution basique est ensuite agitée 12 heures sous azote, afin de prévenir d'éventuels problèmes de carbonatation de la solution.

Les ions en excès (NO_3^- , TBA^+ , OH^-) doivent ensuite être éliminés. La première idée a été de procéder par dialyse contre une solution de DMAc. Cette procédure aurait permis d'éliminer les ions tout en échangeant de solvant. Cependant, les tests ont montré l'apparition de nombreuses fuites au niveau de la membrane de dialyse, rendant impossible la manipulation. Ceci s'explique par le fait que les ions TBA étant très hygroscopiques, ils absorbent toutes les traces d'eau résiduelles dans la membrane de cellulose plongée dans le DMAc, qui devient alors très sèche et se fissure. Il a donc été nécessaire de passer par une première étape d'élimination des sels de TBA en milieu aqueux en excès, en faisant une dialyse contre une solution aqueuse contenant des ions TBA, et de ensuite passer les nanoparticules dans le DMAc, par une autre série de dialyses contre une solution de DMAc. Le schéma 1.14 récapitule les différentes étapes du transfert du solvant.

1.3.2.2 Silanisation des particules et diagramme de stabilité en fonction de pH

Une seconde précaution doit également être prise en compte lors de l'échange des solvants par dialyse, puisque l'ajout de la solution de silanes va diluer la solution de particules et donc faire baisser son pH. Si, lors des deux étapes citées ci-dessus, trop d'ions sont éliminés, la solution va avoir un pH proche de la limite de stabilité pH_{lim} (*cf* figure 1.13) et l'ajout de la solution de silanes va faire flocculer les particules par le franchissement du pH_{lim} . Notons

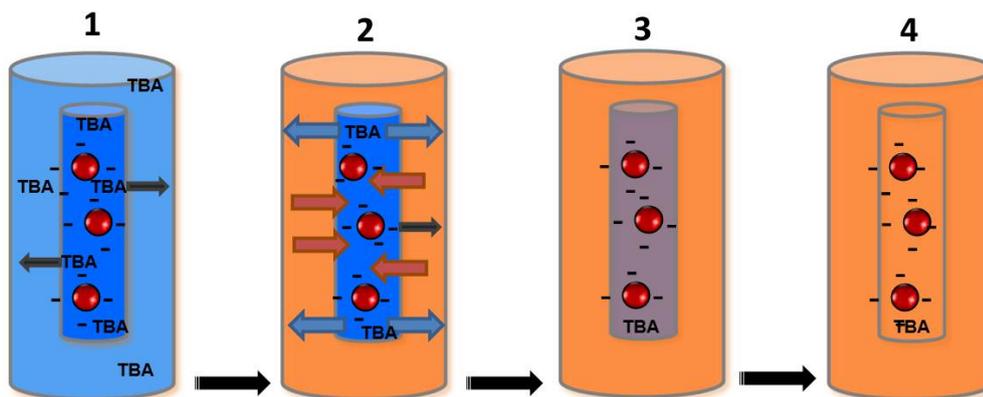


FIGURE 1.14 – Transfert dans le DMAc pour les particules en milieu basique. (1) Les particules magnétiques chargées négativement en milieu aqueux basique, sont placées dans une membrane de dialyse, qui est plongée dans une solution de TBAOH. Le bain de dialyse est moins concentré en ions TBA afin de permettre une élimination partielle des ions TBA présents dans la membrane. (2) La membrane de dialyse est ensuite placée dans un bain de DMAc afin d’échanger les solvants (3) Le bain est changé une fois, jusqu’à (4), élimination quasi complète de l’eau.

ici que, contrairement aux particules seules en solution, l’agrégation est irréversible en présence de silanes du fait de la polycondensation d’une partie de ces derniers à la surface des particules. Afin de garantir les meilleures conditions de silanisation, nous avons réalisé un diagramme de stabilité en fonction de la quantité de TBA présente dans la solution finale de nanoparticules en milieu basique et son impact sur la silanisation.

Procédure employée

L’étude a été réalisée comme suit, en partant d’une solution basique de nanoparticules P, en milieu aqueux juste après l’ajout du TBA et avant l’élimination des ions en excès et le passage dans le DMAc :

- (a) - Six dialyses différentes de cette solution ont été effectuées contre des solutions aqueuses de TBAOH contenant des quantités variables d’ions TBA. Cette première étape permet d’éliminer partiellement les ions en excès présents dans la solution de nanoparticules P située dans la membrane de dialyse, et notamment les ions TBA. Les 6 dialyses ont été réalisées avec des bains ayant un pH allant de 11.8 à 13.
- (b) - Les 6 membranes ont ensuite été placées dans des bains de DMAc, permettant l’échange de solvant comme présenté sur la figure 1.7. Une partie des ions TBA de la solution de nanoparticules ayant été éliminée par l’étape précédente, aucune détérioration de la membrane n’a été observée. Cette étape est réalisée deux fois afin de s’assurer de l’élimination de presque toutes les molécules d’eau (même en réalisant un nombre infini de dialyses, une couche résiduelle d’hydratation serait probablement présente à la surface des particules).
- (c) - Les 6 solutions de nanoparticules comportant différentes quantités d’ions TBA sont en-

suite récupérées puis sont silanisées dans les mêmes conditions, à savoir une concentration en nanoparticules $\phi_{mag} = 1.9\%$ et une quantité d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) choisie pour atteindre théoriquement 2 molécules/nm². Nous avons défini ces conditions de ϕ_{part} et de rapport silanes/particules en réalisant une étude sur des particules de tailles différentes, en faisant varier la concentration en particules et la quantité ajoutée de silanes afin d'obtenir le meilleur taux de greffage. On a remarqué qu'une quantité trop importante de silanes engendre l'agrégation irréversible des particules puisque les silanes se polycondensent à la surface des particules et forment ensuite des liaisons entre eux. Le même phénomène a été observé avec une concentration en particules trop importante. En revanche, des quantités en silanes ou en particules trop réduites engendrent des taux de silanisation effectifs trop faibles.

Afin de vérifier que la charge de surface est bien négative dans le DMAc à l'issue de la dialyse dans le DMAc, un test simple a été effectué. Une solution de polystyrène sulfonate (PSSN-SO₃⁻) est ajoutée dans les solutions finales de nanoparticules qui doivent être chargées négativement. Le PSSNa-SO₃⁻ étant lui aussi chargé négativement, il n'y a pas d'agrégation visible à l'œil nu des nanoparticules et du polymère. En revanche, l'ajout de cette même solution de polymères dans une solution de nanoparticules magnétiques dans le DMAc, chargées positivement (*cf* section 1.2.2), induit une agrégation immédiate due à la complexation électrostatique entre les deux espèces de charges opposées. Ce simple test prouve que le changement de signe des charges de surface des nanoparticules, suivi de leur transfert dans un solvant organique, s'est correctement déroulé.

Une fois la solution d'APTES ajoutée dans les 6 suspensions de nanoparticules, les échantillons sont agités durant 12h à température ambiante et sous azote, toujours pour limiter les éventuels problèmes de carbonatation du TBA. Le nombre de molécules de silanes greffées est mesuré par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) (*cf* annexe E) et l'aspect macroscopique des solutions est observé (turbide ou limpide), afin de déterminer la quantité d'ions TBA en solution qui amène aux meilleurs résultats pour la silanisation des nanoparticules magnétiques. La figure 1.15 présente le nombre de silanes greffés en fonction du pH du premier bain de dialyse, c'est à dire en fonction de la quantité d'ions TBA initiale dans la solution de nanoparticules. On considère ici, pour le calcul, que les nanoparticules sont parfaitement stables et individuelles en solution, avec une surface spécifique de 150g/m² ($3/(\rho \times R_{part})$), valeur obtenue pour des particules ayant un diamètre $d_0 = 80\text{\AA}$, une polydispersité $\sigma = 0.3$ et avec $\rho_{maghemite} = 5\text{g/cm}^3$.

La densité de greffage (en molécules/nm²) est calculée à partir des pertes de masse mesurées par ATG, selon la relation suivante 1.13 :

1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées

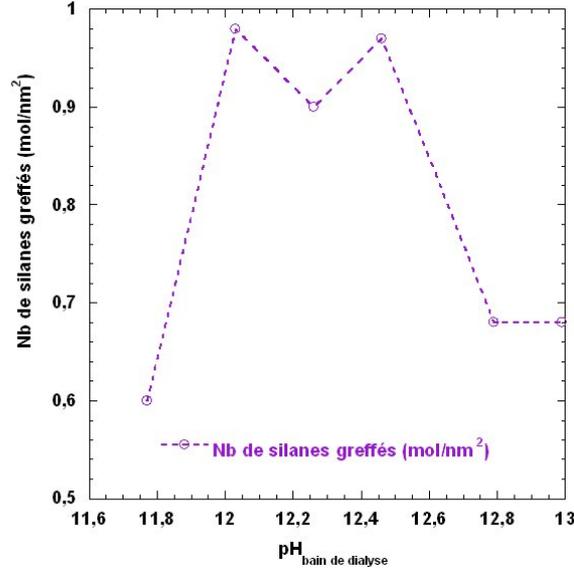


FIGURE 1.15 – Nombre de molécules de silanes greffés en fonction du pH du premier bain de dialyse.

$$D_g = \frac{S_{spe}}{M_{gr} \times N_a} \times \frac{W_{tot} - W_{ref}}{100 - (W_{tot} - W_{ref})} \quad (1.13)$$

Avec D_g la densité de greffage, S_{spe} la surface spécifique des nanoparticules de maghémite (en m^2/g), M_{gr} la masse molaire de la molécule greffée, N_a le nombre d'Avogadro, W_{tot} et W_{ref} respectivement la perte de masse de l'échantillon et la perte de masse de la référence (nanoparticules nues).

À pH=11,8, le nombre de silanes greffés (aux alentours de 0,6 molécule/nm²) est bien inférieur aux valeurs trouvées pour les pH plus élevés. Ceci est dû à l'élimination d'une quantité trop importante d'ions TBA de la solution de nanoparticules, qui se retrouve alors à la limite de la stabilité lors de l'ajout de la solution de silanes. Macroscopiquement, on observe d'ailleurs un début de déstabilisation avec une couleur très légèrement turbide et l'apparition de quelques agrégats microscopiques, visibles à l'œil nu. Pour les pH compris entre 12 et 12,5, le nombre de molécules de silanes greffées est autour de 1 molécule/nm² et les solutions sont très stables macroscopiquement. En revanche, pour les valeurs de pH plus importantes, c'est à dire pour une quantité d'ions TBA plus élevée dans la suspension de particules, le taux de greffage redescend à 0,6 molécule/nm². La forte concentration en ions TBA réagit probablement avec les molécules de silanes abaissant ainsi l'efficacité de la silanisation. Nous utiliserons donc un pH de 12,3 pour la silanisation optimale des particules. Après silanisation des particules dans les conditions qui nous avons déterminées pour avoir le meilleur de taux de greffage ($\phi_{part} = 1,9\%$ et un greffage visé de 2molécules/nm²), la so-

lution silanisée est purifiée par ultra-filtration (diamètre des pores du filtre égal à 3000Da), sous pression d'azote, afin d'éliminer les molécules de silane libres qui pourraient engendrer des réactions secondaires indésirables. Le taux de greffage obtenu par ATG est trouvé égal à 0.49 molécules/nm² avant les étapes de purification et égal à 0.23 molécules/nm² après purification. Cette différence prouve que seuls les silanes greffés de manière covalente aux nanoparticules magnétiques restent dans la solution finale.

Cette procédure nous a donc permis de mettre au point un protocole de silanisation de particules de maghémite avec des liaisons covalentes dans un solvant organique. Les conditions optimales ayant été déterminées, nous avons effectué la procédure de changement de signe des charges de surface des particules, et de silanisation sur un grand volume de particules (V=150mL, $\phi = 1.9\%$), dans un souci de reproductibilité vis à vis des différentes réactions de polymérisation à venir.

1.3.3 État de dispersion des particules après modification de la surface

État de dispersion des particules en milieu basique

Les changements d'état de surface et de solvants peuvent induire de l'agrégation, car les interactions au sein du système sont modifiées. Il est donc capital de vérifier la stabilité colloïdale à ce stade. Nous avons donc caractérisé les particules chargées négativement et transférées dans le DMAc à l'échelle microscopique par des mesures de DXPA. Nous avons comparé les résultats obtenus à ceux des particules initiales en milieu aqueux acide. La figure 1.16 présente ces mesures pour des concentrations en particules de 0.5% v/v, afin de sonder uniquement leur facteur de forme.

La diffusion observée aux grands angles sur la figure 1.16.a est la même pour les nanoparticules dans les deux environnements, avec une décroissance en q^{-4} caractéristique de la forme des particules. Aux q intermédiaires on observe une légère oscillation dans le DMAc à $q=0.045\text{\AA}^{-1}$ suivie par un plateau en allant vers les petits q , d'une valeur d'intensité différente dans l'eau ou dans le DMAc.

La modélisation du facteur de forme des particules en milieu acide dans l'eau, par le modèle décrit par l'équation 1.5, donne comme paramètres $R_0 = 38\text{\AA}$ et $\sigma = 0.32$. Les particules en milieu acide sont donc parfaitement stables et dispersées. En revanche, l'intensité diffusée au niveau du plateau aux petits q par les particules après l'inversion des charges de surface dans le DMAc est légèrement supérieure à celle dans l'eau, indiquant la présence d'objets de taille plus importante en solution. Ce comportement est le signe d'une légère agrégation des

1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées

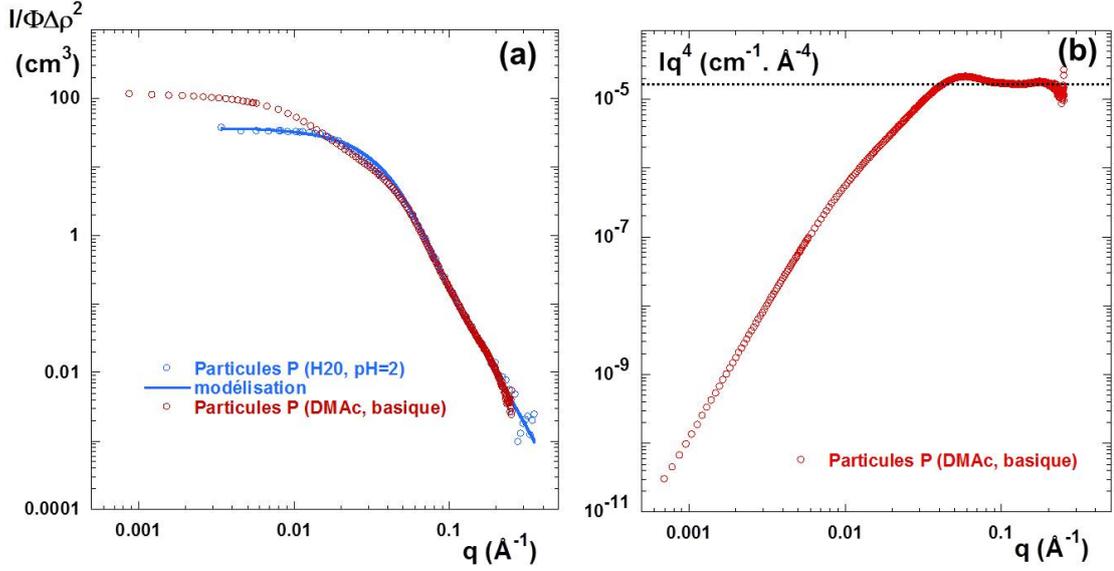


FIGURE 1.16 – (a) Intensités diffusées par les particules P à $\phi_{mag} = 0.5\%$ v/v dans l'eau en milieu acide (courbe bleue) par DNPA et dans le DMAc (en rouge) par DXPA. Le trait plein en bleu correspond à la meilleure modélisation du facteur de forme des particules P en milieu aqueux. (b) Représentation en $Iq^4 = f(q)$ pour les particules P dans le DMAc en milieu basique.

particules formant des agrégats de taille finie. On peut déterminer le nombre d'agrégation N_{agr} , en utilisant la relation suivante :

$$N_{agr} = \frac{I_{part-basique}(q \rightarrow 0)}{P_{part}(q \rightarrow 0)} \quad (1.14)$$

On trouve un nombre d'agrégation de 3.3 nanoparticules par agrégat, ce qui reste une agrégation très limitée. Ce phénomène apparaît très probablement durant la modification de la charge de surface et non pendant le transfert de solvant, puisque comme nous l'avons vu dans la section précédente (1.2.2), le DMAc améliore la dispersion des particules. On peut émettre comme hypothèse qu'il se forme de petits agrégats en milieu basique lors de la procédure. Hasmonay *et al*⁶⁶ ont établi un diagramme de stabilité complet des ferrofluides en fonction du pH, avec formation successivement de : particules individuelles \rightarrow petits agrégats \rightarrow gels thixotropes \rightarrow floccs, lorsque l'on descend le pH à partir de la limite de stabilité. L'étude a été menée avec l'ajout de TMA. L'utilisation du TBA a probablement légèrement décalé les transitions vers les hauts pH, avec la formation de petits agrégats de particules de taille finie. On peut d'ailleurs déterminer à partir de la figure 1.16.b la surface spécifique de ces agrégats dans le régime de Porod, par la relation :

$$\frac{A}{2\pi\Delta\rho^2\phi(1-\phi)} = \frac{S}{V} \quad (1.15)$$

Avec $A = \lim(Iq^4)$ quand $q \rightarrow \infty$ appelée constante de Porod, $\Delta\rho^2$ la différence de contraste entre les particules et le DMAc, ϕ la fraction volumique en nanoparticules et S/V la surface spécifique.

La constante de Porod A est déterminée par la valeur du plateau en représentation $Iq^4 = f(q)$, comme indiqué sur la figure 1.16.b. Ce plateau indique la diffusion par une interface nette et sa valeur est indépendante de la géométrie des objets du milieu. On trouve alors une surface spécifique de l'agrégat de $99\text{m}^2/\text{g}$, pour une concentration en particules de 0.05% et de densité $5\text{g}/\text{cm}^3$. Cette analyse a donc montré que nous sommes en présence non pas de particules individuelles, mais de petits agrégats de taille finie qui sont stables en solution. La silanisation va donc être réalisée sur ces agrégats.

État de dispersion des particules silanisées

Comme précédemment, nous avons caractérisé la solution finale silanisée purifiée par DNPA (*cf* figure 1.17).

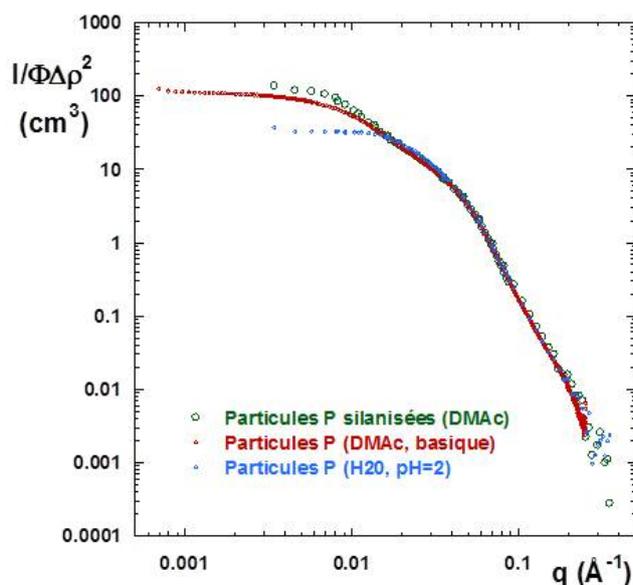


FIGURE 1.17 – Intensité diffusée par DNPA des particules silanisées (en vert) à $\phi_{mag} = 1.2\%$ v/v, comparée à l'intensité diffusée par DXPA des particules silanisées dans le DMAc en milieu basique $\phi_{mag} = 0.5\%$ v/v (en rouge) et à l'intensité diffusée par DNPA des particules en milieu aqueux acide (en bleu) à $\phi_{mag} = 0.5\%$ v/v.

L'intensité diffusée par les particules silanisées aux grands vecteurs de diffusion a le même comportement que le facteur de forme des particules dans l'eau. En revanche, aux q intermédiaires, il y a une légère oscillation couplée à un pic de structure à $q=0.009\text{\AA}^{-1}$, puisque les particules ne sont pas en régime dilué. La concentration en particules silanisées

1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées

est plus élevée que dans les autres cas, ce qui explique la légère différence d'intensité entre les courbes des particules en milieu basique dans le DMAc et des particules silanisées. Aux petits vecteurs de diffusion, l'intensité des particules silanisées atteint un plateau, indiquant des objets de taille finie. L'étape de silanisation ne provoque pas d'agrégation supplémentaire par rapport à l'étape de modification de la charge surfacique, puisque les valeurs des plateaux sont quasiment identiques.

1.3.4 Polymérisation du PS à la surface des particules

La suspension de nanoparticules silanisées obtenue ayant été parfaitement caractérisée, on peut alors entreprendre la polymérisation des particules via le greffage de l'amorceur de polymérisation, puis de la croissance des chaînes de PS.

1.3.4.1 Surgreffage de l'amorceur

Le surgreffage de l'amorceur (MAMA-NHS) se fait à $\phi_{mag} = 1.2\%$ v/v en introduisant la quantité stœchiométrique d'ester activé correspondant au taux de silane effectivement greffé (0.23 molécules/nm²). La concentration en particules a été choisie pour se situer aux alentours de 1% v/v lors de la polymérisation. L'amorceur est ajouté dans la solution de particules silanisées et le milieu est laissé durant 1h30 sous agitation magnétique et sous azote, à une température de 0°C afin de conserver la réactivité de l'amorceur. Le sol surgreffé est ensuite analysé par ATG et donne un taux de surgreffage de 0.23 molécules/nm², montrant que cette étape s'est parfaitement bien déroulée.

1.3.4.2 Polymérisation modèle.

Comme il a été mentionné précédemment, les conditions de synthèse concernant la polymérisation des particules ont été définies par Chloé Chevigny¹¹ sur des particules de silice. Une fois les particules de maghémite surgreffées par l'amorceur, leur surface est identique à celle des particules de silice surgreffées du même amorceur. On va donc reprendre dans cette partie les mêmes conditions de polymérisation en terme de quantité d'amorceurs, de concentration en particules et en monomères, qui avaient été définies pour avoir le meilleur compromis entre la quantité d'amorceurs introduite et la masse des chaînes obtenues⁶³. En effet, plus il y a d'amorceurs, plus la conversion est élevée, mais les masses atteignables des chaînes greffées sont plus faibles. On travaillera dans des conditions permettant d'atteindre

[11] C. Chevigny. *Nanocomposites polymères-particules greffées : de la synthèse en solution colloïdale à l'étude des propriétés macroscopiques*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2009.

un $Mn_{theo} = 50000g/mol$, avec $\phi_{styrene} = 30\%v/v$ dans le DMAc et à $120^{\circ}C$. Il a été montré¹¹ qu'à partir de $Mn_{theo} = 60000g/mol$ la conversion chute de manière importante, d'où le choix de travailler à un $Mn_{theo} = 50000g/mol$, afin d'avoir le meilleur compromis entre une masse suffisamment élevée et une bonne conversion (50%). De plus, comme dans le cas de la silice, nous avons trouvé qu'au dessus de 30% v/v en amorceur, il y a une destabilisation des particules avec une agrégation macroscopique visible à l'œil nu. Le temps de la réaction a été déterminé à 6h, puisqu'au delà, la conversion reste constante.

Afin de vérifier la faisabilité de la réaction en terme de contrôle et d'efficacité, une polymérisation modèle (sans particules) a été réalisée dans les mêmes conditions. La figure 1.18 présente le suivi de la conversion en fonction du temps (mesuré par gravimétrie) ainsi que l'évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{2/3}$.

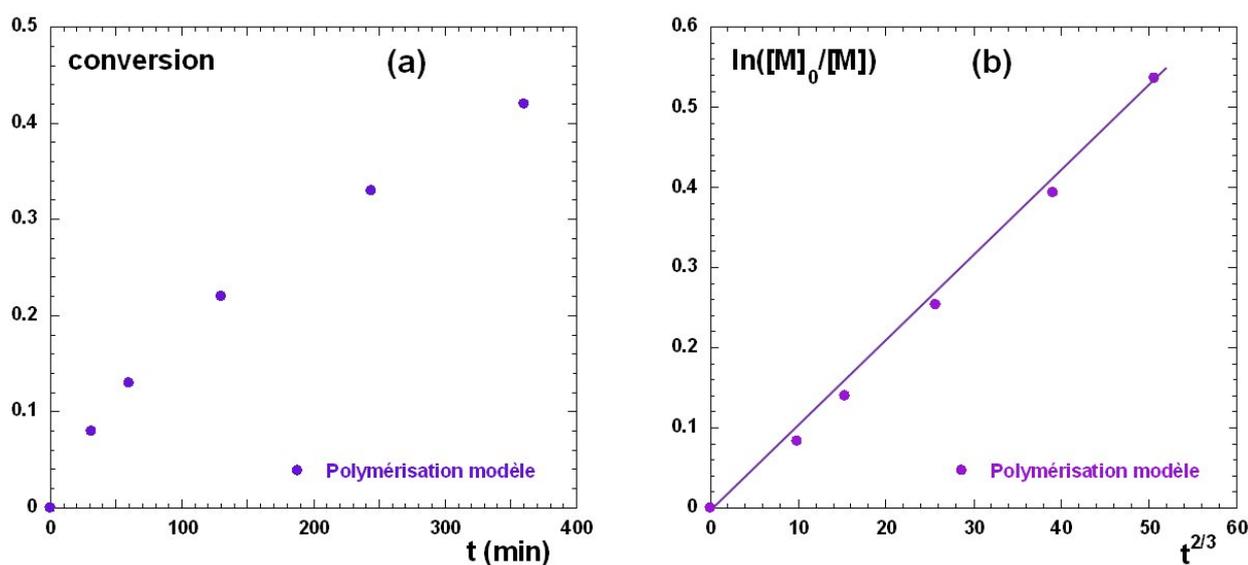


FIGURE 1.18 – (a) Conversion en fonction du temps de la polymérisation modèle sans particules. (b) Contrôle de la polymérisation $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$ vs $t^{2/3}$. La droite en trait plein est un guide pour l'œil.

Tout au long de la réaction, des prélèvements du sol sont réalisés et laissés à évaporer. Le styrène et le DMAc étant volatils, il ne reste plus que les chaînes de polymère, et, en connaissant les masses de départ, on remonte aisément à la conversion de la polymérisation. A la fin de la réaction, à $t=6h$, on obtient une bonne conversion de 42% qui correspond à des masses de chaînes de $30000g/mol$ avec un indice de polydispersité de l'ordre de 1.27. Ces derniers paramètres ont été mesurés par des mesures de chromatographie par perméation de gel (GPC). De plus, la polymérisation apparaît bien contrôlée puisque l'évolution de $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$ vs $t^{2/3}$ est linéaire. Après vérification des conditions de synthèse (masses des chaînes, conversion importante et polymérisation bien contrôlée), nous avons réalisé la polymérisation

1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées

des chaînes de PS à la surface des nanoparticules de maghémite.

1.3.4.3 Suivi de polymérisation sur particules.

La polymérisation modèle ayant permis de valider les conditions de polymérisation, la polymérisation sur particules se fait dans les mêmes conditions : $Mn_{theo} = 50000g/mol$, avec $\phi_{styrene} = 30\%v/v$ dans le DMAc et à $120^{\circ}C$ pendant 6 heures. Afin d'éviter toute destabilisation, la solution de nanoparticules est diluée juste en dessous de 1% v/v. Le monomère est ajouté goutte à goutte afin d'éviter un changement brutal de polarisabilité du milieu réactionnel. Il est nécessaire d'ajouter de l'initiateur sacrificiel (MAMA-SG1) afin d'atteindre l'effet radical persistant⁵⁵ qui permet d'initier la polymérisation et assurer un bon contrôle de la réaction. Après bullage sous azote, le mélange est ensuite plongé dans un bain à $120^{\circ}C$ et le début de la réaction commence. Comme pour la polymérisation modèle, des prélèvements sont effectués au cours de la réaction pour un suivi de la conversion par gravimétrie.

Deux types de polymérisations ont été effectuées : une polymérisation avec du monomère hydrogéné (styrène H) et une autre polymérisation avec du monomère deutéré (styrène D). Cette dernière a été réalisée car la deutération est un atout majeur pour la caractérisation fine des structures en DNPA sans modification de la structure des objets, en exploitant le principe de la variation de contraste (*cf* annexe D), comme nous le verrons dans les chapitres suivants. La figure 1.19 représente le suivi de la conversion pour les 2 types de polymérisations ainsi que le suivi de leur contrôle.

Les taux de conversion finaux sont proches de 50%, ce qui est comparable aux taux de conversion obtenus dans le cas des particules de silice. On peut ici souligner la robustesse du procédé de silanisation et de polymérisation. En effet, en dépit de la différence entre les états de surface initiaux entre la silice et la maghémite, et des modifications de surface effectuées sur les particules de maghémite, on obtient les mêmes caractéristiques finales. La différence de réactivité entre les monomères hydrogénés et deutérés a déjà été observée sur le système des particules de silice⁶³. Ces différences peuvent venir des stabilisants/additifs utilisés pour conserver les monomères deutérés. Un moyen de vérifier cette hypothèse pourrait être de distiller les solutions de monomères, mais cela dépassait le cadre de notre étude.

La conversion de la polymérisation modèle devrait être plus importante que celle sur particules, alors que l'inverse est observé. Afin de vérifier le taux de conversion de la polymérisation modèle, deux autres polymérisations modèles ont été réalisées, une avec le même amorceur et une autre avec un amorceur synthétisé plus récemment, et les conversions sont quasi identiques. Nous supposons finalement que les conversions des polymérisations sur par-

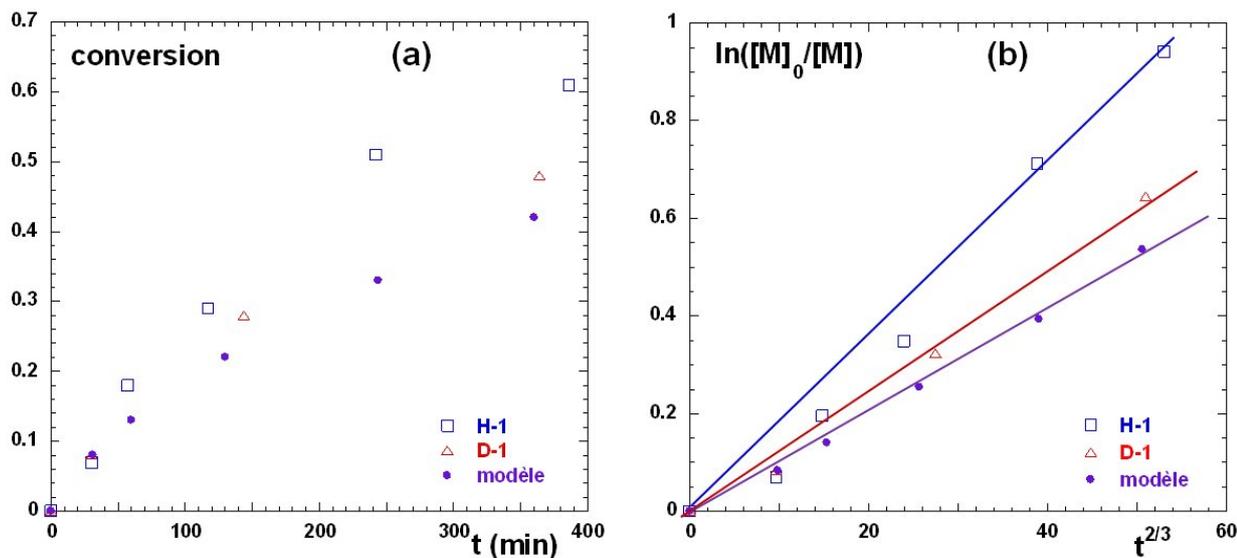


FIGURE 1.19 – NMP sur particules (a) Conversion en fonction du temps des polymérisations H-1 (styrène hydrogéné, en bleu) et D-1 (styrène deutéré, en rouge), comparées à la polymérisation modèle sans particules (en violet). (b) Contrôle des polymérisations $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$ vs $t^{2/3}$ H-1 (en bleu), D-1 (en rouge) et de la polymérisation modèle (en violet). Les droites en trait plein sont de simples guides pour l'œil.

ticules sont légèrement surestimées du fait d'une évaporation incomplète du solvant et sont donc plus proches d'une conversion de 40%, valeur de la polymérisation modèle. Les trois polymérisations sont très bien contrôlées, comme l'indique l'évolution linéaire de $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$ vs $t^{2/3}$ de chacune des courbes sur la figure 1.19.b.

Une fois la polymérisation terminée, les chaînes libres en solution, provenant de l'ajout de MAMA-SG1 en début de réaction, sont éliminées par des centrifugations successives. Un protocole de suivi de purification a été mis au point, en suivant la concentration en chaînes de polymère libres, situées dans la partie haute de la solution centrifugée. Typiquement, 15mL de solution à 0.6%v/v en particules sont introduits dans un tube de centrifugation, auxquels sont ajoutés 20mL de DMAc. La solution est centrifugée 7 fois à 16000 tr/min, la première fois durant 4 heures puis les 6 autres fois suivantes durant 2 heures. Les particules greffées ayant une densité beaucoup plus importante que le solvant et les chaînes libres (environ 5 fois plus), elles sont précipitées au fond du tube, tandis que les chaînes en suspension restent en solution. La figure 1.20 présente l'évolution de la fraction massique des chaînes en solution situées dans la partie supérieure du tube. On voit clairement sur la figure 1.20 que les centrifugations successives permettent l'élimination de toutes les chaînes de PS libres en solution avec, à la fin de la manipulation, une fraction massique en chaînes libres inférieure à 0.1%. La procédure est parfaitement reproductible puisque l'on retrouve quasiment les mêmes quantités de chaînes pour chaque centrifugation, que ce soit pour les chaînes hydrogénées ou

deutérees.

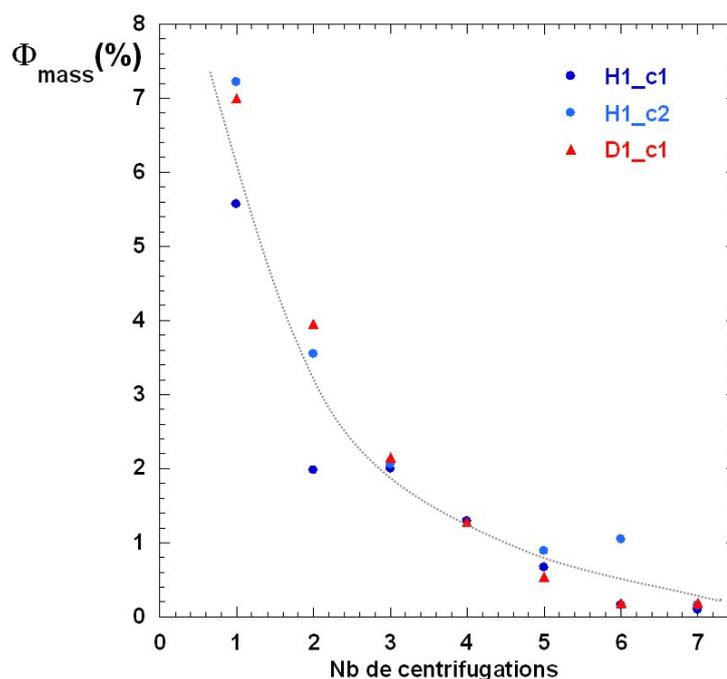


FIGURE 1.20 – Évolution de la fraction massique des chaînes de PS libres en solution dans la partie supérieure du tube, après les centrifugations successives. En bleu foncé et bleu clair, les chaînes libres de la polymérisation du styrène hydrogéné, pour deux centrifugations différentes. En rouge, les chaînes libres de PS deutéré, provenant de la polymérisation D1. La ligne noire en pointillé est un guide pour les yeux.

À la fin de la procédure, les particules sont récupérées de manière à avoir une fraction volumique égale à 1%. La solution est alors placée dans un bain à ultrasons durant 12h afin de bien redisperser les particules légèrement agrégées au fond du tube. Le taux de greffage est mesuré par une mesure d'ATG et on trouve, pour les deux polymérisations, 0.16 chaînes/nm², ce qui représente une densité de greffage importante. Cette valeur est équivalente à celle mesurée dans le cas des particules de silice (0.15 chaînes/nm²)⁶³.

Dans le cas de la polymérisation sur particules, l'une des principales difficultés de caractérisation est la mesure de la masse des chaînes greffées. En effet, cette étape nécessite soit la dissolution des nanoparticules, soit la cassure des liaisons covalentes entre les chaînes et les particules. On peut citer le cas des particules de silice greffées de polymère, où l'utilisation d'acide fluorhydrique (HF), composé extrêmement dangereux et toxique, est nécessaire pour dissoudre les particules, ou encore des particules de platine greffées de PMMA où la liaison platine-soufre ne peut être détruite⁶⁷. Il est alors couramment postulé que les chaînes greff-

[67] F Gal. *Nanostructures hybrides à base de nanoparticules de platine greffées de polymère et d'enzymes : élaboration, caractérisation et comportement électrochimique*. PhD thesis, Université Paris VI, 2010.

fées ont approximativement la même masse que les chaînes libres en solution, comme observé dans différentes études^{68,69,70}. Dans notre cas, les nanoparticules de maghémite peuvent être facilement dissoutes par ajout d'acide chlorhydrique concentré⁶⁵, ce qui permet de récupérer et de caractériser directement les chaînes de PS greffées. En pratique, on ajoute de l'HCl qui fait dans un premier temps flocculer les particules, du fait du changement brutal de la polarisabilité du milieu. Une couleur jaune typique apparaît ensuite, signe de la dissolution des nanoparticules de fer. Après dissolution totale, la solution est diluée d'un facteur 5 dans le THF puis on fait précipiter le polymère dans 100mL d'éthanol froid. Les chaînes de PS sont récupérées par filtration sous vide, séchées à température ambiante et analysées par GPC. En ce qui concerne la polymérisation H-1, on trouve une masse molaire des chaînes dégreffées de 26600 g/mol ($I_p = 1.8$), alors que la masse trouvée pour les chaînes en solution est de 14300 g/mol ($I_p = 1.66$). Cet écart entre chaînes dégreffées et chaînes en solution n'est pas retrouvé dans le cas de la polymérisation D-1, avec une masse de chaînes en solution trouvée égale à 17600g/mol ($I_p = 1.8$) et des chaînes dégreffées ayant une masse de 15700g/mol ($I_p = 1.66$).

Les différences de masse entre les chaînes en solution et les chaînes dégreffées pour la polymérisation H est due à une mauvaise manipulation lors de la récupération des chaînes libres par ultra-filtration de la solution de particules polymérisées : l'échantillon analysé par GPC provenait en effet des premiers volumes récupérés et contenait donc en moyenne plus de chaînes de masses faibles, passant plus facilement à travers les pores du filtre. La mesure estimée de la masse des chaînes en fonction de la conversion (estimée par séchage) est en accord avec la masse des chaînes dégreffées mesurées par GPC. On peut donc estimer que les chaînes greffées et en solution sont de masse équivalente pour ce cas. L'écart entre les masses des chaînes H et des chaînes D a déjà été observé dans le cas des particules de silice⁶³ et peut s'expliquer par une différence de réactivité entre le styrène H et le styrène D, probablement liée à la présence de résidus de synthèse par le styrène D.

Le tableau 1.2 récapitule toutes les informations concernant les chaînes polymérisées provenant des polymérisations H-1 et D-1, comparées à la polymérisation modèle réalisée avec du styrène H (nous n'avons pas réalisé de polymérisation modèle avec le styrène D, pour des raisons de coût).

[68] K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, and T. Fukuda. Synthesis of monodisperse silica particles coated with well-defined, high-density polymer brushes by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 38(6) :2137–2142, 2005.

[69] T. von Werne and T. E. Patten. Preparation of structurally well-defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerizations. *Journal of the American Chemical Society*, 121(32) :7409–7410, 1999.

[70] C. Flood, T. Cosgrove, I. Howell, and P. Revell. Effects of electrolytes on adsorbed polymer layers : Poly(ethylene oxide)-silica system. *Langmuir*, 22(16) :6923–6930, 2006.

1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées

	Conversion (%)	M_n (g/mol) estimée	M_n (g/mol)/ I_p chaînes _{sol}	M_n (g/mol)/ I_p chaînes _{greff}	chaînes /nm ²	chaînes /agr
H-1	60	30000	14300/1.7	26600/1.8	0.16	95
D-1	48	24000	17600/1.8	15700/1.9	0.15	89
modèle	42	21000	25900/1.27			

TABLE 1.2 – Tableau récapitulatif des différentes polymérisations, avec le pourcentage de conversion, la masse molaire moyenne estimée par la conversion ($M_n = \text{conversion} * 50000$), la masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité des chaînes en solution mesurées par GPC, la masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité des chaînes greffées mesurées par GPC, le nombre de chaînes greffées par nm² et enfin le nombre de chaînes greffées par agrégat de particules.

1.3.5 Études des objets en solution

Les nanoparticules greffées sont ensuite caractérisées par DNPA et DXPA⁶². La combinaison de ces deux techniques va permettre d'étudier soit le cœur des objets greffés seul, soit la couronne seule, en se mettant dans des conditions appropriées d'extinction de signal, lors des mesures de DNPA. Le cœur peut être mesuré à la fois par DXPA, où seules les nanoparticules magnétiques sont visibles, le contraste électronique des chaînes de PS par rapport au solvant étant très faible, soit par DNPA en éteignant le signal de la couronne, par un mélange approprié de solvants hydrogénés et deutérés. La couronne de PS est seulement observable par DNPA en mettant à profit une des propriétés remarquables de système, à savoir que la maghémite a pratiquement le même contraste neutronique que le DMAc deutéré, ce qui permet une extinction aisée du signal de la particule. Le tableau 1.3 récapitule les densités de longueur de diffusion neutroniques et électroniques des différents composés.

	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	PS H	PS D	DMAc H	DMAc D	Toluène H	Toluène D
$\rho(*10^{10}\text{cm}^{-2})_{neut}$	6.86	1.43	6.56	0.53	6.6	0.94	5.61
$\rho(*10^{10}\text{cm}^{-2})_{elec}$	40.2	9.68	9.68	8.80	8.80	7.91	7.91

TABLE 1.3 – Récapitulatif des densités de longueur de diffusion neutroniques et électroniques des différents constituants

Dans un premier temps, nous allons nous focaliser sur l'étude des objets greffés de PS H dans le DMAc en régime dilué, afin d'extraire le facteur de forme du cœur et de la couronne. Les particules polymérisées ayant la capacité de pouvoir se redisperser après séchage dans d'autres solvants que le DMAc, nous étudierons ensuite la dispersion de ces objets dans le toluène, afin d'observer un éventuel effet d'échange de solvant du PS sur la conformation de la couronne. Cette étude sera complétée par une modélisation du cœur et de la couronne par différents modèles. À la fin de la section, nous présenterons la caractérisation des particules polymérisées de chaînes deutérées. À noter ici que dans la suite de ce chapitre, on se référera

toujours à la fraction volumique en cœur de maghémite et non en objets greffés.

1.3.5.1 Dispersion des objets greffés de PS H dans le DMAc

Pour s'assurer de la meilleure caractérisation possible, nous avons étudié le cœur des objets greffés et la conformation de la couronne sur un seul et même échantillon. D'après les densités de longueur de diffusion neutroniques des différents constituants (*cf* tableau 1.3), l'extinction du cœur magnétique nécessite l'emploi de DMAc 100% deutéré. Cependant il s'est avéré que la redispersion des particules dans ce solvant après séchage (par évaporation du DMAc H) conduisait à une floculation irréversible des objets greffés. La présence d'impuretés dans le solvant (additifs...) pourrait être à l'origine d'une telle destabilisation du milieu. Une autre solution aurait consisté à échanger les solvants par dialyse, mais cette technique nécessitant un volume très important de DMAc D, elle a été écartée, car trop coûteuse. Nous avons donc procédé en diluant les objets directement dans le DMAc D, dans un mélange de solvants 95% de DMAc D et 5% de DMAc H.

Étude du cœur

L'objectif ici est de caractériser le facteur de forme du cœur magnétique, il faut donc se situer dans des conditions de concentrations diluées ($\phi_{part} = 0.1\%$) afin de s'affranchir de la contribution du facteur de structure. La figure 1.21 présente l'intensité diffusée par DXPA des cœurs magnétiques, ainsi que les meilleures modélisations de leur facteur de forme.

On retrouve sur la courbe de diffusion les caractéristiques des petits agrégats formés lors de l'inversion des charges de surface de particules, avec une pente en q^{-4} aux grands q , suivie d'une cassure de pente et d'un plateau en allant vers les petits vecteurs de diffusion, indiquant que les objets sont bien dispersés en solution.

Dans un premier temps, nous avons essayé de modéliser le cœur magnétique par un agrégat linéaire constitué de 3 nanoparticules environ (*cf* 1.2.1.2)⁵⁹, en supposant qu'aucune agrégation n'avait lieu pendant la polymérisation. La meilleure modélisation a été trouvée pour un agrégat constitué de 2.9 nanoparticules et de dimension fractale 1, indiquant la formation d'un agrégat aligné. La modélisation est en parfait accord avec les données expérimentales et les résultats antérieurs. Ces données montrent que la polymérisation des particules n'induit pas d'agrégation supplémentaire.

Dans la perspective d'une modélisation « simple » de la couronne présente à la surface de cet agrégat, nous avons simplifié la modélisation du cœur par un facteur de forme $P_{cœur}$ ayant une forme ellipsoïdale allongée (*cf* figure 1.21), qui correspond aux dimensions de l'agrégat linéaire. Pour des semi-axes R , R et ϵR , l'expression générale est :

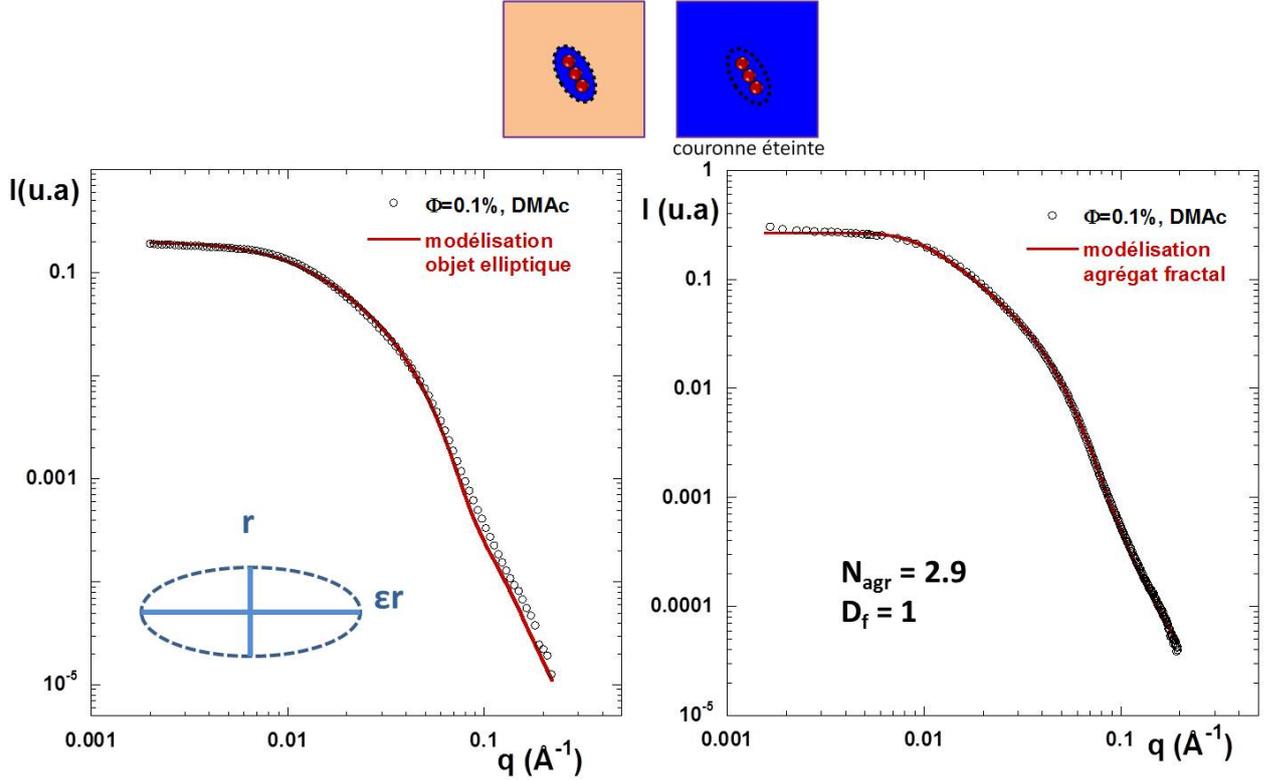


FIGURE 1.21 – Mesure par DXPA du cœur magnétique des objets greffés à 0.1% v/v dans le DMAc (en noir). (a) Le trait rouge correspond à la meilleure modélisation par un agrégat fractal constitué de 2.9 nanoparticules et de dimension fractale 1. (b) Le trait rouge correspond à la meilleure modélisation par un agrégat de forme elliptique.

$$P(Q, R, \epsilon) = \int_0^{2\pi} P [Q, r(R, \epsilon, \alpha)]^2 \sin\alpha d\alpha \quad (1.16)$$

$$\text{Avec } r(R, \epsilon, \alpha) = R(\sin^2\alpha + \epsilon^2\cos^2\alpha)^{1/2}.$$

Les paramètres ajustables sont ϕ_{part} , R le rayon moyen de la particule qui correspond au petit axe de l'ellipse, σ la polydispersité en taille des nanoparticules et enfin ν le rapport d'ellipticité. La meilleure modélisation a été trouvée pour un agrégat de forme elliptique, constitué d'environ 4 nanoparticules. L'ellipse modèle possède un demi-axe R égal à 40\AA et un semi-axe ϵR égal à 180\AA . Ce résultat confirme, aux erreurs de mesure près, le nombre d'agrégation de 3-4 trouvé précédemment.

Maintenant que les caractéristiques du cœur sont parfaitement connues, nous allons étudier la couronne de PS et extraire ses principales caractéristiques.

Étude de la couronne

L'intensité diffusée par DNPA est présentée sur la figure 1.22 et correspond au facteur de

forme de la couronne de PS H greffée autour des petits agrégats elliptiques de particules.

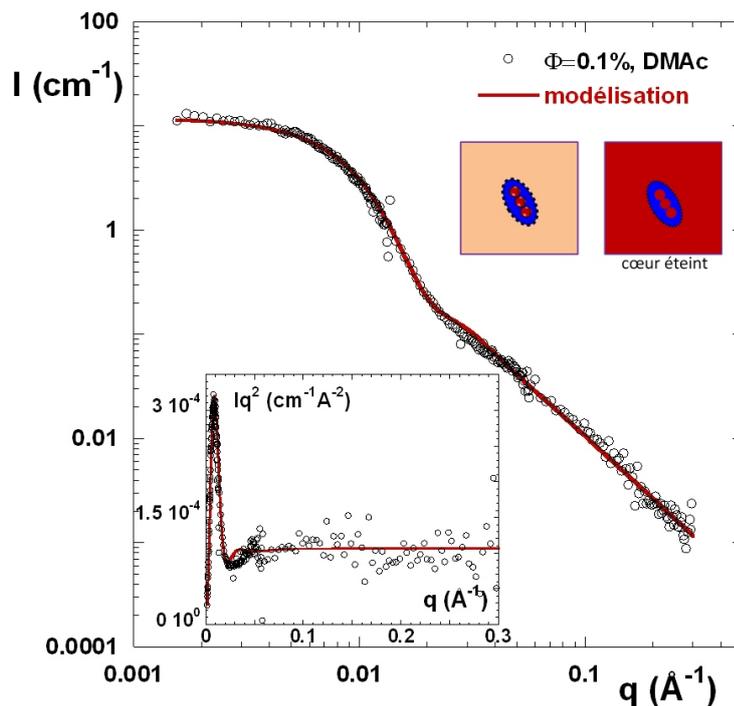


FIGURE 1.22 – Mesure par DNPA de la couronne de polystyrène greffée sur les agrégats elliptiques de particules. Le trait en rouge correspond à la modélisation de la couronne par le modèle de Pedersen. En insert : représentation de Kratky illustrant la pente en q^{-2} et représentation schématique des conditions de contraste, où seule la couronne de PS est visible.

On observe un plateau aux petits vecteurs de diffusion, ce qui signifie que nous avons des objets de taille finie. Aux grands vecteurs de diffusion, l'intensité décroît selon une pente en q^{-2} , caractéristique du signal du facteur de forme d'une chaîne de polymère gaussienne en solvant θ , ce qui est le cas du DMAc. Aux q intermédiaires, on observe une oscillation peu marquée vers $q \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$, qui est caractéristique du facteur de forme d'une coquille. Elle est reliée à la taille de la couronne. On peut donc conclure que c'est bien le signal de la couronne polymère qui est observé, même si les conditions d'extinction du signal des particules ne sont pas parfaites. Pour obtenir les caractéristiques de la couronne, nous avons modélisé la courbe par un modèle de Pedersen⁷¹, décrit ci dessous.

Modèle de Pedersen

Ce modèle a été développé initialement pour des micelles de copolymères à blocs⁷¹. La couronne est modélisée par un nombre fini de chaînes gaussiennes qui n'interagissent pas entre

[71] J. S. Pedersen and M. C. Gerstenberg. Scattering form factor of block copolymer micelles. *Macromolecules*, 29(4) :1363–1365, 1996.

1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées

elles. De nombreux ajustements sont possibles sur la forme du cœur et le type de comportement des chaînes (à volume exclu, gaussienne...). La modélisation du cœur magnétique ayant conduit à un agrégat en forme d'ellipse, nous avons donc adapté le modèle en considérant un cœur de forme ellipsoïdal avec les caractéristiques décrites ci-dessus. L'expression générale est la suivante :

$$\begin{aligned}
 P_{Pedersen}^2(Q, R) = & V_{cœur}^2 \Delta\rho_{cœur}^2 P_{cœur}(Q) \\
 & + N \Delta\rho_{chaîne}^2 V_{chaîne}^2 P_{chaîne}(Q) \\
 & + 2NV_{cœur}V_{chaîne}\Delta\rho_{cœur}\Delta\rho_{chaîne}S_{cœur-chaîne}(Q) \\
 & + N(N-1)\Delta\rho_{chaîne}^2 V_{chaîne}^2 S_{chaîne-chaîne}(Q)
 \end{aligned}$$

Avec $V_{cœur}$ et $V_{chaîne}$ les volumes du cœur et de la chaîne, $P_{cœur}$ et $P_{chaîne}$ les facteurs de forme du cœur et de la chaîne, $\Delta\rho_{cœur}^2$ et $\Delta\rho_{chaîne}^2$ le contraste entre le cœur et le solvant et entre la chaîne et le solvant, $S_{cœur-chaîne}$ et $S_{chaîne-chaîne}$ les facteurs de structure entre le cœur et la chaîne et le facteur de structure inter-chaînes, et enfin N le nombre de chaînes par particules.

Le facteur de forme d'une chaîne gaussienne peut être écrit selon l'expression classique de la fonction de Debye (*cf* équation 3.4 dans le chapitre 3) et le terme relié à l'interaction entre le cœur et la chaîne peut être exprimé par :

$$S_{cœur-chaîne}(Q) = \frac{3}{Q^3} \left[\frac{\sin(QR) - (QR)\cos(QR)}{R^3} \right] \times \frac{[1 - \exp(-Q^2 R_g^2)] \sin[Q(R_g + R)]}{(Q^2 R_g^2) [Q(R_g + R)]} \quad (1.17)$$

Le facteur de forme intra-chaînes est décrit par la relation 1.18 :

$$S_{chaîne-chaîne}(Q) = \frac{[1 - \exp(-Q^2 R_g^2)]}{(Q^2 R_g^2)} \left(\frac{\sin[Q(R_g + R)]}{[Q(R_g + R)]} \right)^2 \quad (1.18)$$

Enfin, le facteur de forme du cœur reprend l'expression 1.16 pour laquelle les paramètres trouvés pour la modélisation du cœur sont fixés.

L'intensité diffusée totale est alors exprimée par la relation :

$$I(Q) = \frac{\phi}{V_{part}} [P_{Pedersen}(Q, R)] \quad (1.19)$$

La polydispersité du cœur peut être prise en compte par intégration de cette expression d'après l'équation 1.5. Dans notre cas, aucune polydispersité supplémentaire sur la taille des

chaînes n'est introduite, du fait de leur synthèse contrôlée. De même, le terme d'interdiffusion entre les blocs du cœur et de la couronne⁷² n'est pas nécessaire puisqu'il est physiquement impossible aux chaînes greffées de pénétrer dans le cœur de maghémite, ce qui permet de simplifier la formulation analytique du modèle.

Résultats de la modélisation de la couronne

L'analyse des données expérimentales a été réalisée en utilisant le programme SASFIT⁷³. Le nombre de paramètres est dépendant du modèle et peut être réduit en fixant certaines valeurs connues par les calculs (termes de contraste) ou déterminées expérimentalement (ϕ_{part}), lorsque c'est possible. De plus, la modélisation du cœur magnétique réalisée grâce à la mesure indépendante de DXPA permet de fixer certains paramètres tels que les demi-axes de l'ellipse, la polydispersité et la fraction volumique. Les paramètres ajustables sont finalement réduits à 3 : la densité de greffage des chaînes, le volume d'une chaîne polymère et son rayon de giration R_g . La procédure est lancée pour différentes combinaisons de paramètres ajustables, pour lesquelles le critère de modélisation χ^2 est calculé. Tous les paramètres sont restreints dans une gamme de valeurs physiquement possibles. Le processus est répété jusqu'à obtenir la valeur minimale de χ^2 .

Le tableau 1.4 détaille tous les paramètres du modèle, permettant le meilleur ajustement obtenu pour la modélisation de la couronne de PS H (*cf* figure 1.22).

ϕ_{part} (% v/v)	petit axe ellipse	grand axe ellipse	σ_{part}	Rayon de giration des chaînes	densité de greffage	Volume d'une chaîne
0.1	40Å	185Å	0.23	92Å	0.13 chaînes/nm ²	54.7.10 ³ Å ³

TABLE 1.4 – Récapitulatif des paramètres de la modélisation effectuée pour la couronne de PS H dans le DMAc par le modèle de Pedersen.

On observe un très bon ajustement entre les résultats expérimentaux et le modèle. La valeur de la densité de greffage trouvée par la modélisation ($N=0.13$ chaînes/nm²) est en parfait accord avec celle déterminée par ATG ($N=0.16$ chaînes/nm²). L'extension de la chaîne greffée correspondant à $2 * R_g$ est trouvée égale à 184Å. Si on compare cette valeur à la taille de cette chaîne gaussienne en solution (déterminée par GPC), par la relation $2 \times R_g$ avec $R_g = 0.275\sqrt{M_w}$, on obtient une valeur de 120Å. La valeur trouvée par la modélisation est environ 1.5 fois plus élevée que la chaîne gaussienne correspondante en solution. Les chaînes

[72] J. S. Pedersen, C. Svaneborg, K. Almdal, I. W. Hamley, and R. N. Young. A small-angle neutron and x-ray contrast variation scattering study of the structure of block copolymer micelles : Corona shape and excluded volume interactions. *Macromolecules*, 36(2) :416–433, 2003.

[73] The sans toolbox, <http://kur.web.psi.ch/sans1/sanssoft/sasfit.html>.

1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées

greffées sont donc dans un état légèrement étiré. Ce phénomène peut être relié aux interactions de volume exclu qui existent entre les chaînes voisines, qui a été décrit par Alexander et De Gennes⁷⁴ par une loi de puissance sur la densité de greffage. L'extension de la chaîne attendue pour une surface plane en bon solvant est de $h = aN\sigma^{1/3}$, et de $h = aN\sigma^{1/2}$ en solvant thêta, avec N le nombre de monomères et a la longueur d'un monomère. Dans notre cas, ces relations nous donnent respectivement des valeurs de 55Å et 40Å, ce qui montre que dans le cas du DMAc, nous sommes plus proches du régime en solvant thêta. Pour notre système, il faut également prendre en considération l'effet de la surface de courbure $r^{2/5}$ qui va réduire l'extension des chaînes greffées *via* la relation $h = aN^{3/5}\sigma^{1/3}r^{2/5}$. La détermination exacte du rayon de courbure dans le cas de notre agrégat linéaire est néanmoins délicate. Il est possible de calculer de manière qualitative, l'extension correspondante à un greffage d'une nanoparticule seule de maghémite qui donnerait une longueur de chaîne $h=110\text{Å}$. Puisqu'en pratique on se trouve avec une surface de géométrie intermédiaire entre sphérique et plane, il est cohérent que l'on trouve un R_g légèrement plus élevé. La valeur de l'extension de la chaîne donnée par la modélisation est donc en accord avec les lois de puissance concernant les brosses de polymères en solvant θ .

Dispersion des objets greffés en régime concentré

En régime plus concentré, nous allons pouvoir observer les interactions qui existent entre les objets. Pour cela nous nous sommes focalisé sur l'étude des cœurs magnétiques à 0.05% v/v par DXPA, ainsi que par DNPA en éteignant le signal de la couronne de PS par un mélange approprié de DMAc hydrogéné et deutéré. D'après le tableau 1.3, un mélange constitué de 85% de DMAc H et de 15% de DMAc D permet d'avoir un solvant ayant la même densité de longueur de diffusion que le PS-H. L'échantillon caractérisé par DXPA correspond à la dispersion des objets greffés dans du DMAc 100% H. La figure 1.23 présente les 2 mesures. Elles sont identiques, mais la statistique étant bien meilleure en DXPA, nous allons par la suite exploiter les données de cette mesure.

On retrouve les mêmes caractéristiques que pour la solution diluée aux grands q , avec une pente en q^{-4} . En revanche, dans le domaine des q intermédiaires on observe un léger pic d'interaction qui provient de la contribution du facteur de structure entre les objets. Aux petits q , l'intensité décroît quand $q \rightarrow 0$, ce qui traduit la présence de répulsions entre objets. N'étant sensible qu'au signal des cœurs magnétiques, on peut alors diviser par le facteur de forme d'agrégat linéaire calculé dans le paragraphe précédent, constitué de 4 nanoparticules

[74] P. Auroy, L. Auvray, and L. Leger. Characterization of the brush regime for grafted polymer layers at the solid-liquid interface. *Physical Review Letters*, 66(6) :719–722, 1991.

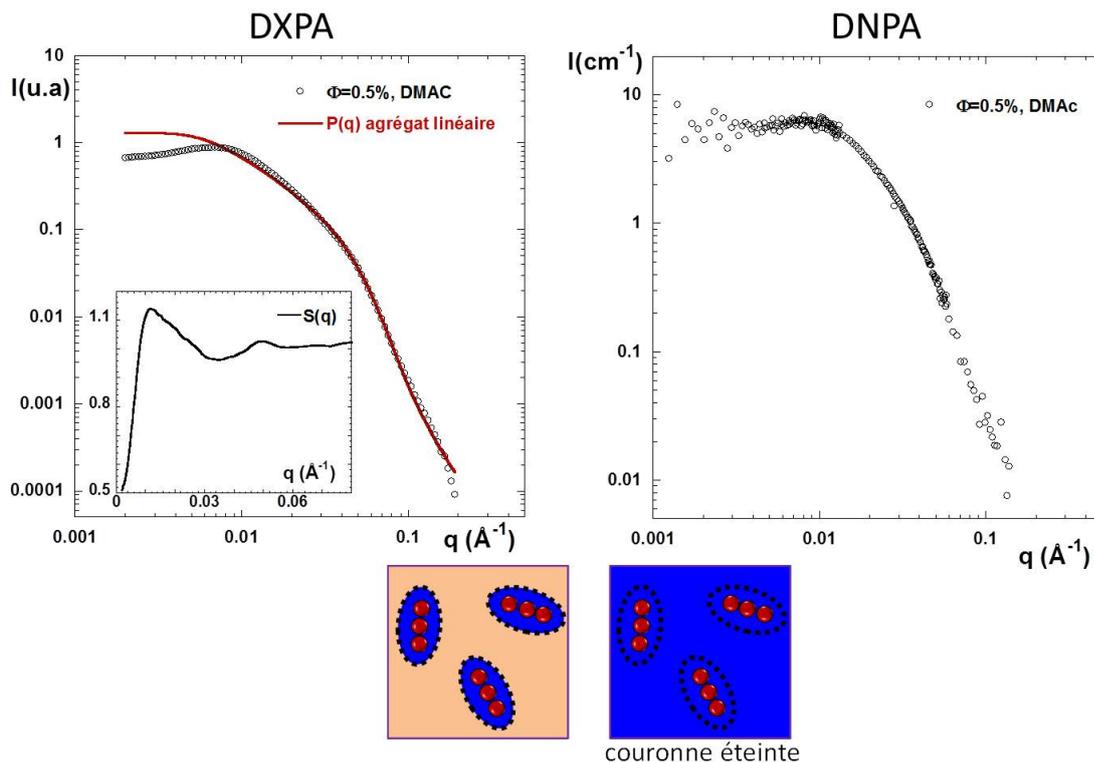


FIGURE 1.23 – À gauche, intensité diffusée par DXPA des objets greffés à 0.5% v/v dans 100% de DMAc H(en noir), où seuls les cœurs magnétiques sont sondés. La courbe en rouge correspond au facteur de forme $P(q)$ calculé (*cf* paragraphe précédent) des objets greffés, constitué de 4 nanoparticules et de forme allongé ($D_f=1$). En insert est représenté le facteur de structure entre les objets greffés, calculé en divant $I(q)$ par le $P(q)$ calculé. À droite, intensité diffusée par DNPA des objets greffés à 0.5% v/v (en noir), dans un mélange de DMAc 85% H et 15% D permettant l’extinction du signal des couronnes de PS H.

($R_{part} = 36.5, \sigma = 0.32$) de dimension fractale 1. On obtient ainsi le facteur de structure entre objets greffés, présenté en insert de la figure 1.23, où l’on observe un pic de répulsion marqué vers $q = 0.009 \text{ \AA}^{-1}$ malgré la faible concentration en objets. Nous avons comparé ce facteur de structure à un modèle de Percus Yevick (PY)⁷⁵, qui décrit les interactions dans des systèmes de sphères dures. Le calcul de PY nécessite de connaître la fraction volumique totale en objets et le diamètre des sphères. En prenant en compte la couche de polymère greffée, la fraction volumique effective est de 15%. Cette valeur élevée explique la présence du pic de répulsion marqué, comme le schématise l’insert de la figure 1.23. Le diamètre de la sphère équivalente est de 510 \AA , obtenue en sommant 4 diamètres de particules et l’épaisseur de la couronne. Sur la figure 1.24 on observe un bon accord entre le $S(q)$ expérimental et le calcul de PY avec ces valeurs de $\phi_{eff}=15\%$ et $d_{sphere}=510 \text{ \AA}$.

[75] J. K. Percus and G. J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review*, 110(1) :1–13, 1958.

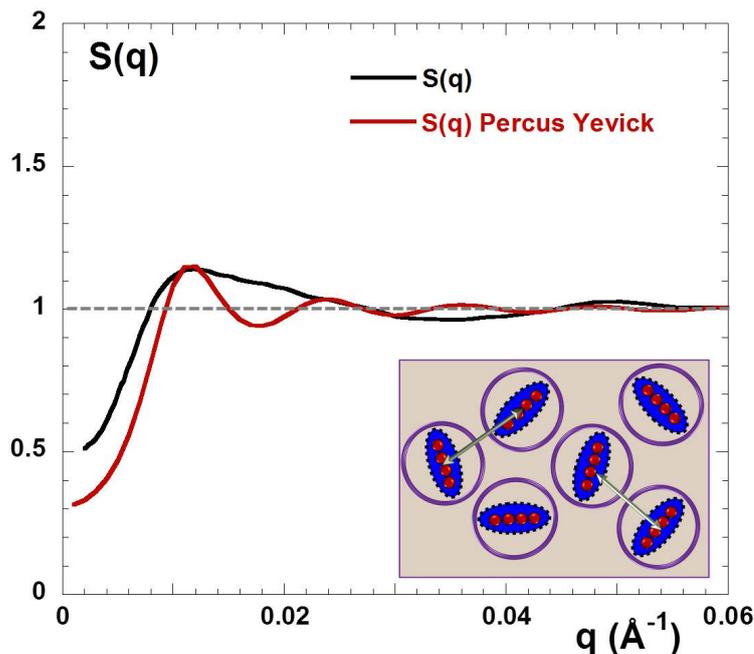


FIGURE 1.24 – Facteur de structure $S(q)$ inter-objets greffés dispersés dans le DMAc à 0.5% v/v (en noir), correspondant à une fraction volumique équivalente de 15%, modélisé par un modèle de sphères dures de Percus Yevick (en rouge). En insert est représenté de manière schématique le système à 0.5% v/v en objets greffés, mais ayant une fraction volumique équivalente de 15% en prenant en compte les couronnes de polymères à la surface.

Le pic expérimental est néanmoins plus mou que celui du modèle puisque nous ne sommes pas réellement dans un cas de sphères dures, les sphères étant impénétrables du fait de la couronne de polymère. La compressibilité est d'ailleurs plus importante dans le cas réel que modélisé. Enfin, les différences entre modèle et expérience proviennent également du fait que nos objets sont elliptiques et polydisperses et non sphériques.

Grâce à la complémentarité DXPA/DNPA, nous avons pu caractériser finement la dispersion des objets greffés dans le DMAc, avec une étude détaillée à la fois du cœur et de la couronne. L'étude en régime dilué et plus concentré a permis d'observer que les objets étaient bien dispersés en solution et ne subissaient pas de phénomène d'agrégation lors d'un cycle de séchage/redispersion. Cette propriété remarquable va permettre d'étudier l'influence du solvant vis à vis de la conformation de la couronne de PS, en redispersant les particules greffées dans le toluène.

1.3.5.2 Dispersion des objets greffés de PS H dans le Toluène

Avant d'étudier la conformation de la couronne, nous allons vérifier que les objets se redispersent correctement, par le biais de l'étude du cœur magnétique, tout d'abord en ré-

gime dilué pour obtenir le facteur de forme, puis en régime plus concentré pour sonder les interactions. Nous avons étudié le cœur des objets greffés et la conformation de la couronne sur un seul et même échantillon. D'après les densités de longueur de diffusion neutroniques des différents constituants (*cf* tableau 1.3), le signal du cœur ne peut pas être parfaitement éteint avec ce solvant, même pour une mesure dans du toluène 100% deutéré. Ceci n'est pas un obstacle à la modélisation future de la couronne par le modèle de Pedersen, puisqu'il fait intervenir explicitement le contraste du cœur et celui de la couronne.

Étude du cœur

La figure 1.25 représente l'intensité diffusée par DXPA des objets greffés dans le toluène, comparée à celle des mêmes objets dispersés dans le DMAc à 0.1% v/v.

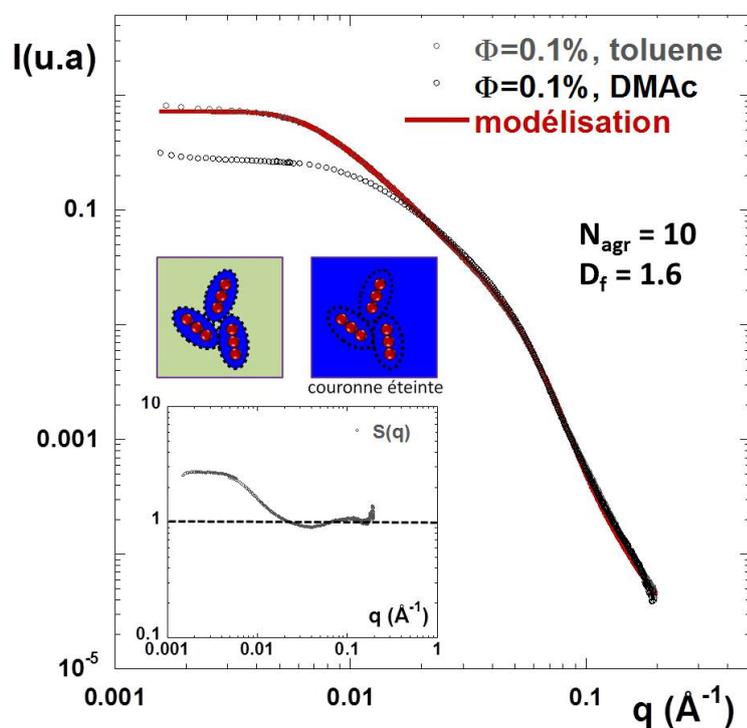


FIGURE 1.25 – Intensités diffusées par DXPA des cœurs magnétiques dans le toluène (en gris) et dans le DMAc (en noir), à 0.1% v/v. Le trait rouge correspond au facteur de forme d'un agrégat de dimension fractale 1.6 et constitué de 10 nanoparticules. En insert est représenté le facteur de structure $S(q)$ obtenu en divisant l'intensité diffusée des cœurs dans le toluène par celle dans le DMAc. Le dessin schématise les conditions de contraste.

On observe une intensité du plateau plus élevée aux petits q que dans le DMAc, signe d'une moins bonne redispersion des objets dans le toluène. D'après les rapports d'intensité à $q=0$ entre les deux courbes (*cf* équation 1.14), il reste en solution de petits agrégats constitués d'environ 2.7 objets greffés. Il reste donc une légère agrégation dans le toluène que l'on peut quantifier en comparant la courbe avec un modèle d'agrégat fractal⁵⁹ (courbe

1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées

rouge) constitué de nanoparticules individuelles (*cf* 1.2.1.2). Un bon accord est trouvé pour un nombre total de 10 nanoparticules d'une dimension fractale de 1.6. En considérant l'objet greffé constitué de 3-4 nanoparticules, comme nous l'avons déterminé précédemment, on trouve que cet « agrégat d'agrégats » comprend environ 2-3 objets greffés. Il est donc plus difficile de redisperser les objets greffés dans le toluène. Néanmoins, l'agrégation résiduelle reste très limitée et on suppose qu'une agitation aux ultrasons prolongée permettrait de parfaitement redisperser les objets greffés ($\approx 24h$). Le facteur de structure entre les objets greffés est représenté en insert et a été calculé en divisant l'intensité diffusée de ces agrégats dans le toluène par le facteur de forme de l'objet greffé dans le DMAc. La détermination de ce terme de structure va nous permettre d'extraire correctement le facteur de forme de la couronne.

Étude de la couronne

La figure 1.26 présente l'intensité diffusée par DNPA de la couronne de polymères avant et après division du facteur de structure calculé dans le paragraphe précédent.

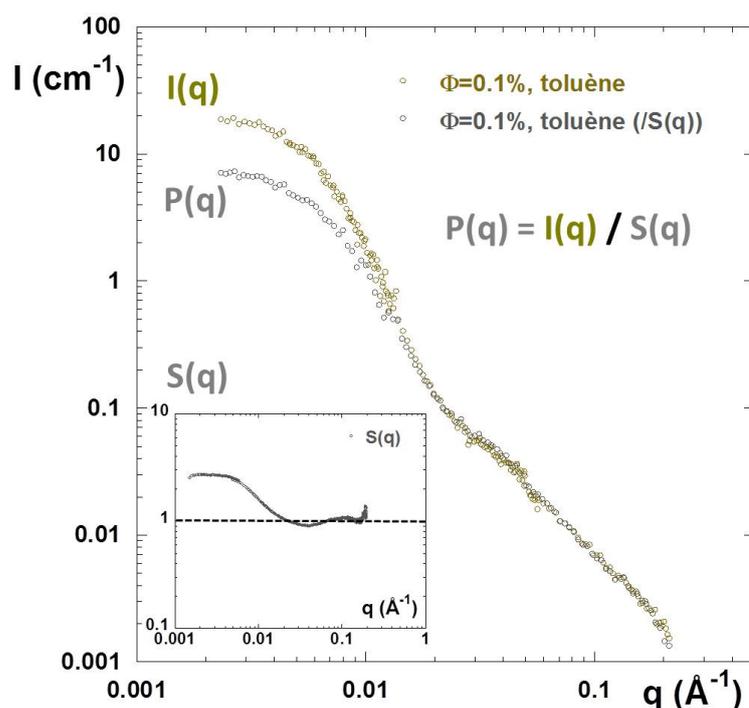


FIGURE 1.26 – Intensités diffusées par DNPA des couronnes de PS à 0.1% v/v dans le toluène, avant (en vert) et après (en gris) division du facteur de structure entre objets greffés. En insert est représenté le facteur de structure déterminé dans la figure 1.25, pour rappel.

On observe que la courbe brute (non divisée par le facteur de structure) a une remontée intense aux petits q , provenant de l'agrégation des objets greffés. En divisant par le facteur de structure, on s'affranchit de la contribution du signal lié à cette agrégation et on se retrouve

alors dans le cas d'un objet greffé seul et non agrégé, ce qui permet d'avoir accès à son facteur de forme. On remarque que la courbe de la couronne dans le toluène a la même forme que la couronne dans le DMAc. On observe une pente en q^{-2} aux grands angles, caractéristique d'une chaîne gaussienne, suivie aux q intermédiaires d'une oscillation et d'un plateau aux plus petits vecteurs de diffusion. Nous avons modélisé l'intensité diffusée par le modèle de Pedersen utilisé précédemment, avec un cœur elliptique. Les paramètres du cœur n'ont pas été changés, ainsi que la densité de greffage trouvée par la modélisation de la couronne dans le DMAc qui est une valeur fixe et identique dans les 2 solvants. Les densités de longueur de diffusion ont été fixées à leur valeur calculée (*cf* tableau 1.3). Seuls les paramètres liés à la taille de la couronne ont été modélisés, c'est à dire le rayon de giration des chaînes polymères ainsi que leur volume. La meilleure modélisation obtenue est représentée dans la figure 1.27.

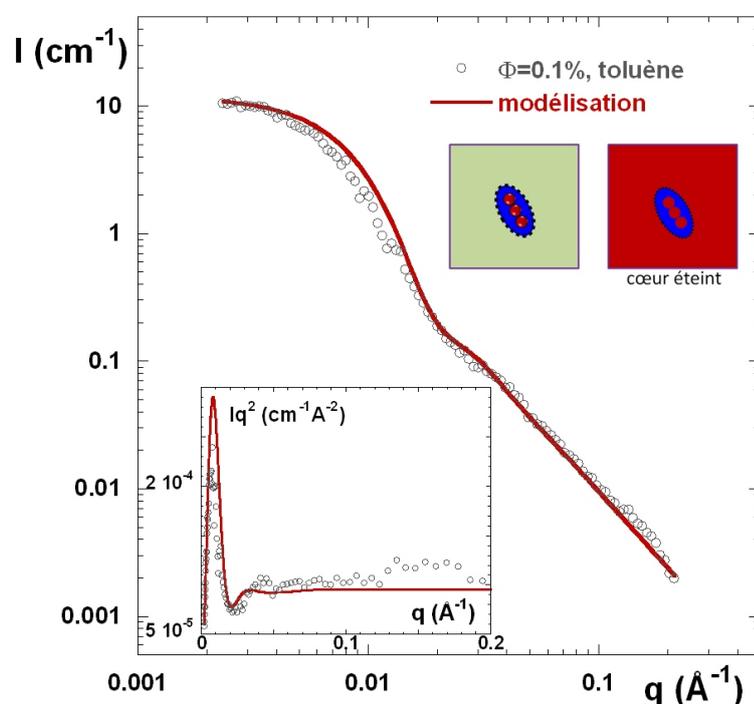


FIGURE 1.27 – Modélisation par le modèle de Pedersen (en rouge) de l'intensité diffusée par DNPA des couronnes de PS à 0.1% v/v dans le toluène (en gris). En insert : représentation de Kratky illustrant la pente en q^{-2} aux grands q , ainsi qu'une représentation schématique des conditions de contraste.

On observe un bon accord entre les données expérimentales et le modèle de Pedersen. Les paramètres de la modélisation sont résumés dans le tableau 1.5. Dans le toluène, la taille de la couronne semble très légèrement augmenter avec un rayon de giration égal à 97\AA (92\AA dans le DMAc) et un volume de chaîne égal à 63.10^3\AA^3 (55.10^3\AA^3 dans le DMAc). On retrouve donc également une conformation de type brosse en solvant θ dans le toluène. Il n'y a donc pas d'effet significatif de qualité de solvant sur la conformation.

Dispersion des objets greffés en régime plus concentré

1.3 Synthèse et dispersion en solution des particules polymérisées

ϕ_{part} (% v/v)	petit axe ellipse	grand axe ellipse	σ_{part}	Rayon de giration des chaînes	densité de greffage	Volume de d'une chaîne
0.1	40Å	185Å	0.23	97Å	0.13 chaînes/nm ²	62.6.10 ³ Å ³

TABLE 1.5 – Récapitulatif des paramètres de la modélisation effectuée pour la couronne de PS H dans le toluène

Deux échantillons ont été réalisés à 0.5% v/v : un dans le toluène 100% hydrogéné pour l'étude du cœur magnétique par DXPA et le second dans un mélange 89.6% de toluène H et 10.4% de toluène D, permettant l'extinction du signal de la couronne par DNPA (*cf* tableau 1.3).

La stratégie utilisée dans le cas du DMAc (obtention du $S(q)$ puis comparaison au modèle de PY) ne va pas pouvoir être réitérée dans le cas du toluène, puisque les objets greffés sont légèrement agrégés dans le cas dilué à 0.1% v/v. L'agrégation étant due à une mauvaise redispersion après séchage, elle peut être différente dans les cas dilué et concentré. On peut néanmoins réaliser une étude qualitative sur l'état d'agrégation en comparant les intensités diffusées à cette concentration, entre les objets dans le DMAc et dans le toluène. La figure 1.28 présente les résultats obtenus.

Les mesures de DXPA et DNPA sont identiques, montrant la bonne extinction du signal de la couronne de PS dans le cas de mesure de DNPA. Aux grands q , ainsi que dans la gamme des q intermédiaires, le signal diffusé par les objets dans le toluène est identique à celui dans le DMAc. En revanche, aux petits q on observe une valeur de $I(q \rightarrow 0)$ plus intense, signe d'une agrégation des objets plus importante. On observe également un pic d'interaction à $q=0.006\text{Å}^{-1}$ plus marqué dans le cas du toluène, particulièrement visible dans la représentation en échelle linéaire présentée en insert. Le système est donc également répulsif dans le toluène. Il est néanmoins difficile de comparer les mesures dans le DMAc et dans le toluène puisque les objets greffés sont agrégés dans le toluène. Cette agrégation explique que le q^* soit déplacé vers les petits q (le nombre effectif d'objets en interaction est plus faible) et que l'intensité soit plus élevée (l'intensité à petits q est pondérée par la masse de l'agrégat).

1.3.5.3 Dispersion des objets polymérisés de PS D

Comme nous le verrons dans les chapitres 3 et 5, la synthèse d'objets greffés de PS deutéré va être essentielle pour l'étude de la conformation des chaînes au sein des nanocomposites. Afin de s'assurer de la stabilité de ces objets en solution, nous les avons caractérisés par DXPA et DNPA. Nous avons étudié une solution à $\phi_{part} = 0.5\%$ v/v, à la fois par DNPA et par DXPA. Les particules ont été directement diluées dans du DMAc 100% hydrogéné,

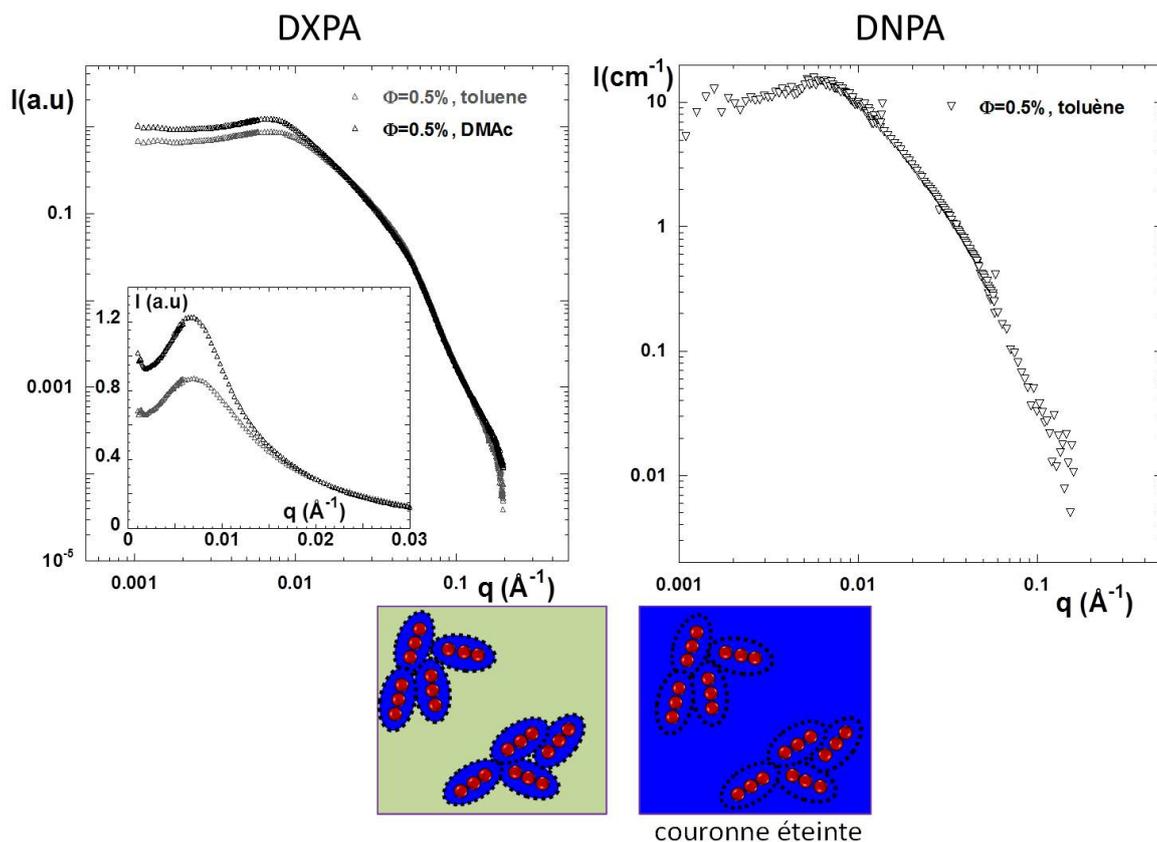


FIGURE 1.28 – À gauche, intensité diffusée par DXPA, des objets greffés à 0.5% v/v dans le toluène 100% H (en gris), comparée aux mêmes objets dans le DMAc 100% H. En insert : représentation en linéaire des intensités diffusées pour mettre en exergue la différence au niveau de l'intensité du pic de répulsion. À droite, intensité diffusée par DNPA, des objets greffés à 0.5% v/v dans un mélange de solvant 89.6% de toluène H et 10.4% de toluène D, permettant d'éteindre le signal de la couronne de PS.

afin d'éviter tout risque d'agrégation par séchage. Pour ces particules, nous nous sommes seulement focalisés sur leur état de dispersion dans le DMAc, afin de s'assurer qu'aucune agrégation n'était survenue durant la polymérisation.

En ce qui concerne la mesure par DNPA, les chaînes de PS D ayant une densité de longueur de diffusion quasiment égale à celle des particules magnétiques (*cf* tableau 1.3), il n'y a pratiquement pas de contraste entre les particules et les chaînes greffées, mais seulement entre les objets greffés et le solvant. Ces conditions particulières de contraste permettent d'obtenir une courbe d'intensité diffusée originale² (*cf* figure 1.29). La même solution a également été mesurée par DXPA, où seul le cœur magnétique est mesuré, afin d'étudier la dispersion.

Les conditions de contraste étant pratiquement nulles entre le cœur et la couronne, les

2. Il n'y a en effet pas de système de particules type cœur-couronne en solution à notre connaissance, où le cœur et la couronne ont la même densité de longueur de diffusion

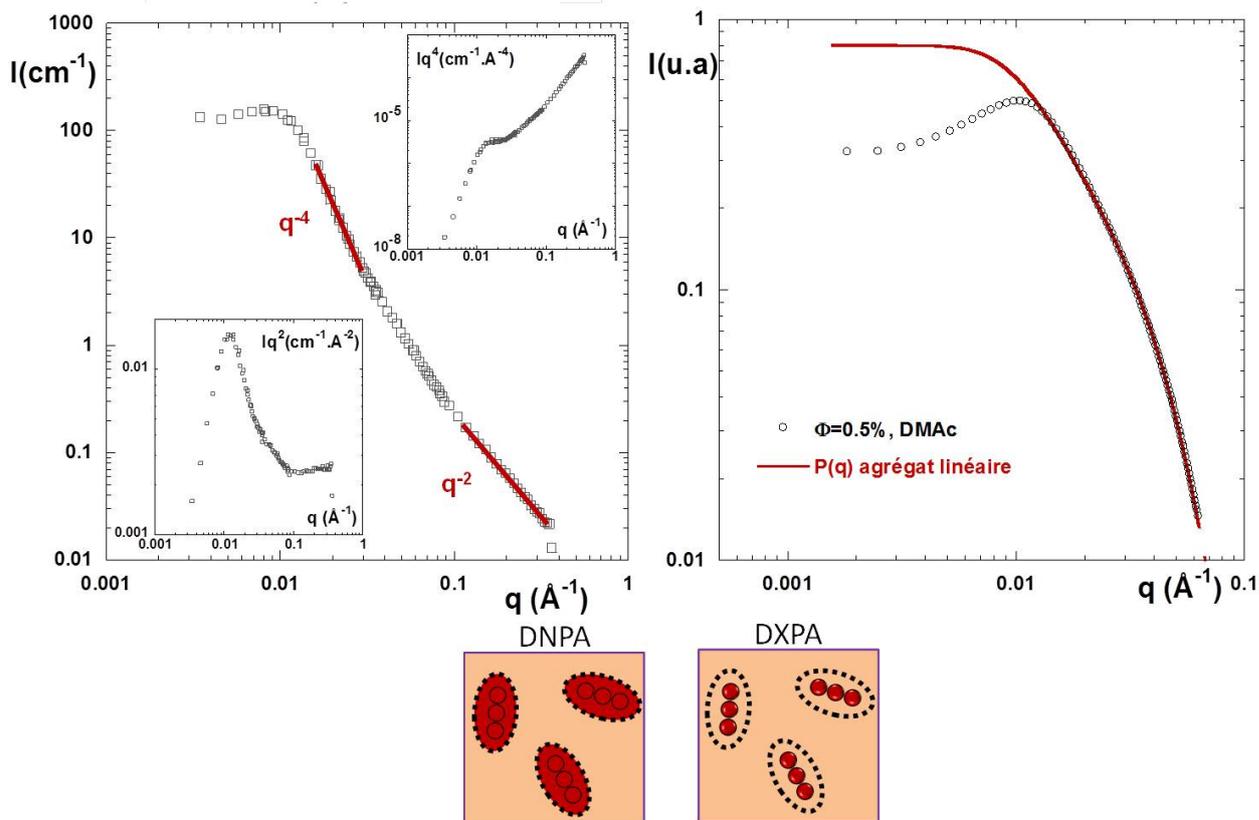


FIGURE 1.29 – À gauche, intensité diffusée par la solution de nanoparticules P polymérisées de chaînes de PS deutérées, dispersées dans du DMAc H. En inserts, sont représentées $Iq^2 = f(q)$ et $Iq^4 = f(q)$, pour une meilleure lecture des pentes de la courbe. À droite est représentée l'intensité diffusée par DXPA de la même solution où seul le cœur magnétique est visible. Les conditions de contraste lors des mesures de DNPA et de DXPA sont représentées de manière schématique.

particules greffées correspondent ici à des objets sphériques « chevelus » en solution. Aux q intermédiaires, le comportement en q^{-4} provient du facteur de forme des sphères. Aux grands q , où l'on sonde l'interface entre l'objet et le solvant, l'intensité décroît en q^{-2} , illustrant le comportement gaussien des chaînes greffées en solvant θ . Le pic de corrélation à $q \approx 0.008 \text{\AA}^{-1}$ indique la présence d'interactions répulsives entre objets. On retrouve ce pic sur la courbe de DXPA. Sa position est similaire à celui des objets greffés de PS H dispersés dans le DMAc H à la même concentration. Les objets sont donc bien dispersés en solution et la polymérisation des chaînes de PS D à la surface des nanoparticules s'est bien déroulée, confirmant que le procédé de polymérisation par NMP est parfaitement reproductible puisque l'on retrouve les caractéristiques des objets greffés de PS H.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse des différents objets que nous allons utiliser comme charges renforçantes au sein d'une matrice de polystyrène, dans les chapitres suivants. Deux types principaux d'objets ont été synthétisés : des nanoparticules de maghémite nues et ces mêmes nanoparticules greffées d'une couronne de PS. Dans les 2 cas, la DXPA et la DNPA nous ont permis une caractérisation complète des objets obtenus en solution vis à vis de leur taille et de leur stabilité en solution durant les différentes étapes de leur synthèse.

Concernant **les particules nues**, le point important à souligner est **la conservation de la stabilité colloïdale des nanoparticules lors de leur transfert dans le DMAc** par dialyse. L'utilisation de cette technique a permis l'élimination des sels en excès provenant de la synthèse, et d'obtenir ainsi des nanoparticules de maghémite non agrégées dans le DMAc et stables au cours du temps.

Concernant **les particules greffées**, le premier point qu'il est important de souligner est **le développement d'un procédé de modification de la surface des particules de maghémite permettant un greffage covalent de molécules de silanes**. L'obtention de particules de maghémite greffées de molécules de silanes dans un solvant organique est un résultat important, puisqu'il ouvre la voie à de nombreuses fonctionnalisations supplémentaires par d'autres types de polymères, tels que le PolyEthylèneGlycol (PEG) ou le Dextran, qui sont biocompatibles et donc qui peuvent être utilisés, par exemple, pour des applications biomédicales^{17,76}. Grâce à l'obtention de ces nanoparticules silanisées stables en solution, nous avons pu adapter le protocole de polymérisation développé par C. Chevigny¹¹ sur des billes de silice et obtenir des petits agrégats de 3-4 nanoparticules greffés de couronnes de PS, hydrogénées ou deutérées, stables en solution. Le couplage de la DNPA et de la DXPA nous a permis de réaliser une caractérisation très fine des objets greffés concernant leur taille globale, celle du cœur ainsi que celle de la couronne de PS. **La modélisation des données expérimentales est en très bon accord avec les modèles théoriques de conformation de couronnes greffées sur des nanoparticules de type brosse en solvant θ** .

Même si le procédé reste à être amélioré afin d'éliminer l'agrégation résiduelle, **les nanoparticules greffées de PS séchées sous forme de poudres sont redispersables dans différents types de solvants** tel que le toluène et le DMAc.

La figure 1.30 récapitule les différents types de charges que nous allons pouvoir incorporer

[76] A. Shkilnyy, E. Munnier, K. Herve, M. Souce, R. Benoit, S. Cohen-Jonathan, P. Limelette, M. L. Saboungi, P. Dubois, and I. Chourpa. Synthesis and evaluation of novel biocompatible super-paramagnetic iron oxide nanoparticles as magnetic anticancer drug carrier and fluorescence active label. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(13) :5850–5858, 2010.

1.4 Conclusion

dans la matrice de PS au chapitre 2.

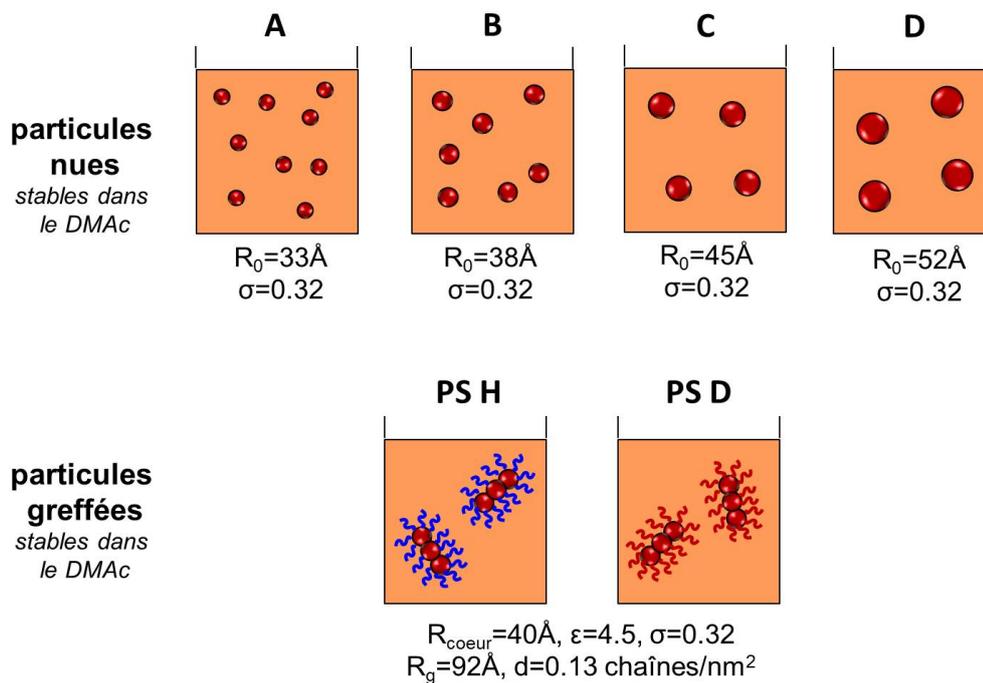


FIGURE 1.30 – Récapitulatif des différentes charges que nous allons incorporer au sein de la matrice de PS : les particules de maghémite nues de différentes tailles, et les objets formés de 3-4 nanoparticules greffés de PS H et de PS D. Les caractéristiques essentielles des charges sont rappelées.

CHAPITRE II

Chapitre 2

Dispersion des charges dans les films nanocomposites

Ce chapitre présente la dispersion des nanoparticules magnétiques dans les films polymériques nanocomposites réalisés avec des particules nues et des particules greffées.

2.1 Cas des particules nues

2.1.1 Introduction

L'état d'agrégation final des charges au sein des films nanocomposites est le résultat d'une compétition entre les mécanismes d'agrégation, résultant des interactions entre les particules (liaisons hydrogène, Van der Waals, électrostatiques...), et la cinétique d'évaporation du solvant lors de la réalisation des films. Plusieurs études^{77,10} ont montré que, pour des systèmes identiques (silice/PS), les dispersions finales dépendent des conditions de synthèse (température, nature du solvant, vitesse d'évaporation, pression *etc*). Jouault *et al*¹⁰ se sont intéressés aux mécanismes d'agrégation des particules au cours de l'évaporation du solvant, en suivant la cinétique d'agrégation par DNPA. Ils ont montré que l'augmentation progressive de la viscosité entraîne une agrégation limitée de type DLCA (*Diffusion Limited Clusters Aggregation*)⁷⁸. Les structures ainsi formées sont ensuite gelées lorsque la viscosité

-
- [77] S. Sen, Y. Xie, A. Bansal, H. Yang, K. Cho, L. S. Schadler, and S. K. Kumar. Equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films : Effect of processing conditions and molecular origins of observed behavior. *European Physical Journal-special Topics*, 141, 2007.
- [10] N. Jouault. *Nanocomposites silice/polymère : Structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes, évolution sous déformation*. PhD thesis, Université de Bretagne sud, 2009.
- [78] D Stauffer. *Introduction to percolation theory*. Taylor and Francis, 1985.

devient trop importante, figeant l'agrégation du système. Pour réaliser les films nanocomposites, nous avons choisi d'utiliser ce même procédé de synthèse bien maîtrisé. Dans le cas des particules de silice, la dispersion finale dépend des attractions de Van der Waals qui existent entre les particules et qui les agrègent. Dans notre cas, les interactions entre les particules magnétiques vont être différentes, ce qui va entraîner un état de dispersion propre à notre système.

Dans un premier temps, nous étudierons la dispersion des particules, avec l'étude approfondie de l'influence de la concentration en particules et de leur taille, puis nous modifierons les interactions entre les charges, en appliquant un champ magnétique durant l'évaporation du solvant, afin d'obtenir une dispersion anisotrope.

2.1.2 Préparation des films nanocomposites

2.1.2.1 Hors champ magnétique

Les films nanocomposites ont donc été réalisés en suivant le protocole mis au point par N. Jouault durant sa thèse¹⁰, portant sur l'élaboration de nanocomposites de polystyrène renforcés par des particules de silice nues. Ce protocole consiste à mélanger les nanoparticules, en solution dans le DMAc, à une solution de chaînes de PS à 10% v/v, également dans le DMAc. Le mélange est réalisé de manière à obtenir une concentration finale voulue en nanoparticules, dans un film d'épaisseur finale d'environ 1mm. La solution est ensuite laissée sous agitation magnétique durant 4h puis versée dans une coupelle d'aluminium ($r_{coupelle} = 2.5cm$) servant de moule. Le mélange est alors placé dans un four à 130°C pendant 8 jours afin d'évaporer entièrement le DMAc ($T_{eb} = 167°C$). La durée d'évaporation a été optimisée par Jouault *et al* en suivant la quantité de solvant résiduelle au cours du processus et la température du four a été choisie de telle sorte que l'évaporation lente du solvant permette d'éviter les instabilités hydrodynamiques, avec la formation de bulles. Les films ainsi obtenus sont démoulés, caractérisés par des mesures de calorimétrie différentielle (DSC) afin de connaître leur température de transition vitreuse T_g , puis analysés par des mesures de DXPA pour connaître la dispersion des nanoparticules magnétiques au sein du film. La figure 2.1 illustre le protocole.

2.1.2.2 Sous champ magnétique

Le champ magnétique doit être appliqué lors de la synthèse des films, c'est à dire lors de l'évaporation du solvant au sein du four, comme le représente la figure 2.1. Idéalement, il faut un montage qui applique un champ homogène tout en permettant l'évaporation du solvant dans les mêmes conditions que précédemment, à savoir à haute température et avec

2.1 Cas des particules nues

la même surface de séchage. Nous avons donc mis au point un dispositif formé d'un moule de téflon (inerte vis à vis du DMAc et qui peut être placé dans le four) dans lequel sont insérés des aimants (NeFeB) qui permettent l'aimantation de plaques de fer doux, imposant ainsi un champ homogène dans tout le volume de l'échantillon. Le dispositif est représenté dans la figure 2.2.

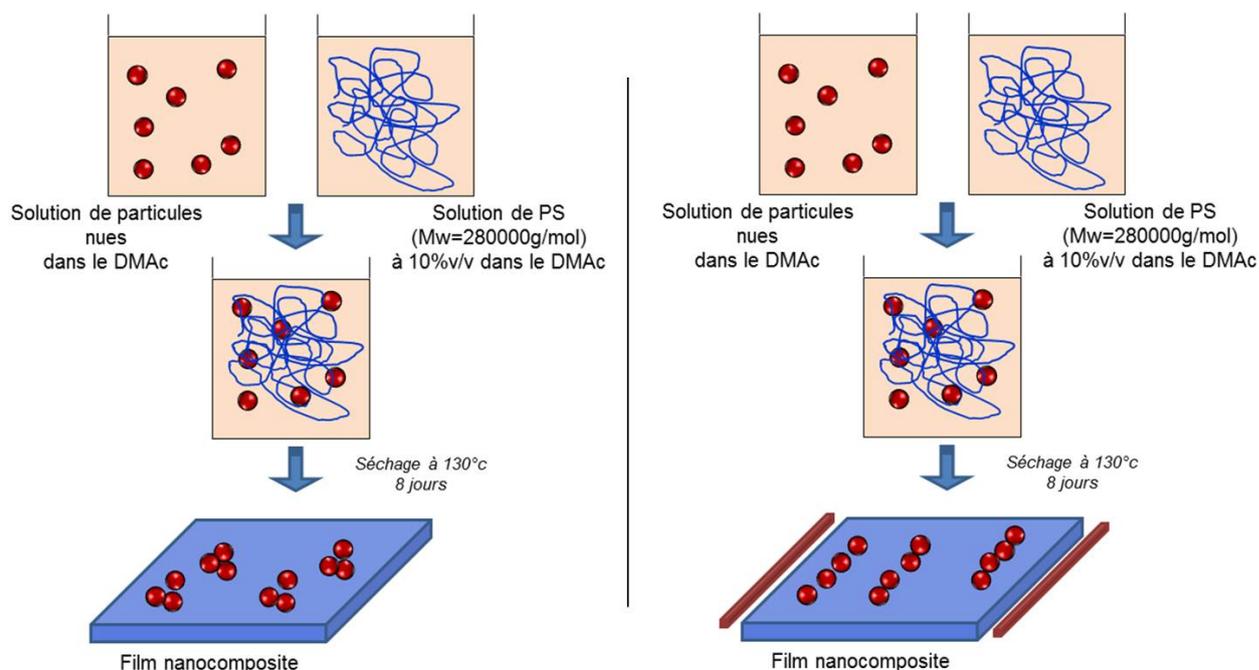


FIGURE 2.1 – Préparation des films nanocomposites hors champ magnétique (à gauche) et sous champ magnétique (à droite).

Le nombre d'aimants, et donc l'intensité du champ magnétique, est facilement modulable. Nous avons ici travaillé avec deux valeurs de champ : 100 Gauss et 600 Gauss. Une cartographie de chaque montage a été faite à l'aide d'un Gaussmètre afin de s'assurer de l'homogénéité du champ appliqué et on trouve des valeurs variant de 575 Gauss à 615 Gauss pour le montage à 600 Gauss, et des valeurs comprises entre 106 et 125 Gauss pour le montage à 100 Gauss. Notons ici qu'il est indispensable d'appliquer un champ magnétique homogène pour éviter les gradients qui entraînent le déplacement des nanoparticules. En effet, les premiers essais réalisés dans des moules ne présentant pas une bonne homogénéité avaient conduit à une démixion des nanoparticules et du polymère.

2.1.2.3 Effet de l'addition des chaînes de PS en solution sur la suspension de nanoparticules

Avant de préparer les films nanocomposites et d'étudier leur structure, nous avons tout d'abord vérifié que l'ajout de la solution concentrée de polystyrène ne modifiait pas la stabilité

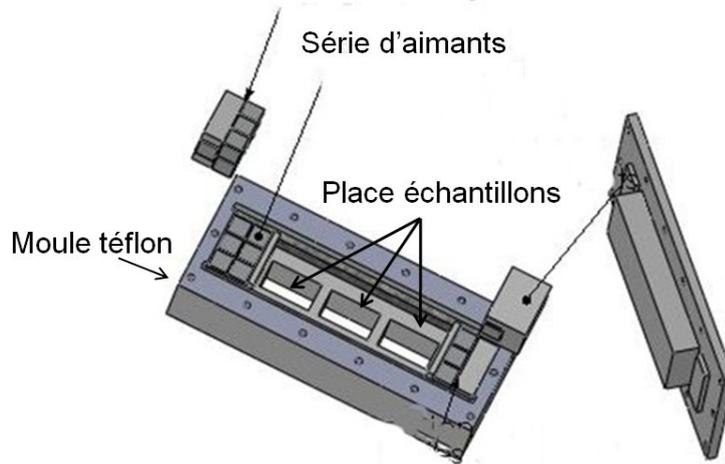


FIGURE 2.2 – Représentation schématique du montage qui permet d’appliquer un champ magnétique homogène lors de l’évaporation du solvant. Les plaques de fer doux sont aimantées grâce à une série d’aimants. Le nombre d’aimants est facilement modulable, permettant ainsi de modifier l’intensité du champ appliqué.

colloïdale de la solution de nanoparticules nues⁶¹. Une agrégation induite par les chaînes en solution avant l’élaboration du film ne serait pas compatible avec notre objectif de contrôler parfaitement la dispersion des nanoparticules magnétiques au sein de la matrice de PS, afin de moduler les propriétés mécaniques finales du nanocomposite. Cette mesure a été réalisée par DNPA afin d’éteindre le signal des chaînes de PS et ainsi de mesurer seulement le signal des nanoparticules magnétiques. Pour ce faire, nous avons mesuré une solution contenant des nanoparticules C (*cf* tableau 1.1) à une fraction volumique $\phi_{part} = 1.5\%$, dans laquelle a été ajoutée une quantité de chaînes de PS de façon à avoir $\phi_{PS} = 10\%v/v$. La mesure a été réalisée dans un mélange de solvants DMAc H/D de telle sorte que le signal des chaînes de PS soit éteint, c’est à dire dans un mélange 85% de DMAc H et 15% de DMAc D (*cf* section 1.3.5.1). L’intensité diffusée par les nanoparticules dans de telles conditions est présentée en insert de la figure 2.3. Comme il a déjà été expliqué en section 1.2.1.2, elle peut être décrite par le produit d’un facteur de forme et d’un facteur de structure (*cf* équation 1.4). Le facteur de structure est présenté dans la figure 2.3 où il est comparé au facteur de structure de la même suspension de particules C ($\phi_{part} = 1.7\%$) dans le DMAc H, sans chaînes de PS en solution (*cf* figure 1.9).

Il apparaît clairement que l’introduction des chaînes en solution modifie peu le potentiel interparticulaire entre les nanoparticules. En effet, les deux facteurs de structure montrent un pic de corrélation aux q intermédiaires suivi d’un $S(q)_{q \rightarrow 0}$ inférieur à 1, pour des concen-

[61] A. S. Robbes, J. Jestin, F. Meneau, F. Dalmas, O. Sandre, J. Perez, F. Boue, and F. Cousin. Homogeneous dispersion of magnetic nanoparticles aggregates in a ps nanocomposite : Highly reproducible hierarchical structure tuned by the nanoparticles’ size. *Macromolecules*, 43(13) :5785–5796, 2010.

2.1 Cas des particules nues

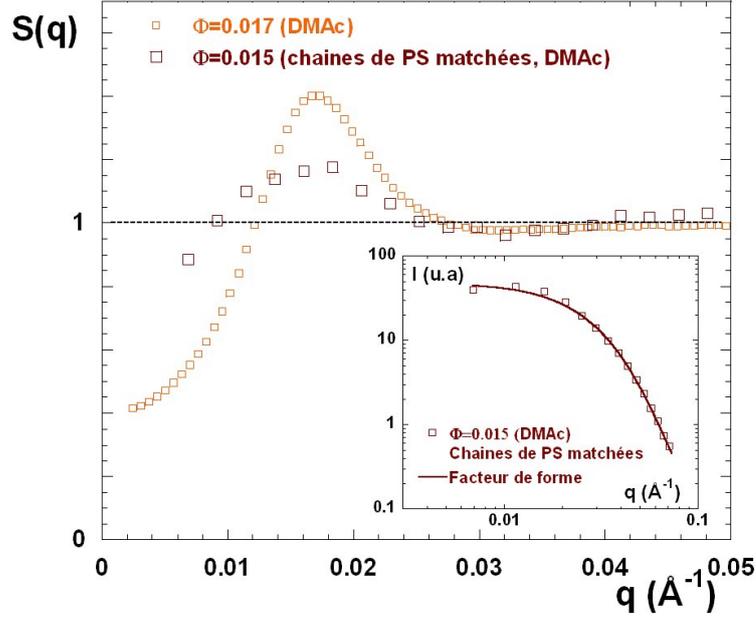


FIGURE 2.3 – Comparaison du facteur de structure de suspensions de nanoparticules C de fractions volumiques très proches, dans le DMAc-h pur, sans chaînes en solution et dans un mélange 85% DMAc-h et 15% DMAc-d où le signal des chaînes de PS est éteint. En insert : Intensité diffusée par les nanoparticules C dans le mélange de nanoparticules C ($\phi_{part} = 1.5\%$) et de 10% v/v de chaînes de PS mesurée par DNPA. La ligne en trait plein correspond au facteur de forme des particules C.

trations similaires, indiquant dans les deux cas des systèmes répulsifs. Pour la suspension contenant les chaînes de PS, q^* est légèrement décalé vers les petits vecteurs de diffusion comparé à la suspension contenant seulement les nanoparticules. Ceci est dû au simple fait que les concentrations sont légèrement différentes ($\phi_{part} = 1.5\%$ vs 1.7%) car le système a été dilué lors de l'ajout des chaînes de PS. Les répulsions sont moins prononcées quand les chaînes sont introduites dans la solution. Le niveau du pic de corrélation à q^* , directement lié à l'intensité des répulsions, décroît d'une valeur égale à 1.4 environ dans le DMAc pur, à une valeur de 1.15 avec la solution de chaînes de PS à 10%v/v. De même, on peut noter que la compressibilité du système est plus forte en présence des chaînes de polymère, puisque $S(q)_{q \rightarrow 0}$ augmente de 0.4 avec les particules seules, à 0.8 avec les chaînes.

Comme les nanoparticules sont toujours en régime répulsif avec l'ajout de la solution de PS, on peut affirmer qu'il n'y a pas d'interactions spécifiques entre les nanoparticules de magnérite et les chaînes de PS. Si cela avait été le cas, il y aurait eu agrégation des particules *via* un processus de pontage. La modification du potentiel interparticulaire est certainement due à des changements au niveau des interactions effectives entre les nanoparticules du fait de deux mécanismes. Premièrement, la quantité de chaînes de PS étant très importante, la constante diélectrique effective du système en présence des chaînes est réduite, comparée à celle du système contenant les particules seules, puisque $\epsilon_r \approx 3$ pour le PS. Cela peut induire

à la fois une augmentation des interactions attractives de Van der Waals et une diminution des répulsions électrostatiques, dû à un changement du taux de dissociation des charges à la surface des nanoparticules. Ensuite, la présence des chaînes de PS peut induire une légère déplétion. Cependant, ces attractions de déplétion ont une portée très limitée. En effet, comme les chaînes de PS sont en régime semi-dilué, avec une concentration élevée, la taille typique du système correspond à la taille de la maille du « blob » ξ de la solution semi-diluée (environ 11\AA)⁷⁹. La portée des interactions de déplétion est donc nécessairement inférieure à cette valeur. En conclusion, malgré la réduction des répulsions électrostatiques entre les nanoparticules en présence des chaînes de PS, notre système reste répulsif, évitant ainsi une agrégation non contrôlée des particules.

2.1.3 Sans application d'un champ magnétique extérieur

Les films sont ensuite synthétisés en évaporant le solvant, en suivant la dernière étape du protocole (*cf* schéma 2.1). Différents paramètres sont modulés afin d'étudier leur influence respective sur la dispersion finale des particules au sein de la matrice de polymère.

2.1.3.1 Effet de la concentration sur la dispersion des charges

Dans cette section, la concentration en charges au sein des nanocomposites est modulée afin d'étudier son impact sur la nanostructure. Nous allons nous focaliser, dans un premier temps, sur une seule taille de particules, à savoir les nanoparticules C décrites dans la section 1.2.1.2 ($R_0 = 45\text{\AA}$; $\sigma = 0.32$; $R_{moy-part} = 51\text{\AA}$). Pour une étude approfondie, la concentration finale en particules dans le film s'étend sur plusieurs décades en concentration volumique, de $\phi_{part} = 0.001\%$ à $\phi_{part} = 5\%$. La mesure en régime très dilué à 0.001% v/v est possible grâce au rayonnement synchrotron et va permettre une meilleure compréhension des mécanismes d'agrégation. Macroscopiquement, les films dilués en particules ($< 0.5\%$) sont de couleur orange/rouge et transparents, alors que les films plus concentrés sont opaques avec une couleur rouge virant sur le noir. Ceci est dû au fait que les particules de maghémite absorbent optiquement dans le rouge. Les films ont été caractérisés par DXPA afin d'observer l'évolution de la dispersion des charges en fonction de leur concentration. La figure 2.5 présente les mesures pour la série de films synthétisés avec les nanoparticules C. Il est à noter ici que le signal de la matrice pure (représenté par la figure 2.4) est soustrait de l'intensité diffusée, de la manière suivante :

[79] P. G. De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press : Ithaca, NY, 1979.

2.1 Cas des particules nues

$$I(q) = I_{nanocomposite} - (1 - \phi_{part})I_{matrice} \quad (2.1)$$

Avec $I_{matrice}$ l'intensité diffusée par la matrice de PS non chargée et ϕ_{part} la fraction volumique en particules.

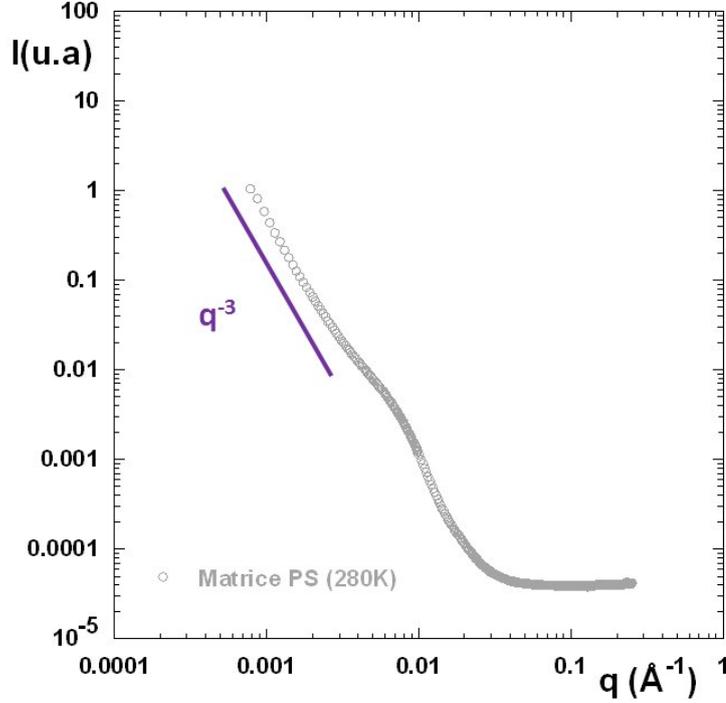


FIGURE 2.4 – Intensité diffusée par la matrice de PS seule, non chargée en particules

Le spectre de diffusion de la matrice de PS seule se caractérise par un plateau aux grands q de faible intensité, suivi en allant vers les petits q d'une forte remontée en q^{-3} . Cette forte remontée est attribuée à la présence de fissures et de micro-craquelures qui se forment lors de la sortie du four des échantillons⁸⁰. Le signal de ces micro-craquelures devient très important aux petites valeurs de q et va donc avoir une contribution non négligeable sur le signal des échantillons contenant les particules magnétiques, surtout pour les faibles concentrations. On verra dans quels cas spécifiques le signal des craquelures peut être soustrait. Une fois le signal de la matrice soustrait selon l'équation 2.1, l'intensité diffusée par les particules magnétiques au sein des films présente différentes caractéristiques en fonction de la concentration, comme le montre la figure 2.5.

Toutes les courbes présentent une pente en q^{-4} aux grands vecteurs de diffusion ($q > 0.1$

[80] J. Rottler and M. O. Robbins. Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers. *Physical Review E*, 68(1) :1–18, 2003.

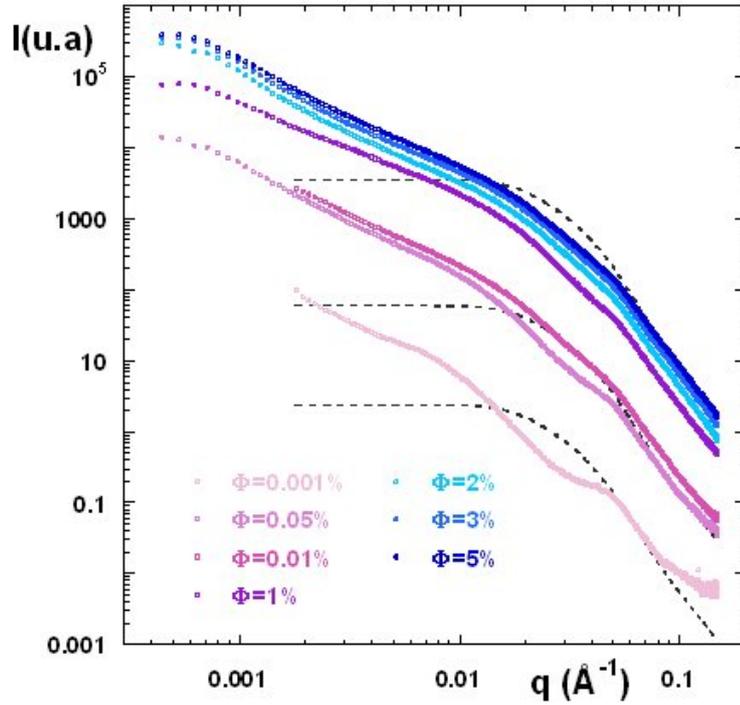


FIGURE 2.5 – Intensités diffusées par les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice de PS, pour des fractions volumiques allant de 0.001% à 5% v/v. Les lignes en pointillés noirs correspondent au facteur de forme des nanoparticules C.

\AA^{-1}), correspondant à la diffusion par la surface des nanoparticules seules. On voit d'ailleurs que toutes les courbes se superposent parfaitement au facteur de forme de la nanoparticule C, mesuré dans la section 1.2.1.2. Aux plus petits q , deux comportements distincts apparaissent en fonction de la fraction volumique en nanoparticules :

(a) - Pour des concentrations $\phi_{part} \leq 0.01\%$, un pic de corrélation est présent à 0.05\AA^{-1} . Sa position en q correspond exactement au contact entre deux particules dans l'espace réel, puisque $q^* = 2\pi/(2r_{moy}) = 0.06\text{\AA}^{-1}$. On a donc formation d'agrégats. Aux plus petits q , la courbe présente une pente assez prononcée (entre q^{-3} et q^{-4}) qui atteint un régime de Guinier aux alentours de $q=0.008\text{\AA}^{-1}$, indiquant que les agrégats sont de taille finie. Aux plus petits q , on remarque ensuite une remontée très légère en q^{-3} .

(b) - Pour des concentrations en particules $\phi_{part} \geq 0.05\%$, le pic de corrélation aux grands q ($q \approx 0.06\text{\AA}^{-1}$) existe toujours, mais il est beaucoup moins marqué. Pour les concentrations les plus élevées, il est toujours visible mais ressemble plus à une cassure de pente. À q intermédiaire la pente des courbes est plus prononcée avec une cassure de pente très nette à $q^* = 0.025\text{\AA}^{-1}$, pour tous les échantillons. On observe ensuite, dans la gamme de q comprise entre 0.008\AA^{-1} et 0.0008\AA^{-1} , une pente en $q^{-1.7}$, qui semble être suivie d'un début de plateau dans le régime de Guinier. Pour les concentrations en particules plus élevées, il y a donc également la présence d'agrégats plus gros de taille finie.

2.1 Cas des particules nues

Cette première description qualitative nous indique que la taille globale des agrégats formés est plus importante pour les concentrations en nanoparticules élevées que pour les concentrations faibles, puisque le régime de Guinier est atteint pour une plus faible valeur de q dans le cas concentré. Comme le pic de corrélation aux grands vecteurs de diffusion est toujours situé à la même position en q , correspondant au contact entre deux particules, il semble que les agrégats présents à faible concentration (qui seront par la suite nommés « agrégats primaires »), sont présents pour toutes les concentrations en particules. Ces agrégats primaires forment ensuite des agrégats d'agrégats primaires, pour des concentrations plus élevées, qui seront par la suite appelés supra-agrégats. Dans les paragraphes suivants, nous allons dans un premier nous focaliser sur la description de l'agrégat primaire, puis, dans un deuxième temps, nous étudierons l'arrangement spatial de ces agrégats primaires en supra-agrégats.

Nanocomposites à $\phi_{part} \leq 0.01\%$: étude de l'agrégat primaire

L'intensité prononcée du pic de corrélation, correspondant dans l'espace direct au contact entre les particules, indique que l'agrégat primaire doit probablement être formé d'un agrégat dense de quelques nanoparticules. Cette hypothèse est confirmée par la figure 2.6 qui présente une image de MET de l'échantillon à $\phi_{part}=0.001\%$, où un tel agrégat est visible.

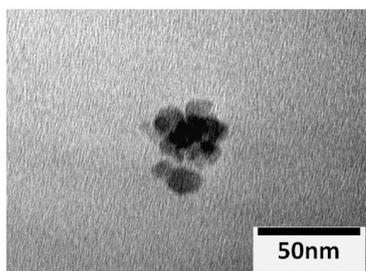


FIGURE 2.6 – Cliché MET du film nanocomposite contenant 0.001% v/v de particules C

Cette image est représentative de l'ensemble de l'échantillon. Nous retrouvons en effet ce type d'agrégat sur l'ensemble des images que nous avons obtenues. Il faut noter ici qu'une image MET à un plus faible grossissement ne serait pas lisible puisque l'échantillon est extrêmement dilué en nanoparticules. Cette organisation des particules en agrégats denses explique pourquoi l'intensité de l'échantillon à $\phi_{part} = 0.001\%$ (figure 2.5) décroît avec une pente entre q^{-3} et q^{-4} à q intermédiaire, puisque l'on sonde la surface d'un objet dense. La remontée en q^{-3} de l'intensité aux petits vecteurs de diffusion provient du signal des micro-craquelures présents dans l'échantillon comme il a été mentionné précédemment. La soustraction de la matrice (*cf* équation 2.1) ne permet pas de s'affranchir entièrement du

signal de ces micro-craquelures, puisque l'intensité de celui-ci est augmenté par la présence des nanoparticules. On peut alors décrire le régime de Guinier, comme un facteur de forme de sphères polydisperses, combiné linéairement aux petits q avec une décroissance en q^{-3} avec un préfacteur K :

$$I(q) = \phi_{part}(\rho_{part} - \rho_{PS})^2 \frac{\int_0^\infty \frac{4}{3}\pi R_{agr-prim}^3 \left(\frac{3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR_{agr-prim})^3} \right)^2 R^3 p(R) dR}{\int_0^\infty R_{agr-prim}^3 p(R) dR} + Kq^{-3} \quad (2.2)$$

Avec ϕ_{part} la fraction volumique en particules, ρ_{part} la densité de longueur de diffusion électronique des particules, ρ_{PS} la densité de longueur de diffusion électronique du PS, $R_{agr-prim}$ le rayon de l'agrégat primaire, $p(R)$, la loi log-normale décrite par l'équation 1.3. On peut alors déduire le rayon moyen des agrégats primaires $R_{agr-prim-moy}$ par la relation $R_{agr-prim-moy}^3 = R_{ag-prim}^3 e^{(9/2)\sigma^2}$.

Comme le montre la figure 2.7, cette combinaison linéaire permet de correctement modéliser l'intensité diffusée à petits q de l'échantillon à 0.001%.

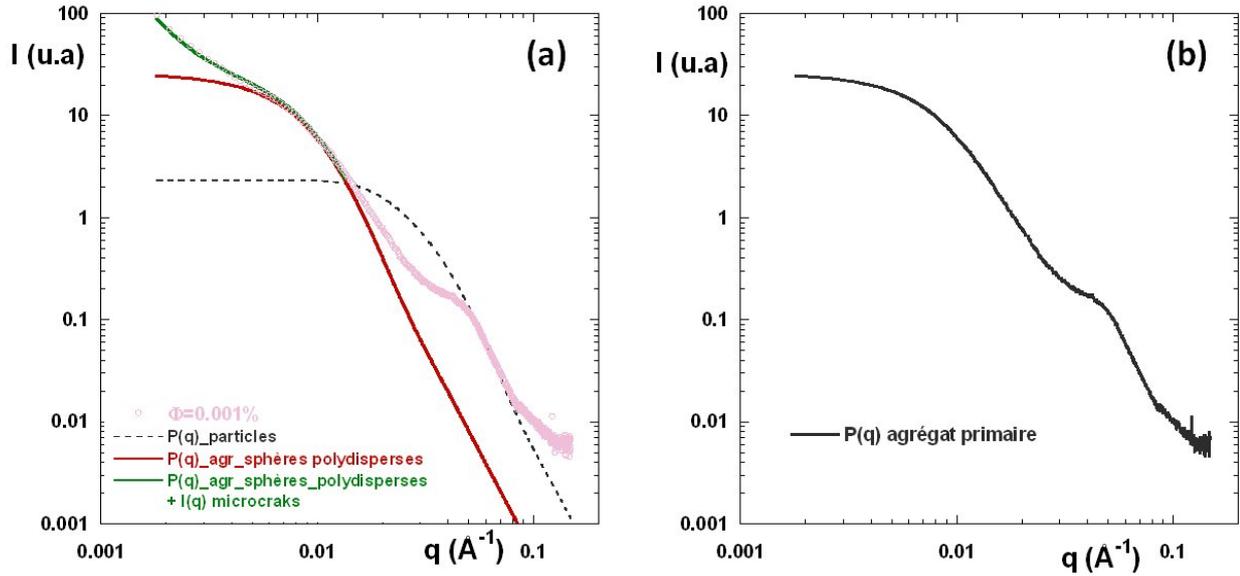


FIGURE 2.7 – (a) Intensité diffusée par les agrégats primaires formés de nanoparticules C à $\phi_{part} = 0.001\%$ (en rose), décomposée en une combinaison linéaire d'un facteur de forme de sphères polydisperses (en rouge) et de l'intensité diffusée de micro-craquelures (en vert) et comparée au facteur de forme des particules C réajustées en intensité pour une meilleure visibilité (en trait pointillé noir). (b) Intensité diffusée du facteur de forme des agrégats primaires de nanoparticules C après soustraction du signal des micro-craquelures.

La modélisation par le facteur de forme de sphères polydisperses (courbe en rouge) donne comme rayon moyen de l'agrégat primaire $R_{moy} = 168\text{\AA}$ ($R_{ag-prim} = 140\text{\AA}$; $\sigma = 0.35$), ce

2.1 Cas des particules nues

qui est environ trois fois le rayon des nanoparticules C. Ces valeurs sont en parfaite adéquation avec l'image MET présentée par la figure 2.6. La comparaison directe de l'intensité diffusée des nanoparticules $I_{part}(q = 0)$ et de l'intensité diffusée des agrégats primaires $I_{ag-prim}(q = 0)$, pour les mêmes ϕ_{part} et $\Delta\rho^2$, permet de déterminer le nombre de nanoparticules constituant l'agrégat primaire $N_{part-ag-prim}$, puisque, comme il a déjà été montré par la relation 1.14, $I_{ag-prim}(q = 0) = N_{part-ag-prim} \times I_{part}(q = 0)$. On obtient alors un nombre d'agrégation égal à environ une dizaine de particules. Ce calcul est également en parfait accord avec l'agrégat primaire observé par l'image MET. Enfin, on peut aussi déterminer la compacité de l'agrégat primaire puisque la fraction volumique des nanoparticules au sein de l'agrégat est obtenue par la relation :

$$\Phi_{agr-prim-int} = N_{part-ag-prim} \left(\frac{r_{part-moy}}{R_{ag-prim-moy}} \right)^3 \quad (2.3)$$

Avec, $\Phi_{agr-prim-int}$ la fraction volumique de nanoparticules au sein de l'agrégat primaire, autrement dit la compacité de l'agrégat primaire, $N_{part-ag-prim}$ le nombre de nanoparticules constituant l'agrégat primaire, $r_{part-moy}$, le rayon moyen des nanoparticules et $R_{ag-prim-moy}$ le rayon moyen de l'agrégat primaire.

On obtient par ce calcul une compacité élevée de 0.3 qui confirme que les agrégats primaires sont des agrégats denses. Des agrégats similaires ont déjà été obtenus par Fresnais *et al*⁸¹ dans un système différent, constitué d'amas de particules de maghémite complexées avec des copolymères, et leur signal de diffusion peut être parfaitement modélisé par des simulations de Monte-Carlo inverse⁸².

Nanocomposites à $\phi_{part} \geq 0.05\%$: étude du supra-agrégat

L'agrégat primaire, brique élémentaire du supra-agrégat, étant parfaitement bien caractérisé, nous présentons dans ce paragraphe la structure des supra-agrégats ainsi que leur évolution en fonction de la concentration en particules. Tout d'abord, il est important de préciser que pour ces gammes de concentrations plus élevées, la diffusion des micro-craquelures est négligeable par rapport au signal des nanoparticules, particulièrement intense. Aucun traitement de soustraction des craquelures ne sera effectué par la suite, contrairement à ce qui a été fait pour l'agrégat primaire à très faible concentration.

En considérant que l'agrégat primaire n'évolue pas avec la concentration, par analogie à

[81] J. Fresnais, J. F. Berret, L. Qi, J. P. Chapel, J. C. Castaing, O. Sandre, B. Frka-Petesic, R. Perzynski, J. Oberdisse, and F. Cousin. Universal scattering behavior of coassembled nanoparticle-polymer clusters. *Physical Review E*, 78(4), 2008.

[82] J. Oberdisse, P. Hine, and W. Pyckhout-Hintzen. Structure of interacting aggregates of silica nanoparticles in a polymer matrix : small-angle scattering and reverse monte carlo simulations. *Soft Matter*, 3(4) :476–485, 2007.

l'équation 1.4 et en considérant l'agrégat primaire comme un objet centro-symétrique, l'intensité diffusée par le supra-agrégat peut être décrite par le produit du facteur de forme de l'agrégat primaire et d'un facteur de structure effectif entre ces agrégats primaires. En divisant les intensités de chaque échantillon dans la gamme ($0.05\% < \phi_{part} < 5\%$) par le facteur de forme de l'agrégat primaire défini précédemment (figure 2.7.b), on obtient alors le facteur de structure inter-agrégats primaires, traduisant l'organisation de ces agrégats denses au sein du système. La figure 2.8 présente les facteurs de structure effectifs $S_{eff}(q)$ pour tous les échantillons concentrés.

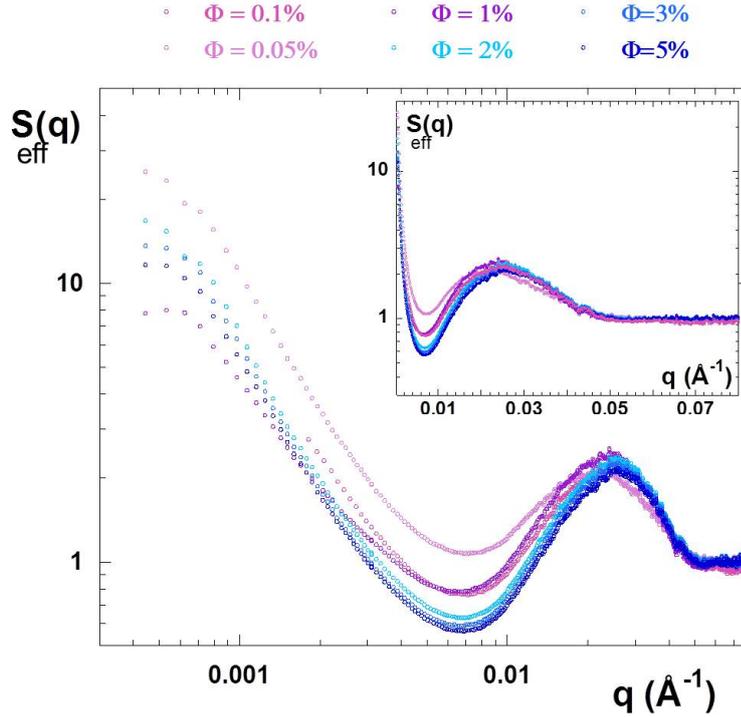


FIGURE 2.8 – Facteurs de structure inter-agrégats primaires pour les films nanocomposites ayant des concentrations en nanoparticules C variant de 0.01% à 5%. En insert, les mêmes mesures représentées en échelle log-lin.

Aux très grands q , tous les $S_{eff}(q)$ sont égaux à 1, puisque dans cette gamme q on sonde la forme des agrégats primaires. Dans l'insert de la figure 2.8, où l'échelle linéaire-logarithmique permet une meilleure représentation du plateau aux grands q , il est essentiel de remarquer que tous les $S_{eff}(q)$ sont égaux à 1 à $q=0.06\text{\AA}^{-1}$, valeur de q où se situe le pic de corrélation entre les particules au contact. Cette observation montre sans ambiguïté que les agrégats primaires sont constitués exactement du même nombre de nanoparticules pour toutes les concentrations, de 0.01% à 5%! Aux q intermédiaires, on remarque un pic intense de corrélation à 0.025\AA^{-1} . Ce pic caractérise une distance privilégiée qui correspond, dans l'espace direct, au contact entre deux agrégats primaires. Cette observation confirme

2.1 Cas des particules nues

la structuration hiérarchique des supra-agrégats en agrégats primaires. La cassure de pente qui suit quand $q \rightarrow 0$ vient de la convolution de ce pic de corrélation avec le facteur de forme de l'agrégat primaire, dont l'intensité continue à augmenter en allant vers les plus petits q . Dans la gamme de q se situant entre 0.008 et 0.0008Å^{-1} , on observe une variation de l'intensité en $q^{-1.7}$, indiquant une organisation des supra-agrégats en agrégats fractals de dimension Df 1.7. Finalement, à très petits q , les courbes atteignent un plateau, indiquant que les supra-agrégats ont une taille finie pour toutes les concentrations.

Ces analyses des courbes de DXPA sont confirmées dans l'espace direct par des observations de microscopie électronique à transmission présentées sur la figure 2.9.

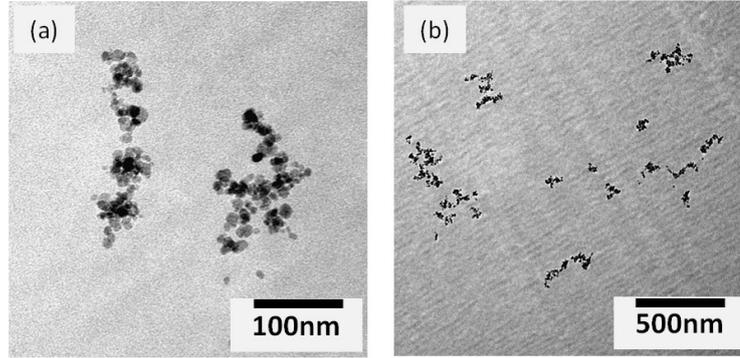


FIGURE 2.9 – Clichés de microscopie électronique à transmission réalisés sur les nanocomposites à 0.05% en particules C. (a) Avec un fort grossissement. (b) Avec un plus faible grossissement

De la même manière que nous avons obtenu le nombre de nanoparticules au sein de l'agrégat primaire, il est possible de calculer le nombre moyen d'agrégats primaires formant les supra-agrégats. L'intensité diffusée par les supra-agrégats $I_{supra-agr}(q=0)$ est comparée à celle des agrégats primaires $I_{agr-prim}(q=0)$. Le nombre d'agrégation $N_{agr-prim}$ peut être directement lu sur la figure 2.8, puisqu'il correspond à la valeur de $S_{eff}(q)$ quand q tend vers zéro. Nous obtenons $N_{agr-prim} \approx 12 - 16$, pour une concentration supérieure à 1% et légèrement supérieure pour l'échantillon à 0.05%. On peut facilement en déduire le nombre total de nanoparticules au sein d'un supra-agrégat par la relation $N_{agr-prim} \times N_{part-agr-prim} = N_{part-supra-agr}$, ce qui donne environ 100 nanoparticules. On peut déterminer le rayon moyen des supra-agrégats $R_{sup-agr-moy}$ (cf 2.10), par le biais des valeurs connues telles que de la dimension fractale Df , le nombre d'agrégats primaires dans le supra-agrégat $N_{agr-prim-supra}$ et du rayon moyen de l'agrégat primaire $R_{ag-prim-moy}$:

$$R_{sup-agr-moy} = N_{agr-prim-supra}^{1/Df} R_{ag-prim-moy} \quad (2.4)$$

Par cette relation nous obtenons un rayon moyen des supra-agrégats d'environ 800Å . Les supra-agrégats observés dans les clichés de MET (figure 2.9) semblent être plus petits. Cet

effet est dû au fait que l'épaisseur des échantillons prélevés pour l'expérience est inférieure ($e_{coupe} = 40nm$) à la taille des supra-agrégats.

Un des effets importants du renforcement dans les nanocomposites est dû à la connectivité des charges qui peuvent former un réseau continu analogue à un système percolant. À partir de l'analyse structurale, nous pouvons calculer le volume effectif occupé par les sphères de rayon $R_{sup-agr-moy}$, comme schématisé sur la figure 2.10.

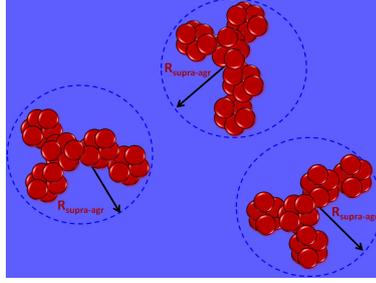


FIGURE 2.10 – Représentation schématique de la fraction volumique effective occupée par les sphères de rayon $R_{sup-agr-moy}$.

La fraction volumique effective $\Phi_{eff-supra-agr}$ occupée par les sphères est calculée grâce aux relations suivantes :

$$\Phi_{eff-supra-agr} = \frac{\phi_{part}}{N_{part-supra-agr}} \left(\frac{R_{sup-agr-moy}}{r_{part-moy}} \right)^3 \quad (2.5)$$

ou, de manière équivalente, par :

$$\Phi_{eff-supra-agr} = \frac{\phi_{part}}{\Phi_{agr-prim-int}} N_{agr-prim}^{3/Df-1} \quad (2.6)$$

On trouve des valeurs de fractions volumiques effectives respectivement de 60%, 79% et 120% pour les échantillons contenant des fractions volumiques en particules de 2%, 3% et 5%. En considérant les agrégats dispersés de manière homogène, on peut estimer un seuil de connectivité entre les charges situé autour de 3% v/v en nanoparticules.

La dispersion des supra-agrégats à plus grande échelle a été étudiée par des images de MET. Elles sont regroupées pour plusieurs concentrations en nanoparticules C dans la figure 2.11.

Les supra-agrégats sont dispersés de manière homogène jusqu'à l'échelle du micron, dans toute la matrice PS, quelle que soit la concentration en particules C. De plus, il semble bien que l'on observe une connectivité continue entre les charges, pour une fraction volumique proche de 3%, ce qui est cohérent avec la valeur estimée précédemment.

Cette analyse quantitative des données de DXPA, couplée à une étude en microscopie, nous

2.1 Cas des particules nues

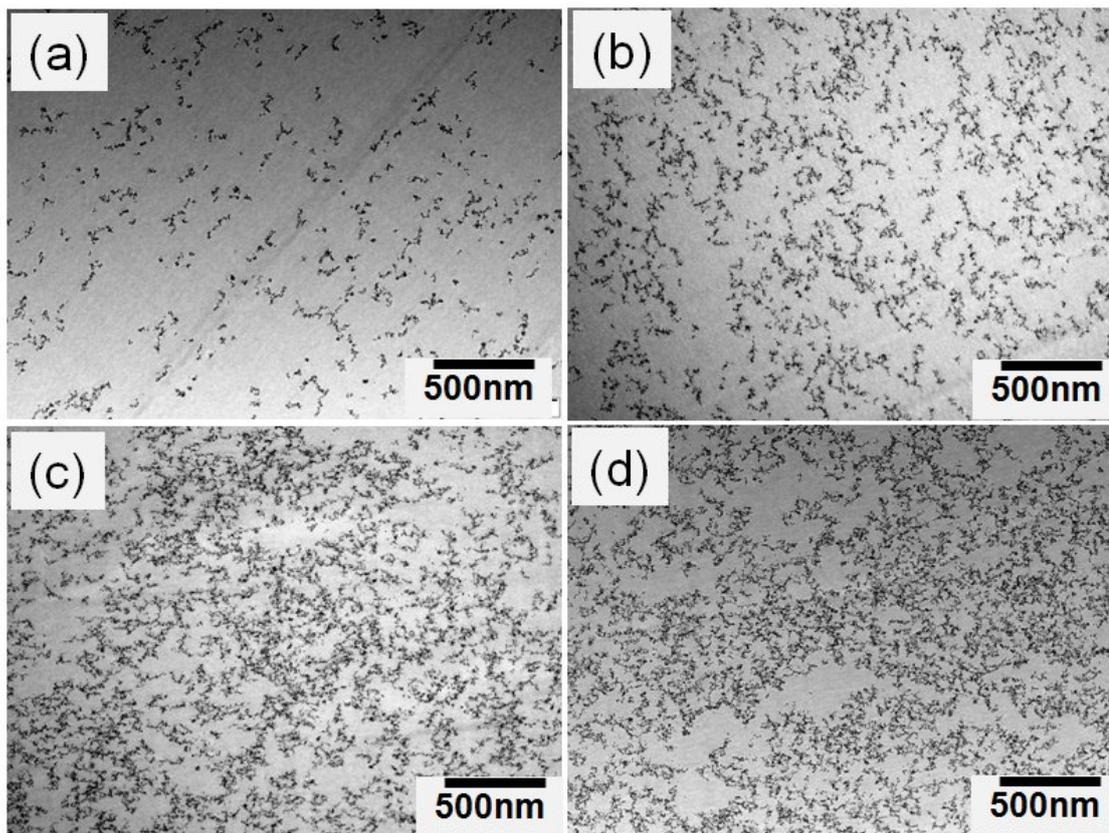


FIGURE 2.11 – Clichés de MET des nanocomposites chargés en nanoparticules C, à différentes concentrations. (a) $\phi_{part} = 1\%$. (b) $\phi_{part} = 2\%$. (c) $\phi_{part} = 3\%$. (d) $\phi_{part} = 5\%$.

a permis de parfaitement caractériser la dispersion des charges au sein des nanocomposites, sur une très large gamme de concentrations pour une seule taille de particules. À des concentrations très faibles, de l'ordre de $0.001\%v/v$, il y a formation d'agrégats primaires denses constitués d'environ 10 nanoparticules, qui forment ensuite des supra-agrégats ramifiés ($D_f = 1.7$) pour des concentrations plus importantes. Un seuil de connectivité entre charges apparaît au delà d'une fraction volumique située aux alentours de 3%.

2.1.3.2 Effet de la taille sur la dispersion des charges

Nous allons maintenant étudier l'effet de la taille des charges sur la dispersion au sein de la matrice de polymère. Les mêmes types d'échantillons ont été réalisés avec les nanoparticules A, B et D (voir tableau 1.1), pour les mêmes gammes de concentration. L'aspect macroscopique est identique à celui des échantillons réalisés avec les nanoparticules C. La structure de tous les nanocomposites a été mesurée par DXPA, afin de pouvoir comparer les résultats de manière qualitative, par la même méthode employée pour la section précédente. La figure 2.12 regroupe toutes les courbes de diffusion obtenues pour les 3 tailles de

particules.

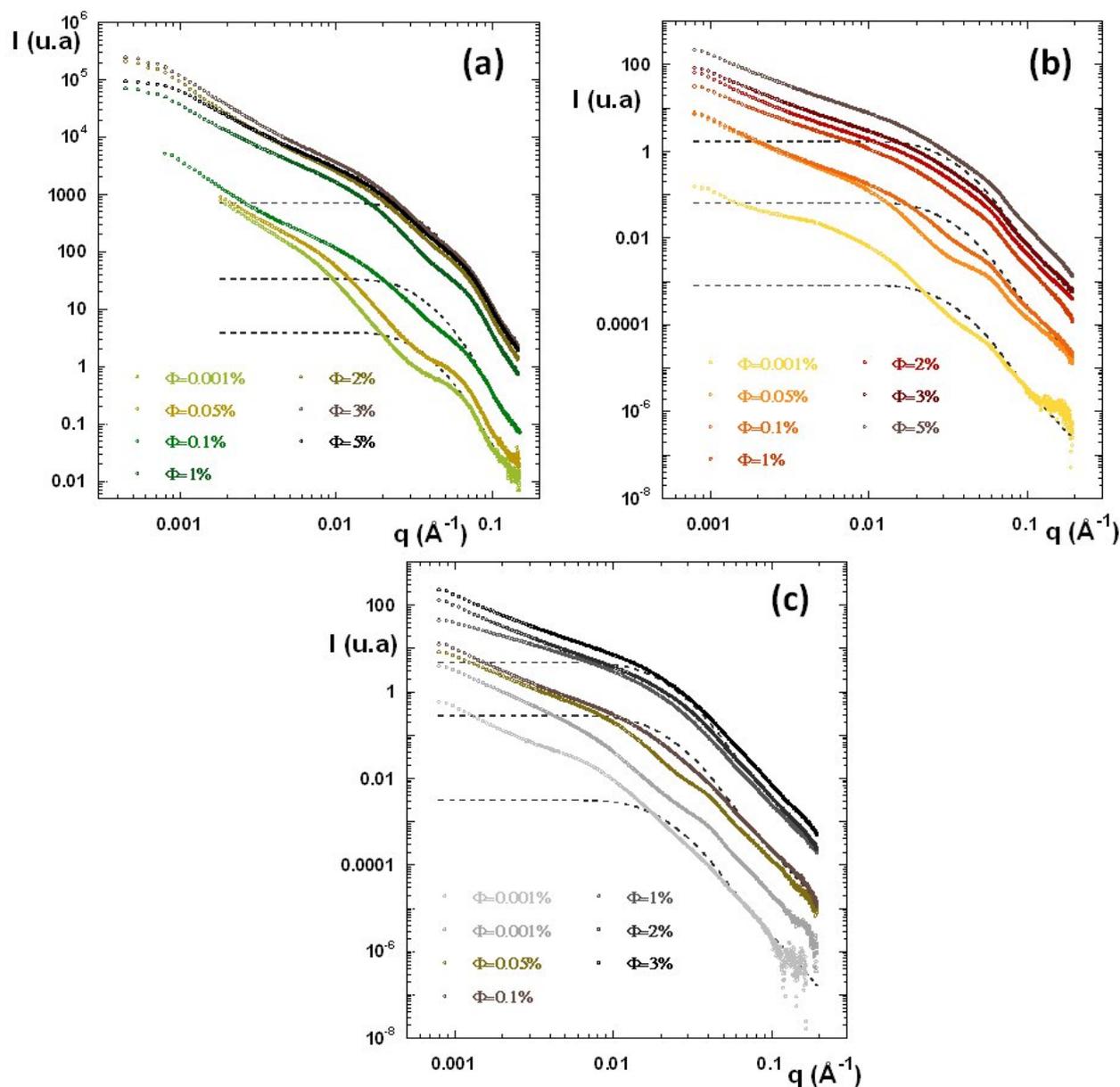


FIGURE 2.12 – Intensités diffusées par les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice de PS, pour des fractions volumiques allant de 0.001% à 5% v/v. (a) Nanocomposites chargés de nanoparticules A. (b) Nanocomposites chargés de nanoparticules B. (c) Nanocomposites chargés de nanoparticules D. Les lignes en pointillés noirs correspondent au facteur de forme des nanoparticules A, B ou D, réajustées en intensité pour une meilleure visibilité.

Elles ont la même allure que celles des nanoparticules C, sur toute la gamme de concentration. La formation des supra-agrégats se produit donc de manière reproductible dans les nanocomposites, quelle que soit la taille des particules (dans la gamme étudiée 6-11nm). Une étude plus approfondie va néanmoins montrer des différences en fonction de la taille des par-

2.1 Cas des particules nues

ticules. Pour ce faire, nous allons comparer trois régimes d'intérêt en concentrations pour les 4 tailles de particules : (i) le régime très dilué, où seuls les agrégats primaires sont présents, (ii) le régime intermédiaire à 0.05%, avant le seuil de connectivité, où les supra-agrégats sont formés en régime dilué et (iii) le régime concentré proche du seuil de connectivité à 3%.

Régime dilué : comparaison des agrégats primaires

La figure 2.13 regroupe les courbes de DXPA des quatre nanocomposites chargés à 0.001%, pour les 4 tailles de nanoparticules A, B, C et D. On voit nettement sur la figure 2.13, la remontée en q^{-3} présente aux petits q , typique de la diffusion de ces micro-craquelure. Afin d'obtenir le facteur de forme réel des agrégats primaires, la soustraction des micro-craquelures a été réalisée en suivant la même méthode que décrite précédemment pour les nanoparticules C.

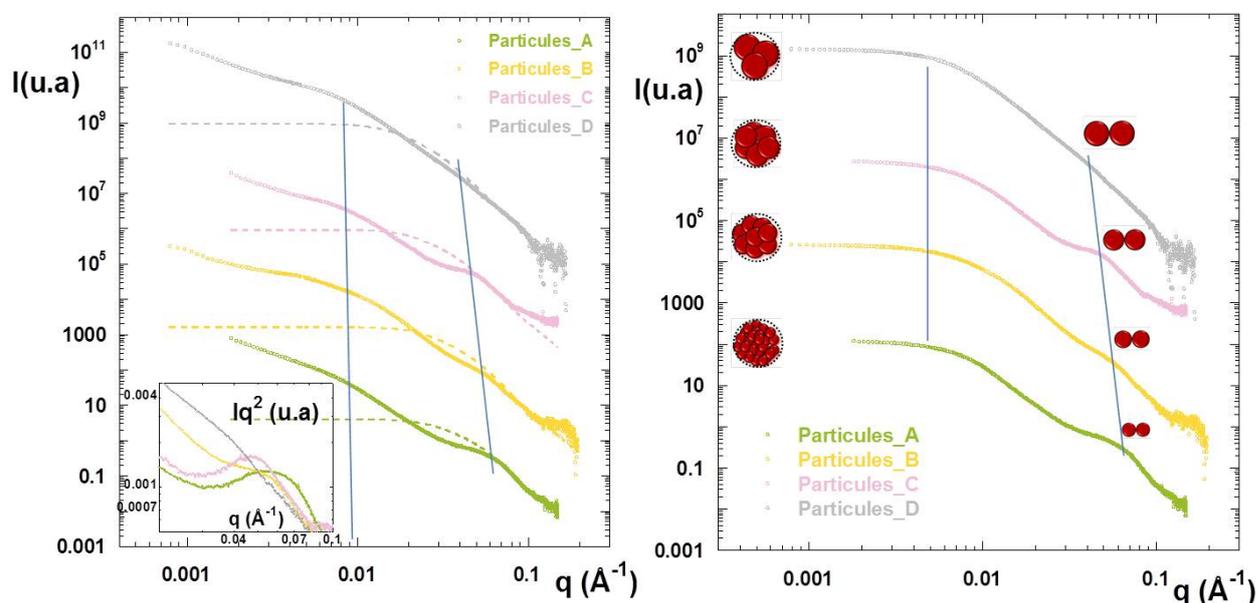


FIGURE 2.13 – À gauche, intensités diffusées par les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice de PS, pour les 4 tailles de nanoparticules A, B, C et D à 0.001%. Les lignes en pointillés correspondent aux facteurs de forme respectifs des 4 tailles de nanoparticules. Les traits bleus sont des lignes pour les yeux. Les courbes ont été décalées en intensité par rapport aux particules A pour une meilleure visibilité. En insert est représenté $Iq^2=f(q)$. À droite, facteurs de forme des agrégats primaires après soustraction du signal des micro-craques, pour les 4 tailles de nanoparticules. Les dessins sont présentés pour information.

Le pic de corrélation correspondant dans l'espace direct au contact entre les particules varie entre 0.05 et 0.08 \AA^{-1} . Le trait en bleu tracé sur la figure permet de suivre son évolution en fonction de la taille des nanoparticules. Plus les particules sont grosses, plus le pic est décalé vers les petits vecteurs de diffusion. Cependant, on remarque que l'intensité de ce pic de corrélation varie en fonction de la taille des particules, jusqu'à pratiquement disparaître pour les plus grosses particules D, indiquant qu'au sein de l'agrégat primaire, le nombre

de proches voisins diminue. Aux q intermédiaires, la forme des courbes est parfaitement identique pour les 4 tailles de particules, comme le souligne le deuxième trait bleu tracé sur la figure 2.13, avec une cassure de pente à la même valeur de q ($\approx 0.01\text{\AA}^{-1}$), pour tous les échantillons indiquant que la taille de l'agrégat primaire est identique pour les 4 tailles de particules.

En résumé, la taille de l'agrégat primaire ne varie pas avec la taille des particules, mais le nombre de nanoparticules qui le forme, est d'autant plus important que la taille des particules est faible. En réalisant le même calcul que précédemment, on obtient environ une trentaine de particules par agrégat primaire pour les particules A, valeur qui diminue jusqu'à 2-3 objets pour les particules D. Notons ici que la détermination du nombre d'agrégation pour les particules D n'est pas très précise, puisqu'il existe une grande incertitude au niveau de la courbe sur la position du q^* au contact entre les particules. Les clichés de microscopie réalisés pour les particules A et D confirment ces observations et sont présentés dans la figure 2.14.

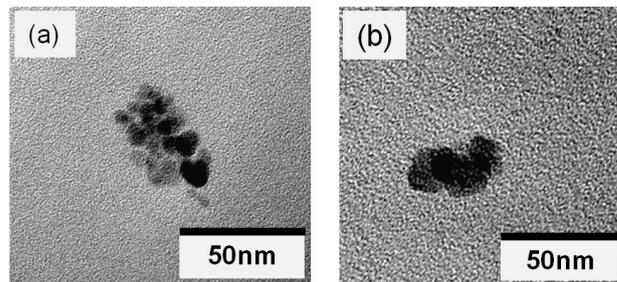


FIGURE 2.14 – Clichés de MET des nanocomposites chargés à 0.001% pour (a) les nanoparticules A, (b) les nanoparticules D.

Comparaison des supra-agrégats en régime semi-dilué

On s'intéresse ici à la structure des supra-agrégats en fonction de la taille des nanoparticules, pour une concentration égale à 0.05%. D'après les mesures précédentes réalisées sur les nanoparticules C, les supra-agrégats sont bien dispersés et très éloignés des uns des autres dans cette gamme de concentration. La figure 2.15 présente les courbes de diffusion des nanocomposites pour les 4 tailles de particules à cette concentration.

À première vue, les 4 courbes sont très similaires, avec une pente en q^{-4} aux grands vecteurs de diffusion, un pic de corrélation assez marqué correspondant dans l'espace direct au contact entre particules, suivi d'une remontée en allant vers les petits q . Les agrégats primaires ayant une taille identique, mais un nombre de particules les constituant qui décroît avec la taille, ils ont une surface spécifique d'autant plus élevée que la taille des particules est petite. La représentation $q^4 I(q)$ vs q présentée sur la figure 2.15.b illustre cet effet aux grands q . On observe une valeur de plateau décroissante, et donc un rapport S/V décroissant, lorsque la taille augmente. En revanche, à petits q les courbes se superposent parfaitement

2.1 Cas des particules nues

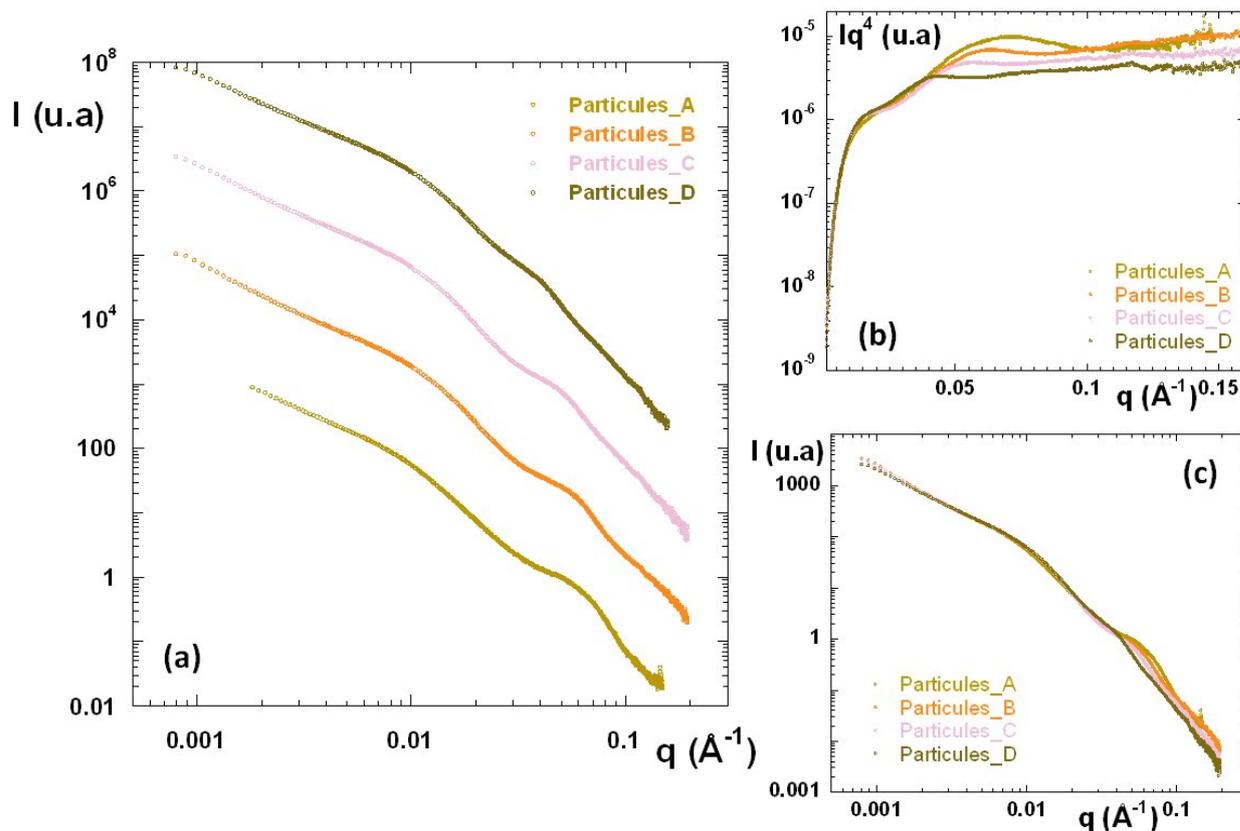


FIGURE 2.15 – (a) Intensités diffusées par les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice de PS, pour les 4 tailles de nanoparticules A, B, C et D à 0.05%. Les courbes ont été décalées en intensité par rapport à la courbe des particules A pour une meilleure visibilité. (b) $q^4 I(q)$ vs q pour les mêmes courbes. (c) Mêmes courbes de diffusion, décalées en intensité (particules B, C et D) sur celle des nanoparticules A aux petits q .

comme le montre la figure 2.15.c, indiquant une structure identique des supra-agrégats à grande échelle.

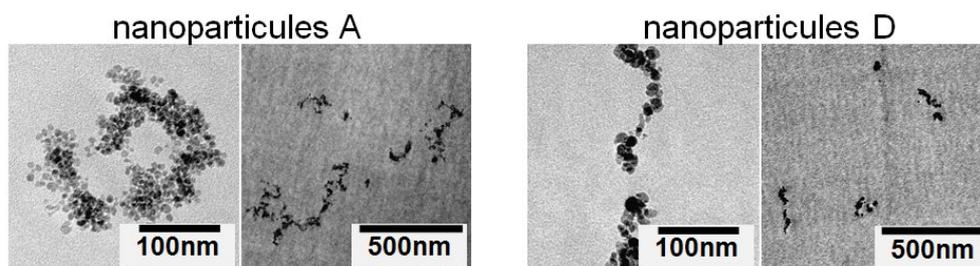


FIGURE 2.16 – Clichés de MET des nanocomposites chargés à 0.05% en nanoparticules A (à gauche) et en particules D (à droite), à différents grossissements.

Ces conclusions tirées des analyses des courbes de DXPA sont validées par les clichés de MET présentés sur la figure 2.16. On voit clairement la différence entre les 2 tailles de particules au niveau du nombre d'agrégation des agrégats primaires, qui est beaucoup plus

important pour les nanoparticules A. Ces dernières forment des supra-agrégats de structure comparable à plus grande échelle.

Cette caractéristique propre à notre système va présenter un énorme intérêt pour la compréhension des mécanismes de renforcement, comme nous le verrons dans le chapitre 4. En effet, l'interaction charge-polymère, qui dépend de la surface spécifique des agrégats, pourra être modulée facilement en changeant la taille des particules primaires, sans changer la dispersion à plus grande échelle.

Comparaison des supra-agrégats en régime concentré

L'analyse précédente est confirmée pour des concentrations plus élevées en particules. La figure 2.17 présente les courbes de diffusion des nanocomposites à 3% en charges, concentration correspondant au seuil présumé de connectivité entre charges, pour les 4 tailles de nanoparticules.

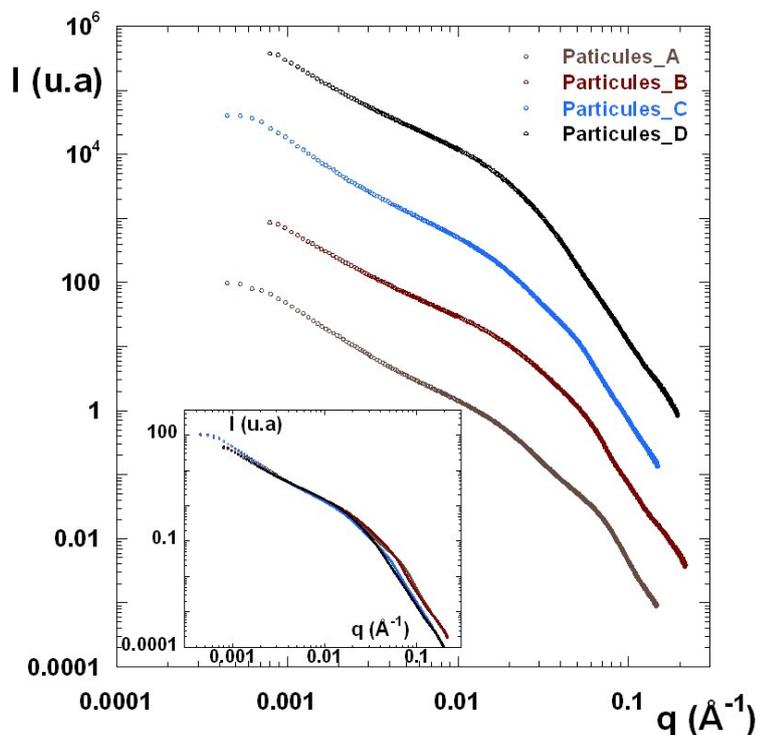


FIGURE 2.17 – Intensités diffusées par les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice de PS, pour les 4 tailles de nanoparticules A, B, C et D à 3%. Les courbes ont été décalées en intensité par rapport à la courbe des particules A pour une meilleure visibilité. En insert : mêmes courbes de diffusion, recalées en intensité (particules B, C et D) sur celle des nanoparticules A aux petits q .

Les courbes ont la même allure et se superposent parfaitement dans la gamme des petits vecteurs de diffusion, comme le souligne l'insert de la figure 2.17. Tous les échantillons ont donc la même structure à grande échelle pour les plus fortes concentrations en particules.

2.1 Cas des particules nues

2.1.3.3 Mécanismes de formation des agrégats primaires et des supra-agrégats

Une description parfaite des mécanismes d'agrégation consisterait à étudier l'évolution de la nanostructure au cours de l'évaporation du solvant, puisque les particules sont initialement en régime répulsif lorsqu'elles sont en présence des chaînes de PS en solution. L'agrégation a donc lieu au cours du séchage. Cette étude n'est malheureusement pas réalisable en pratique, puisqu'il n'est pas possible d'éteindre la contribution du solvant résiduel par des mesures de DXPA, et que des mesures appropriées de DNPA ne permettraient pas d'avoir une statistique suffisante pour les faibles concentrations en particules. Néanmoins, la très bonne reproductibilité des structures formées permet de révéler quelques aspects du mécanisme d'agrégation. Le mécanisme d'agrégation est un processus en deux étapes. Comme les agrégats primaires sont présents dans tous les systèmes, ils sont en effet probablement formés durant un processus initial. Pour les systèmes concentrés, un second processus d'agrégation apparaît ensuite, avec la formation des agrégats secondaires.

En ce qui concerne les agrégats primaires, leur mécanisme de formation inexplicé. On peut exclure l'idée d'interactions directes entre les particules qui seraient responsables d'une telle agrégation, puisque l'agrégat primaire est déjà présent pour une concentration en particules extrêmement faible ($\phi_{part}=0.001\%$). À cette concentration, si on considère la relation 1.10, la distance moyenne entre les particules est environ 40 fois plus grande que leur diamètre. Or, il a été montré que dans le cas de suspensions de particules de maghémite de tailles comparables³⁰, les interactions deviennent négligeables pour des distances entre particules supérieures à trois fois leur diamètre moyen. Ceci provient du fait que toutes les interactions présentent dans le système ont une portée limitée (répulsions électrostatiques, Van des Waals et dipolaires magnétiques). On peut également exclure des éventuelles interactions de déplétion induites par la présence des chaînes de PS, puisque ces dernières ont elles aussi une portée très limitée. De plus, un processus d'agrégation induit par de telles interactions attractives aurait conduit à des agrégats primaires d'autant plus gros que la taille des particules est importante. Or, le contraire est observé. Les agrégats primaires ayant une taille finie de 168\AA , et ce quelle que soit la taille des particules, leur origine pourrait être liée à un paramètre du système ayant la même taille caractéristique. Cette distance n'est pas celle de la maille du réseau enchevêtré des chaînes polymères en régime semi-dilué dans la solution de départ. Leur taille caractéristique (11\AA) est en effet bien trop inférieure pour être à l'origine de ce phénomène.

Afin d'obtenir d'autres éléments de réponse, nous avons réalisé des échantillons où certains

[30] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 68 :021405, 2003.

paramètres de synthèse ont été modifiés, tels que la charge des particules ou la concentration initiale de la solution de PS. Les résultats obtenus sont présentés en annexe A. Il apparait clairement que la concentration initiale de polymères en solution joue sur la formation des agrégats primaires.

Le second processus d'agrégation, à savoir la formation des supra-agrégats avec une dimension fractale de 1.7, est beaucoup plus facile à comprendre. Il résulte d'un mécanisme d'agrégation DLA⁸³ (*Diffusion limited aggregation*), qui est gelé par la viscosité qui devient trop importante lors de l'évaporation du solvant. En utilisant le même procédé de synthèse, Jouault *et al*⁸⁴ ont observé le même type d'agrégation avec les particules de silice.

2.1.4 Modulation de la dispersion par un champ magnétique

L'intérêt majeur de notre système est de pouvoir moduler la dispersion des particules en appliquant un champ magnétique extérieur durant l'évaporation du solvant⁸⁵. L'application du champ magnétique va engendrer une compétition entre le processus d'agrégation type DLA (agrégation des particules sous l'effet du séchage) et les interactions attractives dipolaires magnétiques. Ces dernières vont être plus en moins importantes selon la taille des nanoparticules puisqu'elles sont proportionnelles au diamètre moyen des particules à la puissance 6 ($d_{moy-part}^6$). Une faible variation de taille de nanoparticule va alors induire une variation très importante au niveau de leur réponse vis à vis du champ magnétique appliqué. Différents paramètres ont été modifiés tels que la taille et la concentration des particules ainsi que l'intensité du champ appliqué, dans le but d'obtenir des nanostructures plus ou moins anisotropes.

Nous allons traiter dans un premier temps le régime dilué pour 3 tailles de nanoparticules (A, C et D) et dans un second temps le régime concentré avec les 2 concentrations proches de ϕ^* (seuil de connectivité). Nous avons réalisé une étude détaillée de tous les systèmes en combinant des mesures de DXPA et des images de TEM. Les échantillons ayant une structure plus ou moins anisotropes, le traitement des données DXPA va être plus complexe que pour des échantillons purement isotropes. Dans le paragraphe suivant est détaillé le traitement

[83] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, and P. Meakin. Universal reaction-limited colloid aggregation. *Physical Review A*, 41(4) :2005–2020, 1990.

[84] Chloe Chevigny, Nicolas Jouault, Florent Dalmas, Francois Boue, and Jacques Jestin. Tuning the mechanical properties in model nanocomposites : Influence of the polymer-filler interfacial interactions. *Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics*, 49(11) :781–791, 2011.

[85] A. S. Robbes, F. Cousin, F. Meneau, F. Dalmas, F. Boue, and J. Jestin. Nanocomposite materials with controlled anisotropic reinforcement triggered by magnetic self-assembly. *Macromolecules*, Accepté, 2011.

2.1 Cas des particules nues

des spectres anisotropes.

Traitement des spectres anisotropes

Le traitement des figures anisotropes consiste à regrouper les données dans les deux directions caractéristiques de l'anisotropie. Contrairement aux spectres isotropes où le regroupement des données se fait sur tout le détecteur 2-D, le regroupement des données est réalisé par des secteurs angulaires. La figure 2.18 représente la capture d'écran d'une figure de diffusion 2-D d'un échantillon anisotrope mesuré par DXPA.

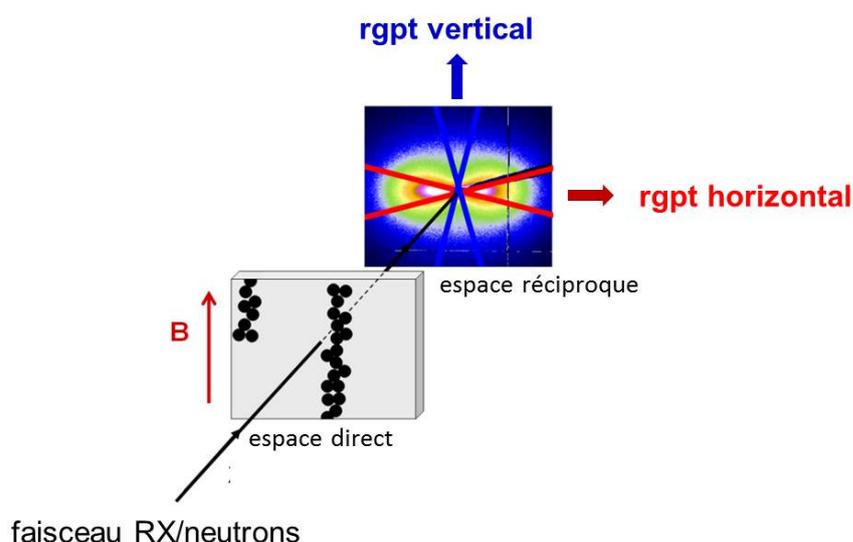


FIGURE 2.18 – Géométrie utilisée lors des mesures de DXPA pour les échantillons anisotropes. Dans l'espace direct, le champ magnétique est imposé dans la direction verticale. Les directions de regroupements des données de diffusion se font par rapport à l'orientation des figures de diffusion 2D.

Lors de la mesure l'échantillon est placé de telle sorte que la direction du champ magnétique appliqué lors de la synthèse soit dans la direction verticale. Le regroupement des données a été réalisé par rapport à l'anisotropie de la figure de diffusion 2D, dans la direction verticale et dans la direction horizontale. Toutes les figures de diffusion 2D présentent donc un excès d'intensité dans la direction horizontale (c'est à dire transverse à la direction du champ). Cet excès de diffusion est caractéristique d'objets allongés dans la direction verticale, qui correspond ici à des chaînes de nanoparticules alignées le long du champ. L'intégration radiale est réalisée par des secteurs angulaires de 25° le long de la direction horizontale (en rouge) et le long de la direction verticale (en bleu). Certains échantillons anisotropes nécessiteront des traitements spécifiques que nous détaillerons au cas par cas. À la fin du traitement, on obtient deux spectres 1-D qui donnent l'intensité diffusée de l'échantillon dans une direction donnée de l'espace.

2.1.4.1 Modulation de la structure par le champ en régime dilué

Nous avons réalisé les mêmes échantillons à $\phi_{part} = 0.05\%$ avec 3 particules de tailles différentes A ($R_{moy} = 37\text{\AA}$), C ($R_{moy} = 51\text{\AA}$) et D ($R_{moy} = 65\text{\AA}$), et en appliquant un champ magnétique de 600G et de 100G. La figure 2.19 compare, pour les différents échantillons, les images de diffusion 2D dans l'espace réciproque obtenue par DXPA et les images de microscopie électronique à transmission correspondantes. Les images de TEM des agrégats primaires à $\phi_{part} = 0.001\%$ hors champ magnétique ont été ajoutées pour rappel.

On observe que le système est fortement sensible à l'application d'un champ magnétique, et dépend de la taille des particules mais aussi de l'intensité du champ magnétique.

En ce qui concerne les plus petites particules A, la structure obtenue à 600 Gauss est quasiment isotrope et identique à l'échantillon hors champ. En revanche, pour les particules C, on voit une très légère anisotropie sur la figure 2-D lorsqu'on applique un champ faible de 100 Gauss et les particules semblent légèrement alignées sur les images de TEM. Pour 600 Gauss, l'alignement des particules est très prononcé sur l'image de microscopie et la figure 2-D est très anisotrope. Pour les plus grosses particules D, l'alignement des particules le long du champ magnétique est déjà très prononcé pour l'échantillon synthétisé avec 100 Gauss et encore plus avec 600 Gauss. La forme caractéristique de la figure de diffusion 2D en « huit inversé » (∞) peut être soit liée à la convolution d'un bâton à petit q (ellipse) et d'une sphère à grands q (sphère isotrope), soit à un alignement non parfait d'objets. On a donc un éventail de structures allant de quasi isotrope pour les plus petites particules à très anisotrope dans le cas des plus grosses particules. Entre ces deux extrêmes, on obtient une série de nanostructures dont l'anisotropie est d'autant plus prononcée que la taille des particules est importante et que l'intensité du champ appliquée est élevée. On peut donc obtenir des films avec une anisotropie contrôlée en sélectionnant de manière appropriée les paramètres expérimentaux. Le traitement des images 2-D par des regroupements anisotropes va permettre de décrire plus finement la dispersion. La figure 2.20 représente l'ensemble des spectres 1-D obtenus pour les 3 tailles de particules.

Pour les particules A à 600 Gauss (*cf* figure 2.20.e), les intensités regroupées dans la direction horizontale et verticale sont similaires à celle de l'échantillon synthétisé hors champ (courbe en noir), pour des valeurs de q inférieures à 0.01\AA^{-1} . Pour rappel, on sonde le facteur de forme des agrégats primaires en dessous de cette valeur dans le cas isotrope (*cf* section 2.1.3.1). Cela signifie que la formation des agrégats primaires n'est pas perturbée par le champ magnétique. Une très légère anisotropie apparaît aux petits q , montrant un très faible alignement des particules des agrégats primaires durant la deuxième étape d'agrégation, comme le confirment les images de TEM (*cf* figure 2.19). Néanmoins, la pente des courbes est identique à celle de l'échantillon hors champ ($q^{-1.7}$).

2.1 Cas des particules nues

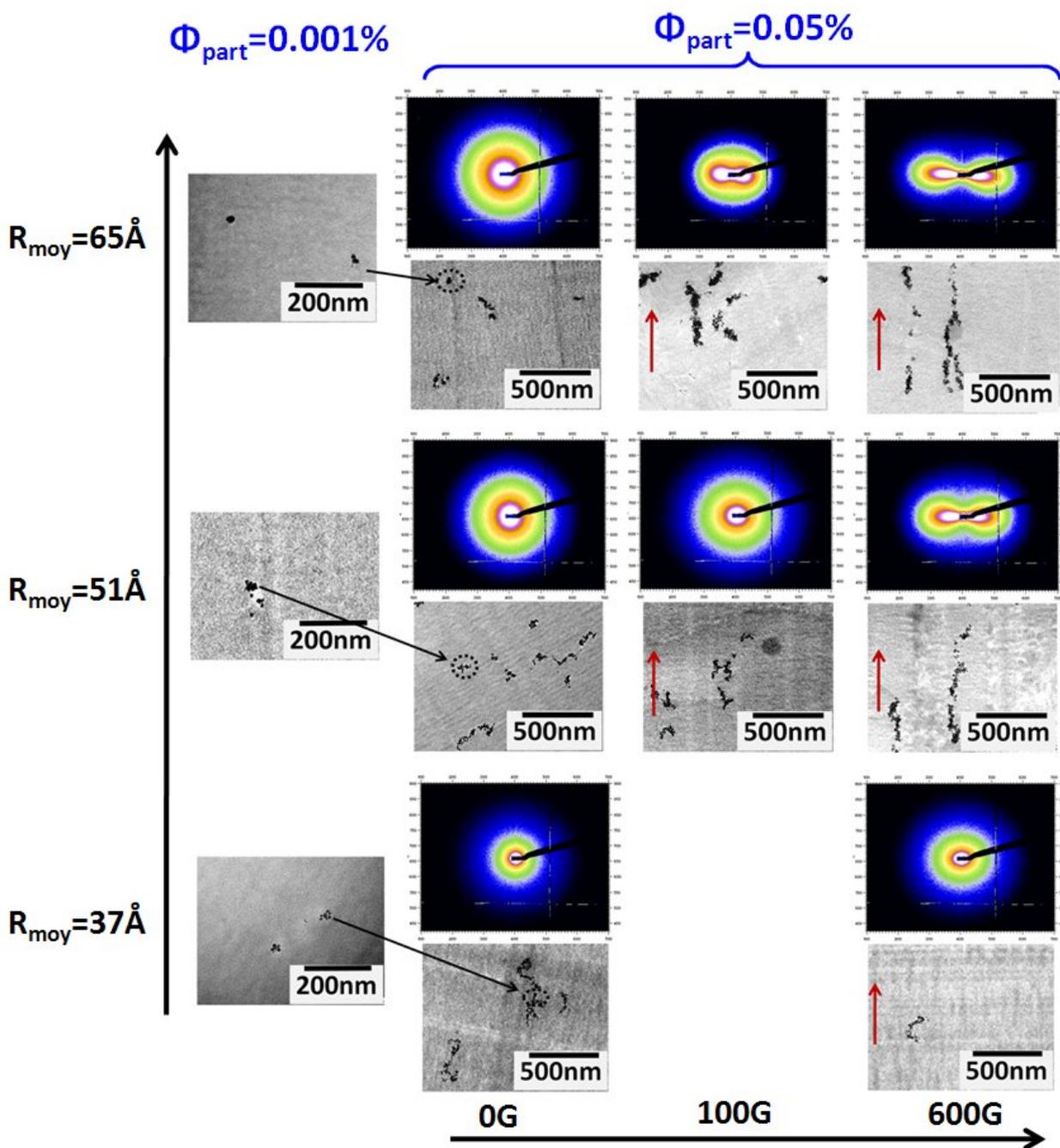


FIGURE 2.19 – Influence du champ magnétique sur la dispersion des nanoparticules en régime dilué en fonction de la taille des particules. Images de diffusion 2-D dans l'espace réciproque de la nanostructure des échantillons et les images de TEM correspondantes pour les 3 tailles de particules (de bas en haut : nanoparticules A, C et D) à 3 intensités de champ magnétique différentes (de gauche à droite : $B=0$ Gauss, $B=100$ Gauss et $B = 600$ Gauss). Les flèches en rouge sur les images TEM indiquent la direction du champ. Les images de TEM des agrégats primaires à 0.001% pour les 3 nanoparticules sont présentées pour rappel. L'échantillon correspondant aux nanoparticules A sous un champ magnétique appliqué de 100 Gauss n'a pas été synthétisé car nous supposons qu'il est quasiment isotrope.

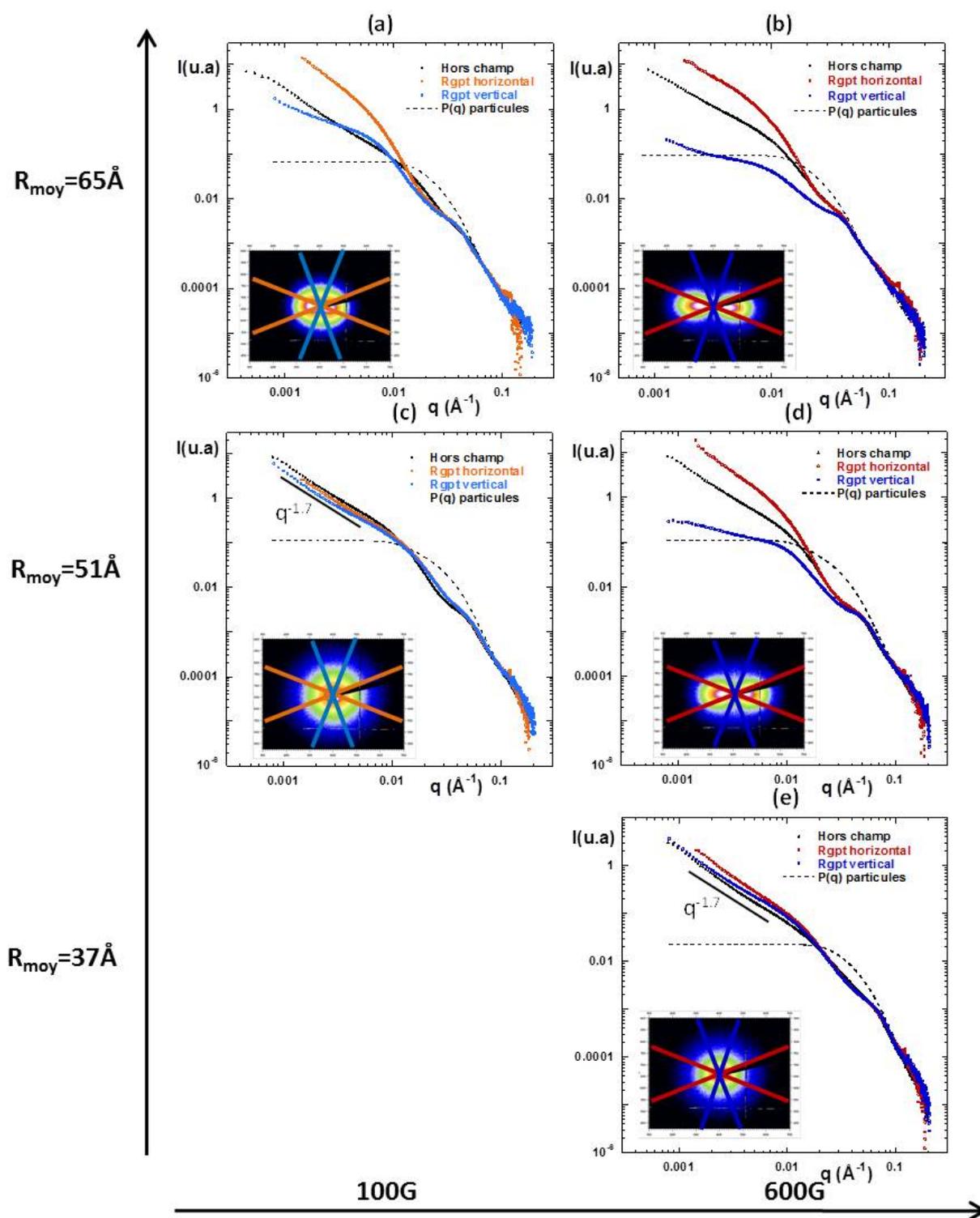


FIGURE 2.20 – Intensités diffusées par les échantillons à $\phi_{\text{part}} = 0.05\%$ synthétisés hors champ (en noir) et sous champ à 100 Gauss (couleurs claires) et 600 Gauss (couleurs foncées), pour les 3 tailles de particules. Les courbes rouges correspondent au regroupement parallèle au champ magnétique et les courbes bleues dans le sens perpendicuaire. Les courbes en pointillées correspondent aux facteurs de forme des particules.

2.1 Cas des particules nues

En revanche, si on s'intéresse maintenant au cas le plus anisotrope, c'est à dire aux plus grosses particules D à 600 Gauss (*cf* figure 2.19.b), les intensités diffusées dans les deux directions sont très différentes. La courbe correspondant au regroupement dans la direction verticale est beaucoup moins intense que celle de l'échantillon hors champ. Le pic de corrélation correspondant au contact entre particules au sein de l'agrégat primaire à 0.05\AA^{-1} est visible, ainsi que l'épaule à 0.008\AA^{-1} , caractéristique de la taille finie de l'agrégat primaire. Aux petits q , une légère remontée est visible, probablement due à la présence des micro-craquelures. Au contraire, l'intensité diffusée dans la direction horizontale augmente continuellement à partir du pic de corrélation à 0.05\AA^{-1} en allant vers les petits q , avec une pente en $q^{-1.45}$. Notons ici la quasi disparition de la cassure de pente à 0.01\AA^{-1} , observée dans le cas de l'échantillon synthétisé hors champ et provenant du contact entre 2 agrégats primaires, qui n'est plus visible ici. Ce comportement très spécifique peut être mieux compris grâce aux images MET (*cf* figure 2.19). On observe des chaînes d'agrégats primaires arrangés sans corrélations le long du champ magnétique, jusqu'à une échelle micrométrique. Comme certaines parties de ces chaînes ne sont pas parfaitement alignées, leur projection non nulle sur l'axe horizontal peut donner une contribution des chaînes (la projection x_{ij} du vecteur r_{ij} entre particules i et j le long de la direction horizontale x aura une contribution $q_x x_{ij}$ dans les termes $q r_{ij}$ de l'intensité diffusée). La pente aux petits q en $q^{-1.45}$ est caractéristique de cette contribution. Le long de cette direction horizontale, les distances inter-chaînes étant plus importantes que leur taille latérale, on peut considérer que l'on se situe en régime dilué. En revanche, dans la direction verticale les chaînes sont tellement grandes qu'on ne peut sonder leur intensité diffusée propre. Il en résulte une forme en huit horizontal \propto^{86} de la figure de diffusion 2D. Cette dernière n'est pas observée lorsque les chaînes sont courtes (particules A à 600 Gauss ou particules C à 100 Gauss), pour lesquelles on observe une forme ellipsoïdale (l'anisotropie est faible).

Malgré la très forte anisotropie des courbes, le pic de corrélation à 0.05\AA^{-1} est toujours présent, cela montre que l'alignement des agrégats primaires résulte de la compétition entre la formation de ces agrégats primaires isotropes et de l'alignement des nanoparticules induit par les interactions dipolaires magnétiques.

Dans le cas intermédiaire (particules D sous 100 Gauss), on observe un comportement similaire mais moins anisotrope. Les agrégats primaires sont donc moins alignés dans ces conditions, même s'il existe un arrangement préférentiel dans la direction du champ magnétique, comme il est observé dans l'image de microscopie correspondante (*cf* figure 2.19) et

[86] M. H. Li, A. Brulet, P. Davidson, P. Keller, and J. P. Cotton. Observation of hairpin defects in a nematic main-chain polyester. *Physical Review Letters*, 70(15) :2297–2300, 1993.

sur la figure de diffusion 2D.

Concernant les nanoparticules C, l'échantillon synthétisé avec un champ de 100 Gauss ne montre pratiquement aucune anisotropie. On est dans un cas équivalent aux nanoparticules A synthétisées avec 600 Gauss. Pour les deux regroupements (vertical et horizontal) on observe le pic au contact entre les particules à $q=0.06\text{\AA}^{-1}$, on retrouve aux q intermédiaires le facteur de forme de l'agrégat primaire et la remontée en $q^{-1.7}$ aux plus petits q . Il y a néanmoins une très légère anisotropie dans la gamme des petits q , comme le montre l'image de TEM correspondante (2.19). Avec un champ de 600 Gauss, la structure des nanoparticules C correspond à un cas intermédiaire entre ceux observés pour les nanoparticules D à 100 Gauss et à 600 Gauss. Dans la direction verticale, la courbe présente une remontée aux petits q avec une pente proche de q^{-1} . Elle se dissocie de la courbe correspondant au regroupement dans la direction horizontale juste après le pic de corrélation, ce qui est le signe d'une forte anisotropie. Les agrégats primaires ne forment donc pas des structures de type bâtonnets comme dans le cas des plus grosses particules, mais ils sont globalement alignés le long du champ magnétique.

Des reconstructions 3D par tomographie ont été réalisées (*cf* annexe E), permettant de s'assurer de la formation des structures alignées précédemment observées par TEM et DXPA. La figure 2.21 représente l'image de reconstruction du film nanocomposite possédant la structure la plus anisotrope (particules D à 0.05% v/v). Ces images confirment la description de la structure basée sur les mesures de DXPA.

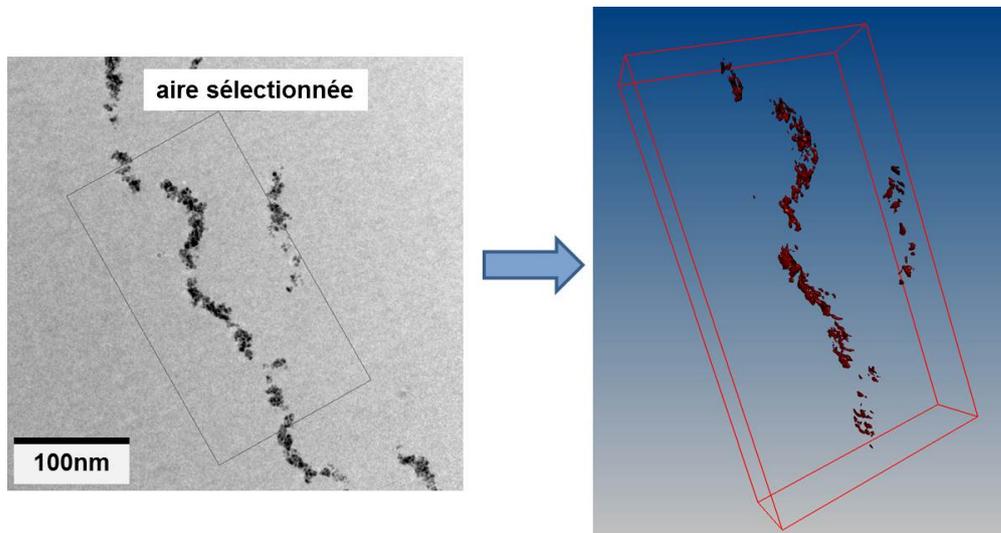


FIGURE 2.21 – Reconstruction 3D par tomographie de la structure du film nanocomposite chargé en nanoparticules D à 0.05% v/v.

2.1 Cas des particules nues

2.1.4.2 Modulation de la structure en régime concentré

Le contrôle de la dispersion par la taille des nanoparticules et le champ se retrouve également en régime concentré à $\phi_{part}=0.01\%$ et 0.03% . La figure 2.22 présente la série complète des images de diffusion 2-D, dans l'espace réciproque, de la structure des films aux deux concentrations, pour les trois tailles de particules et pour les deux intensités de champ magnétique, ainsi que les images des films réalisées avec les plus grosses particules à 600 Gauss.

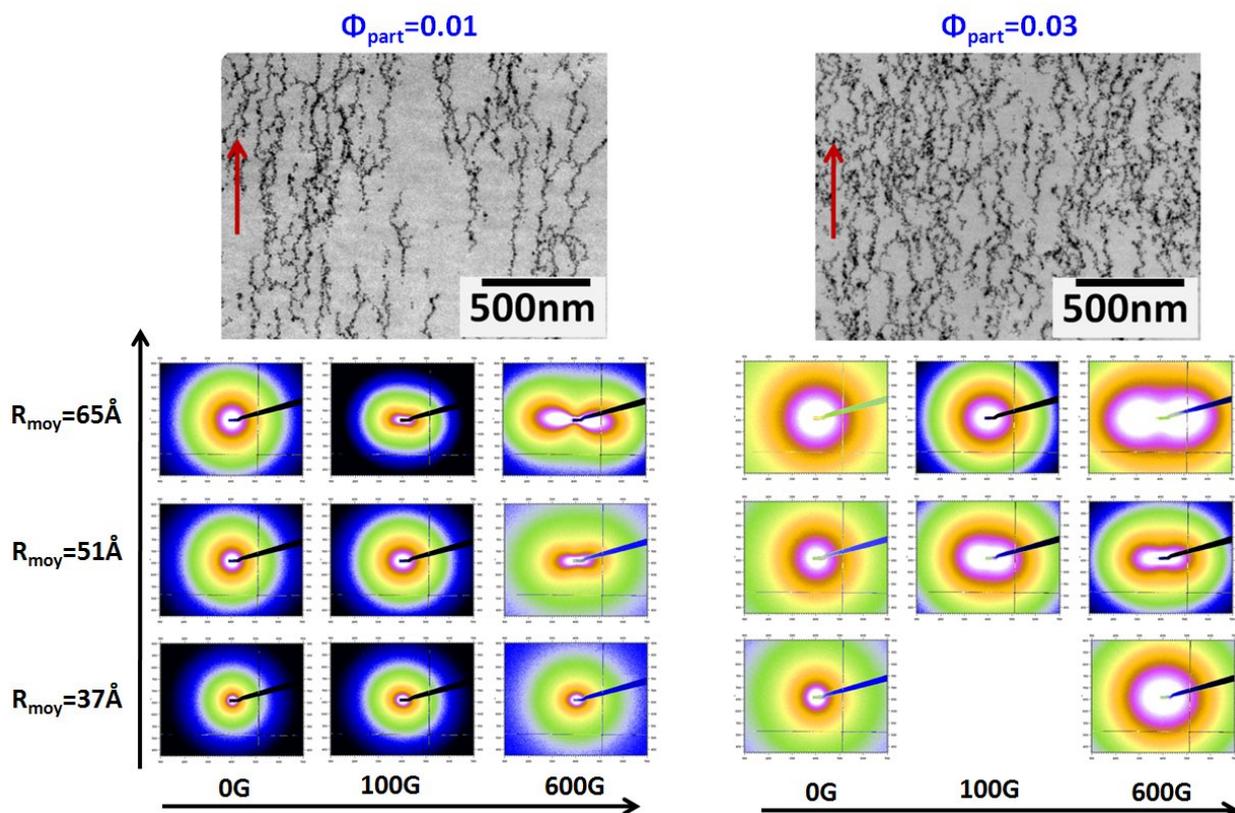


FIGURE 2.22 – Influence du champ magnétique sur la dispersion des nanoparticules en régime concentré en fonction de la taille des. Images de diffusion 2-D dans l'espace réciproque de la nanostructure des échantillons à $\phi_{part}=0.01\%$ (à gauche) et $\phi_{part}=0.03\%$ (à droite) pour les trois tailles de particules (de bas en haut : A, C et D), à 3 intensités de champ magnétique (de gauche à droite : B=0 Gauss, B=100 Gauss et B=600 Gauss). Les images de TEM correspondent aux films à $\phi_{part}=0.01\%$ et 0.03% pour les nanoparticules D, synthétisés sous un champ magnétique de 600 Gauss. Les flèches rouges indiquent la direction du champ magnétique appliqué. Comme pour le régime dilué, nous avons supposé que le film chargé avec les particules A et synthétisé sous un champ magnétique de 100 Gauss serait quasi isotrope.

Il apparait clairement sur ces deux images de MET que les agrégats primaires ne sont plus présents et que ce sont les particules individuelles qui sont alignées le long du champ. Dans ce régime de concentration, les interactions dipolaires magnétiques sont devenues prédominantes par rapport au processus d'agrégation isotrope menant aux agrégats primaires. Pour les deux concentrations, on retrouve le même type d'évolution de la structure en fonction de

la taille des particules et de l'intensité du champ magnétique : l'anisotropie de la structure est d'autant plus prononcée que la taille des particules est importante et que l'intensité du champ magnétique est élevée. La forme en « huit inversé » (∞) est présente exceptée pour les particules A et C à 100 Gauss, pour lesquelles les chaînes formées sont assez courtes même à cette concentration. La figure 2.23 récapitule les regroupements effectués dans la direction verticale et horizontale pour les différents échantillons.

Une analyse plus approfondie de la forme des courbes dans le domaine des grands q fait ressortir d'importantes différences selon la taille des particules. En effet, pour les plus petites particules (*cf* figure 2.23.e et f), pour lesquelles les interactions dipolaires magnétiques sont les plus faibles, on observe le pic de corrélation à $q=0.08\text{\AA}^{-1}$ correspondant, dans l'espace direct au contact entre les particules au sein de l'agrégat primaire. En revanche, pour les plus grosses particules (*cf* figure 2.23.a et b), le pic de corrélation à $q=0.05\text{\AA}^{-1}$ a disparu, signe que les particules ne sont plus, ou pratiquement plus, agrégées localement en agrégats denses. Cette observation est en accord avec les images de microscopie des échantillons correspondant (*cf* figure 2.22). Pour les particules C, les agrégats primaires sont présents car le pic de corrélation à 0.06\AA^{-1} reste observable (*cf* figure 2.23.c et d). Sous champ magnétique, il y a donc une compétition entre le processus d'agrégation primaire et les interactions dipolaires magnétiques pendant l'évaporation du solvant.

Cas purement anisotrope

Afin d'avoir une meilleure représentation du phénomène, nous avons calculé les facteurs de structure des nanoparticules D sous 600 Gauss dans les deux directions, en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme de la nanoparticule D (*cf* figure 2.24). Dans la direction horizontale, pour l'échantillon à 3%, le facteur de structure décroît en q^{-1} sur pratiquement une décade en q , jusqu'à 0.003\AA^{-1} , provenant probablement de chaînes de particules qui ne sont pas parfaitement alignées le long du champ. Pour l'échantillon plus dilué à 1% v/v, la décroissance en q^{-1} a lieu sur une gamme beaucoup plus réduite en q , puisque la courbe tend vers un comportement en $q^{-1.7}$ à petits q , montrant que la structure formée est plus ramifiée à grande échelle par rapport au film à 3%. L'insert représentant $q \times S(q)_{\text{hori}} = f(q)$, révèle bien ce comportement. À très petits q , pour les deux concentrations, les $S(q)_{\text{hori}}$ tendent vers un plateau et donc une taille finie, car les bâtonnets de particules ne sont plus visibles à grande échelle. On trouve des tailles correspondant à un nombre de 10 nanoparticules pour $\phi_{\text{part}}=1\%$ et 4 nanoparticules pour $\phi_{\text{part}}=3\%$. Ces tailles typiques se retrouvent sur les images de microscopie (*cf* figure 2.22).

Dans la direction verticale, comme précédemment, l'intensité diffusée est moins intense que dans la direction horizontale, notamment dans la gamme des q intermédiaires. Le facteur de

2.1 Cas des particules nues

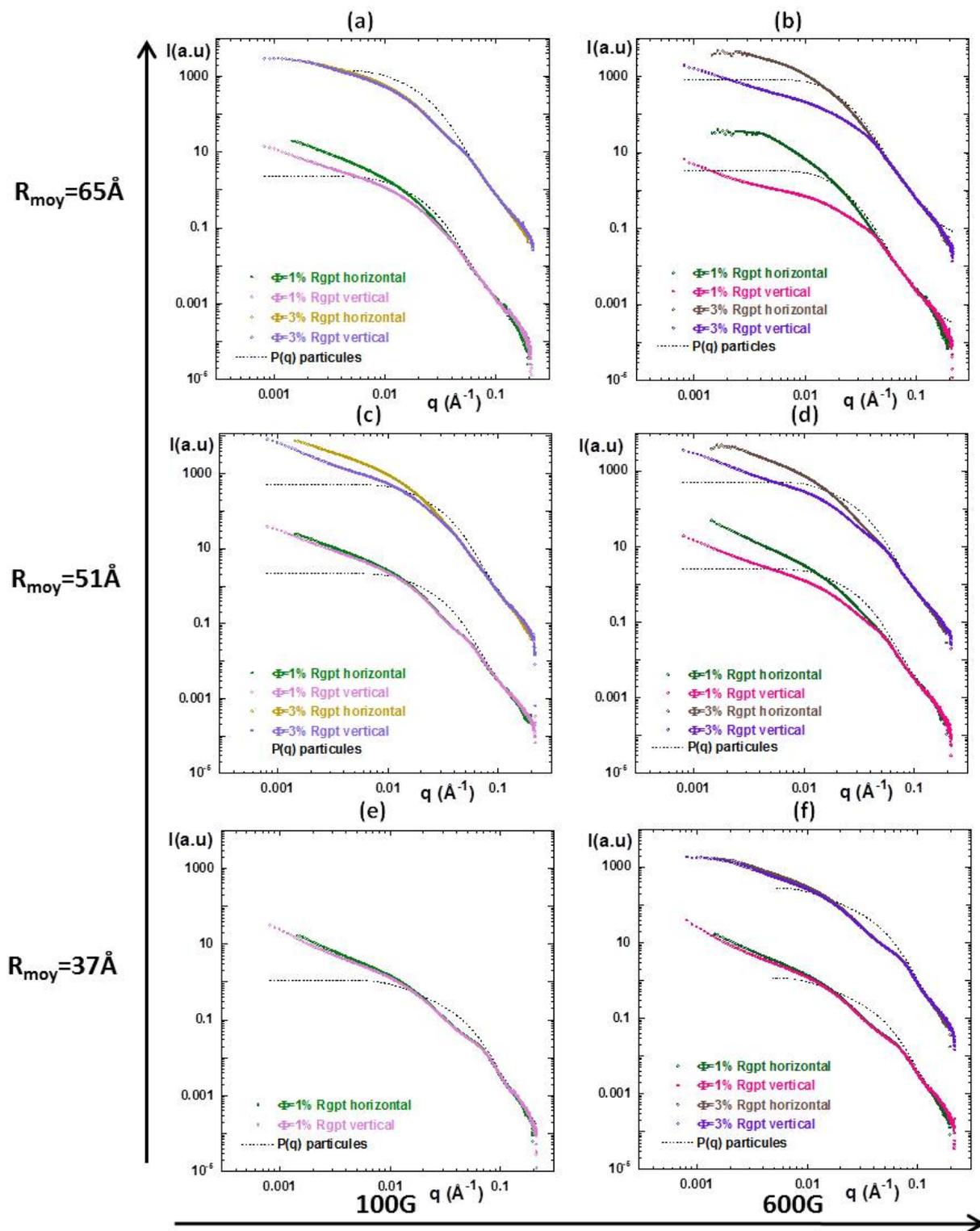


FIGURE 2.23 – Intensités diffusées par les échantillons à $\phi_{\text{part}} = 1\%$ et 3% sous champ à 100 Gauss (couleurs claires) et 600 Gauss (couleurs foncées), pour les 3 tailles de particules. Les courbes en rose/violet correspondent au regroupement dans la direction horizontale et les courbes en vert/marron dans la direction verticale. Les courbes en pointillées correspondent aux facteurs de forme des particules.

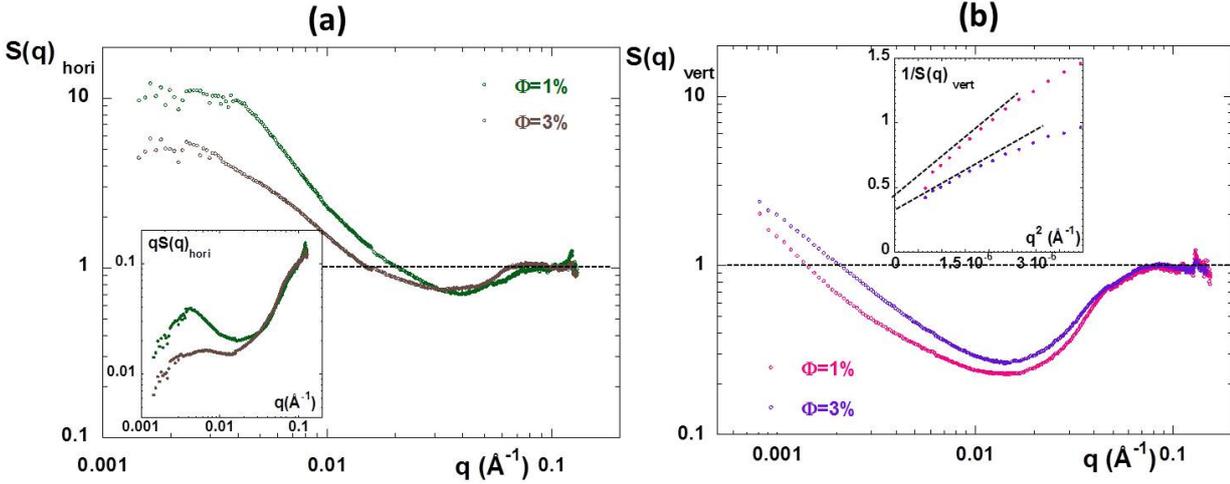


FIGURE 2.24 – (a) Comparaison des facteurs de structure dans la direction horizontale pour les films synthétisés sous champ magnétique (600 Gauss) à $\phi_{part}=1\%$ et 3% , avec les nanoparticules D. En insert $q \times S(q)_{hori} = f(q)$. (b) Comparaison des facteurs de structure dans la direction verticale à $\phi_{part}=1\%$ et 3% , avec les nanoparticules D. En insert $1/S(q)_{vert} = f(q^2)$.

structure présente un trou de corrélation très prononcé à q intermédiaire. On peut extraire une taille de corrélation ξ à partir de l'extrapolation à $q = 0$ de la courbe tracée à l'aide de la représentation Orstein-Zernike $1/S(q)_{vert} = f(q^2)$ qui est linéaire, représentée en insert. Cette valeur est déterminée en assumant que $S(q) = 1/(1 + q^2\xi^2)$. On trouve une valeur de 1000\AA pour le système à 1% et une valeur similaire de 800\AA pour 3% . Le système reste donc relativement homogène dans cette direction, ce qui est en accord avec les images de microscopie. De même que pour le cas dilué, une reconstruction 3D par tomographie a été réalisée sur le film nanocomposite à 1% v/v afin de s'assurer que l'on voit bien des chaînes et non des plans. La figure 2.25 représente les résultats obtenus et confirme la structure en chaînes de particules.

Cas intermédiaires

Nous nous intéressons ici aux cas intermédiaire entre les nanoparticules D parfaitement alignées le long du champ magnétique et les structures quasiment isotropes formées par les agrégats de nanoparticules A, sous un champ de même intensité. Il n'est pas possible de réaliser une étude quantitative sur les données de DXPA. En effet, les interactions dipolaires étant plus faibles, le processus d'agrégation primaire des nanoparticules est présent avant et/ou pendant l'alignement des objets. Il y a donc formation d'agrégats pseudo-primaires qui sont différents des agrégats primaires qui se créent hors champ magnétique, dont la forme et la structure dépendent des paramètres de synthèse. Il n'est donc pas possible d'obtenir un facteur de structure en divisant les courbes de diffusion, ni par le facteur de forme des agrégats primaires connus de chaque particules (déterminés dans la section 2.1.3.2), ni par le

2.1 Cas des particules nues

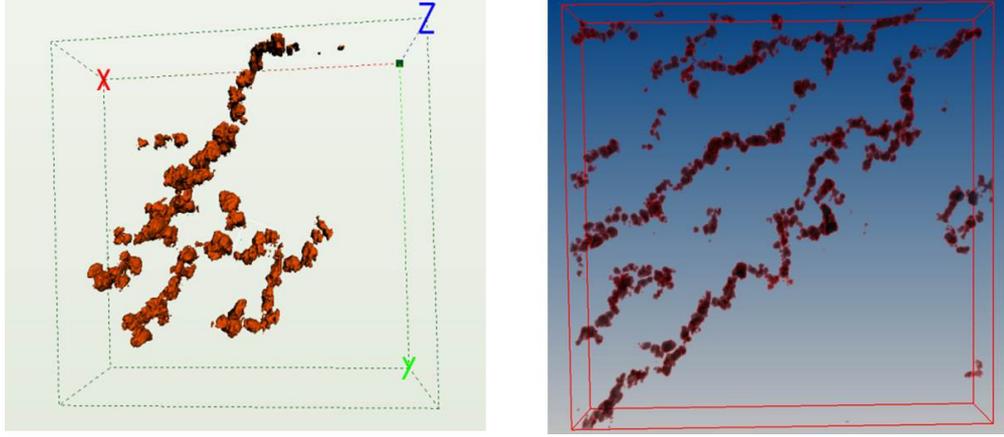


FIGURE 2.25 – Reconstruction 3D par tomographie de la structure du film nanocomposite chargé en nanoparticules D à 1% v/v.

facteur de forme des nanoparticules individuelles. Qualitativement, on trouve des structures intermédiaires plus ou moins alignées entre les 2 extrêmes décrits précédemment.

2.1.4.3 Corrélation entre les interactions dipolaires magnétiques et l'anisotropie de la structure des charges

Dans cette section, nous nous intéressons à relier les interactions dipolaires magnétiques qui existent entre les nanoparticules et qui dépendent de l'intensité du champ magnétique appliqué, à la dispersion anisotrope finale des particules dans le nanocomposite. Les interactions dipolaires magnétiques étant proportionnelles au rayon des particules à la puissance 6, nous avons quantifié ces interactions de manière simple par le produit $B \times R_{part}^6$. La quantification de l'anisotropie de la dispersion des charges est plus compliquée. En effet, l'anisotropie des courbes dépendant de la valeur du vecteur de diffusion, on ne peut donc pas quantifier correctement cette anisotropie en comparant les valeurs d'intensité dans les 2 directions (horizontale et verticale) en se plaçant à un q donné. Nous avons donc travaillé avec la variable Q , qui est définie par la relation 2.7 et qui correspond à l'équivalent, le long d'une seule direction, à l'invariant de diffusion usuellement moyenné dans les 3 directions.

$$Q = \int I(q)q^2 dq = 2\pi^2\Phi_{part}(1 - \Phi_{part})(\rho_{part} - \rho_{PS})^2 \quad (2.7)$$

avec ρ_{part} et ρ_{PS} les densités de longueur de diffusion neutroniques des particules magnétiques et du PS et ϕ_{part} la concentration volumique en particules.

L'anisotropie globale de la structure des charges peut donc être estimée par la variable $(Q_{hori} - Q_{vert})/Q_{vert}$, qui compare les valeurs de Q dans la direction horizontale et verticale

et sonde donc les fractions volumiques effectives dans les 2 directions ($\frac{\phi_{\text{hori}} - \phi_{\text{vert}}}{\phi_{\text{vert}}}$). Cette variable aura une valeur égale à 0 pour une structure 100% isotrope et une valeur d'autant plus élevée que la structure est anisotrope. La figure 2.26 représente l'invariant de diffusion dans les 2 directions d'intérêt pour l'échantillon dont la structure des charges est la plus anisotrope, à savoir les particules D sous un champ magnétique de 600 Gauss.

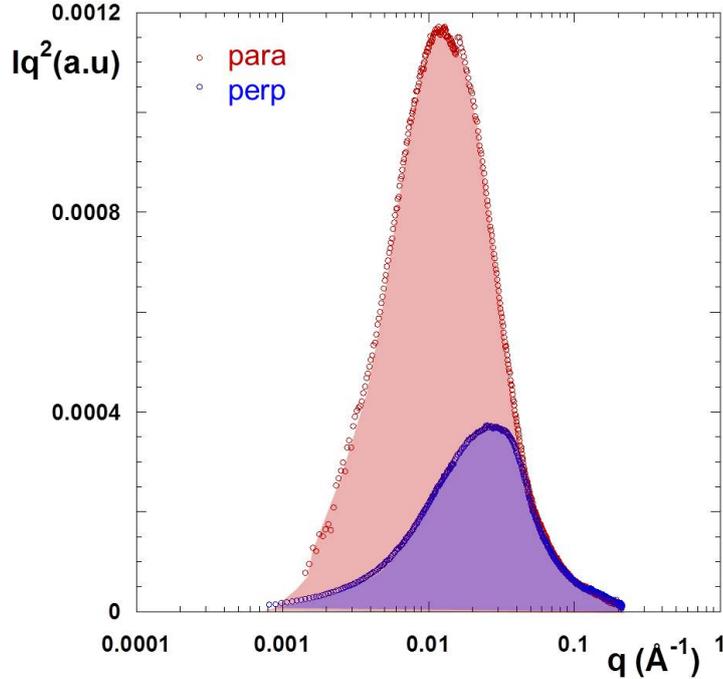


FIGURE 2.26 – Invariants de diffusion pour l'échantillon synthétisé avec les nanoparticules D, sous un champ magnétique de 600 Gauss, dans la direction parallèle au champ (en rouge) et perpendiculaire au champ (en bleu).

Nous avons quantifié l'anisotropie structurale des charges pour tous les échantillons concentrés, en fonction de la taille des particules, de leur concentration et de l'intensité du champ magnétique impliqué. Nous avons ensuite comparé ces valeurs aux interactions dipolaires magnétiques entre les particules qui dépendent elles-mêmes de ces 3 paramètres. La figure 2.27 présente $(Q_{\text{hori}} - Q_{\text{vert}})/Q_{\text{vert}}$ en fonction de $r^6 \times B$.

La nanostructure finale dépendant de nombreux paramètres autres que les interactions dipolaires magnétiques (effet de séchage, processus d'agrégation isotropes menant aux agrégats primaires ou secondaires, réduction de la mobilité des particules par l'augmentation de la viscosité, effet de champs démagnétisants³¹, etc...), la représentation de la figure 2.27 ne

[31] G. Meriguet, F. Cousin, E. Dubois, F. Boue, A. Cebers, B. Farago, and R. Perzynski. What tunes the structural anisotropy of magnetic fluids under a magnetic field? *Journal of Physical Chemistry B*, 110(9) :4378–4386, 2006.

2.2 Cas des particules greffées

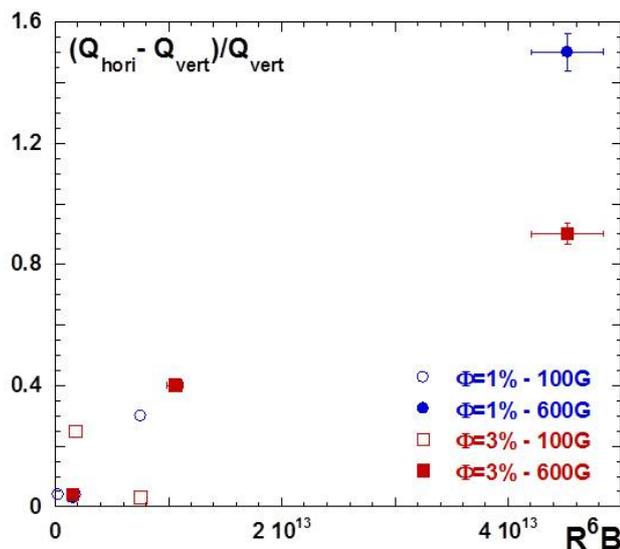


FIGURE 2.27 – Corrélation entre l’anisotropie structurale de la dispersion des charges avec les interactions dipolaires magnétiques et les nanoparticules, pour tous les échantillons (particules A, C et D) à $\phi_{part}=1\%$ (en bleu) et 3% (en rouge) synthétisés sous champ magnétique. Les symboles pleins correspondent à des intensités de 600 Gauss et les symboles vides à des intensités de 100 Gauss.

permet évidemment de montrer que qualitativement l’influence des interactions dipolaires magnétiques sur la structure finale. Elle met clairement en évidence le rôle de ces interactions puisque le comportement est pratiquement linéaire à 1%. Pour les échantillons les moins anisotropes pour lesquels les interactions dipolaires ne sont pas dominantes, les points sont très dispersés.

2.2 Cas des particules greffées

2.2.1 Introduction

Les particules greffées sont employées comme charges dans les nanocomposites afin d’augmenter la compatibilité avec les chaînes polymère de la matrice. Afin d’optimiser cet effet, la technique la plus employée consiste à greffer à la surface des charges le même polymère que celui de la matrice, et ainsi de se retrouver dans des conditions où le paramètre de Flory χ est nul⁸⁷. Même si le mélange est favorisé, des phénomènes liés à la conformation de la couronne peuvent cependant provoquer l’agrégation de telles charges greffées.

Les interactions entre une chaîne de polymère attachée à une surface (comptant N monomères) et une chaîne « libre » ou mobile (comptant P monomères) ont fait l’objet de

[87] P. J. Flory. Thermodynamics of high polymer solutions. *Journal of Chemical Physics*, 10 :51–61, 1942.

nombreuses descriptions théoriques et expérimentales. In en ressort qu'une chaîne attachée est soumise à une contrainte radiale par rapport à la surface, qui va introduire une contribution élastique supplémentaire (d'étirement ou de compression) dans l'énergie libre, qui va être fonction des interactions qui vont exister avec les chaînes libres. De plus, l'entropie de mélange entre les chaînes greffées et libres va gouverner la capacité d'interpénétration des chaînes greffées par les chaînes libres (notion de mouillage/démouillage). Il est alors possible de déterminer et de prédire l'état de dispersion des particules greffées (en solvant ou fondu), ainsi que la conformation des chaînes greffées en fonction des caractéristiques de la brosse (densité de greffage σ , longueur des chaînes N et rayon de courbure de la surface) et celles des chaînes libres (longueur de la chaînes P , nature du solvant).

D'un point du vue théorique, la conformation des chaînes greffées à été décrite à l'aide de lois d'échelle par De Gennes⁸⁸, dans le cas d'un substrat plan. D'autres études ont ensuite été menées pour des géométries plus complexes telles que deux plans parallèles⁸⁹, ou dans le cas qui nous intéresse le plus, sur des systèmes colloïdaux de particules greffées^{90,91} où les interactions entre particules sont également à prendre en compte pour la stabilité du système. Lorsque la densité de greffage est trop faible, les interactions entre les chaînes greffées deviennent négligeables et ces dernières adoptent une conformation dite « champignon ». Les chaînes ne sont alors ni étirées, ni comprimées dans la direction radiale⁸⁸. Dans le cas de particules greffées, ce phénomène va entraîner une agrégation du système, due aux forces de Van de Waals qui existent entre les cœurs et qui deviennent alors dominantes. De même, lorsque la densité de greffage est trop importante, il va y avoir agrégation des particules du fait des interactions attractives entre les chaînes greffées^{92,93}. La figure 2.28 récapitule l'influence de la densité de greffage sur la dispersion des particules dans ces deux cas.

Pour des densités de greffage intermédiaires entre ces deux extrêmes, le rapport de la longueur des chaînes greffées sur celles du fondu va jouer un rôle déterminant vis à vis de la dispersion finale des objets greffés. Ce rapport est défini par la relation $R = N/P$, avec N la longueur des chaînes greffées et P la longueur des chaînes libres de la matrice.

-
- [88] P. G. De Gennes. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*, 13(5) :1069–1075, 1980.
- [89] A. P. Gast and L. Leibler. Interactions of sterically stabilized particles suspended in a polymer-solution. *Macromolecules*, 19(3) :686–691, 1986.
- [90] L. Leibler and P. A. Pincus. Ordering transition of copolymer micelles. *Macromolecules*, 17(12) :2922–2924, 1984.
- [91] J. I. Martin and Z. G. Wang. Polymer brushes - scaling, compression forces, interbrush penetration, and solvent size effects. *Journal of Physical Chemistry*, 99(9) :2833–2844, 1995.
- [92] R. Hasegawa, Y. Aoki, and M. Doi. Optimum graft density for dispersing particles in polymer melts. *Macromolecules*, 29(20) :6656–6662, 1996.
- [93] C. M. Wijmans, E. B. Zhulina, and G. J. Fleer. Effect of free polymer on the structure of a polymer brush and interaction between 2 polymer brushes. *Macromolecules*, 27 :3238–3248, 1994.

2.2 Cas des particules greffées

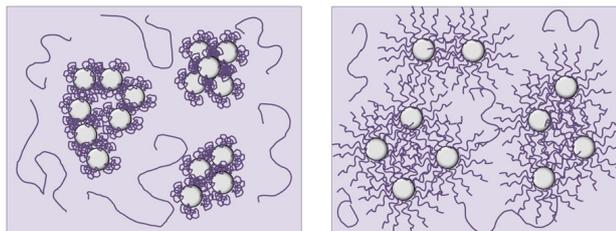


FIGURE 2.28 – Effet de la densité de greffage sur la dispersion de nanoparticules greffées au sein d’une matrice de polymère. À gauche, densité de greffage trop faible conduisant à l’agrégation des particules (forces de Van de Waals). À droite, densité de greffage trop élevée conduisant également à l’agrégation des objets (force de déplétion).

Leibler *et al*^{90,94} ont étudié les différentes structures possibles en fonction de ce rapport et des interactions existantes entre les particules. Lorsque les chaînes libres sont très petites vis à vis des chaînes greffées ($N \gg P$), l’entropie de mélange est favorisée et la brosse est dite gonflée. La minimisation de l’énergie libre s’accompagne alors d’un changement de conformation de la couronne. Dans le cas de particules greffées, lorsque la couronne de polymère est mouillée par les chaînes de la matrice, il existe des interactions répulsives à longue portée entre les objets greffés, favorisant ainsi leur dispersion⁹⁵. Lorsque la taille des chaînes libres augmente, l’entropie de mélange devient défavorable et les chaînes greffées adoptent une conformation dite collapsée, avec expulsion des chaînes libres de la couronne. Dans le cas de particules greffées, cette conformation de couronne « sèche » permet de maintenir la stabilité du système par des interactions répulsives à courtes portées de type sphères dures. Cette transition couronne mouillée/sèche a été décrite théoriquement^{88,91} et par des simulations⁹⁶. Des études expérimentales ont également été menées par différentes techniques, notamment des mesures rhéologiques, montrant une transition de type liquide-solide^{95,97}. Lorsque les chaînes libres sont de taille équivalente aux chaînes greffées ($N=P$), toutes les chaînes libres sont expulsées de la couronne. En dessous de cette valeur ($N < P$) une dégradation de la dispersion des particules greffées est observée, due à l’apparition d’interactions à courte portée entre les particules. Entropiquement, il devient plus favorable aux particules greffées de se regrouper afin d’augmenter le volume libre des chaînes de la matrice⁹⁸. La figure 2.29

[94] I. Borukhov and L. Leibler. Enthalpic stabilization of brush-coated particles in a polymer melt. *Macromolecules*, 35 :5171–5182, 2002.

[95] G. Lindenblatt, W. Scharl, T. Pakula, and M. Schmidt. Structure and dynamics of hairy spherical colloids in a matrix of nonentangled linear chains. *Macromolecules*, 34(6) :1730–1736, 2001.

[96] J. Klos and T. Pakula. Computer simulations of chains end-grafted onto a spherical surface. effect of matrix polymer. *Macromolecules*, 37(21) :8145–8151, 2004.

[97] L. Yezek, W. Scharl, Y. M. Chen, K. Gohr, and M. Schmidt. Influence of hair density and hair length on interparticle interactions of spherical polymer brushes in a homopolymer matrix. *Macromolecules*, 36(11) :4226–4235, 2003.

[98] G. Lindenblatt, W. Scharl, T. Pakula, and M. Schmidt. Synthesis of polystyrene-grafted polyorganosiloxane microgels

récapitule l'effet du rapport N/P sur la dispersion des particules.

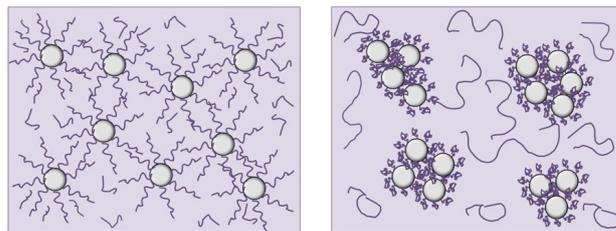


FIGURE 2.29 – Effet du rapport de taille $R = N/P$ sur la dispersion de nanoparticules greffées au sein d'une matrice de polymère. À gauche, $N \gg P$ avec des couronnes gonflées dû à l'interpénétration des chaînes libres, conduisant à une bonne dispersion des particules. À droite, $N \ll P$ avec des couronnes sèches, conduisant à l'agrégation des objets (forces entropiques).

Expérimentalement, la dispersion de particules greffées dans une matrice constituée du même polymère a été étudiée sur différents systèmes. Nous ne ferons pas ici un état de l'art complet de l'ensemble des résultats obtenus, mais nous citerons les études se rapprochant le plus de notre cas. Sur des systèmes de billes de silice greffées de PS dans une matrice de PS, Chevigny *et al*²⁰ ont obtenu des résultats, par DXPA et par TEM, en accord avec la théorie. En faisant varier R de 0.04 à 0.36, ils sont parvenus à modifier la dispersion des particules greffées d'un état parfaitement dispersé ($R > 0.24$), à la formation de larges agrégats dont la taille augmente avec la fraction volumique ($R < 0.24$). Ils associent l'agrégation des particules à l'effondrement des chaînes greffées. De plus, ils supposent que le rayon de courbure, la polydispersité des chaînes, ainsi que le procédé employé lors de l'élaboration du composite, sont à l'origine du décalage de la transition mouillage/démouillage de $R=1$ à $R=0.24$. Sur des systèmes similaires, Akcora *et al*⁹⁹ ont étudié l'état de dispersion des particules greffées en fonction de la densité de greffage et du rapport R . Pour une densité de greffage de 0.1 molécule/ nm^2 , les observations sont en accord avec les résultats de Chevigny *et al*, au niveau de la valeur de la transition état dispersé/état agrégé. Néanmoins, la forme des agrégats formés est différente avec des agrégats sphériques dans un cas²⁰ et des agrégats plus ou moins ramifiés dans l'autre⁹⁹. On peut également citer les travaux de Xu *et al*¹⁰⁰ sur la dispersion de particules de magnétite greffées de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dans des ma-

and their compatibility with linear polystyrene chains. *Macromolecules*, 33(25) :9340–9347, 2000.

- [20] C. Chevigny, F. Dalmas, E. Di Cola, D. Gigmes, D. Bertin, F. Boue, and J. Jestin. Polymer-grafted-nanoparticles nanocomposites : Dispersion, grafted chain conformation, and rheological behavior. *Macromolecules*, 44(1) :122–133, 2011.
- [99] P. Akcora, H. Liu, S. K. Kumar, J. Moll, Y. Li, B. C. Benicewicz, L. S. Schadler, D. Acehan, A. Z. Panagiotopoulos, V. Pryamitsyn, V. Ganesan, J. Ilavsky, P. Thiyagarajan, R. H. Colby, and J. F. Douglas. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles. *Nature Materials*, 8(4) :354–U121, 2009.
- [100] Chen Xu, Kohji Ohno, Vincent Ladmiral, and Russell J. Composto. Dispersion of polymer-grafted magnetic nanoparticles in homopolymers and block copolymers. *Polymer*, 49 :3568–3577, 2008.

2.2 Cas des particules greffées

trices de PMMA de masse 37kg/mol et 77 kg/mol. Pour les plus longues chaînes greffées (35.7kg/mol), il observent par des images TEM, une dispersion parfaite des nanoparticules, alors que pour les chaînes de plus petite masse (2.7 kg/mol) ils forment des agrégats. Ils attribuent ce comportement à la transition couronnes mouillées/couronnes sèches.

Un dernier paramètre à prendre en compte, qui dans notre cas jouera un rôle important sur l'état de dispersion, est le rayon de courbure de l'objet. En effet, Xu *et al*¹⁰¹ ont mené des études sur l'influence du rayon de courbure de la surface greffée et ils ont observé que plus la particule est petite, plus l'influence de la densité de greffage va être forte.

2.2.2 Préparation des films

Dans notre cas, nous avons fait varier le rapport R en jouant sur la masse des chaînes de la matrice, afin de modifier la dispersion de nos agrégats greffés de 3-4 nanoparticules. L'application d'un champ magnétique va permettre de contrôler la dispersion finale des objets *via* un double contrôle : le greffage et le champ. Toutes les études ont été menées par des mesures de DXPA, couplées à des images de microscopie électronique à transmission (MET).

Dans cette section, nous avons travaillé avec les agrégats de particules polymérisées (3-4 nanoparticules) de PS H et D (définies par la suite respectivement par particules H et particules D), que nous avons incorporées dans des matrice de PS de masse de chaînes variables, afin de jouer sur la valeur du rapport $R = N/P$. Le tableau 2.1 récapitule les différentes caractéristiques des chaînes de PS utilisées pour la synthèse des matrices. Afin de mesurer ultérieurement par DNPA la conformation des couronnes au sein du film, nous avons travaillé dans certains cas avec des matrices entièrement deutérées (matrice D), comme présenté dans le tableau ci-dessous. L'incorporation des particules greffées de PS D, va également permettre, d'étudier l'influence de la présence des charges greffées, sur la conformation des chaînes de la matrice. Cette étude sera présentée dans le chapitre suivant.

	$R > 1$	$R \approx 1$	$R < 1$	$R \ll 1$
matrice H [Mn (g/mol), Ip]	9200, 1.05	26000, 1.7	65000, 1.85	X
matrice D [Mn (g/mol), Ip]	14000, 2.8	17000, 1.8	65000, 1.9	285000, 1.1

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif regroupant les caractéristiques des différentes matrices de PS utilisées, constituées soit de chaînes de PS hydrogénées (matrice H) ou deutérées (matrice D). Pour mémoire, la longueur des chaînes greffées est de 26000g/mol pour les particules H et de 17000g/mol pour les particules D (*cf* chapitre 2).

[101] Jiajing Xu, Feng Qiu, Hongdong Zhang, and Yuliang Yang. Morphology and interactions of polymer brush-coated spheres in a polymer matrix. *Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics*, 44(19) :2811–2820, 2006.

Les films nanocomposites ont été réalisés en suivant le même protocole que pour les nanoparticules nues présenté dans la section 2.1.2. La solution de particules greffées, après élimination des chaînes présentes en solution, est introduite dans une solution de PS concentrée à 10% v/v, et laissée sous agitation magnétique pendant 2 heures. Le solvant est ensuite évaporé dans les mêmes conditions que pour les particules nues, comme représenté sur la figure 2.30.

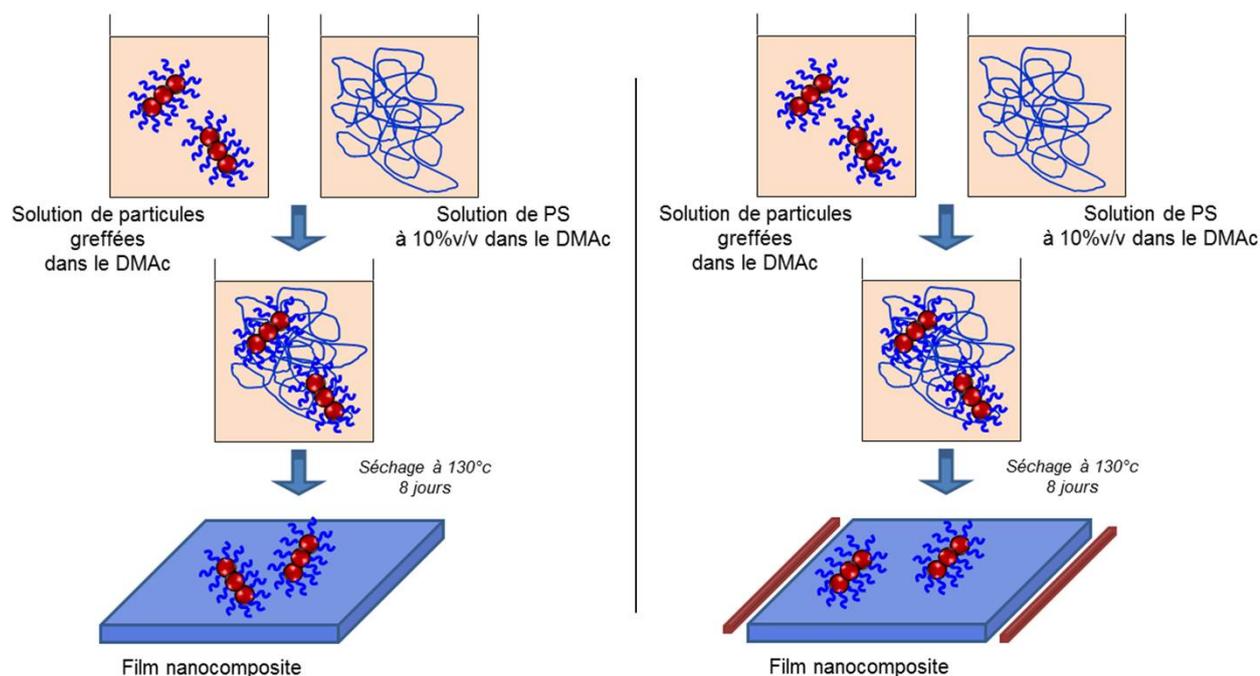


FIGURE 2.30 – Préparation des films nanocomposites synthétisés avec des particules greffées hors champ magnétique (à gauche) et avec un champ magnétique (à droite).

Les chaînes deutérées de masse 285000 g/mol et les chaînes hydrogénées de masse 9200 kg/mol proviennent de *Polymer Source*. Toutes les autres chaînes ont été synthétisées d'après les protocoles que nous avons mis au point et qui sont présentés en annexe G.

2.2.3 Hors champ magnétique

2.2.3.1 $R < 1$

Une première série de films nanocomposites a été réalisée, avec des matrices constituées de chaînes de masse élevée, afin de se trouver dans la situation où $R < 1$. Trois valeurs différentes de ce rapport ont été étudiées.

$R=0.09$

Ces échantillons ont été réalisés avec les particules greffées de PS H ($M_n^{greffes} = 26000g/mol$), pour deux fractions volumiques (0.5% et 3%), dispersées dans une matrice de PS D de masse

2.2 Cas des particules greffées

molaires $M_n^{matrice} = 285000g/mol$. La figure 2.31 représente l'intensité diffusée par DXPA des deux échantillons. Pour toutes les mesures de DXPA présentées dans cette section l'intensité de la matrice correspondante non chargée a été soustraite.

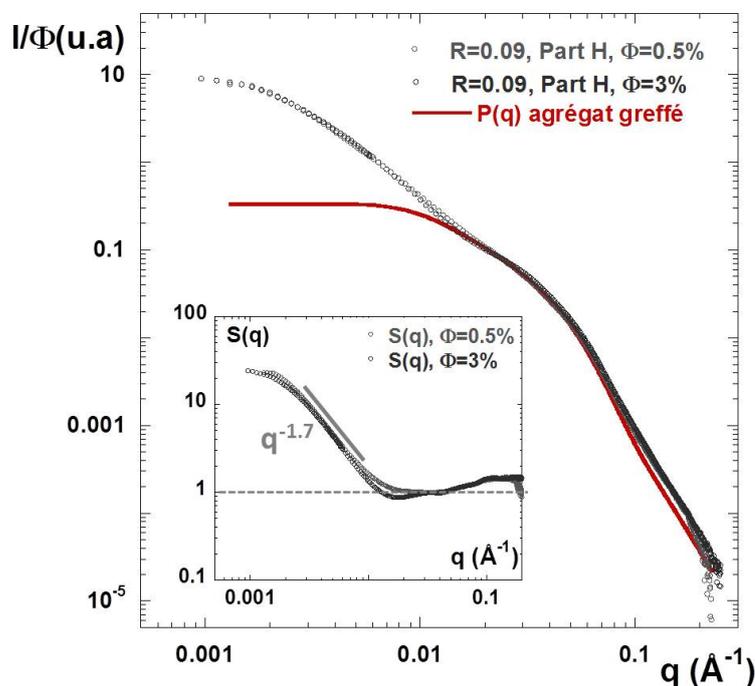


FIGURE 2.31 – Intensités diffusées par DXPA des nanocomposites chargés avec des nanoparticules greffées de PS H à 0.5% et 3% v/v. Le trait rouge représente le facteur de forme $P(q)$ de l'agrégat greffé. Les intensités ont été normalisées par la fraction volumique en particules. En insert sont représentés les facteurs de structure inter-agrégats greffés, obtenus en divisant les courbes des échantillons par celle du facteur de forme de l'agrégat greffé. ($R=0.09$)

Pour les deux concentrations, les courbes sont identiques, avec les mêmes caractéristiques que le facteur de forme de l'agrégat greffé, constitué de 3-4 nanoparticules (*cf* section 1.3.5.1), à petite échelle jusqu'à $q \approx 0.02\text{\AA}^{-1}$. Aux plus petits q , on observe une remontée en $q^{-1.7}$ jusqu'à $q \approx 0.02\text{\AA}^{-1}$. On observe également ce comportement identique pour les 2 fractions volumique étudiées, sur le facteur de structure représenté en insert de la figure, calculé en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme de l'agrégat linéaire greffé. Les objets greffés semblent donc être agrégés en agrégats relativement ouverts de dimension fractale 1.7, et ce de manière homogène. Afin de s'en assurer, nous avons analysé les films par des images de microscopie (*cf* figure 2.32). Les clichés confirment la présence de ces agrégats ramifiés.

R=0.26

Cette série d'échantillons a été réalisée avec les particules greffées de PS D ($M_n^{greffes} = 17000g/mol$), pour deux fractions volumiques (0.5% et 3%), dispersées dans une matrice de

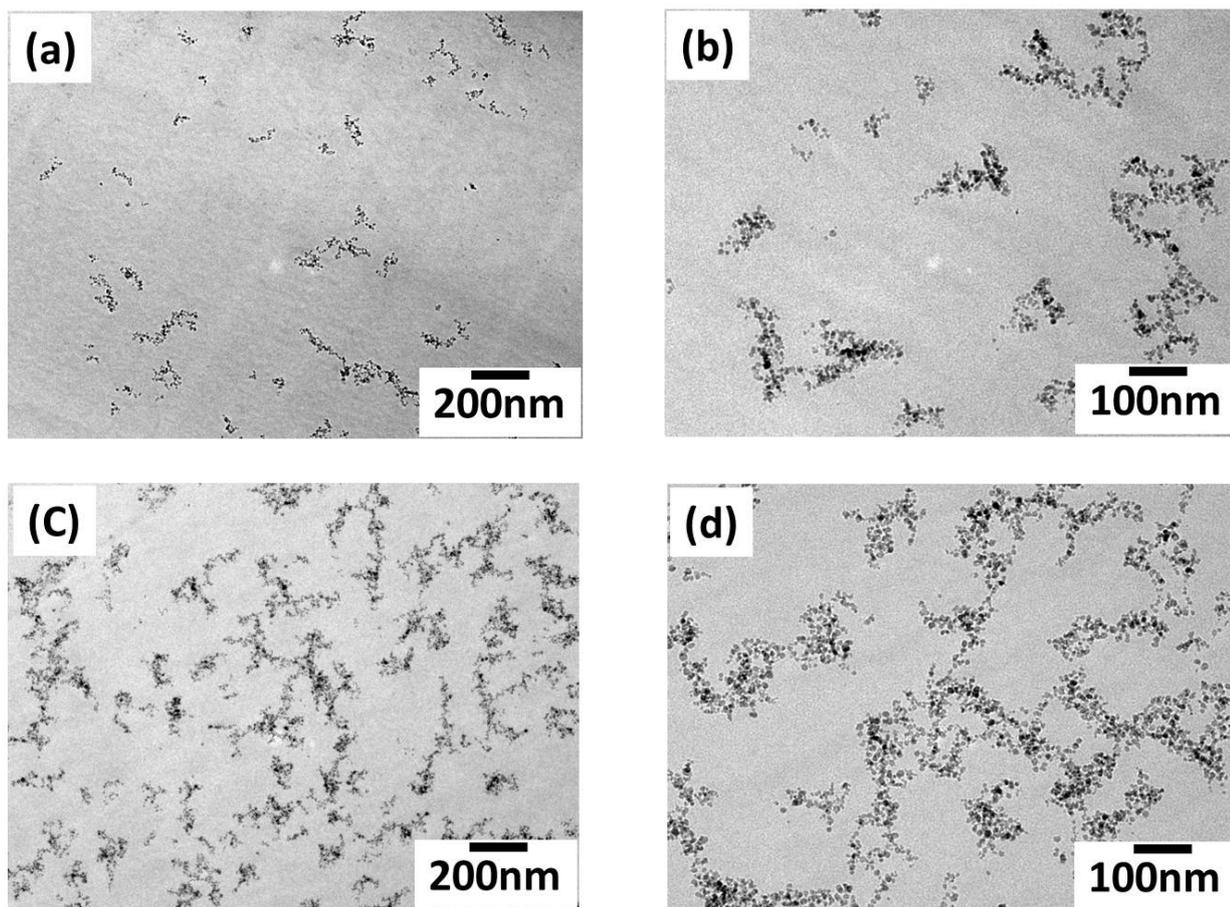


FIGURE 2.32 – Clichés MET de films nanocomposites formés d’une matrice de chaînes de PS D ($M_n^{matrice} = 285000g/mol$) et chargée avec des nanoparticules greffées de PS H ($M_n^{greffees} = 26000g/mol$) à 0.5% v/v (a) et (b), et à 3% v/v (c) et (d). ($R=0.09$), à faible (a, c) et fort (b, d) grossissement.

PS D de masse molaire $M_n^{matrice} = 65000g/mol$. Le film à 0.5% a été mesuré à très petits q , grâce à deux configurations : une configuration standard, et une autre à très petits angles (caméra Bonse-Hart). La gamme de vecteurs de diffusion couvre alors plus de trois décades, de 10^{-4} à 0.4 \AA^{-1} .

On observe la même forme de courbe pour les 2 concentrations. Aux grands q , elles se superposent à la courbe du facteur de forme de l’agrégat greffé. Aux q intermédiaires, vers $q=0.02\text{\AA}^{-1}$ on remarque une oscillation assez marquée. Le facteur de structure représenté sur la figure 2.33.b, permet de mettre en évidence une corrélation plus nette à $q=0.024\text{\AA}^{-1}$, qui correspond dans l’espace direct à une distance de 262\AA , et donc au contact entre les objets greffés (environ 3 nanoparticules) si on considère les agrégats formés comme denses. Vers les plus petits q , cette oscillation est suivie d’une pente en $q^{-2.6}$, indiquant une agrégation des objets en agrégats relativement denses. Le facteur de structure représenté sur la figure 2.33.c en échelle linéaire, permet d’extraire un pic de corrélation entre ces agrégats aux très petits

2.2 Cas des particules greffées

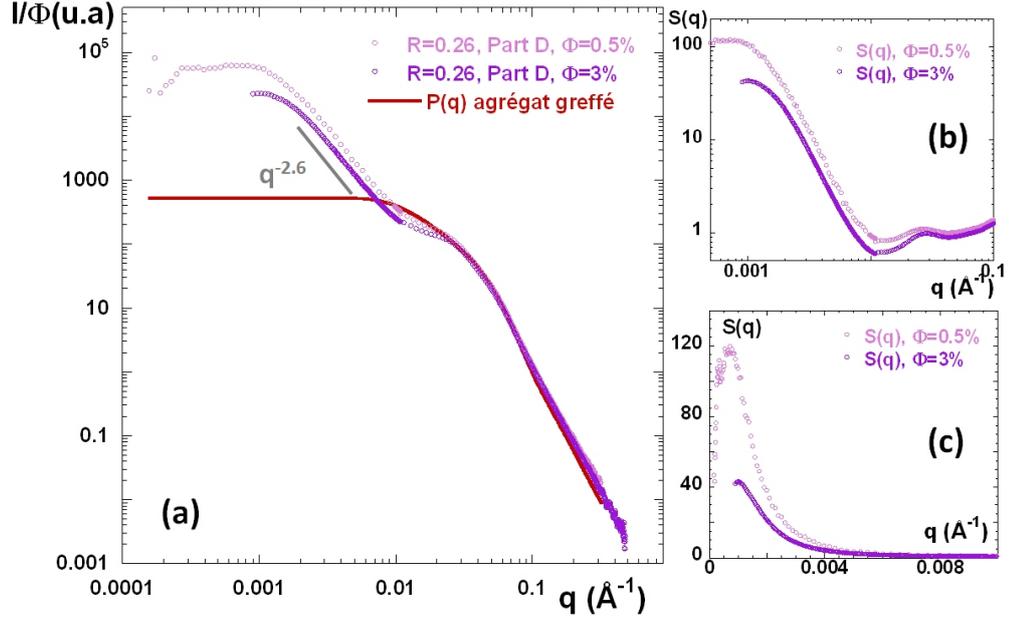


FIGURE 2.33 – (a) Intensités diffusées par DXPA des nanocomposites chargés avec des nanoparticules greffées de PS D à 0.5% et 3% v/v. Le trait rouge représente le facteur de forme $P(q)$ de l'agrégat greffé. Les intensités ont été normalisées par la fraction volumique en particules. Facteurs de structure inter-agrégat greffés, obtenus en divisant les courbes des échantillons par celle du facteur de forme de l'agrégat greffé, en échelle log-log (b) et lin-lin (c). ($R=0.26$).

q et donc obtenir une distance moyenne entre ces agrégats. À 0.5% v/v, les agrégats sont distants de $1.1\mu\text{m}$ ($q^* = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$) alors qu'à 3% v/v, la distance inter-agrégats est de $0.6\mu\text{m}$ ($q^* = 9.8 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$). Il semble donc que les agrégats forment des structures dispersées de manière homogène.

$R=0.4$

L'échantillon correspondant a été synthétisé avec les particules greffées de PS H ($M_n^{\text{greffees}} = 26000 \text{g/mol}$), à 0.5% v/v, dispersées dans une matrice de PS D de masse molaire $M_n^{\text{matrice}} = 65000 \text{g/mol}$. La figure 2.34 représente l'intensité diffusée par DXPA de cet échantillon.

Comparé au cas précédent à $R=0.26$, on remarque un changement de l'état de dispersion. En effet, aux q intermédiaires l'oscillation en dessous de $q=0.02 \text{\AA}^{-1}$ est beaucoup moins marquée et le pic au contact sur le facteur de structure a disparu. Dans le domaine des plus petits q , l'intensité décroît en $q^{-2.1}$. La gamme d'échelle sondée ne permet pas d'extraire de distance moyenne entre les agrégats formés, nous avons donc étudié cet échantillon par des images MET, représentées dans la figure 2.35.

La dispersion des objets semble similaire à celle observée dans le cas $R=0.09$, avec les mêmes nanoparticules greffées de PS H. Il apparaît néanmoins sur les courbes de diffusion et les images MET, que dans le cas $R=0.4$, les agrégats sont plus hétérogènes à la fois en

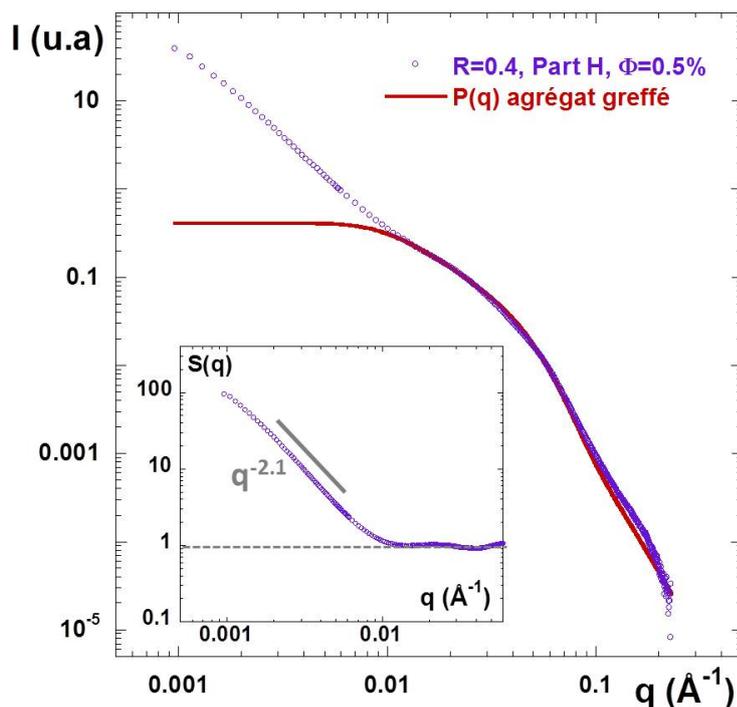


FIGURE 2.34 – Intensités diffusées par DXPA du nanocomposite chargé avec des nanoparticules greffées de PS H à 0.5% v/v. Le trait rouge représente le facteur de forme $P(q)$ de l'agrégat greffé. Les intensités ont été normalisées par la fraction volumique en particules. En insert est représenté le facteur de structure inter-agrégat greffés, obtenu en divisant la courbe de l'échantillon par celle du facteur de forme de l'agrégat greffé. ($R=0.04$).

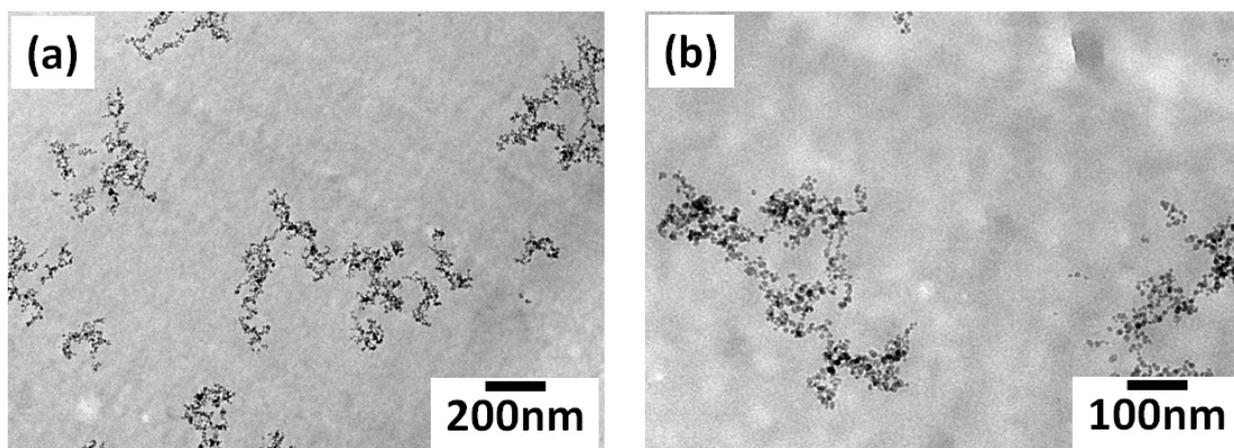


FIGURE 2.35 – Clichés de MET du film nanocomposite formé d'une matrice de chaînes de PS D ($M_n^{matrice} = 65000g/mol$) chargée avec des nanoparticules greffées de PS H ($M_n^{greffees} = 26000g/mol$) à 0.5% v/v, à faible (a) et fort (b) grossissement. ($R=0.4$).

taille et en forme.

2.2 Cas des particules greffées

2.2.3.2 R=1

Dans ce cas, les chaînes de la matrice ont la même masse que les chaînes greffées. Ces échantillons ont été réalisés en utilisant, pour former la matrice, les chaînes libres formées en solution, lors de la synthèse des particules greffées, afin d'avoir exactement $R=1$. Deux films ont ainsi été réalisés : un échantillon en régime dilué ($\phi_{part} = 0.5\%$ v/v) et un autre en régime concentré avec $\phi_{part} = 7\%$ v/v.

Régime dilué

La figure 2.36 représente la mesure DXPA du film nanocomposite formé d'une matrice de chaînes de PS D ($M_n^{matrice} = 17000g/mol$), chargé avec des nanoparticules greffées de PS D ($M_n^{greffees} = 17000g/mol$) à 0.5% v/v. Deux configurations ont été utilisées : une configuration standard, et une autre à très petits angles (caméra Bonse-Hart).

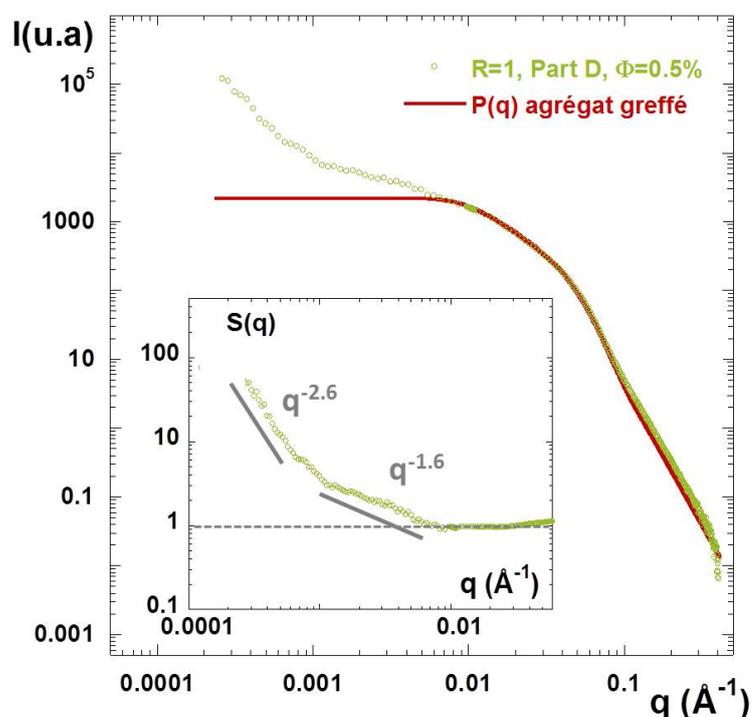


FIGURE 2.36 – Intensité diffusée par DXPA du nanocomposite chargé avec des nanoparticules greffées de PS D à 0.5% v/v. Le trait rouge représente le facteur de forme $P(q)$ de l'agrégat greffé. En insert est représenté le facteur de structure inter-agrégat greffé, obtenu en divisant la courbe verte par la courbe rouge. ($R=1$)

Aux grands q , on retrouve les caractéristiques habituelles d'une interface abrupte avec une pente en q^{-4} . Jusqu'à $q=0.005 \text{\AA}^{-1}$, l'intensité diffusée par l'échantillon se superpose à celle du facteur de forme de l'agrégat greffé. Aux plus petits q , on observe une légère remontée en $q^{-1.6}$, suivie d'une remontée plus abrupte en $q^{-2.6}$ vers $q=0.001 \text{\AA}^{-1}$ en allant

vers les plus petits q . Ce comportement indique une légère agrégation des objets greffés au sein du film. En dessous de la cassure de pente à $q=0.001\text{\AA}^{-1}$, on peut estimer un nombre moyen d'agrégation d'environ 3 objets, formant des agrégats fractals de taille finie. La pente en $q^{-2.6}$ est probablement liée à la présence de micro-craquelures. Les images MET réalisées sur cet échantillon sont présentées sur la figure 2.37.

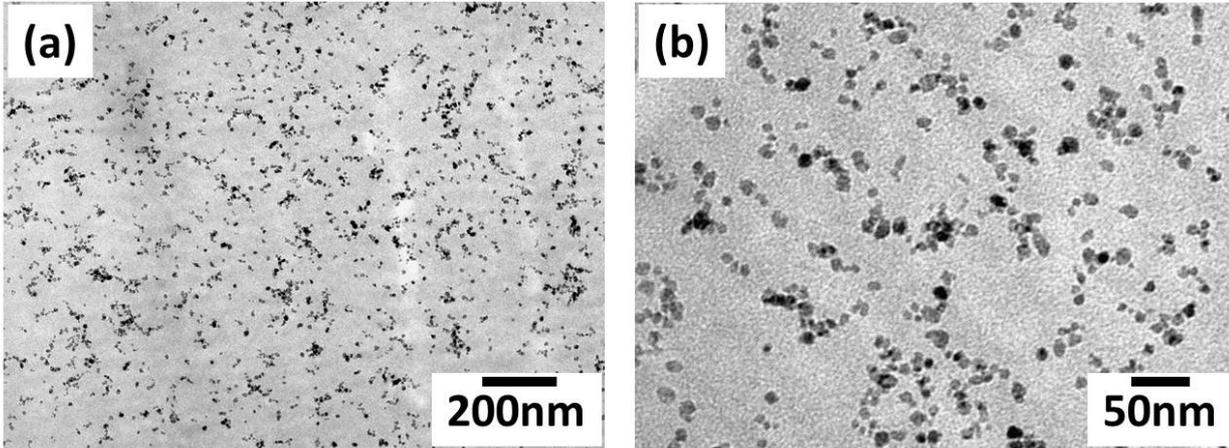


FIGURE 2.37 – Clichés par MET du film nanocomposite formé d'une matrice de chaînes de PS D ($M_n^{matrice} = 17000g/mol$) et chargé avec des nanoparticules greffées de PS D ($M_n^{greffees} = 17000g/mol$) à 0.5% v/v ($R=1$), à faible (a) et fort (b) grossissement.

On retrouve sur les images MET les objets greffés caractérisés en solution (*cf* section 1.3.5.1), avec parfois une très légère agrégation. Cette dernière peut être liée à des effets de profondeur superposant les agrégats, qui font apparaître une densité en objets plus importante qu'en réalité. Si l'agrégation de quelques objets est réelle physiquement, elle est probablement due au procédé de mise en œuvre des films, et peut-être à la présence des ions TBA résiduels dans la solution de DMAc. On a pu notamment observer que ces agrégats de 3-4 nanoparticules non greffées, subissaient une agrégation plus importante que les particules individuelles nues, lors de la formation des films nanocomposites (*cf* annexe A).

Régime concentré

En régime plus concentré, nous avons travaillé avec les particules greffées de PS H. La figure 2.38 représente la mesure DXPA du film nanocomposite formé d'une matrice de chaînes de PS H ($M_n^{matrice} = 26000g/mol$), chargée avec des nanoparticules greffées de PS H ($M_n^{greffees} = 26000g/mol$) à 7% v/v.

Contrairement au régime dilué, on observe un pic de corrélation intense à $q=0.0135\text{\AA}^{-1}$, qui correspond dans l'espace direct à une distance caractéristique de 465\AA . Vers les petits q , ce pic est suivi d'un plateau, puis d'une remontée assez forte, qui est attribuée à la présence des micro-craquelures. Le facteur de structure inter-objets greffés, obtenu en divisant

2.2 Cas des particules greffées

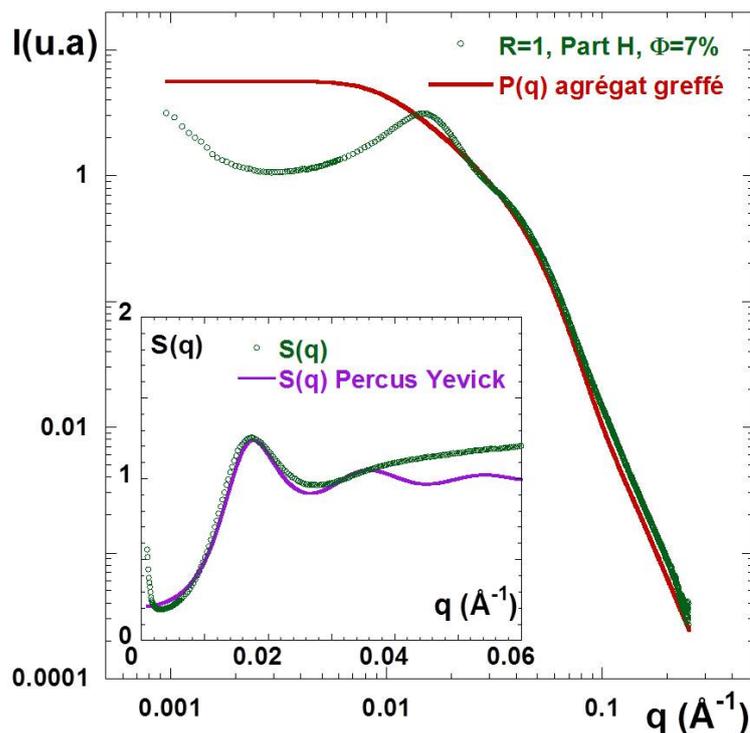


FIGURE 2.38 – Intensité diffusée par DXPA du nanocomposite chargé avec des nanoparticules greffées de PS H à 7% v/v. Le trait rouge représente le facteur de forme $P(q)$ de l'agrégat greffé. En insert est représenté le facteur de structure inter-agrégat greffé, obtenu en divisant la courbe verte par la courbe rouge. Le trait violet représente la modélisation de ce facteur de structure par le modèle de Percus Yevick. ($R=1$)

l'intensité diffusée par le facteur de forme des objets greffés de 3-4 nanoparticules, est représenté en insert de la figure et présente un pic de corrélation à $q=0.018\text{\AA}^{-1}$. Dans l'espace direct, cette valeur correspond à une distance moyenne de 350\AA . On peut comparer cette distance à la longueur des chaînes greffées, dont le rayon de giration en solution a été trouvé égale à 92\AA , et on trouve que la distance entre objets est égale à deux fois la longueur de la couronne ($4*92=368\text{\AA}$). Ce calcul montre que les brosses ne sont pas collapsés dans le film ce qui est cohérent avec une bonne dispersion des objets. Comme on se situe en régime très concentré ($\phi_{part}=7\%$ v/v), on peut considérer les agrégats greffés individuellement et tenter de modéliser les interactions entre eux par un modèle de Percus Yevick. Puisqu'on est dans un système binaire maghémite/PS, du point de vue rayonnement, seuls comptent les cœurs de maghémite pour la modélisation. La modélisation du facteur de structure par ce modèle de sphères dures, présentée en insert, est globalement satisfaisante en prenant comme paramètre 346\AA (4 diamètres de particules) et $\phi_{objets}=20\%$ v/v. La fraction volumique effective considérée, est celle définie par le volume des agrégats greffés de 3-4 nanoparticules primaires. Cette modélisation, bien qu'empirique, illustre néanmoins le fait que le système est bien dispersé. Afin de confirmer les conclusions tirées de l'analyse de la courbe de DXPA et d'obtenir des informations à plus grande échelle, nous avons réalisé des images MET, qui

sont représentées dans la figure 2.39.

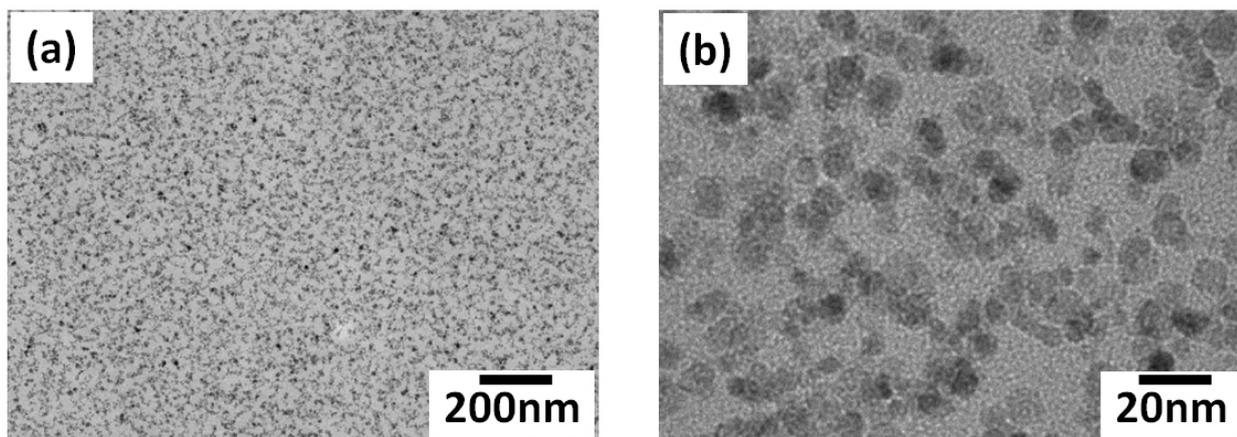


FIGURE 2.39 – Clichés MET du film nanocomposite formé d’une matrice de chaînes de PS H ($M_n^{matrice} = 26000g/mol$) et chargé avec des nanoparticules greffées de PS H ($M_n^{greffees} = 26000g/mol$) à 7% v/v ($R=1$), à faible (a) et fort (b) grossissement.

On retrouve des objets très bien dispersés, en accord avec la DXPA. Le système est extrêmement homogène à grande échelle. Il faut rappeler ici que le système est très concentré et que la taille de coupure des échantillons que nous analysons en MET est de 400\AA . Les effets de projection peuvent donc donner l’impression d’agrégation entre objets.

2.2.3.3 $R > 1$

De même que pour $R=1$, les nanoparticules devraient être également dispersées au sein de la matrice, pour des valeurs de $R > 1$.

$R=1.2$

Cet échantillon a été synthétisé avec une matrice de masse $M_n^{matrice} = 14000g/mol$ dans laquelle sont dispersées des nanoparticules greffées de PS D de masse $M_n^{greffees} = 17000g/mol$. La figure 2.40 représente l’intensité diffusée par DXPA de cet échantillon de fraction volumique en charges égale à 3%.

Aux grands q , on retrouve le facteur de forme de l’agrégat greffé. Aux q intermédiaires, une oscillation est présente vers $q=0.02\text{\AA}^{-1}$, suivie en allant vers les petits q d’une pente en $q^{-1.7}$ et d’un plateau à très petits q . Le facteur de structure inter-agrégats greffés représenté un insert révèle un pic de corrélation à $q=0.02\text{\AA}^{-1}$, qui correspond dans l’espace direct à une distance moyenne entre les objets de 314\AA . Cette distance est légèrement supérieure à la distance au contact, signe que les objets ne forment pas des agrégats compacts. Le plateau présent aux petits q indique la présence d’une deuxième population d’objets de taille plus importante. D’après le rapport des intensités à $q=0$, entre l’échantillon et le facteur de forme

2.2 Cas des particules greffées

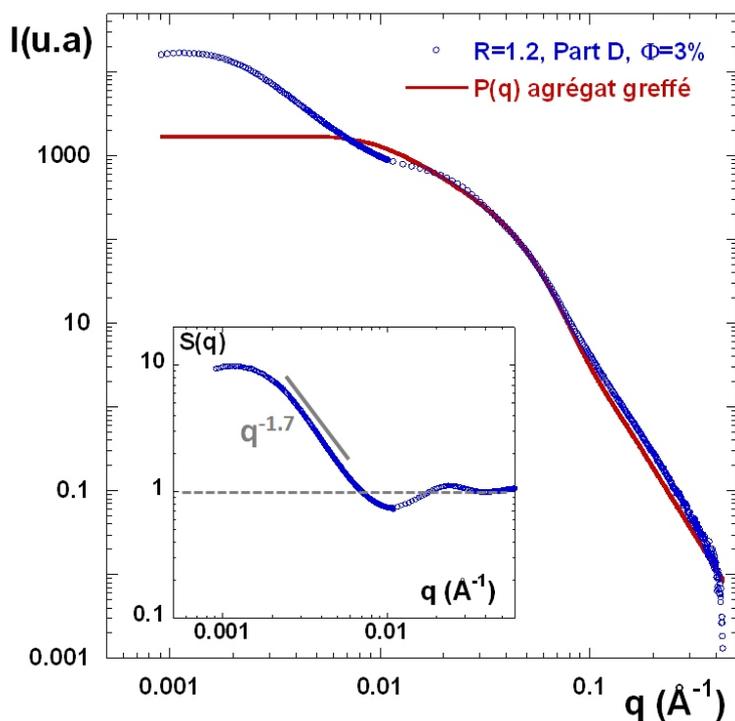


FIGURE 2.40 – Intensité diffusée par DXPA du nanocomposite chargé avec des nanoparticules greffées de PS D à 3% v/v. Le trait rouge représente le facteur de forme $P(q)$ de l'agrégat greffé. En insert est représenté le facteur de structure inter-agrégats greffés, obtenu en divisant la courbe de échantillon par celle du facteur de forme de l'agrégat greffé. ($R=1.2$)

des agrégats greffés, on trouve un nombre d'agrégation de 10 objets greffés. La figure 2.41, où sont représentées les images de MET, permet de vérifier ces conclusions tirées de la mesure DXPA. Le système est très homogène à grande échelle.

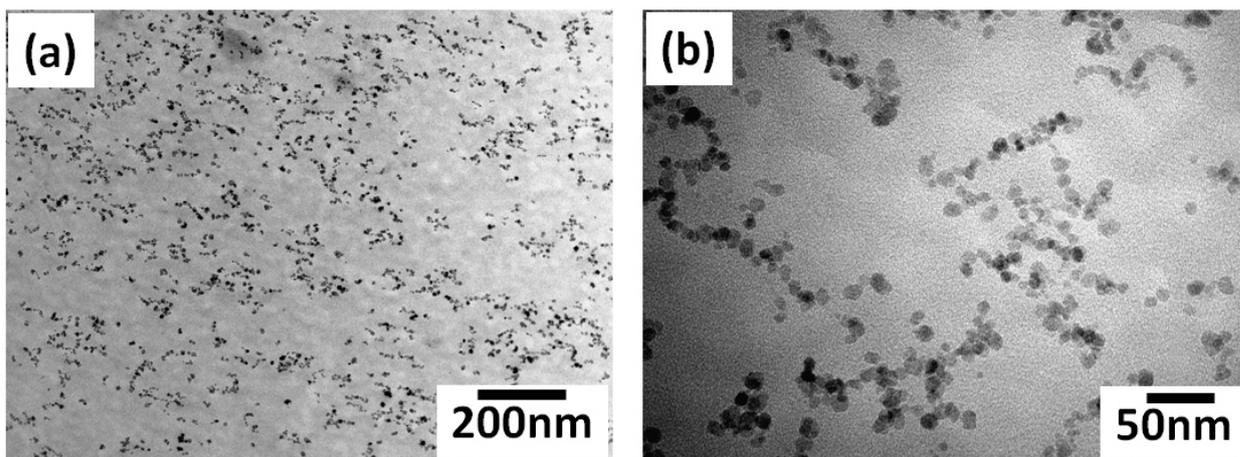


FIGURE 2.41 – Clichés par MET du film nanocomposite formé d'une matrice de chaînes de PS D ($M_n^{matrice} = 14000g/mol$) et chargée avec des nanoparticules greffées de PS D ($M_n^{greffees} = 17000g/mol$) à 3% v/v, à faible (a) et fort (b) grossissement. ($R=1.2$).

Les objets sont donc globalement bien dispersés, avec la formation d'agrégats d'une dizaine d'objets. Comparé au cas $R=1$, nous avons donc une dispersion très légèrement plus hétérogène des objets. Ce phénomène peut être relié aux chaînes de la matrice qui ont une masse inférieure à la masse d'enchevêtrement du PS ($M_e=18000g/mol$). En effet, les chaînes étant moins enchevêtrées, la cinétique d'évaporation est accélérée et le système est gelé plus vite. Les chaînes de la matrice n'ont pas le temps de pénétrer parfaitement la couronne, conduisant ainsi à la présence de quelques agrégats.

$R=2.8$

Le dernier échantillon de cette série a été synthétisé de manière à obtenir le rapport R le plus grand possible. Nous avons donc réalisé un échantillon à 0.5% v/v de particules greffées de PS H de masse $M_n^{greffees} = 26000g/mol$, dispersées dans une matrice de chaînes très petites $M_n^{matrice} = 9200g/mol$ (extrême limite pour que le film nanocomposite se tienne mécaniquement). La figure 2.42 représente l'intensité diffusée de cet échantillon par DXPA.

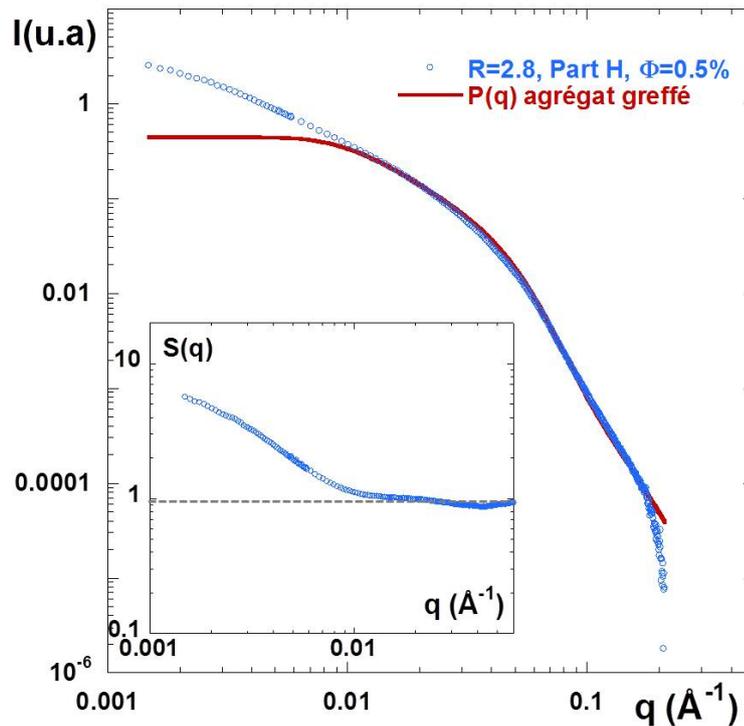


FIGURE 2.42 – Intensité diffusée par DXPA du nanocomposite chargé avec des nanoparticules greffées de PS H à 0.5% v/v. Le trait rouge représente le facteur de forme $P(q)$ de l'agrégat greffé. En insert est représenté la facteur de structure inter-agrégats greffés, obtenu en divisant la courbe de échantillon par celle du facteur de forme de l'agrégat greffé. ($R=2.6$).

Aux grands q , la courbe se superpose parfaitement au facteur de forme de l'agrégat greffé. En revanche, aux petits q , on observe une remontée progressive qui peut être liée soit à une

2.2 Cas des particules greffées

agrégation des objets, soit à une structure hétérogène liée à des fluctuations de densité. Or, sur le facteur de structure représenté en insert, nous n'observons pas de pic au contact entre les objets greffés, comme sur tous les autres échantillons. Il n'y a donc pas d'agrégation des objets greffés, mais plutôt une dispersion assez hétérogène.

2.2.3.4 Discussion sur l'influence de R sur les dispersions obtenues

En fonction du rapport R entre les masses des chaînes greffées et de la matrice, on observe des états de dispersion très différents au sein du film nanocomposite. Pour des valeurs de R inférieures à 1, il y a formation d'agrégats de taille finie plus ou moins denses et ramifiés dispersés de manière homogène à grande échelle. Pour $R = 0.09$ et $R = 0.4$, ces agrégats sont relativement denses. Les chaînes de la matrice étant trop grandes pour interpénétrer la couronne, elles induisent une agrégation des objets greffés par des forces de déplétion. Pour une valeur plus faible de $R=0.26$, les agrégats formés sont plus hétérogènes à la fois en taille et en forme. En se rapprochant de $R=1$, il y a en effet une interpénétration partielle des chaînes libres dans celles de la couronne. La dispersion des objets est très différente lorsque les chaînes de la matrice ont une masse identique à celles des chaînes greffées. Les objets greffés sont très bien dispersés, même pour des concentrations élevées. Les chaînes libres ont une taille suffisamment faible pour mouiller les chaînes de la couronne. Elles se retrouvent alors dans une configuration étirée induisant ainsi des répulsions à longue portée entre les objets. Pour des valeurs de R supérieures à 1, on retrouve cet état dispersé, mais avec la formation hétérogène de quelques agrégats. Les chaînes de la matrice étant plus courtes, l'entropie de mélange devrait être favorisée avec un gonflement plus important de la couronne et donc à une dispersion des objets très homogène. La différence observée est probablement due à une cinétique d'évaporation trop rapide, les chaînes de la matrice étant en dessous de leur masse d'enchevêtrement. Pour notre système, la transition objets agrégés/objets dispersés se situe donc pour une valeur de R comprise entre 0.4 et 1.

Sur des systèmes différents^{20,99}, d'autres études ont montré des résultats similaires, avec la formation d'agrégats pour $R < 1$ et une bonne dispersion des objets greffés pour $R \geq 1$. Le point critique concerne la valeur expérimentale de la transition, supposée égale à 1 pour des surfaces planes, mais décalées vers les plus petites valeurs pour les surfaces sphériques, de l'ordre de 0.24. Nos agrégats greffés ayant une courbure intermédiaire entre une surface plane et une surface sphérique, il est cohérent que nous trouvions une valeur de transition état agrégé/état dispersé intermédiaire entre ces deux valeurs.

2.2.4 Sous champ magnétique

Nous avons appliqué un champ magnétique de 600 Gauss sur les échantillons les plus susceptibles d'être sensibles à un alignement des nanoparticules greffées. D'après la section précédente, il semble peu probable que les échantillons ayant des charges très bien dispersées ($R=1$) soient sensibles à l'application d'un champ magnétique, ainsi que pour le cas $R > 1$, où la dispersion est hétérogène. En revanche, pour les films nanocomposites dont les objets greffés forment de gros agrégats, on peut espérer induire un alignement de ces derniers par l'application d'un champ magnétique extérieur. Nous avons donc synthétisé 3 échantillons sous champ magnétique avec $R < 1$, à savoir $R=0.09$, à 0.05% v/v et 3% v/v en particules, ainsi que $R=0.4$ à 0.05% v/v. Les figures 2.43 et 2.44 représentent les mesures de DXPA réalisées sur ces échantillons, ainsi que les images MET à différents grossissements.

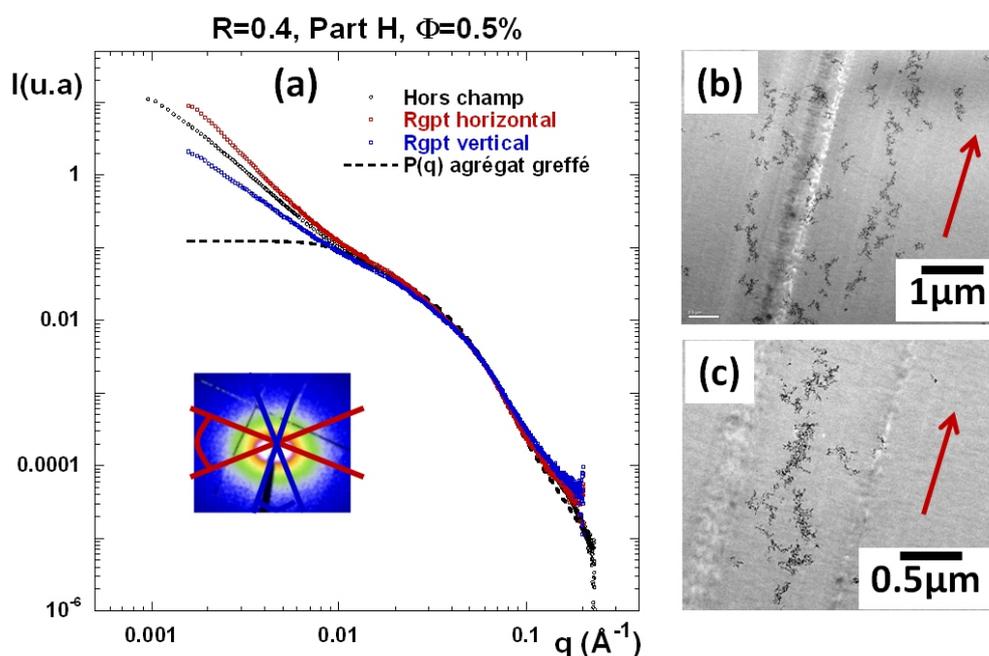


FIGURE 2.43 – $R=0.4$ (a) Intensité diffusée par DXPA du nanocomposite synthétisé sous un champ magnétique de 600 Gauss et chargé avec des nanoparticules greffées de PS H ($M_n^{greffees} = 26000g/mol$) à 0.5% v/v, dans une matrice de PS H avec $M_n^{matrice} = 65000g/mol$. La courbe en rouge représente le regroupement dans la direction horizontale (angle de 25°). La courbe bleue correspond au regroupement dans la direction verticale (angle de 25°). La courbe en noir correspond au cas isotrope, c'est à dire au même échantillon synthétisé hors champ magnétique. La courbe en pointillés représente le facteur de forme de l'agrégat greffé. En insert est représenté l'image de diffusion 2D pour information. À droite sont représentées les images MET de l'échantillon à (b) faible et (c) fort grossissement. La flèche en rouge indique le sens du champ magnétique.

Dans tous les cas, les images de diffusion 2D représentées en insert sont anisotropes, montrant que l'application d'un champ magnétique de 600 Gauss durant l'évaporation du solvant a eu une influence sur la dispersion finale des objets greffés au sein de film. L'ani-

2.2 Cas des particules greffées

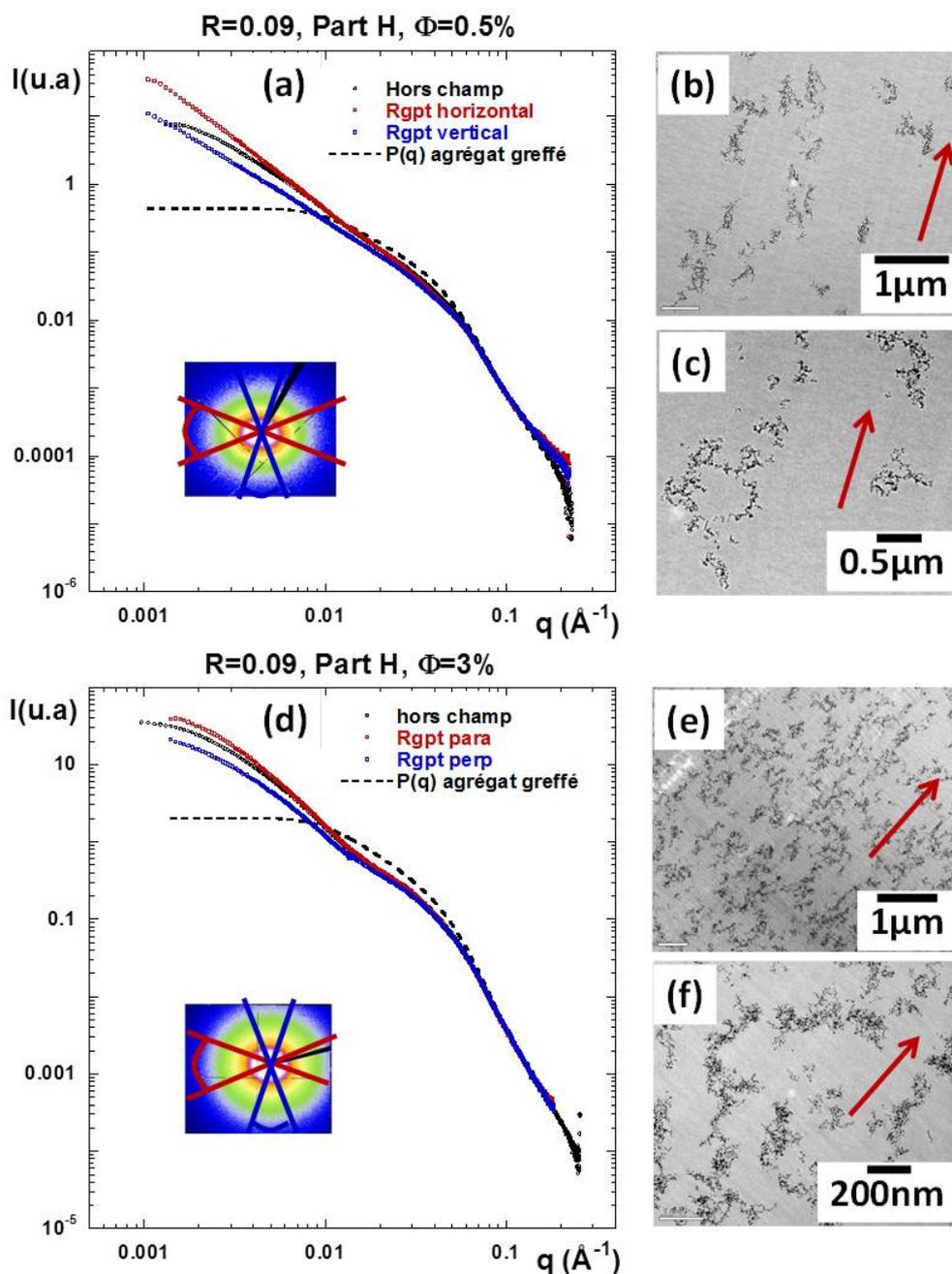


FIGURE 2.44 – $R=0.09$ (a) et (d) Intensités diffusées par DXPA des nanocomposites synthétisés sous un champ magnétique de 600 Gauss et chargés avec des nanoparticules greffées de PS H ($M_n^{greffees} = 26000g/mol$) à 0.5% v/v et 3% v/v, dans une matrice de PS D avec $M_n^{matrice} = 285000g/mol$. Les courbes en rouge représentent le regroupement dans la direction horizontale (angle de 25°). Les courbes bleues correspondent au regroupement dans la direction verticale (angle de 25°). La courbe en noir correspond au cas isotrope, c'est à dire aux mêmes échantillons synthétisés hors champ magnétique. La courbe en pointillés représente le facteur de forme de l'agrégat greffé. En insert sont représentés les images de diffusion 2D pour information. À droite sont représentées les images MET des l'échantillons à faible et fort grossissement. La flèche en rouge indique le sens du champ magnétique.

sotropie est plus ou moins marquée selon les échantillons. L'analyse des intensités diffusées par les trois échantillons, dans la direction verticale ou horizontale, permet de quantifier proprement l'anisotropie structurale des objets greffés. Dans le cas où $R=0.4$ (*cf* figure 2.43) à 0.5% v/v, les intensités diffusées verticalement et horizontalement sont identiques à celle de l'échantillon synthétisé hors champ magnétique jusqu'à $q=0.015\text{\AA}^{-1}$. Aux plus petits q , une anisotropie apparaît indiquant un alignement des objets greffés le long du champ. Les images de microscopie confirment cet alignement assez prononcé dans ce cas. Lorsque $R=0.09$, à la même concentration en particules (*cf* figure 2.44), on remarque sur les courbes de DXPA une différence moins marquée entre le regroupement vertical et horizontal, signe d'une anisotropie de structure des objets greffés moins importante. On retrouve cet effet sur les images de microscopie, où l'alignement des agrégats le long du champ magnétique est beaucoup moins net que dans le cas précédent. Pour une concentration en particules plus élevée, l'anisotropie est encore réduite.

Nous sommes donc parvenu à moduler la dispersion des particules *via* deux paramètres : le greffage de PS et l'application d'un champ magnétique. D'après l'analyse de la dispersion des objets greffés, réalisée sur les 3 échantillons précédents, il apparaît clairement que le rapport R joue un rôle important sur le degré d'alignement des objets greffés. En effet, nous avons observé que les objets greffés formaient des structures plus anisotropes dans le cas où $R = 0.4$. Hors champ magnétique, il avait été montré que les objets greffés s'arrangent en agrégats de compacité inférieure à ceux observés pour $R = 0.09$, l'interdiffusion des chaînes libres dans la couronne étant favorisée. Les agrégats étant moins denses, leur orientation avec le champ magnétique est favorisée. De plus, comme dans le cas des particules nues, l'alignement ou non des objets est fonction d'une compétition entre l'agrégation des objets, due aux forces de déplétion, et les interactions dipolaires magnétiques entre les cœurs magnétiques. La présence des chaînes à la surface des particules conduit à une domination du processus d'agrégation sur les interactions magnétiques, avec en premier lieu la formation des agrégats, suivi d'un alignement partiel de ces derniers de long du champ.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des nanocomposites formés d'une matrice de PS dans lesquels sont incluses des nanoparticules magnétiques nues ou greffées de PS, avec ou sans l'application d'un champ magnétique durant la synthèse.

Concernant les **nanoparticules nues** hors champ magnétique, il y a formation d'une **structure parfaitement reproductible**, constituée de supra-agrégats de dimension fractale 1.7, eux-mêmes formés d'agrégats primaires denses, et ce quelle que soit la concentration en par-

2.3 Conclusion

ticules. Pour des concentrations en particules de l'ordre de 3% v/v, un seuil de connectivité entre les supra-agrégats a été observé sur des clichés MET. Il a été montré que les agrégats primaires ont toujours une taille de 168Å environ, quelle que soit la taille des nanoparticules utilisées ($37\text{Å} < R_{moy} < 65\text{Å}$). Le nombre de particules le constituant est donc d'autant plus important que la taille des particules est faible. En jouant sur la taille des particules, il est donc possible de moduler le nombre d'agrégation de l'agrégat primaire, et donc sa surface spécifique, sans changer la dispersion des supra-agrégats à plus grande échelle. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, il est possible de moduler la dispersion des nanoparticules avec un **éventail de structures allant de parfaitement isotropes à anisotropes quasi 1D**, en faisant varier des paramètres simples tels que la taille des particules et l'intensité du champ magnétique appliqué. Pour les régimes plus concentrés en particules ($\phi_{part} \geq 1\%$), les interactions dipolaires magnétiques étant devenues prédominantes par rapport au processus d'agrégation isotrope menant aux agrégats primaires, on obtient des chaînes de nanoparticules alignées le long du champ magnétique.

Concernant les **les nanoparticules greffées**, il est possible de moduler la dispersion des objets greffés (constitués de 3-4 nanoparticules) en jouant sur le rapport de taille entre les chaînes greffées et libres. Nous avons observé **différentes structures de charges, allant de la formation d'agrégats denses à une dispersion quasi individuelle des objets**, la transition entre ces différents régimes étant gouvernée par la courbure de l'interface de l'agrégat. L'application d'un champ magnétique permet de former des agrégats légèrement anisotropes. **Notre système permet donc de moduler la dispersion des particules magnétiques via un double contrôle : le greffage et l'application d'un champ magnétique.**

La figure 2.45 récapitule les différentes dispersions de charges obtenues, pour tous les systèmes étudiés.

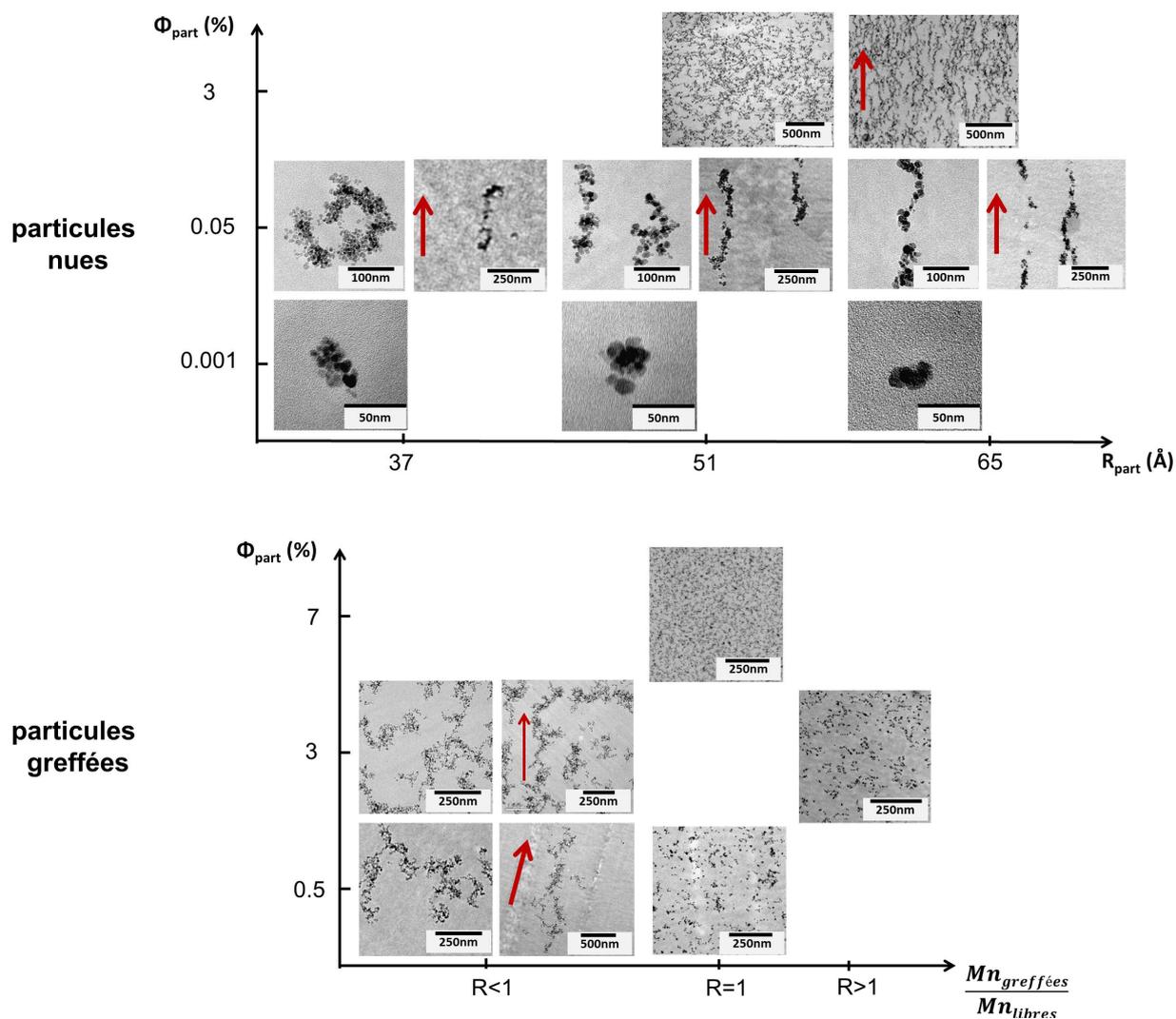


FIGURE 2.45 – Récapitulatif des différentes structures de charges obtenues en modulant la dispersion des particules, par leur taille, par le greffage et par l'application d'un champ magnétique durant la synthèse, représenté par une flèche rouge sur les images.

CHAPITRE III

Chapitre 3

Conformation des chaînes dans les nanocomposites

Ce chapitre est consacré à l'étude de la conformation des chaînes libres de la matrice dans tous les nanocomposites présentés au chapitre 2, réalisés avec des particules nues ou greffées, hors champ ou sous champ magnétique, et de la conformation des chaînes de la couronne dans le cas des échantillons réalisés avec des particules greffées.

3.1 Introduction : conformation des chaînes libres dans les nanocomposites

Bien que la conformation des chaînes polymères dans un fondu, de type gaussienne soit parfaitement connue^{79,102}, la modification éventuelle de cette conformation des chaînes en présence de charges dans les nanocomposites reste encore une question ouverte et sujette à de nombreux débats. Répondre à cette question permettrait une meilleure compréhension de la contribution de l'interaction charge/polymère sur les mécanismes de renforcement dans les systèmes nanocomposites. Dans la littérature, il a été montré que la conformation des chaînes polymères dans les nanocomposites dépend de différents paramètres tels que le rapport de taille entre la chaîne polymère et la charge, le mode de préparation ou la concentration en charges... Différentes équipes ont tenté de déterminer cette conformation soit par des mesures de DNPA qui permettent d'éteindre, dans certaines conditions, le signal des charges et

[79] P. G. De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press : Ithaca, NY, 1979.

[102] M. Nierlich, C. E. Williams, F. Boue, J. P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolf, M. Rinaudo, and P. G. D. Gennes. Small-angle neutron-scattering by semi-dilute solutions of polyelectrolyte. *Journal De Physique*, 40(7) :701–704, 1979.

de seulement mesurer le signal des chaînes, soit par des simulations numériques. La mesure directe de la conformation des chaînes par DNPA n'est cependant pas triviale puisqu'elle nécessite l'extinction du signal des charges par un mélange de chaînes hydrogénées (H) et de chaînes deutérées (D). Il apparaît alors certains problèmes tels que des effets de démixion entre les chaînes H et D, ou l'extinction imparfaite du signal des charges, conduisant à des incertitudes importantes sur les résultats.

Tuteja *et al*¹⁰³ ont étudié par DNPA des systèmes constitués de nanoparticules de PS dispersées dans une matrice de PS, pour lesquels le contraste entre la charge et le polymère est identique. Ils observent une extension de la chaîne de PS lorsque la taille des particules est inférieure à la taille caractéristique de la chaîne de PS (R_g). Mackay *et al*¹⁰⁴ ont constaté le même phénomène sur des échantillons similaires. Il est cependant difficile de généraliser ces conclusions aux nanocomposites renforcés par des charges dites « dures », c'est à dire incompressibles, qui nous intéressent dans ce travail puisque les charges sont elles-même des polymères.

En ce qui concerne les nanocomposites renforcés par des charges incompressibles, des études ont été menées sur des systèmes plus appropriés de silice/PS. Sen *et al*¹⁰⁵ n'observent aucune modification de la conformation des chaînes de PS en faisant varier la concentration des particules de silice de 0% à 30%. L'extinction du signal de la silice n'était cependant pas parfaite dans leurs expériences, et ne permettent pas de conclure de façon définitive sur le cas général. Grâce à la mise au point par Jouault *et al*¹⁰⁶ d'une mesure permettant l'extinction totale du signal de la silice par la méthode de contraste moyen nul, à 3 ou 4 composants, les auteurs ont pu étudier proprement l'influence de l'inclusion de particules de silice dans différentes matrices de PS ($138\text{kg.mol}^{-1} \leq M_w \leq 1777\text{kg.mol}^{-1}$) et en faisant varier la concentration en charges. Dans tous les cas, ils n'observent aucune modification de la chaîne de PS. Néanmoins, sur certains échantillons, ils constatent une remontée aux petits vecteurs de diffusion dont ils ne peuvent expliquer clairement l'origine, mais qui pourrait provenir d'une démixion entre les chaînes de PS hydrogénées et deutérées. Ce phénomène a également été observé par

-
- [103] A. Tuteja, P. M. Duxbury, and M. E. Mackay. Polymer chain swelling induced by dispersed nanoparticles. *Physical Review Letters*, 100(7), 2008.
- [104] M. E. Mackay, A. Tuteja, P. M. Duxbury, C. J. Hawker, B. Van Horn, Z. B. Guan, G. H. Chen, and R. S. Krishnan. General strategies for nanoparticle dispersion. *Science*, 311(5768) :1740–1743, 2006.
- [105] S. Sen, Y. P. Xie, S. K. Kumar, H. C. Yang, A. Bansal, D. L. Ho, L. Hall, J. B. Hooper, and K. S. Schweizer. Chain conformations and bound-layer correlations in polymer nanocomposites. *Physical Review Letters*, 98(12), 2007.
- [106] N. Jouault, F. Dalmas, S. Said, E. Di Cola, R. Schweins, J. Jestin, and F. Boue. Direct measurement of polymer chain conformation in well-controlled model nanocomposites by combining sans and saxs. *Macromolecules*, 43(23) :9881–9891, 2010.

3.1 Introduction : conformation des chaînes libres dans les nanocomposites

Nusser *et al*¹⁰⁷ sur des systèmes de poly(éthylène-propylène) chargés de billes de silice.

D'autres équipes ont étudié l'influence de la présence des charges sur la conformation des chaînes polymères par des simulations Monte-Carlo.

Concernant les systèmes particules de PS dispersées dans des matrices de PS, Mark *et al*¹⁰⁸ observent une élongation de la chaîne polymère lorsque des particules de taille inférieure à celle de la chaîne sont incluses en faible concentration. Lorsque la concentration en charges est fortement augmentée, la dimension de la chaîne est au contraire réduite. Les auteurs expliquent ces phénomènes par des arguments de volume exclu : la chaîne est forcée d'adopter une configuration plus étendue avec l'ajout d'obstacles de taille relativement réduite. Lorsque ces obstacles sont en concentration trop élevée, le volume effectif accessible aux chaînes décroît drastiquement, ce qui les force à adopter alors une configuration plus compacte. La figure 3.1 schématise ces observations. Comme il a déjà été mentionné, les résultats de ce type bien particulier de composites (charges molles) ne peuvent être généralisés pour l'ensemble des systèmes.

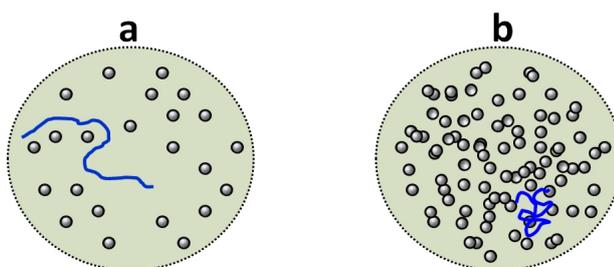


FIGURE 3.1 – (a) La chaîne adopte une conformation plus allongée avec l'inclusion de charges de petites tailles. (b) Si la concentration en charges est trop élevée, elle est forcée d'adopter une configuration plus compacte.

Nakatani *et al*¹⁰⁹ ont constaté le même type de comportement avec soit une augmentation, soit une diminution du rayon de giration de la chaîne en fonction du rapport de taille entre la particule et la chaîne polymère sur des systèmes de poly(diméthyl siloxane) chargés par des polysilicates. Ces résultats ont été observés par DNPA et confirmés par des simulations de Monte Carlo. La figure 3.2 résume ces observations. Néanmoins, pour certains échantillons la polydispersité en taille des chaînes polymères est très importante ($I_p = 4$) et, surtout,

[107] Klaus Nusser, Susanne Neueder, Gerald J. Schneider, Mathias Meyer, Wim Pyckhout-Hintzen, Lutz Willner, Aurel Radulescu, and Dieter Richter. Conformations of silica-poly(ethylene-propylene) nanocomposites. *Macromolecules*, 43(23) :9837–9847, 2010.

[108] M. A. Sharaf and J. E. Mark. Monte carlo simulations on the effects of nanoparticles on chain deformations and reinforcement in amorphous polyethylene networks. *Polymer*, 45(11) :3943–3952, 2004.

[109] A. I. Nakatani, W. Chen, R. G. Schmidt, G. V. Gordon, and C. C. Han. Chain dimensions in polysilicate-filled poly(dimethyl siloxane). *Polymer*, 42(8) :3713–3722, 2001.

la dispersion des charges n'a pas été caractérisée, ce qui peut soulever des incertitudes sur les effets observés. Sur ce même système (PDMS/polysilicate), Vacatello¹¹⁰ n'observe pas d'augmentation de la dimension de la chaîne comparé à la matrice non chargée, et ce pour différentes tailles et concentration en particules.

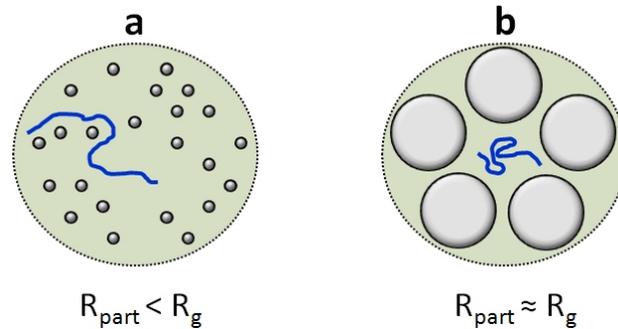


FIGURE 3.2 – (a) Lorsque la chaîne a une taille caractéristique plus élevée que la taille de la charge, elle adopte une conformation plus allongée. (b) Lorsque la chaîne a une taille caractéristique du même ordre que la taille de la charge, elle adopte une conformation plus compacte.

La disparité de ces résultats résumée sous forme de tableau en 3.1, confirme qu'il existe une incertitude concernant l'influence réelle de l'inclusion de charges sur la conformation des chaînes dans les nanocomposites. Ces résultats semblent être très dépendants du système étudié et, pour un système donné, semblent être fonction de la qualité de la dispersion des charges, de la masse molaire des chaînes et également du rapport de taille entre la chaîne polymère et la charge. Pour lever les ambiguïtés, il est donc très important de caractériser finement la dispersion des charges, de s'assurer de l'extinction parfaite du signal des charges par DNPA, tout en ayant un système représentatif des systèmes nanocomposites en général.

Notre système PS/ γ -Fe₂O₃ est parfaitement adapté à l'étude de la conformation des chaînes, puisqu'il possède toutes la caractéristiques citées ci-dessus et permet l'étude de plusieurs types d'effet :

(1) - Grâce à la possibilité d'avoir une dispersion isotrope ou anisotrope avec l'alignement des particules sous champ magnétique, il est possible d'avoir, au sein d'un même échantillon, **deux rapports de taille charge/polymère différents** (cf figure 3.3). Dans les autres cas d'études, le fait de varier le rapport de taille entre les particules et les chaînes, modifie également la dispersion¹⁰⁴, induisant des ambiguïtés sur les résultats. Notre système permet, lui, de comparer, selon la direction d'étude, le cas où la chaîne a une taille inférieure à celle de la charge et inversement, sur un seul et même échantillon. Parallèlement à l'alignement

[110] M. Vacatello. Chain dimensions in filled polymers : An intriguing problem. *Macromolecules*, 35(21) :8191–8193, 2002.

3.1 Introduction : conformation des chaînes libres dans les nanocomposites

	Système	Type de mesure	$R_{part} \leq R_g$	$R_{part} \approx R_g$
Tuteja <i>et al</i>	PS/PS	DNPA	extension de la chaîne	X
Mackay <i>et al</i>	PS/PS	DNPA	extension de la chaîne	X
Sen <i>et al</i>	PS/silice	DNPA	aucun effet	aucun effet
Jouault <i>et al</i>	PS/silice	DNPA	aucun effet	X
Vacatello	PDMS/polysilicate	Monte Carlo	aucun effet	X
Nakatani <i>et al</i>	PDMS/polysilicate	Monte Carlo	extension de la chaîne	contraction de la chaîne
Mark <i>et al</i>	PE/particules sphériques	Monte Carlo	extension de la chaîne	X

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des résultats obtenus par différentes équipes sur l'influence de la présence des charges sur la conformation des chaînes de la matrice de polymère.

des particules, on considère non pas la taille de la particule seule, mais la taille de la chaîne de particules formée le long du champ (*cf* figure 3.3) avec un rayon de plus de 400\AA (*cf* section 2.1.4.2). La chaîne polymère a donc un $R_g (=110\text{\AA})$ inférieur à la taille des chaînes de particules. En revanche, perpendiculairement, on considère la taille des particules, et dans ce cas, la chaîne polymère a une taille supérieure à la taille de la particule seule ($R_{part} = 45\text{\AA}$).

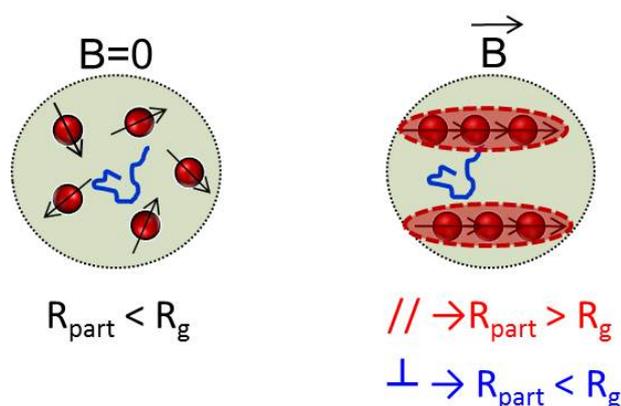


FIGURE 3.3 – (a) Hors champ magnétique, la taille de la chaîne de PS ($R_g = 110\text{\AA}$) est supérieure à la taille des particules magnétiques ($R_{part} = 45\text{\AA}$). (b) Sous champ magnétique, du fait de l'alignement des particules, 2 cas sont observés selon la direction d'étude : parallèlement au champ, la taille des chaînes de particules ($R_{chaîne} > 400\text{\AA}$) est supérieure à la taille de la chaîne de PS, alors que perpendiculairement au champ, on considère la particule seule qui a une taille inférieure à la chaîne de PS.

(2) - On pourrait imaginer un **effet de confinement** géométrique de la chaîne entre les particules alignées, comme indiqué sur la figure 3.4.a. Cet effet ne sera alors visible que si on sonde l'échantillon perpendiculairement à l'alignement des particules. On pourrait également supposer la présence de chaînes vitreuses à la proximité des particules qui engendreraient un

confinement non géométrique (confinement par des distances plus petites que des distances entre charges) des chaînes polymères, par une diminution du volume accessible à celles-ci. S'il existe, cet effet devrait être seulement observé dans la direction parallèle au champ magnétique appliqué (*cf* 3.4.b).

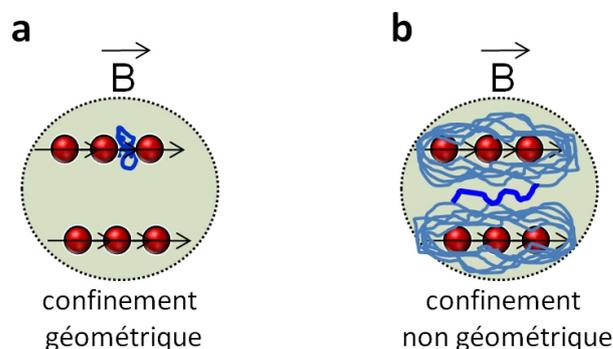


FIGURE 3.4 – (a) Représentation de la notion de confinement géométrique et (b) de confinement non géométrique.

(3) - Enfin, il pourrait y avoir un **effet intrinsèque de la structure anisotrope** des charges avec, soit un étirement des chaînes induit par la structure anisotrope des charges (si les chaînes sont adsorbées) visible dans la direction parallèle, soit une compression des chaînes entre les nanoparticules, seulement observable dans la direction perpendiculaire aux chaînes de particules (*cf* figure 3.3).

Il a été vu que les mesures de la conformation des chaînes par DNPA engendrent des incertitudes sur les résultats du fait d'une extinction imparfaite du signal des charges. Notre système présente l'avantage de pouvoir s'affranchir de ce problème puisque les particules de maghémite ont la même densité de longueur de diffusion que le PS deutéré. Il est donc possible d'étudier la conformation de quelques chaînes hydrogénées dans un film nanocomposite constitué de chaînes deutérées. Pour obtenir le facteur de forme d'une seule chaîne polymère au sein du nanocomposite, nous avons effectué une mesure d'extrapolation à concentration nulle en chaînes hydrogénées, dont le principe est expliqué dans la section suivante.

Avant d'étudier le comportement des chaînes polymères au sein du nanocomposite, nous rappelons ici quelques généralités sur la conformation des chaînes dans un fondu de polymère.

Conformation d'un polymère linéaire

Dans un fondu, les chaînes, si elles sont de tailles identiques, se comportent comme dans un solvant thêta, puisqu'il y a compensation des forces exercées sur l'ensemble de la chaîne (monomères de même nature). Les modèles de chaîne gaussienne et de chaîne à longueur de persistance permettent alors de décrire la conformation des chaînes. Nous détaillerons

3.1 Introduction : conformation des chaînes libres dans les nanocomposites

uniquement le premier modèle utilisé lors de notre étude.

En l'absence d'interactions spécifiques, **le modèle de chaîne gaussienne** prédit que la chaîne polymère va adopter toutes les conformations possibles de manière aléatoire et se comporter comme une pelote statistique. La chaîne polymère est donc constituée de N maillons identiques orientés de manière aléatoire, représentés par un vecteur \vec{r}_i dont la longueur correspond à la taille a des unités monomères. Le vecteur \vec{R}_0 joignant les deux extrémités est défini par la somme des vecteurs \vec{r}_i . La chaîne pouvant adopter toutes les conformations, la valeur moyenne de \vec{R}_0 est nulle et obéit à une loi de distribution gaussienne. On définit la taille de la chaîne à partir de l'écart quadratique moyen entre les extrémités :

$$R^2 = \langle R^2 \rangle = \sum \langle r_i \cdot r_j \rangle \quad (3.1)$$

Seul le terme $i = j$ reste et l'expression devient :

$$R^2 = \langle R^2 \rangle = Na^2 \quad (3.2)$$

Le rayon de giration de la chaîne polymère est alors défini par :

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \quad (3.3)$$

avec pour une trajectoire gaussienne, $R_g = \frac{Na^2}{6}$.

Le facteur de forme d'une chaîne se modélise alors par la fonction de Debye :

$$P(q) = \frac{2}{X^2} \cdot (e^{-X} - 1 + X) \quad (3.4)$$

avec $X = q^2 R_g^2$.

Le modèle de chaîne gaussienne postule que la chaîne est infiniment flexible, puisque toutes les configurations sont accessibles. Cependant, à l'échelle locale, la rigidité intrinsèque de la chaîne ne permet plus une telle description. On utilise alors le modèle de **chaîne à longueur de persistance**, dans lequel la chaîne gaussienne connaît une perte progressive de degrés de liberté à plus petite échelle. La chaîne polymère évolue continûment d'un état gaussien à grande échelle vers un bâton rigide à une échelle plus locale lorsque la longueur est inférieure à la longueur de persistance l_p . Cette longueur de persistance est définie par la distance sur laquelle se perd la mémoire de l'orientation des monomères. Le facteur de forme

de la chaîne s'écrit à partir de 3 fonctions, dépendant du domaine de q utilisé^{111, 112, 113}. Pour des chaînes gaussiennes, le changement de régime entre q^{-1} et q^{-2} apparaît à $q = 6/\pi l_p$. Or, la longueur de persistance intrinsèque du PS est de 10\AA ¹¹³. Les effets de longueur de persistance n'apparaissent donc qu'au delà de 0.2\AA^{-1} . Au vu de la gamme utilisée lors de nos mesures, par la suite nous ne modéliserons nos courbes de diffusion, uniquement avec la fonction de Debye.

3.2 Principe de la mesure

Il a été montré dans les chapitres précédents qu'il est possible d'utiliser la variation de contraste pour masquer le signal d'un objet en DNPA. Dans les systèmes nanocomposites, la méthode dite de contraste moyen nul¹¹⁴ est généralement employée. Pour l'étude de la conformation des chaînes, elle consiste à éteindre le signal des charges par un mélange approprié de polymère hydrogéné et deutéré et de ne mesurer ainsi qu'un signal proportionnel au facteur de forme d'une chaîne individuelle. Dans notre cas, les particules de maghémite ayant une densité de longueur de diffusion neutronique trop élevée, il n'est pas possible d'éteindre parfaitement son signal et d'effectuer la mesure de la conformation des chaînes par cette méthode de contraste moyen nul. Nous avons alors utilisé la méthode dite « d'extrapolation à concentration nulle », qui consiste à réaliser le même échantillon plusieurs fois, avec différents rapports de chaînes hydrogénées (chaînes H) et de chaînes deutérées (chaînes D), et d'extrapoler à concentration nulle en chaînes H pour chaque vecteur de diffusion. Le but de ces mélanges est de diminuer progressivement le nombre de chaînes hydrogénées et donc d'éteindre le signal de la structure par l'augmentation du nombre de chaînes D. Il est important ici de mentionner que le fait de changer le rapport de chaînes hydrogénées/deutérées ne change à priori pas la physique du système. La figure 3.5 représente les différents mélanges réalisés pour obtenir la conformation d'une chaîne polymère dans la matrice de PS non chargée.

Nous avons limité la quantité minimale de chaînes hydrogénées à 25% pour éviter des temps d'acquisition trop longs. Dans de tels systèmes de matrices non chargées, l'intensité

[111] J. Des Cloizeaux. Form factor of an infinite kratky-porod chain. *Macromolecules*, 6 :403–407, 1973.

[112] P. Sharp and V. Bloomfie. Light scattering from wormlike chains with excluded volume effects. *Biopolymers*, 6(8) :1201–1211, 1968.

[113] A. Brulet, F. Boue, and J. P. Cotton. About the experimental determination of the persistence length of wormlike chains of polystyrene. *Journal De Physique*, 6(6) :885–891, 1996.

[114] M. Nierlich, F. Boue, A. Lapp, and R. Oberthur. Characteristic lengths and the structure of salt free polyelectrolyte solutions - a small-angle neutron-scattering study. *Colloid and Polymer Science*, 263(12) :955–964, 1985.

3.2 Principe de la mesure

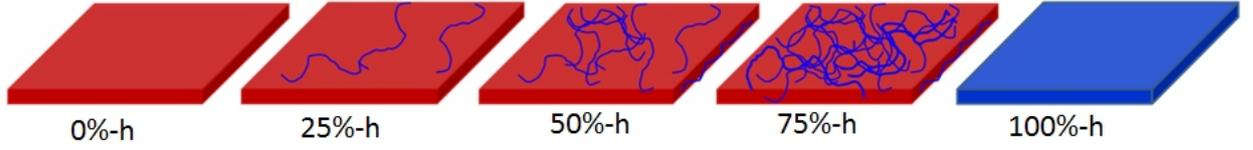


FIGURE 3.5 – Principe de la mesure du facteur de forme d'une chaîne de PS hydrogénée par extrapolation à concentration nulle. La quantité totale de chaînes de PS est constante pour tous les échantillons.

totale diffusée s'exprime par la relation suivante :

$$I(q) = k_H^2 S_{HH}(q) + k_D^2 S_{DD}(q) + 2k_H k_D S_{HD}(q) \quad (3.5)$$

Cette équation prend en compte les corrélations intrinsèques entre les chaînes H, les chaînes D et enfin entre les chaînes H et D. Il est possible de réécrire ces termes de corrélation en prenant en compte la fraction volumique ϕ de chaînes H. Le signal intra-chaîne est appelé $S_{1H}(q)$ et le signal inter-chaîne est appelé $S_{2HH}(q)$. Les termes de corrélation deviennent donc :

$$S_{HH}(q) = \phi S_{1H}(q) + \phi^2 S_{2HH}(q) \quad (3.6)$$

$$S_{DD}(q) = (1 - \phi) S_{1D}(q) + (1 - \phi)^2 S_{2DD}(q) \quad (3.7)$$

$$S_{HD}(q) = \phi(1 - \phi) S_{2HD}(q) \quad (3.8)$$

Les préfacteurs de contraste k^2 correspondent à la différence de longueur de diffusion entre le fondu de polymère et les chaînes de polymère. En considérant le fondu de polymère comme 100% deutéré, les chaînes D n'ont pas de contraste avec le fondu et les deux derniers termes de l'équation 3.5 impliquant les chaînes D sont donc égaux à zéro. L'intensité diffusée du système est donc finalement seulement fonction du signal des chaînes hydrogénées. L'équation 3.5 est alors égale à l'équation 3.6 qui possède deux termes, dont l'un est le facteur de forme car il est fonction du signal intra-chaînes et l'autre le facteur de structure puisqu'il est fonction du signal inter-chaîne. L'intensité globale s'écrit alors de la façon suivante :

$$\frac{I(q)}{\phi_{PS-H}} = P(q) + \phi_{PS-H} S(q) \quad (3.9)$$

En faisant varier la concentration en chaînes H, il est possible d'avoir accès aux termes $S_{1H}(q)$ et $S_{2DD}(q)$ et ainsi de déterminer le facteur de forme d'une chaîne H dans le fondu de polymère. En extrapolant à concentration nulle, on se trouve en pratique dans des conditions

de dilution infinie et tous les termes de structure disparaissent car ils deviennent négligeables. Dans un premier temps nous présenterons la conformation des chaînes dans la matrice de PS non chargée, qui servira de référence par la suite. Nous étudierons ensuite l'influence de la présence des particules (alignées ou non) sur la conformation des chaînes polymères. Dans ces systèmes, les particules magnétiques ayant la même densité de longueur de diffusion que le fondu de polymère 100% deutéré, tous les termes structuraux liés aux particules disparaissent. La mesure se fait donc dans les mêmes conditions que pour la matrice non chargée.

3.3 Choix du système d'étude

Pour cette étude, nous avons travaillé pour former la matrice avec des chaînes différentes de celles utilisées jusqu'à présent (chapitre 3). Notre première démarche a été de travailler avec des chaînes de masses très proches de celles employées précédemment, de l'ordre de 300 kg/mol, mais avec un indice de polydispersité très faible, afin de pouvoir caractériser le plus finement possible la conformation des chaînes. Les caractéristiques de ces chaînes que nous nous sommes procurés chez *Polymer Source* sont résumées dans le tableau 3.2.

	chaînes PS hydrogénées	chaînes PS deutérées
M_n	290000	285000
M_w	316100	319200
I_p	1.09	1.12

TABLE 3.2 – Caractéristiques des chaînes polymères provenant de *Polymer Source*, données par le fabricant.

Malheureusement, il s'est avéré que les mélanges de ces chaînes hydrogénées et deutérées faisaient démixer les nanoparticules magnétiques au sein des films. Ce phénomène, visible à l'œil nu pour les faibles concentrations ($\phi_{part}=0.05\%$) se caractérise par un film nanocomposite qui n'est pas transparent comme dans le cas bien dispersé, mais turbide.

Comme nous travaillons dans cette étude avec les particules D de diamètre important (afin d'avoir la structure la plus anisotrope possible), nous avons d'abord pensé à une destabilisation partielle des solutions de grosses particules, les plus susceptibles de se destabiliser du fait des interactions de Van der Waals et dipolaires magnétiques. Celles-ci avaient en effet été préparées près de deux ans avant la synthèse des échantillons destinés aux mesures de conformation. Nous avons alors réalisé d'autres échantillons avec des solutions de particules plus petites synthétisées juste avant l'élaboration des échantillons. Nous les appellerons par la suite particules E ($R=45\text{\AA}$; $R_{moy}=47.8\text{\AA}$; $\sigma=0.35$) dont les caractéristiques ont été mesurées par DXPA.

3.3 Choix du système d'étude

Les nanocomposites réalisés hors champ ont alors présenté une démixtion des particules avec des gouttelettes de phase concentrée dans une matrice constituée d'une phase diluée en nanoparticules (*cf* figure 3.6). Dans les 2 phases démixées macroscopiquement, on n'observe pas de turbidité. Il n'y a donc pas d'agrégation locale au sein de ces échantillons. Dans le cas où un champ magnétique est appliqué, il y a une démixtion macroscopique des particules qui s'alignent le long des lignes de champ, montrant que le système n'est pas stable. Par ailleurs, un échantillon réalisé dans les mêmes conditions de champ magnétique, mais avec les nanoparticules D plus grosses et synthétisées depuis longtemps, présente le même type de démixtion le long des lignes de champ. Son aspect est cependant plus turbide, ce qui montre que les particules étaient en partie responsables de l'instabilité du système. La figure 3.6 présente des photos des différents échantillons.

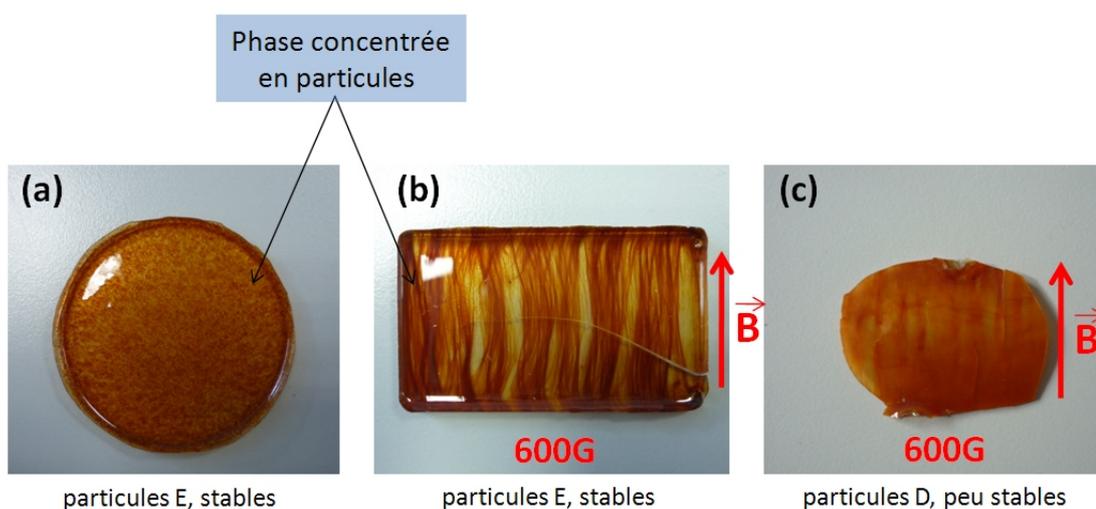


FIGURE 3.6 – Photos de différents nanocomposites avec des problèmes de démixtion. (a) Échantillon à 0.05% de particules E (stables) hors champ et (b) sous un champ magnétique de 600 Gauss. (c) Échantillon à 0.05% de particules D (moins stables avec le temps) sous un champ magnétique de 600 Gauss.

La démixtion n'étant pas due entièrement aux particules, nous nous sommes tournés vers les chaînes de polymère pour déterminer son origine. Dans un fondu de polymère, il est connu dans la littérature qu'au dessus d'une masse de 1000 kg/mol et pour une polydispersité faible, il existe un phénomène de démixtion entre les chaînes H et les chaînes D¹¹⁵, car le paramètre d'interaction χ entre les chaînes est non nul, bien que très faible pour le PS ($\chi = 0.04$). L'inclusion des particules, ainsi que la présence de solvant résiduel, ont pu provoquer une séparation de phase des chaînes pour des masses plus faibles. Il se peut également qu'il y ait présence de résidus de polymérisation inconnus au sein des échantillons fournis par *Polymer*

[115] F. Bruder and R. Brenn. Spinodal decomposition in thin-films of a polymer blend. *Physical Review Letters*, 69(4) :624–627, 1992.

Source, qui entraînent une démixtion des particules. Puisque la démixtion apparaît pour des faibles concentrations en particules avec des masses de chaînes beaucoup plus courtes (300kg/mol *vs* 1000kg/mol), cette dernière hypothèse est la plus probable.

Nous avons donc décidé de synthétiser nous-mêmes les chaînes de polymère hydrogénées et deutérées, avec un indice de polydispersité assez élevé. Nous avons employé pour cela une polymérisation radicalaire classique permettant d'obtenir des masses relativement élevées avec des I_p assez grands. Le protocole de synthèse est détaillé en annexe G. Les caractéristiques de ces chaînes synthétisées ont été mesurées par GPC et sont résumées dans le tableau 3.3.

	chaînes PS hydrogénées	chaînes PS deutérées
M_n	67000	69000
M_w	123950	131100
I_p	1.85	1.9

TABLE 3.3 – Caractéristiques des chaînes polymères synthétisées par polymérisation radicalaire classique, mesurées par GPC.

3.4 Conformation des chaînes dans la matrice de PS non chargée

La figure 3.7 représente les intensités diffusées par les 5 échantillons de matrice non chargées, réalisés avec différents taux de chaînes hydrogénés (0%, 25%, 50%, 75% et 100%), comme montré sur la figure 3.5. Précisons ici que la diffusion incohérente n'a pas été soustraite pour les fondus 100% H et 100% D, afin de bien montrer le signal typique de la matrice. En revanche, il a été soustrait sur les autres échantillons.

Pour la matrice 100% deutérée, on observe un plateau aux grands vecteurs de diffusion suivi d'une remontée aux petits vecteurs de diffusion en q^{-3} qui correspond au signal des micro-craquelures présentes dans le film (*cf* section 2.1.3.1). Lors de l'ajout de 25% de chaînes H, il y a du contraste entre ces chaînes et le fondu deutéré, et on observe alors le signal des chaînes, comme l'indique la pente en q^{-2} aux grands q , caractéristique de la diffusion d'une chaîne gaussienne. La remontée aux petits q est due à la présence des micro-craquelures. On retrouve le même type de courbe pour les échantillons à 50% et 75% en chaînes H. L'échantillon contenant 100% de chaînes H a la même allure que celui 100% deutéré, mais avec un niveau de diffusion incohérente plus élevé, dû à la présence des atomes d'hydrogène. L'extrapolation à concentration en chaînes marquées nulle a été réalisée pour tous les vecteurs de diffusion. La figure 3.8 montre 4 exemples d'extrapolation pour différents vecteurs de diffusion représentatifs. La figure 3.9 représente la courbe extrapolée résultante.

3.4 Conformation des chaînes dans la matrice de PS non chargée

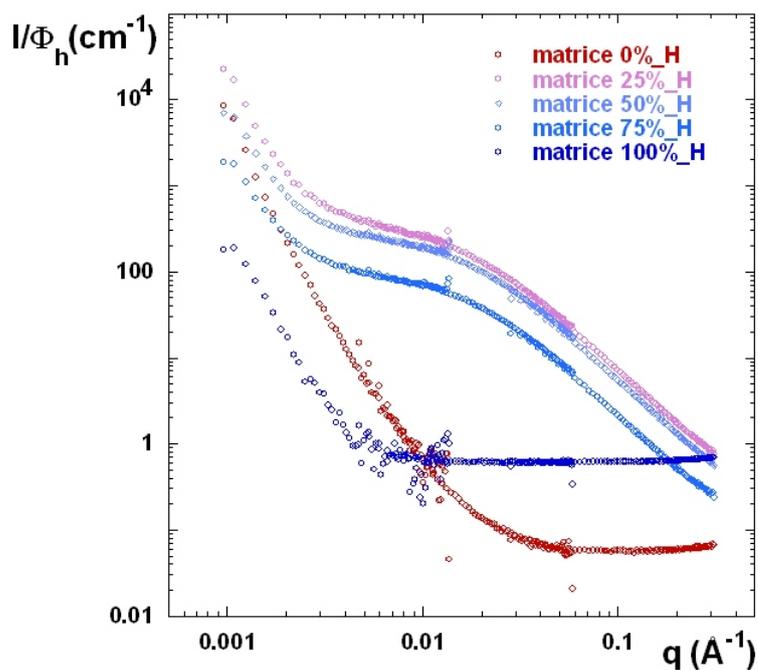


FIGURE 3.7 – Intensités diffusées par DNPA, par les matrices non chargées de PS avec différents taux de chaînes hydrogénées. Les intensités diffusées ont été normalisées par le fraction de chaînes H

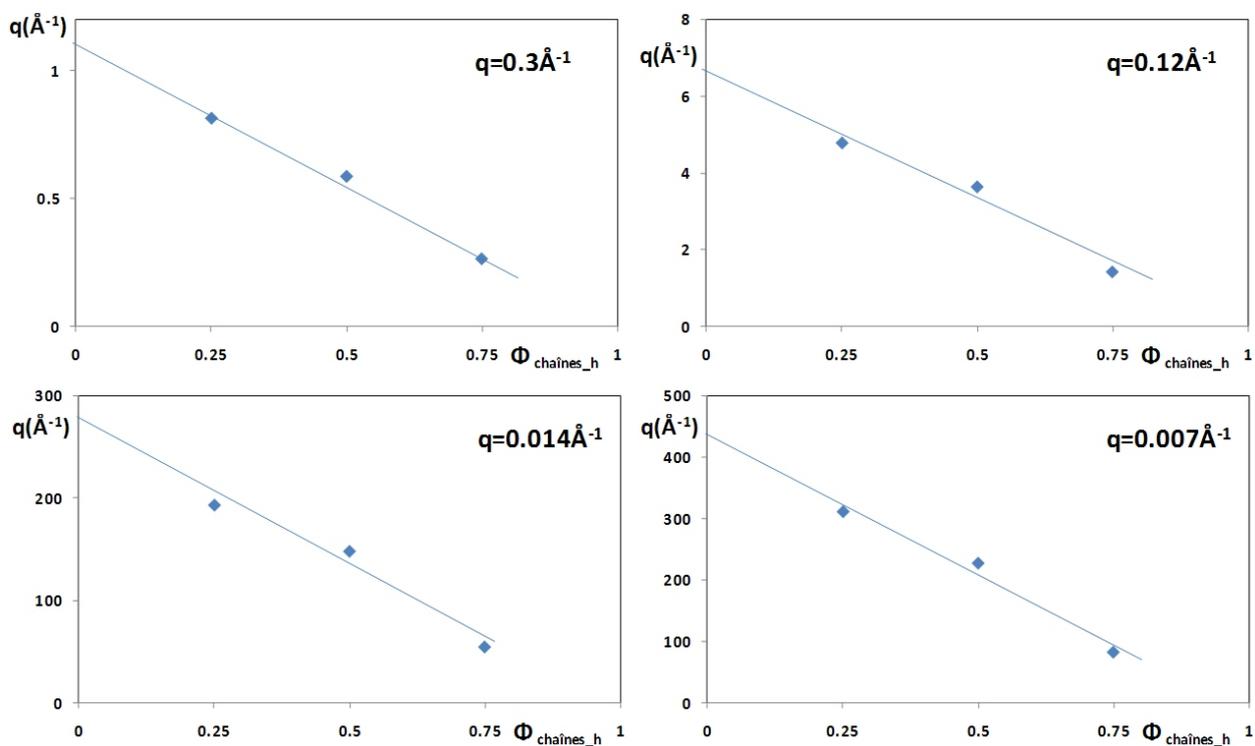


FIGURE 3.8 – Exemples d'extrapolation pour 4 vecteurs de diffusion.

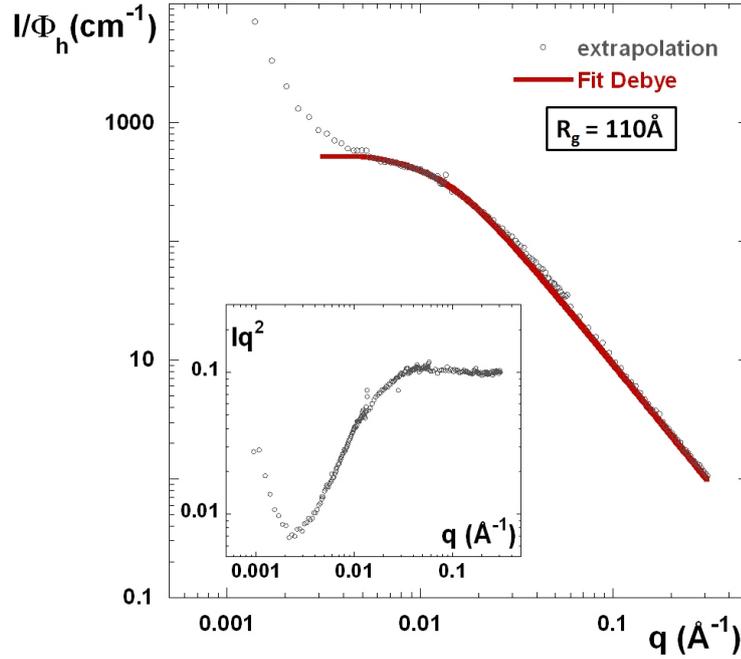


FIGURE 3.9 – Courbe extrapolée à concentration nulle pour la matrice de PS non chargée, modélisée par la fonction de Debye (en rouge). En insert : représentation de Kratky $Iq^2 = f(q)$

Aux grands vecteurs de diffusion, la courbe extrapolée présente une pente en q^{-2} , qui donne un plateau dans la représentation de Kratky présentée en insert. Ce comportement est caractéristique d'une chaîne gaussienne, dont la modélisation par la fonction de Debye est représentée en rouge. On trouve un rayon de giration R_g égal à 110\AA . La remontée en q^{-3} présente aux petits vecteurs de diffusion provient du signal des micro-craquelures. Dans un fondu de polymère, le rayon de giration d'une chaîne de PS suit la relation¹¹⁶ :

$$R_g = 0.275.M_w^{1/2} \quad (3.10)$$

Cette relation donne, d'après la mesure d'extrapolation, $M_w = 160000$, ce qui est en accord avec les mesures de GPC (3.3). On peut également mesurer la valeur de la masse M_w , par la relation :

$$I_0 = \phi \Delta \rho^2 \frac{M_w}{d N_a} \quad (3.11)$$

avec ϕ la fraction volumique en objets diffusants, $\Delta \rho^2$ le terme de contraste, M_w la masse de la chaîne polymère, d la densité du PS H et N_a le nombre d'Avogadro.

[116] H. Benoit, J. P. Cotton, D. Decker, B. Farnoux, J. S. Higgins, G. Jannink, R. Ober, and C. Picot. Dimensions of molecular chains in bulk and solutions. *Journal of Applied Crystallography*, 7 :188–188, 1974.

3.4 Conformation des chaînes dans la matrice de PS non chargée

En prenant $\frac{I_0}{\phi} = 510$ on trouve $M_w = 123700g/mol$, ce qui est aussi en parfait accord avec les mesures de GPC (3.3).

Ces résultats montrent que la méthode d'extrapolation à concentration nulle est parfaitement valable dans notre fondu de polymère, puisque l'on retrouve toutes les caractéristiques de la chaîne polymère mesurées par GPC.

Il est intéressant ici de comparer la courbe extrapolée à la courbe de l'échantillon où 25% de chaînes H ont été introduites, afin d'estimer si cette concentration en chaînes H permet de mesurer proprement le signal des chaînes. La figure 3.10 compare ces 2 courbes.

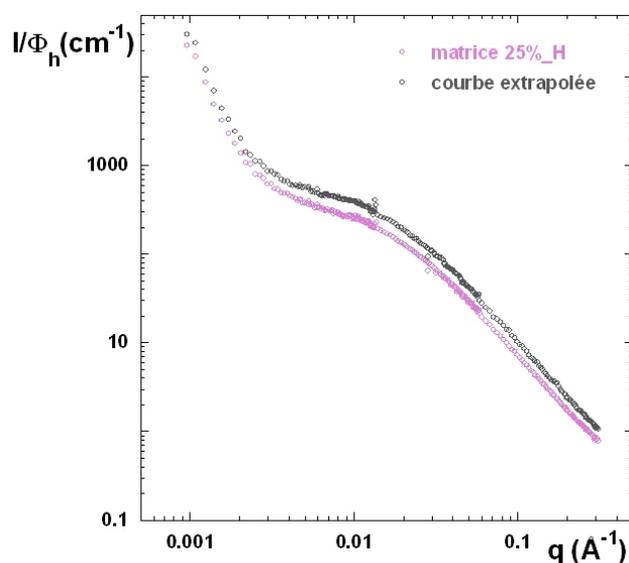


FIGURE 3.10 – Comparaison de la courbe extrapolée (en gris) et de la matrice à 25% de chaînes hydrogénées (en rose)

On observe que les deux courbes se superposent parfaitement aux grands vecteurs de diffusion ainsi que dans le domaines des q intermédiaires, à un facteur près. La statistique est donc suffisante pour mesurer correctement le facteur de forme des chaînes dans cet échantillon faiblement concentré en chaînes marquées. Aux petits q , on peut remarquer une remontée un peu plus prononcée pour la matrice à 25% en chaînes H. Cette différence minimale est due au signal des micro-craquelures qui est différent d'un échantillon à l'autre quand on change le rapport de chaînes H/D. Le signal d'extrapolation n'est donc plus superposable à celui de l'échantillon à 25% en chaînes H.

3.5 Influence de l'introduction des particules nues sur la conformation

Après avoir étudié la conformation des chaînes dans la matrice non chargée, nous allons dans un premier temps étudier l'influence de la présence des nanoparticules dispersées de manière isotrope sur leur conformation, puis nous nous intéresserons à l'effet d'un confinement 1D de la chaîne, grâce à l'alignement des particules sous champ magnétique.

3.5.1 Effet de la présence des charges

Dans un premier temps, nous avons vérifié que les particules E se dispersaient de manière identique aux particules D, dont les caractéristiques sont proches (cf figure 3.11). Nous avons choisi de travailler à 3% v/v en particules, proche du seuil de connectivité.

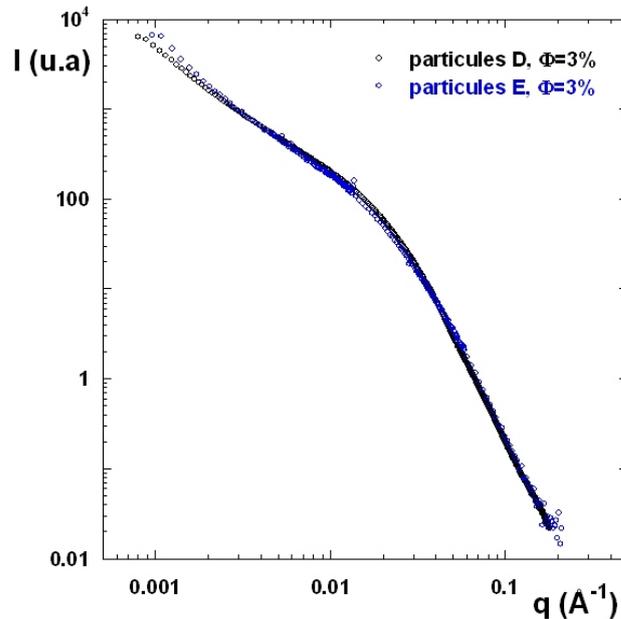


FIGURE 3.11 – Comparaison de la dispersion des particules D (en noir) par DXPA et des particules E (en bleu) par DNPA, pour une concentration de 3% v/v.

On observe une superposition des deux courbes, indiquant une nanostructure des charges identique. Afin de mesurer la conformation de la chaîne pour ce fondu à 3% v/v en particules, nous avons suivi la même procédure que pour la matrice non chargée, à savoir la réalisation de 5 échantillons identiques, mais avec des taux de chaînes H et D différents, comme le résume le schéma 3.12. Les 5 courbes de DNPA sont représentées sur la figure 3.13.

Premièrement, il est important d'observer que le signal de la structure des charges est pratiquement éteint dans le nanocomposite réalisé avec 100% de chaînes D. On retrouve en

3.5 Influence de l'introduction des particules nues sur la conformation

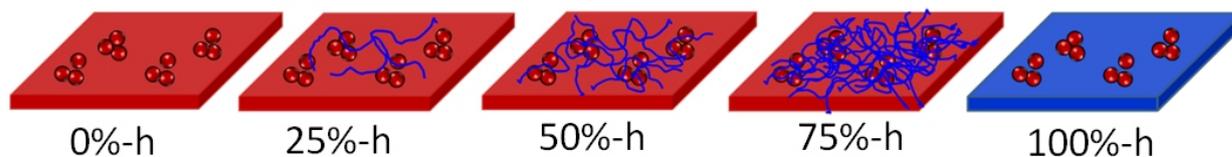


FIGURE 3.12 – Principe de la mesure du facteur de forme d'une chaîne de PS hydrogénée par la méthode d'extrapolation à concentration nulle. La quantité totale de chaînes de PS est constante pour tous les échantillons.

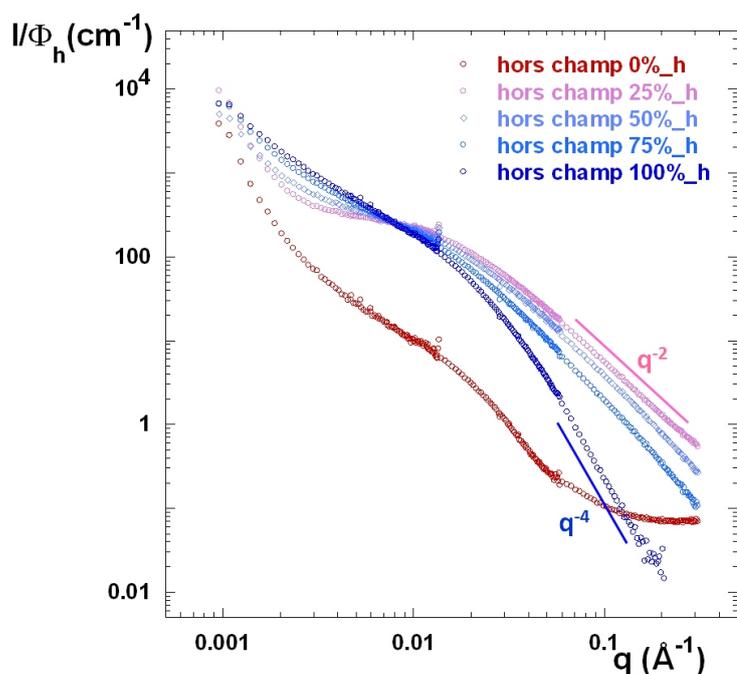


FIGURE 3.13 – Intensités diffusées par nanocomposites à 3% v/v en particules E, avec différents taux de chaînes hydrogénées. Les intensités diffusées ont été normalisées par la fraction de chaînes H.

effet le signal de la matrice seule avec un plateau aux grands vecteurs de diffusion suivi d'une forte remontée aux petits q , due à la présence des micro-craquelures. On observe néanmoins une légère oscillation aux q intermédiaires, provenant probablement d'un très léger signal résiduel des nanoparticules, leur densité de longueur de diffusion n'étant pas parfaitement égale à celle du PS D.

Dans le nanocomposite 100% hydrogéné (déjà présenté sur la figure 3.11), on ne retrouve que le signal des nanoparticules, avec une pente en q^{-4} aux grands q correspondant au facteur de forme des nanoparticules, suivie d'une cassure de pente aux q intermédiaires et d'une remontée aux petits q , comportement caractéristique de l'agrégation primaire, puis secondaire, détaillée dans le chapitre 2. On observe ensuite aux petits q l'extinction progressive du signal lié à la structure des particules lorsque l'on diminue la quantité de chaînes H, phénomène visible sur les échantillons synthétisés avec 75%, 50% et 25% de chaînes H. Dans

le nanocomposite avec 25% de chaînes H, on ne sonde que le signal des chaînes de polymère, puisque la courbe présente une pente en q^{-2} aux grands q , qui, comme nous l'avons vu précédemment (3.1), est caractéristique du signal d'une chaîne gaussienne. Aux grands q , les échantillons à 50 et 75% de chaînes H se situent dans des régimes intermédiaires avec des pentes comprises entre q^{-2} et q^{-4} . Dans ces 2 échantillons, on sonde à la fois les chaînes polymères et la structure des nanoparticules. Néanmoins, aux grands q le signal des chaînes est dominant sur celui des nanoparticules (q^{-2} vs q^{-4}), d'où des pentes plus proches de q^{-2} que de q^{-4} .

La courbe extrapolée a ensuite été obtenue en faisant l'extrapolation pour chaque vecteur de diffusion sur les 4 échantillons (25%, 50%, 75% et 100%). Elle est présentée sur la figure 3.14.

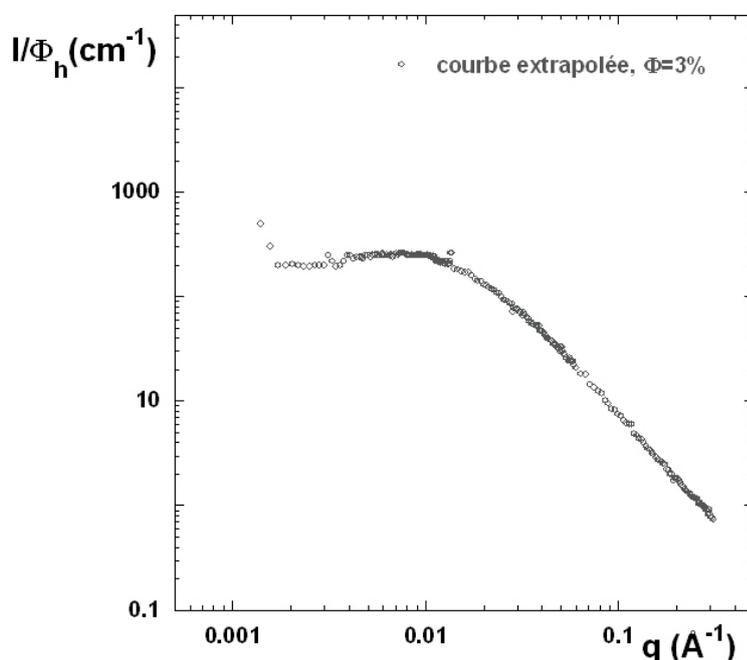


FIGURE 3.14 – Courbe extrapolée à concentration nulle pour les échantillons nanocomposites à 3% v/v en nanoparticules, dispersées de manière isotrope.

Aux grands q , on observe toujours une pente en q^{-2} , ce qui signifie que l'inclusion des particules n'a pas changé localement la conformation gaussienne des chaînes de polymère. En revanche, dans le domaine des q intermédiaires on voit apparaître un léger pic qui ne peut pas être relié à un phénomène physique. Cet effet provient du signal des micro-craquelures, qui dépend du rapport de chaînes H/D et également de la présence des nanoparticules. Ces microcraquelures ne sont pas identiques d'un échantillon à l'autre et diffèrent au sein d'un même échantillon, selon la zone étudiée. Dans cette gamme de q , le signal des craquelures empêche donc l'extrapolation à concentration nulle. Ceci se remarque d'ailleurs par l'aligne-

3.5 Influence de l'introduction des particules nues sur la conformation

ment des points qui n'est plus linéaire lors de l'extrapolation.

Néanmoins, aux grands q et aux q intermédiaires (jusqu'à $q=0.008\text{\AA}^{-1}$) on retrouve un comportement gaussien de la chaîne, ce qui permet de montrer que la conformation n'est pas affectée par la présence des particules. Pour s'en convaincre, on peut étudier la courbe de l'échantillon réalisé avec 25% de chaînes H (3.15), pour lequel, comme nous l'avons montré dans le cas de la matrice non chargée (3.10), il est possible de ne sonder que le signal du facteur de forme des chaînes.

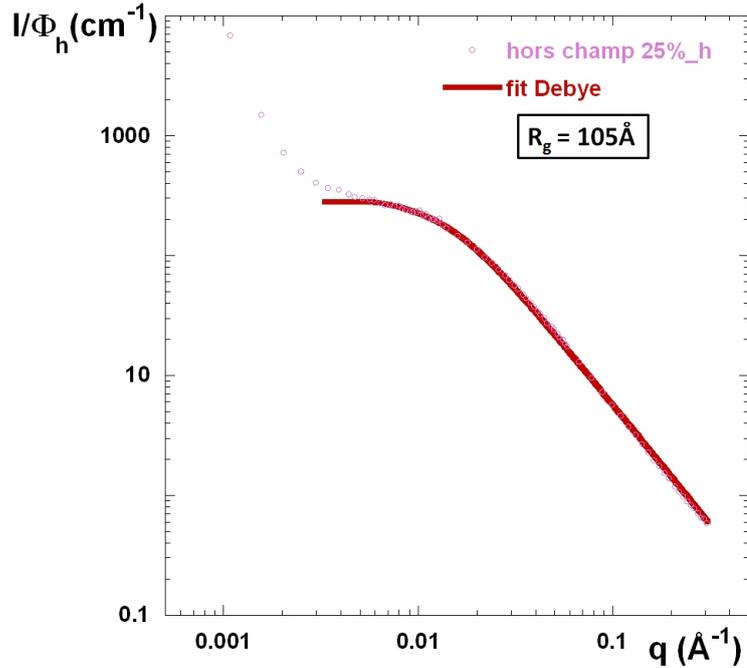


FIGURE 3.15 – Intensité diffusée par l'échantillon chargé en nanoparticules E à 3% v/v, avec 25% de chaînes-h, où seul le facteur de forme de la chaîne polymère est sondé (en rose). La courbe est modélisée par une fonction de Debye (en rouge).

La courbe à 25% de chaînes H présente de la même manière que la matrice non chargée, une pente en q^2 aux grands q . Le plateau aux q intermédiaires permet de modéliser proprement le facteur de forme de la chaîne polymère et d'en déduire le rayon de giration qui est égal à 105\AA . Cette valeur est quasiment identique à celle mesurée pour la matrice non chargée, et d'après la relation 3.11, la valeur du plateau nous indique une masse de la chaîne égale à 150 kg/mol . On peut donc conclure que **la présence des charges dans la matrice ne modifie pas la conformation des chaînes**, puisque l'on retrouve les valeurs caractéristiques des chaînes de PS dans le fondu.

Cette observation confirme certains résultats de la littérature et notamment les résultats obtenus sur des systèmes nanocomposites PS/silice, où aucune modification de la conformation des chaînes n'a été observée¹⁰⁶. Néanmoins, dans notre système, le résultat est plus clair puisque l'on n'observe pas de signal additionnel aux petits q dû à des effets de séparation

de phase de chaînes H/D. Même si l'extrapolation à concentration nulle n'est pas réalisable sur toute la gamme de q du fait de la présence des microcraquelures, l'échantillon avec 25% de chaînes H permet d'obtenir sans aucune ambiguïté les caractéristiques des chaînes au sein du nanocomposite. De plus, contrairement à certaines études^{103, 104}, ce système est parfaitement représentatif des nanocomposites renforcées par des charges dures.

3.5.2 Effet du champ magnétique : confinement 1D ?

Nous allons maintenant tester l'influence de l'alignement des particules sur la conformation des chaînes. Cette particularité du système va permettre d'étudier sur un même échantillon, différents effets sur la conformation des chaînes présentés en introduction de ce chapitre : l'effet de confinement géométrique, ou non géométrique, l'effet du rapport de taille entre la chaîne polymère et la particule, ainsi que l'effet intrinsèque de la structure anisotrope des charges sur l'orientation des chaînes. Comme précédemment, nous avons réalisé 5 échantillons avec différents taux de chaînes H/D, présenté sur la figure 3.16.

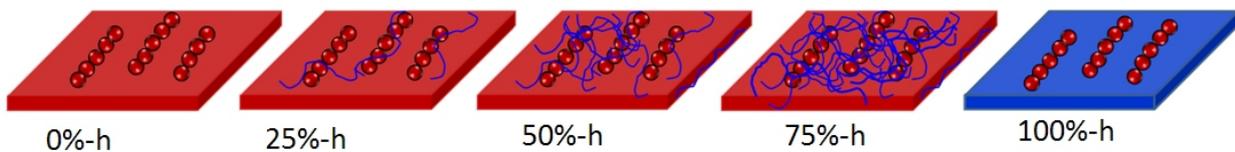


FIGURE 3.16 – Principe de la mesure du facteur de forme d'une chaîne de PS hydrogénée par extrapolation à concentration nulle, dans les échantillons à 3% v/v en nanoparticules E, synthétisés sous un champ magnétique de 600G. La quantité totale de chaînes de PS est constante pour tous les échantillons.

Nous avons effectué un regroupement radial selon la direction verticale et la direction horizontale, afin d'analyser le signal des chaînes. Les courbes de diffusion obtenues pour les 5 échantillons sont représentées sur la figure 3.17.

On observe les mêmes comportements que dans le cas des échantillons synthétisés hors champ. Le signal de la structure des nanocomposites 100% deutéré est bien éteint dans les 2 cas, et, lorsque les chaînes polymères sont 100% hydrogénées, on ne sonde que le signal des particules. On retrouve d'ailleurs, que ce soit parallèlement ou perpendiculairement au champ, la structure détaillée dans la section 2.1.4 trouvée pour les particules D. L'extrapolation à concentration nulle pose le même problème aux petits q que pour l'échantillon hors champ, avec la remontée due aux micro-craquelures. Nous avons donc décidé de mesurer la conformation des chaînes directement sur l'échantillon contenant 25% de chaînes H. Comme nous l'avons précédemment vu sur les échantillons synthétisés hors-champ magnétique, les termes de structure liés aux nanoparticules sont négligeables pour cette fraction en chaîne. Pour s'en convaincre, il suffit d'observer les figures de diffusion 2D de DNPA pour les nano-

3.5 Influence de l'introduction des particules nues sur la conformation

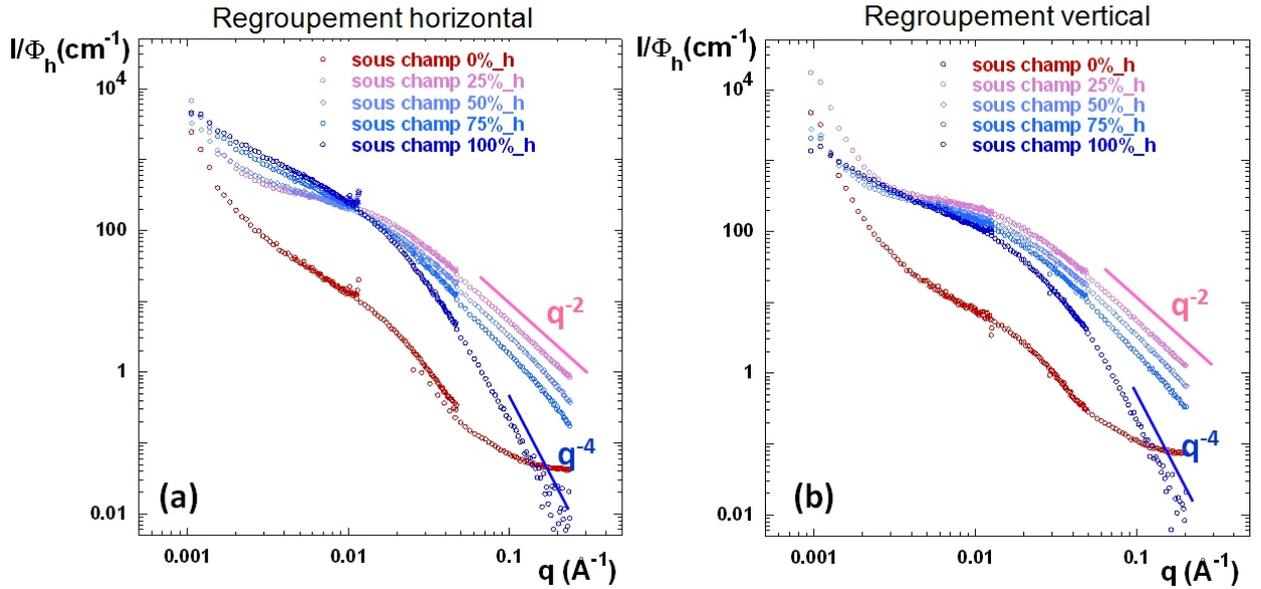


FIGURE 3.17 – Intensités diffusées par les échantillons à 3% v/v en nanoparticules E, synthétisés sous un champ magnétique de 600G, avec différentes concentrations de chaînes H/D, avec un regroupement (a) suivant la direction horizontale et (b) suivant la direction verticale.

composite réalisés avec les différents taux de chaînes H (*cf* figure 3.18), et de les comparer au signal de DXPA réalisé sur les mêmes échantillons.

En DXPA, seule la nanostructure des charges est sondée puisque le contraste électronique des particules de maghémite contenant du fer est largement prédominant sur celui du PS, le contraste électronique étant évidemment similaire pour le PS H et le PS D. On peut d'ailleurs noter que le signal de la structure anisotrope est parfaitement reproductible sur les 5 échantillons. En revanche, en DNPA on observe la disparition progressive du signal des particules, révélée par la diminution de l'anisotropie, lorsque l'on diminue la concentration en chaînes H, jusqu'à obtenir une figure parfaitement isotrope dans le cas de l'échantillon avec 25% de chaînes H. Ce signal isotrope prouve que dans cette gamme de concentration en chaînes H, seul le signal des chaînes est sondé. Nous avons donc modélisé les courbes de ces échantillons dans les 2 directions de regroupement, par un modèle de Debye comme indiqué sur la figure 3.19.

Dans les 2 directions, on observe le même comportement aux grands q avec une pente en q^{-2} qui est parfaitement visible sur la représentation de Kratky présentée en insert. Il n'y a donc pas de modification visible de la conformation des chaînes. La modélisation par le modèle de Debye donne un rayon de giration de 108\AA dans la direction horizontale, et 105\AA dans la direction verticale au champ. Il n'y a donc pas d'effets liés au rapport de taille charge/polymère, ni à un possible confinement géométrique ou non géométrique des chaînes. De plus, nous n'observons pas non plus d'effets de compression/étirement des chaînes induit

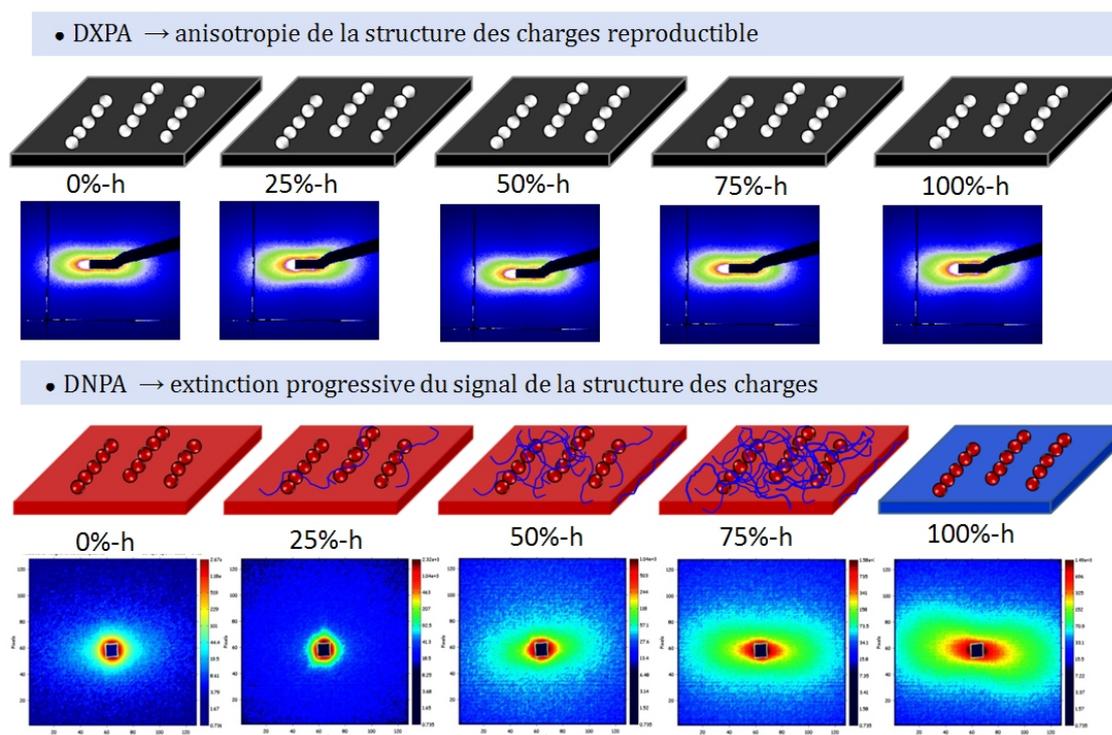


FIGURE 3.18 – Images de diffusion 2D en DXPA et DNPA des échantillons nanocomposites à 3% v/v en particules E synthétisés sous champ magnétique, avec différents taux de chaînes-h et de chaînes-d.

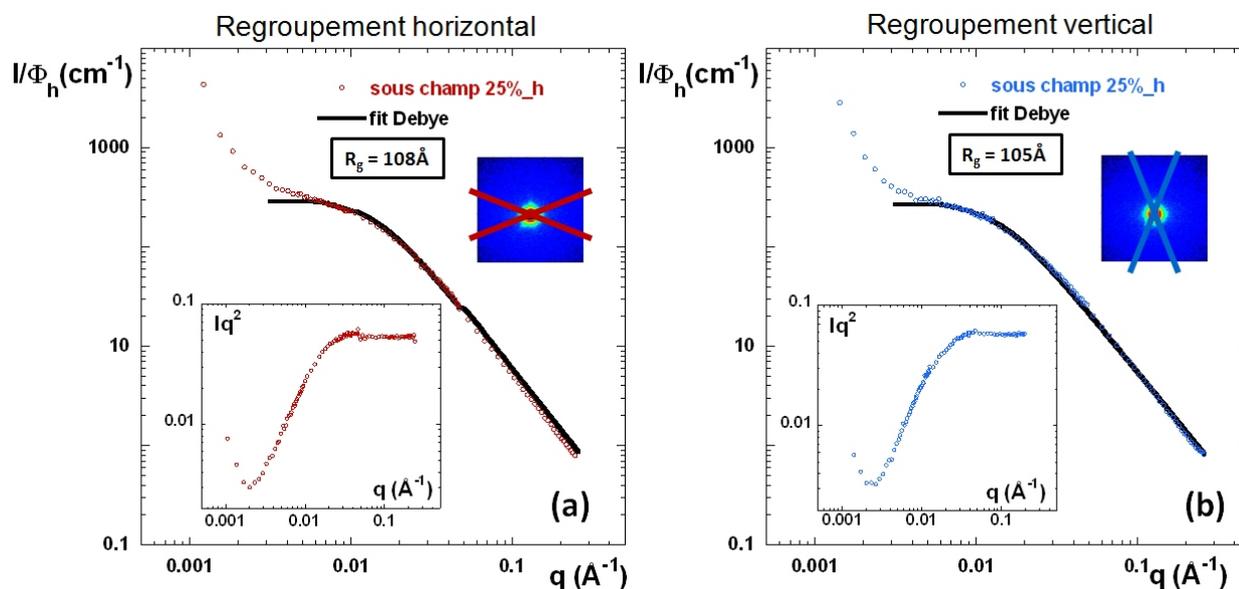


FIGURE 3.19 – Intensité diffusée par les échantillons nanocomposites à 3% v/v en particules E synthétisés sous champ magnétique, avec 25% de chaînes-h. Seul le signal des chaînes est sondé, (a) selon la direction horizontale et (b) verticale. En noir est représentée la modélisation des courbes par le modèle de Debye. En insert, représentation de Kratky $Iq^2=f(q)$. L'image de diffusion 2D par DNPA est présentée pour information.

3.6 Cas des particules greffées : modification de l'interaction charge/polymère

pas l'alignement des nanoparticules, puisque l'on retrouve dans les 2 directions d'observation (parallèlement et perpendiculairement aux chaînes de particules) un comportement gaussien avec le même R_g , aux erreurs expérimentales près.

3.6 Cas des particules greffées : modification de l'interaction charge/polymère

Dans cette section nous allons modifier l'interaction charge/polymère en incluant les nanoparticules greffées de PS et étudier leur influence sur la conformation des chaînes libres de la matrice. La dispersion des objets greffés étant différente selon le rapport de taille R entre les chaînes greffées et celles de la matrice, la conformation des chaînes libres a été étudiée pour les 3 cas de structure rencontrés : formation de gros agrégats ($R < 1$), dispersion des charges ($R = 1$) et dispersion hétérogène des charges ($R > 1$).

3.6.1 Préambule : discussion sur la validité de la mesure

L'inclusion des nanoparticules greffées de PS D nous permet d'appliquer le principe de l'extrapolation à concentration nulle, comme indiqué sur la figure 3.20.

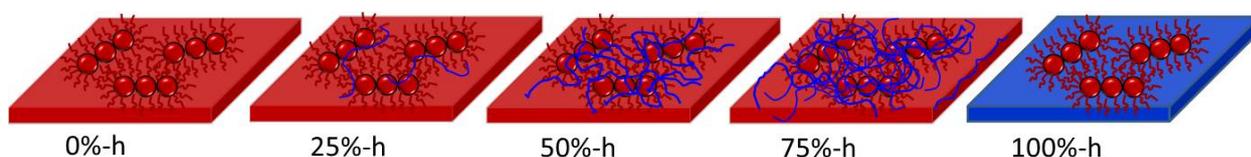


FIGURE 3.20 – Représentation schématique du principe de l'extrapolation à concentration nulle pour des matrices de PS chargées d'objets greffés de PS D.

Comme nous l'avons montré dans le cas des particules nues, l'étude de l'échantillon contenant 25% de chaînes H permet d'éteindre la contribution de la structure des charges et d'obtenir seulement le signal des chaînes de la matrice et ainsi de s'affranchir de l'extrapolation à concentration nulle. Avant d'étudier ces échantillons il convient de vérifier l'absence de signal diffusé lors de la mesure de l'échantillon constitué de la matrice 100% deutérée. La figure 3.21 représente les intensités diffusées par DNPA dans ces conditions, pour les 3 échantillons étudiés, de valeur R différentes. L'étude a été menée sur l'échantillon le plus concentré en particules pour une valeur de R donnée, afin de vérifier si une contribution résiduelle de la structure des charges était présente ou non. Tous les échantillons étudiés dans cette partie ont une structure de charges connue qui a été caractérisée par DXPA (*cf* section 2.2).

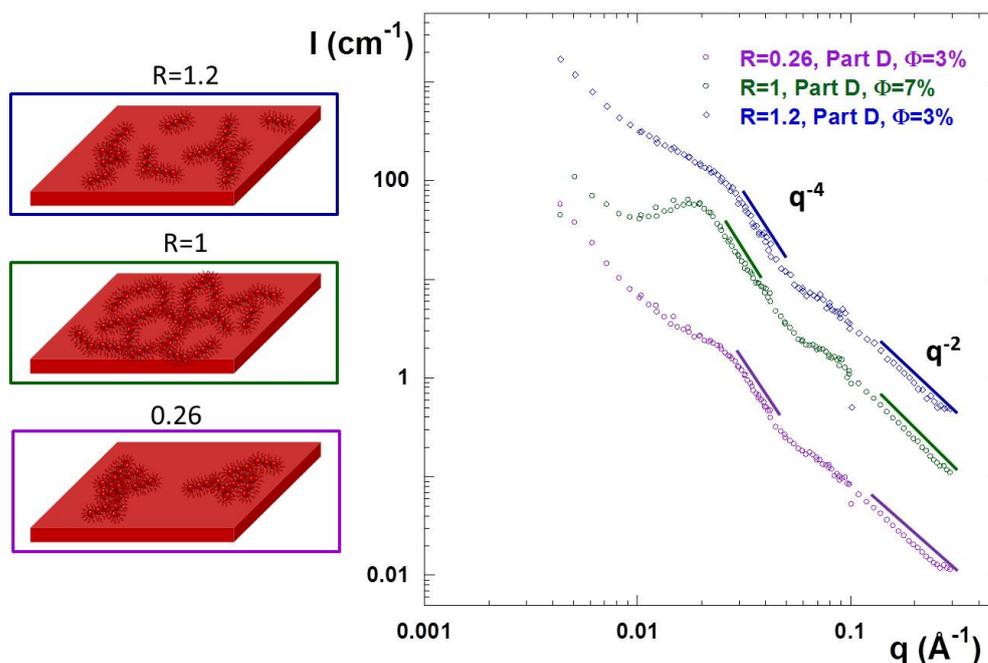


FIGURE 3.21 — Intensité diffusée par DNPA des films nanocomposites chargés avec des particules greffées de PS D ($M_n^{greffees}=17000\text{g/mol}$) et synthétisés avec une matrice deutérée, de masse variable ($M_n^{matrice}=66000\text{g/mol}$, 17000g/mol et 14000g/mol). Les courbes ont été décalées en intensité pour une meilleure visibilité. Les conditions de contraste et la structure des charges pour les différentes valeurs de R sont schématisées à gauche.

Il est clair que l’extinction du signal des charges n’est pas parfaite,. Il se peut également que l’on mesure une intensité diffusée provenant d’un autre composant du système. En effet, il semble que les 3 courbes reproduisent plus ou moins la structure des charges. Aux grands angles on observe cependant une pente en q^{-2} . Aux q intermédiaires, on remarque une cassure de pente suivie d’une remontée en q^{-4} indiquant interface nette entre un objet sphérique et la matrice. Enfin, à petits q on retrouve pour les 3 échantillons le spectre caractéristique de la structure des charges, comme détaillé en 2.2.3. En particulier, le pic de corrélation de l’échantillon à $R=1$ ($\phi=7\%$ v/v) est parfaitement visible. Si l’extinction du signal des cœurs magnétiques n’était pas parfaite, on retrouverait le signal de structure obtenu par DXPA, avec aux grands q une pente en q^{-4} . Pourtant, dans le cas des particules nues nous avons montré sans ambiguïté que la matrice de PS D éteignait parfaitement le signal des particules magnétiques. L’hypothèse d’une extinction partielle de la maghémite par le PS D est donc à exclure.

Le fait d’observer une diffusion en q^{-2} à petite échelle, caractéristique du facteur de forme de chaînes gaussiennes, pourrait être expliqué par la présence de DMAc H résiduel piégé dans la couronne. Ce dernier révélerait alors la structure des charges avec trois domaines de diffusion caractéristique : à l’échelle locale, la conformation des chaînes de la couronne, à

3.6 Cas des particules greffées : modification de l'interaction charge/polymère

l'échelle intermédiaire le facteur de forme de l'objet greffé globalement sphérique et enfin, à grande échelle, les interactions entre les objets greffés. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons redissous aux ultrasons une partie du film nanocomposite $R = 1$, chargé à 7%v/v en particules (celui où l'effet est le plus visible) dans du DMAc D. Si du DMAc H restait effectivement initialement piégé dans la couronne, il devrait être échangé avec le DMAc D, qui a une densité de longueur de diffusion neutronique équivalente de celle de la maghémite et du PS D. Après la dissolution complète du film, celui est reformé par évaporation du solvant dans les conditions de synthèse habituelles et analysé par DNPA. Si l'hypothèse de solvant résiduel est valide, le DMAc D ayant remplacé le DMAc H, on devrait obtenir un signal de matrice de PS. La même manipulation a été réalisée en parallèle dans du DMAc H pour vérifier qu'aucune agrégation supplémentaire n'était induite pas le procédé de dissolution/reformation. La figure 3.22 représente les intensités diffusées par DNPA des 2 films dissous dans le DMAc D et le DMAc H, comparées à celle du film original non dissous.

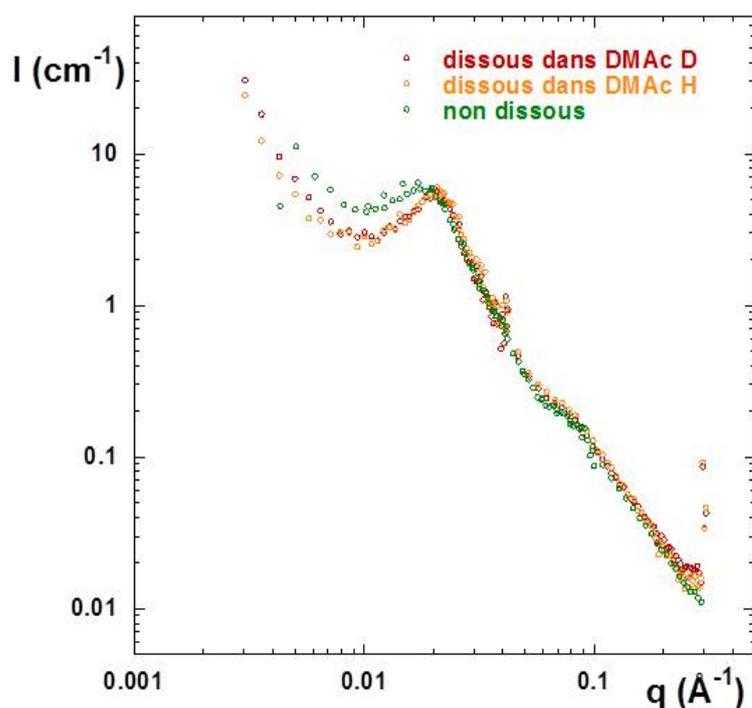


FIGURE 3.22 – Intensité diffusée par DNPA des films nanocomposites redissous dans le DMAc D (en rouge) et dans le DMAc H (en bleu), comparé au film non dissous (en vert).

Il apparaît clairement que le fait de dissoudre le film dans le DMAc D ou le DMAc H, n'a aucune influence sur le signal mesuré. On retrouve exactement la même courbe pour les deux solvants, qui est identique à celle du film non dissous. Une légère différence est cependant visible au niveau de la largeur du pic à $q=0.017\text{\AA}^{-1}$. Il est probable que les deux films redissous possèdent moins de micro-craquelures, réduisant ainsi la largeur du pic. Le

signal mesuré n'est donc pas dû à la présence de DMAc.

Puisque ce signal ne provient ni du cœur de maghémite, ni des chaînes greffées, ni des chaînes libres, ni du solvant, il ne peut provenir que des seules espèces que nous n'avons pas considéré jusqu'à présent, à savoir les molécules d'aminopropyltriéthoxysilanes greffées à la surface des particules. Si on se limite à la partie propyl, cette couche forme une coquille fine de C_3H_8 d'environ 10\AA à la surface des particules. Elle a cependant un contraste extrêmement fort avec les autres composants, car sa densité de longueur de diffusion ρ_{neut} est proche de 0 ($\approx -10^{11} \text{ cm}^{-2}$). C'est cette très forte différence de contraste qui donne lieu au signal résiduel. À très petits q , ce signal est similaire à celui des charges puisqu'on sonde l'organisation des objets. Aux grands q , il correspond à celui d'une coquille fine de rayon R et d'épaisseur δ . Le facteur de forme d'une telle coquille est $P_c = \frac{\sin^2 qR}{q^2 R^2}$ pour $q\delta < 1$ ^[117], ce qui explique la décroissance du signal en q^{-2} . Une façon relativement simple de confirmer cette hypothèse serait de réaliser un film nanocomposite avec des particules greffées de molécules de silane dans une matrice 100% deutérée.

3.6.2 Effet des différentes structures de charges

Cet effet inattendu est certes intéressant, mais va poser des problèmes pour l'étude de la conformation des chaînes de la matrice. On va néanmoins supposer qu'avec 25% de chaînes H dans la matrice, le signal de ces dernières va être prépondérant vis à vis du signal résiduel dû aux molécules de silane, qui n'implique qu'une très faible quantité de matière. Nous allons donc étudier de manière qualitative la conformation des chaînes libres dans les 3 cas de dispersion différents. En effet, on peut s'attendre à des différences en fonction du rapport de taille R entre les chaînes greffées et les chaînes. Pour $R < 1$, la formation des agrégats denses peut créer un confinement géométrique des chaînes libres qui peuvent être comprimées entre ces agrégats. Lorsque les objets greffés sont dispersés au sein de la matrice, pour $R \geq 1$, les chaînes libres mouillant les chaînes de la couronne, elles peuvent être soit étirées, soit comprimées, du fait de l'interaction avec les chaînes greffées.

3.6.2.1 Cas $R < 1$

La figure 3.23 représente les intensités diffusées par DNPA des différents échantillons synthétisés avec une valeur de R égale à 0.26, dans une matrice de PS constituée de 25% de chaînes H. Deux concentrations en particules ont été étudiées (0.5% v/v et 3% v/v) et sont comparées à la conformation de la chaîne de la matrice correspondante non chargée.

[117] F. Nallet. Introduction à la diffusion aux petits angles. *Collection SFN*, pages 17–42, 2010.

3.6 Cas des particules greffées : modification de l'interaction charge/polymère

L'échantillon à 3% v/v a également été synthétisé sous un champ magnétique de 600 Gauss afin d'étudier l'influence d'une structure légèrement alignée.

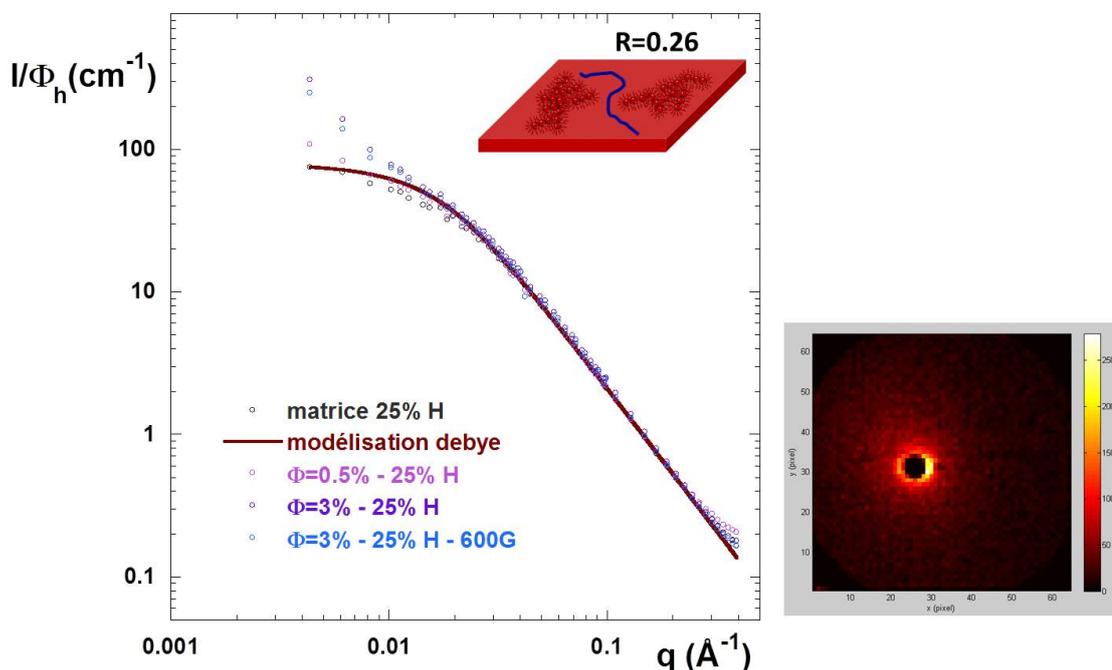


FIGURE 3.23 – Intensité diffusée par DNPA des films nanocomposites chargés de nanoparticules greffées ($M_n^{greffees}=17000\text{g/mol}$) dispersées dans une matrice constituée de 25% de chaînes H ($M_n^{matrice}=65000\text{g/mol}$). En gris est représentée l'intensité diffusée par la matrice de PS correspondante constituée de 25% de chaînes H et en rouge est représentée la modélisation par un modèle de Debye. En insert : représentation schématique de la dispersion des objets greffés pour $R = 0.26$. À droite est représentée la figure de diffusion 2D de l'échantillon synthétisé sous un champ magnétique de 600 Gauss. Ce spectre étant totalement isotrope, le regroupement a été effectué dans toutes les directions.

Toutes les courbes se superposent aux grands angles avec une pente en q^{-2} caractéristique de la diffusion d'une chaîne gaussienne. Le signal diffusé par les chaînes des nanocomposites chargés est identique à celui de la matrice pure, excepté pour les échantillons à 3% v/v en particules où les courbes présentent une remontée plus intense à petits q à partir de $q=0.01\text{\AA}^{-1}$. Cette différence est probablement due à la présence de micro-craquelures ou bien au signal résiduel mesuré précédemment dans le cas des échantillons à 0% en chaînes H. La conformation des chaînes de la matrice pure a été modélisée par un modèle de Debye et on obtient un R_g égal à 86\AA , ce qui donne d'après la relation 3.10, une masse M_w égale à 98000g/mol . Cette masse est légèrement inférieure à la valeur attendue de 120000g/mol , mais les chaînes de la matrice provenant d'une synthèse qui n'a pas été caractérisée par GPC et il est possible que des chaînes de plus petite masse aient été obtenues. Aux erreurs expérimentales près, la présence des particules greffées ne semble pas modifier la conformation des chaînes de la matrice. Concernant l'échantillon synthétisé avec un champ de 600 Gauss, la figure de diffusion 2D étant parfaitement isotrope, nous avons regroupé les données sur

tout le détecteur. La courbe correspondante est identique à celle du même échantillon hors champ. Les chaînes libres ne sont donc pas confinées géométriquement entre les agrégats denses formés par les objets greffés.

3.6.2.2 Cas $R=1$

La figure 3.24 représente les intensités diffusées des films nanocomposites comportant 25% de chaînes H, pour 2 concentrations en particules, à savoir 0.5% et 7% v/v. Dans ce cas ($R=1$), nous n'avons pas pu réaliser de matrice pure. Les chaînes H étant récupérées lors des centrifugations successives réalisées pour éliminer les chaînes libres en solution après la synthèse des particules greffées H, une certaine quantité de particules magnétiques restait présente dans la partie supérieure. Il est important ici de noter que nous mesurons le signal des chaînes H qui ont une masse M_n de 26000g/mol, légèrement supérieure à celle des chaînes D, constituant la matrice de masse M_n de 17000g/mol.

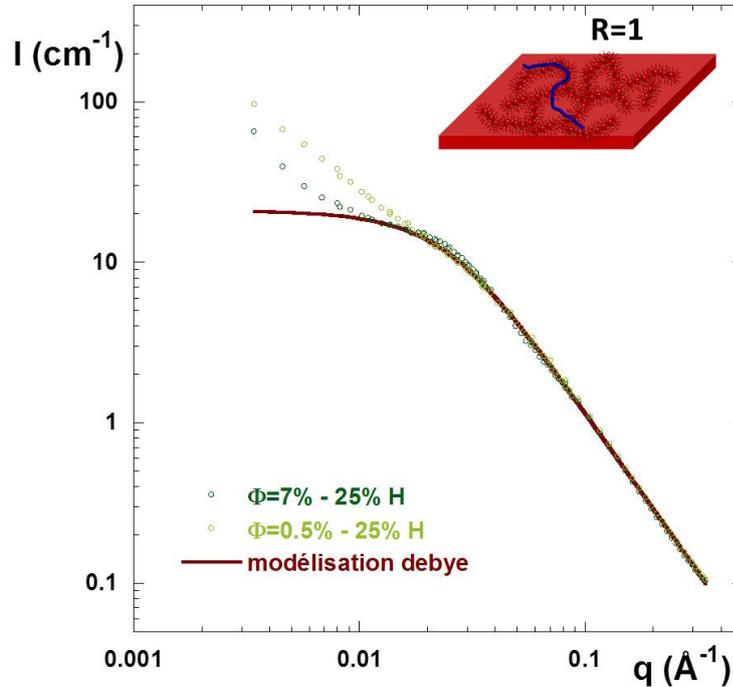


FIGURE 3.24 – Intensité diffusée par DNPA des films nanocomposites chargés de nanoparticules greffées ($M_n^{\text{greffées}}=17000\text{g/mol}$) dispersées dans une matrice constituée de 25% de chaînes H ($M_n^{\text{H}}=26000\text{g/mol}$) et de 75% de chaînes D ($M_n^{\text{D}}=17000\text{g/mol}$). En vert foncé est représentée l'intensité diffusée par l'échantillon à 7% v/v et en vert clair l'échantillon à 0.5% v/v. En rouge est représentée la modélisation par un modèle de Debye. En insert : représentation schématique de la dispersion des objets greffés pour $R = 1$.

On retrouve le même comportement en q^{-2} aux grand vecteurs de diffusion. Les deux courbes ne sont pas identiques aux plus petits q , probablement du au signal de structure résiduel observé dans le cas des matrices 100% deutérées. La modélisation par le modèle de

3.6 Cas des particules greffées : modification de l'interaction charge/polymère

Debye a été effectuée sur l'échantillon le plus dilué et donne $R_g=60\text{\AA}$ et $M_w=48000\text{g/mol}$, ce qui est en très bon accord avec les mesures de GPC donnant $M_w=47000\text{g/mol}$. Malgré la forte altération de l'intensité à petit q par le signal résiduel, il semble ici encore que la conformation de la chaîne ne soit pas affectée par la présence ces objets greffés, même à forte concentration. En effet, à 7% v/v en particules de maghémite, la fraction volumique effective est très importante si l'on tient compte de la couronne et on aurait pu avoir un effet de confinement sur les chaînes libres de la matrice.

3.6.2.3 Cas $R>1$

La masse des chaînes libres étant ici inférieure à celles des chaînes greffées, il devrait être théoriquement possible d'observer l'effet de mouillage de la couronne, pouvant se traduire par une compression ou un étirement des chaînes libres. Nous avons réalisé un seul échantillon à 3% v/v en particules et contenant 25% de chaînes H. La figure 3.25 représente son intensité diffusée par DNPA, comparé au signal de la matrice pure contenant 25% de chaînes h.

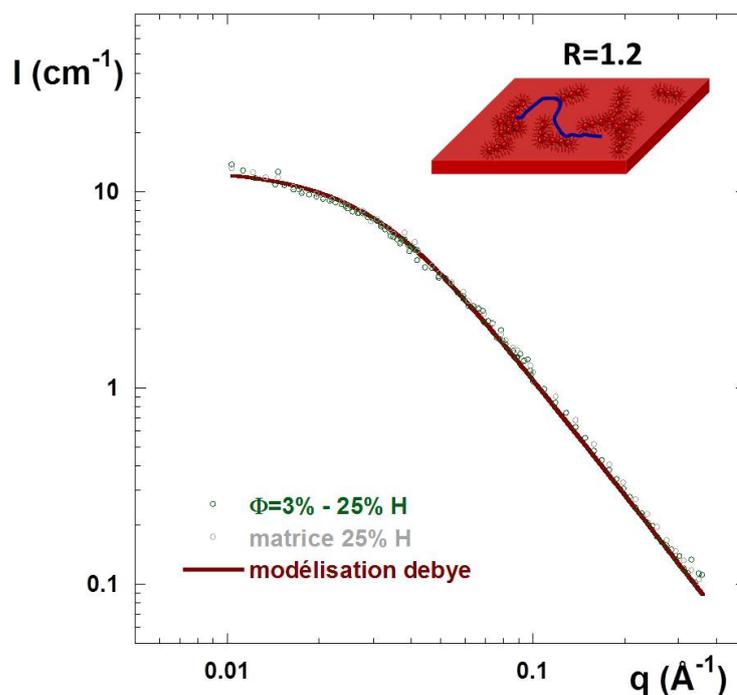


FIGURE 3.25 – Intensité diffusée par DNPA du film nanocomposite chargé de 3% v/v en nanoparticules greffées ($M_n^{\text{greffees}}=17000\text{g/mol}$) dispersées dans une matrice constituée de 25% de chaînes H ($M_n^{\text{matrice}}=14000\text{g/mol}$). En gris est représentée l'intensité diffusée par la matrice correspondante avec 25% de chaînes H, modélisée par un modèle de Debye (en rouge). En insert : représentation schématique de la dispersion des objets greffés pour $R = 1.2$.

Aucune influence n'est observée puisque les 2 courbes se superposent sur la toute la gamme de q sondée. La modélisation de la matrice pure comprenant 25% de chaînes par le

modèle de Debye donne $R_g=49\text{\AA}$, ce qui donne $M_w=32000\text{g/mol}$. Cette modélisation est en parfait accord avec la mesure de GPC qui donne $M_w=33000\text{g/mol}$.

L'inclusion des particules greffées n'a donc aucune influence sur la conformation des chaînes libres, quelle que soit leur masse.

3.7 Conformation de la couronne dans les films

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons étudier la conformation de la couronne dans les films nanocomposites. La composition de notre système vis à vis des densités de longueur de diffusion neutroniques, permet une mesure directe et relativement aisée de la couronne polymère greffée à la surface des particules. En effet, l'inclusion de particules greffées de PS H dans une matrice de PS D va permettre de ne sonder que le signal de la couronne hydrogénée. Chevigny *et al*¹¹⁸ ont été les premiers à réaliser une mesure directe par DNPA de la conformation d'une couronne de PS greffée à la surface de billes de silice dans un fondu de polymères. Ils ont observé un effondrement de la couronne, alors en configuration sèche au sein du film, associé à une diminution significative du rayon de giration des chaînes, de l'ordre de 40%. En fonction des différents états d'agrégation obtenus, nous allons observer si la conformation de la couronne est affectée en la comparant à la couronne déjà caractérisée en solution.

3.7.1 Dispersions de charges isotropes

Pour observer un éventuel effet, nous avons réalisé l'étude sur les films dont la valeur de R est inférieure à 1, c'est à dire lorsque les objets greffés s'organisent en agrégats plus ou moins compacts. Pour pouvoir interpréter les mesures, il est nécessaire de s'affranchir du terme de structure entre les couronnes afin d'extraire leur facteur de forme. Les intensités obtenues ont donc été divisées par le facteur de structure entre les objets greffés, obtenu grâce aux mesures de DXPA réalisées sur les mêmes échantillons (*cf* section 2.2.3), comme le schématise la figure 3.26.

[118] Choe Chevigny, Jacques Jestin, Didier Gignes, Ralf Schweins, Emanuela Di-Cola, Florent Dalmas, Denis Bertin, and Francois Boue. "wet-to-dry" conformational transition of polymer layers grafted to nanoparticles in nanocomposite. *Macromolecules*, 43(11) :4833–4837, 2010.

3.7 Conformation de la couronne dans les films

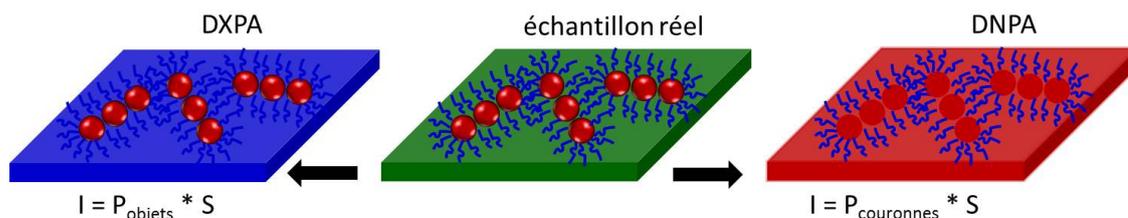


FIGURE 3.26 – Représentation schématique des conditions de contraste d’un film nanocomposite constitué d’une matrice de PS D et chargé de particules greffées de PS H, par DXPA ou DNPA où seules les couronnes de polymères sont visibles.

3.7.1.1 Cas $R=0.4$

La figure 3.27 représente la mesure réalisée par DNPA sur l’échantillon $R = 0.4$, contenant 0.5% v/v de particules magnétiques greffées de chaînes de PS H, de masse $M_n^{greffees} = 26000\text{g/mol}$, et constitué d’une matrice de chaînes deutérées ($M_n^{matrice} = 65000\text{g/mol}$). Le signal de la matrice pure a été soustrait de l’intensité diffusée.

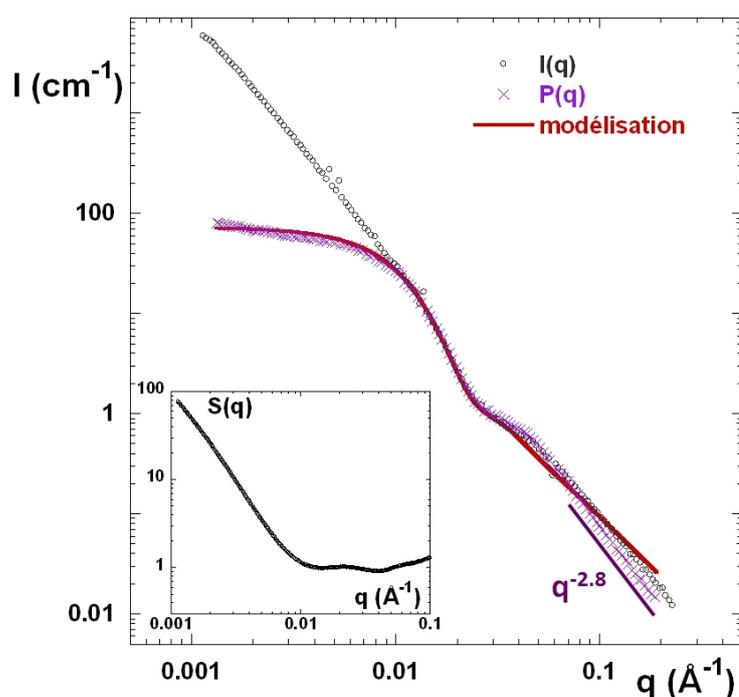


FIGURE 3.27 – ($R=0.4$). Intensité diffusée par le films nanocomposite chargé à 0.5% v/v en particules magnétiques greffées de chaînes de PS H ($M_n^{greffees} = 26000\text{g/mol}$), dispersées dans une matrice entièrement deutérée ($M_n^{matrice} = 65000\text{g/mol}$), représentée en noir. Afin d’affranchir des termes de structure, l’intensité est divisée par le facteur de structure (représenté en insert), afin d’obtenir de le facteur de forme $P_{couronne}(q)$ de la couronne de polymère (en violet). Le trait rouge représente la meilleure modélisation de $P_{couronne}(q)$ par un modèle de Pedersen.

L’intensité mesurée par DNPA (en noir) présente une très forte remontée aux petits angles provenant des termes de structure existants entre les couronnes. Après division par le facteur

de structure, déduit de la mesure DXPA sur ce même échantillon (*cf* insert), on obtient un signal caractéristique de couronne polymère. Le facteur de forme obtenu (en violet) est peu modifié aux plus grandes valeurs de q par rapport à l'intensité diffusée totale, car le facteur de structure est proche de 1 pour ces vecteurs de diffusion. Aux petits angles, en revanche, là où le facteur de structure est très différent de 1, on observe une nette différence avec l'apparition d'une rupture de pente et d'un plateau. L'extraction du facteur de forme est donc une étape indispensable pour la caractérisation de la couronne. Concernant le facteur de forme de la couronne, on observe aux grands q une pente en $q^{-2.8}$ supérieure à q^{-2} qui est la signature d'une chaîne gaussienne. Les chaînes greffées semblent donc avoir une conformation plus compacte dans les films nanocomposites qu'en solution. Afin d'extraire leur rayon de giration, nous avons modélisé le facteur de forme de la couronne par un modèle de Pedersen, en utilisant les mêmes procédures d'ajustement que pour la modélisation en solution (*cf* section 1.3.5.1). Tous les paramètres déterminés pour la couronne en solution ont été repris. Les paramètres connus tels que les densités de longueur de diffusion et la concentration ont été fixés. Seule la valeur du rayon de giration a été variée lors de la modélisation. Le tableau 3.4 récapitule tous les paramètres de cette modélisation.

ϕ_{part} (% v/v)	petit axe ellipse	grand axe ellipse	σ_{part}	Rayon de giration des chaînes	densité de greffage	Volume de d'une chaîne
0.054	40Å	185Å	0.23	76Å	0.13 chaînes/nm ²	54.7.10 ³ Å ³

TABLE 3.4 – Récapitulatif des paramètres de la modélisation effectuée pour la couronne de PS H ($M_n^{greffees}=26000\text{g/mol}$) dispersée dans une matrice de PS D ($M_n^{matrice}=65000\text{g/mol}$) par le modèle de Pedersen.

Il y a un bon accord entre les données expérimentales et la modélisation aux q intermédiaires. Une différence est observée aux grands q , qui résulte de la pente plus marquée en $q^{-2.8}$. Le modèle reste cependant une bonne approximation du facteur de forme mesuré. Le rayon de giration des chaînes greffées est modélisé par une valeur de 76Å, qui est inférieure à celle extraite en solution (92Å). Il y a donc une compression des chaînes dans le film, ce qui est en accord avec la conformation plus compacte observée aux grands q ($q^{-2.8}$ vs q^{-2}).

3.7.1.2 Cas $R=0.09$

Les agrégats étant légèrement plus compacts lorsque l'on diminue R , nous avons effectué une mesure similaire sur un échantillon constitué d'une matrice deutérée de chaînes plus longues ($M_n^{matrice}=285000\text{g/mol}$), chargé de nanoparticules greffées de PS H ($M_n^{greffees}=26000\text{g/mol}$) à 0.5% v/v. Les mêmes traitements ont été effectués afin d'extraire le facteur de forme de la couronne. La figure 3.28 présente les résultats obtenus.

3.7 Conformation de la couronne dans les films

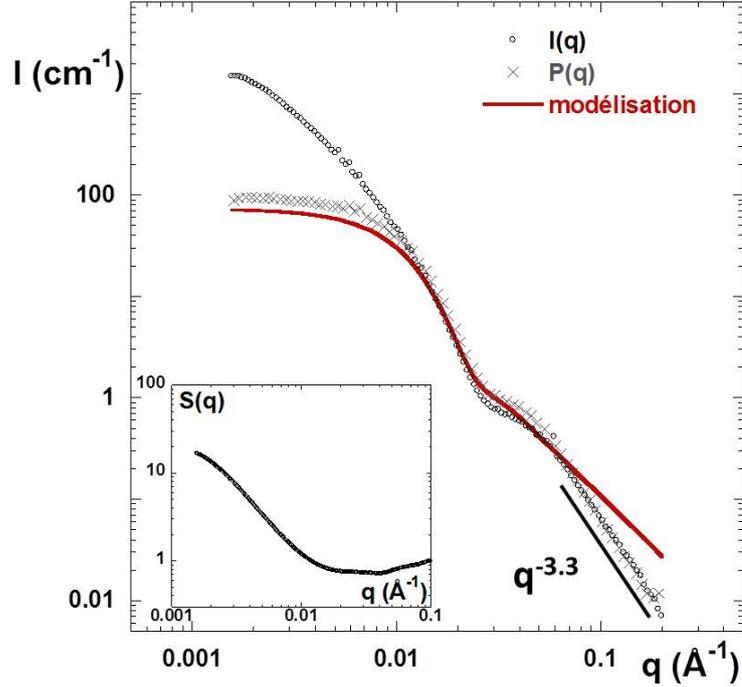


FIGURE 3.28 – ($R=0.09$). Intensité diffusée par le film nanocomposite chargé à 0.5% v/v en particules magnétiques greffées de chaînes de PS H ($M_n^{greffees}=26000\text{g/mol}$), dispersées dans une matrice entièrement deutérée ($M_n^{matrice}=285000\text{g/mol}$), représentée en noir. Afin d'affranchir des termes de structure, l'intensité est divisée par le facteur de structure (représenté en insert), afin d'obtenir de le facteur de forme $P_{couronne}(q)$ de la couronne de polymère (en gris). Le trait rouge représente la meilleure modélisation de $P_{couronne}(q)$ par un modèle de Pedersen.

La division par le facteur de structure permet d'éliminer la forte remontée observée aux petits q sur l'intensité diffusée pour obtenir la signal du facteur de forme de la couronne. Aux grands angles, l'écart au comportement gaussien est encore plus marqué que pour $R=0.4$ avec une pente en $q^{-3.3}$. La couronne semble donc être plus comprimée que dans le cas $R=0.4$, ce qui est cohérent avec l'état d'agrégation étudié dans la section 2.2. Afin d'extraire le rayon de giration des chaînes, nous avons modélisé le facteur de forme par le modèle de Pedersen, dont les paramètres sont regroupés dans le tableau 3.5.

ϕ_{part} (% v/v)	petit axe ellipse	grand axe ellipse	σ_{part}	Rayon de giration des chaînes	densité de greffage	Volume de d'une chaîne
0.055	40Å	185Å	0.23	71Å	0.13 chaînes/nm ²	$54.7 \cdot 10^3 \text{Å}^3$

TABLE 3.5 – Récapitulatif des paramètres de la modélisation effectuée pour la couronne de PS H ($M_n^{greffees}=26000\text{g/mol}$) dispersée dans une matrice de PS D ($M_n^{matrice}=285000\text{g/mol}$) par le modèle de Pedersen.

Du fait de la forte décroissance aux grands q , la modélisation n'est évidemment pas parfaite, mais permet d'extraire une valeur dans le domaine des q intermédiaires du rayon de giration de 71Å. Même si l'effet mesuré est faible, il semble donc que la chaîne soit encore

plus comprimée dans que dans le cas précédent, avec un rayon de giration plus faible et une conformation plus compacte.

3.7.1.3 Comparaison avec la mesure en solution et discussion

Les deux facteurs de forme des couronnes en fondu sont comparés au facteur de forme en solution sur la figure 3.29. Les intensités ont été normalisées par la fraction volumique en particules.

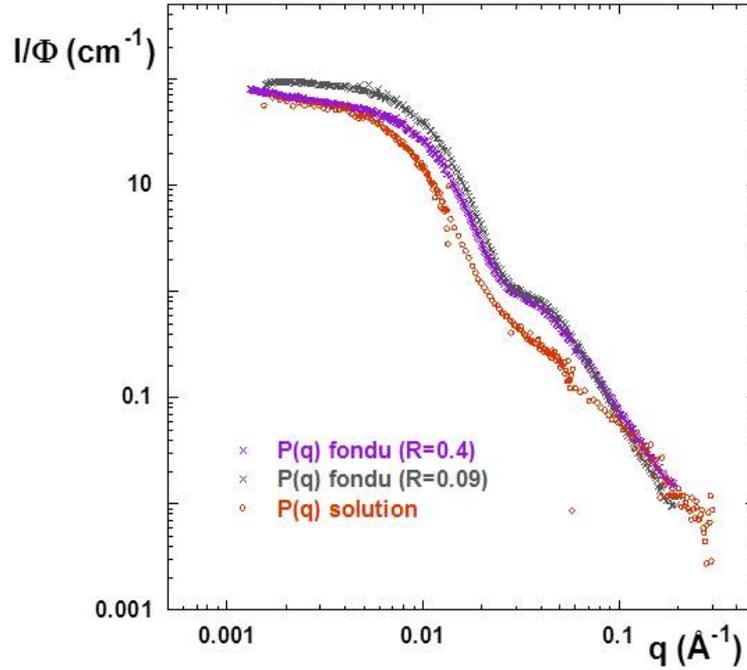


FIGURE 3.29 – Comparaison du facteur de forme d’une couronne de polymère en solution ($\phi_{part}=0.1\%$ v/v) et en fondu pour deux états de dispersion différents, $R=0.4$ et $R=0.09$ ($\phi_{part}=0.1\%$ v/v).

L’évolution du facteur de forme diffère selon que l’on se trouve en fondu ou en solution. En effet, la décroissance n’est pas en q^{-2} dans le cas des couronnes dans le fondu, ce qui prouve qu’elles sont comprimées et n’adoptent plus un comportement gaussien. L’oscillation à q intermédiaire est nettement plus marquée qu’en solution. Sa position, liée à l’épaisseur de la couronne, est décalée vers les grands q dans le cas du fondu, ce qui montre que l’extension de couronne est plus faible. Cette réduction est en accord avec les valeurs de rayons de giration extraites de l’ajustement par le modèle de Perdersen. Si on considère que l’épaisseur de la couronne est égale à deux fois R_g , on trouve une valeur de 144\AA pour $R = 0.09$ et 152\AA pour $R = 0.4$. Le fait que l’oscillation soit plus visible dans le fondu qu’en solution provient du fait que l’interdiffusion entre les chaînes H de la couronne et le milieu dans lequel elles sont dispersées, respectivement les chaînes D dans le fondu et le DMAc en solution, est moins marquée dans le fondu. Ceci témoigne que les chaînes de la couronne changent de

3.8 Conclusion

conformation lors de l'élaboration des films.

Nous observons donc un dégonflement de la couronne en fondu, lié à la formation des agrégats denses. Ces mesures directes, sont en accord avec les mesures indirectes de Chevigny *et al*²⁰ sur des systèmes de billes de silice greffées de PS et dispersées en agrégats denses au sein d'une matrice de PS. Dans ce système, la modélisation du facteur de structure entre particules, au sein même d'un agrégat dense, par un modèle de Percus Yevick a permis la détermination de la distance moyenne entre les particules dans ces agrégats, qui est inférieure à la somme du diamètre de leur particules et de 2 épaisseurs de couronnes solvatées, que les auteurs relient à la compression de la couronne de polymère.

3.7.2 Influence du champ magnétique

Les trois échantillons synthétisés avec un champ magnétique de 600 Gauss, dont la structure a été étudiée par DXPA dans la section 2.2.4, ont été mesurés par DNPA afin d'observer l'influence du champ sur la couronne. Puisque les facteurs de structure entre objets est le même selon que l'on sonde les cœurs ou les couronnes des charges, on retrouve les mêmes caractéristiques d'anisotropie que pour la dispersion des charges présentées au chapitre 2. Dans cette section nous allons donc étudier uniquement de manière qualitative les images de diffusion 2D obtenues pour les 3 échantillons représentés sur la figure 3.30.

Pour un échantillon donné, les figures de diffusion 2D sont similaires, avec une anisotropie plus marquée dans le cas $R=0.4$. On retrouve bien les mêmes dispersions pour le cœur magnétique et pour la couronne, avec un alignement plus ou moins prononcé des objets greffés dans la direction du champ magnétique. Cette mesure confirme de façon élégante le contrôle de la dispersion par la contribution du greffage et du champ magnétique, puisque le signal des couronnes seules révèle l'anisotropie de la structure.

3.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mesuré **la conformation des chaînes de la matrice** dans tous les cas de nanostructures des charges obtenues au chapitre 2 : particules nues (dispersion isotrope et anisotrope), particules greffées (état dispersé, état agrégé isotrope et anisotrope). Pour cela, nous avons utilisé la DNPA associée au principe de l'extrapolation à concentration

[20] C. Chevigny, F. Dalmas, E. Di Cola, D. Gimes, D. Bertin, F. Boue, and J. Jestin. Polymer-grafted-nanoparticles nanocomposites : Dispersion, grafted chain conformation, and rheological behavior. *Macromolecules*, 44(1) :122–133, 2011.

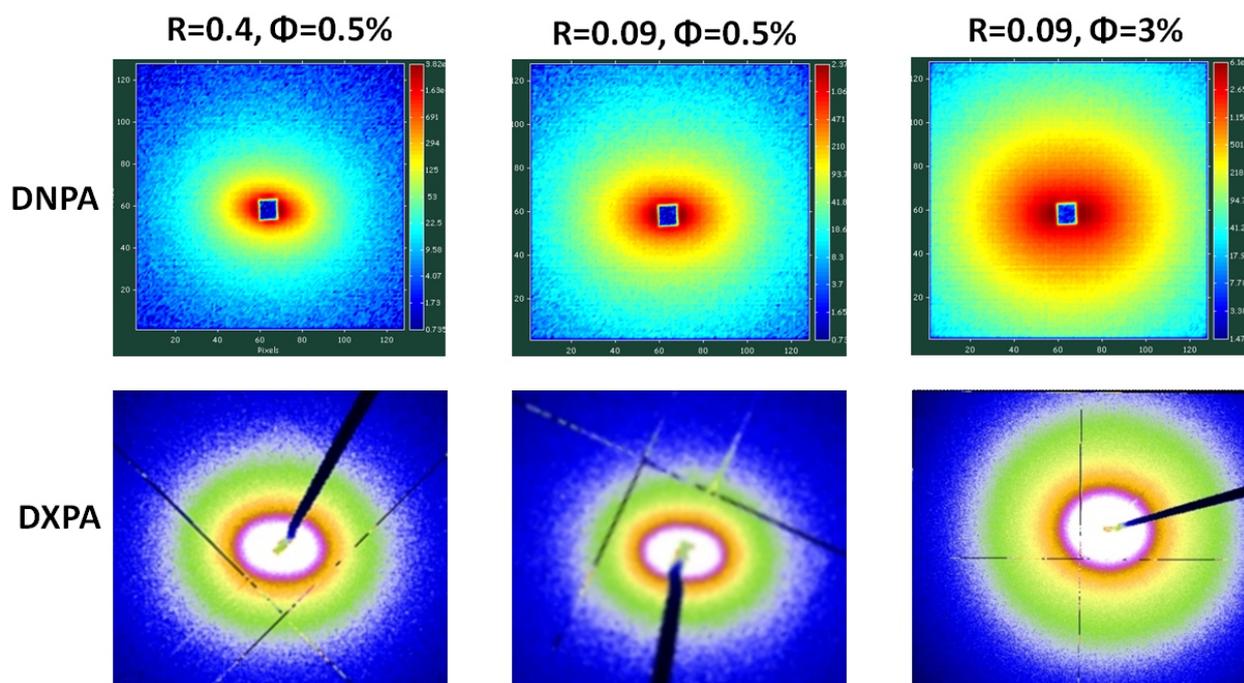


FIGURE 3.30 – Figure de diffusion 2D des films nanocomposites synthétisés avec des nanoparticules greffées de PS H dans une matrice deutérée, avec un champ magnétique de 600 Gauss, obtenues par DNPA (où seules le signal des couronnes sont mesurés) et par DXPA (où seul le signal des cœurs est mesuré).

nulle qui permet d'obtenir le facteur de forme de quelques chaînes de PS H dispersées au sein d'une matrice de PS D qui éteint le signal des charges. **Aucune modification de la conformation des chaînes n'est observée** en fonction des différents paramètres étudiés : rapport de taille entre les chaînes et les charges, confinement géométrique ou non géométrique (dans le cas des particules nues alignées le long du champ magnétique), ainsi que la nature des charges (nues ou greffées). La figure 3.31 récapitule les résultats obtenus. Ce résultat n'exclut pas une modification de la conformation des chaînes à un niveau beaucoup plus local, typiquement au niveau de la longueur de persistance de la chaîne. Cette hypothèse va être prochainement vérifiée par des mesures de DNPA à plus grandes valeurs de q ($0.2\text{\AA}^{-1} < q < 0.2\text{\AA}^{-1}$).

Nous avons également mesuré **la conformation de la couronne** des objets greffés lorsqu'ils forment des agrégats compacts au sein de la matrice. **Une compression des chaînes greffées dans le fondu** a été observée par rapport à leur état initial en solution.

3.8 Conclusion

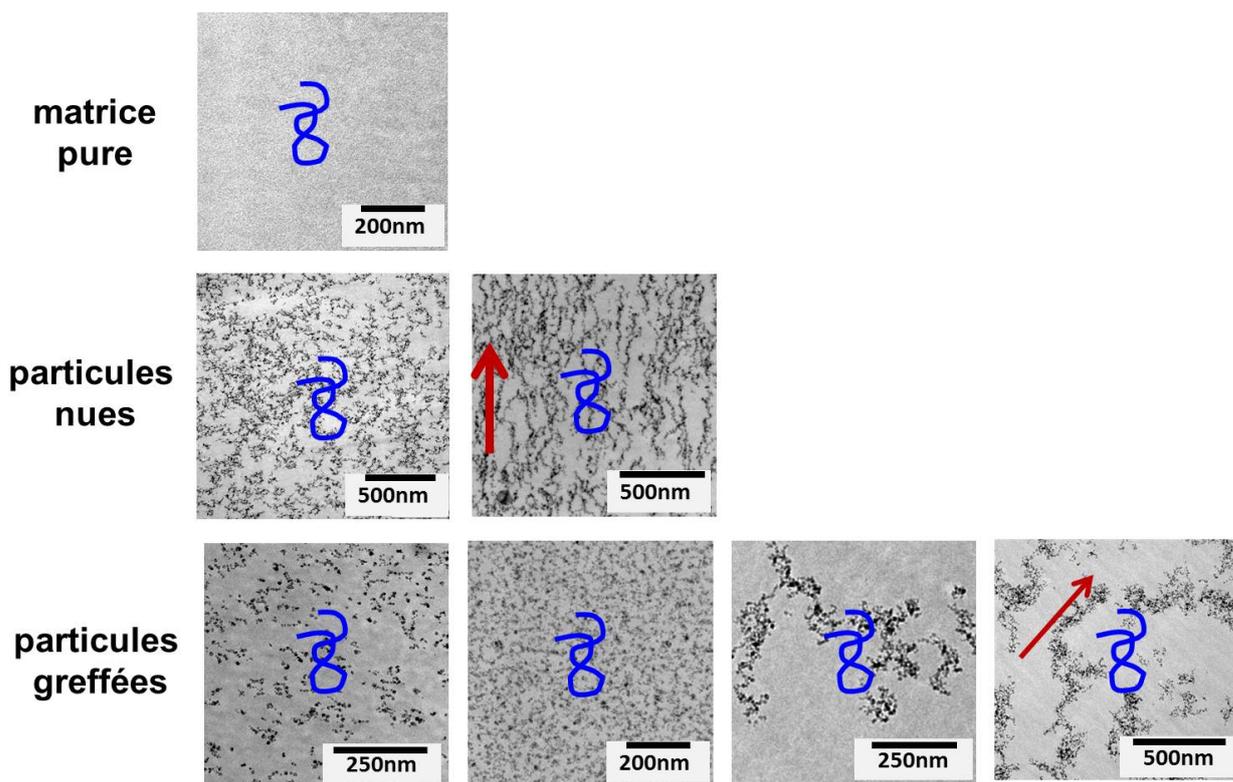


FIGURE 3.31 – Les différentes structures de charges obtenues avec les particules nues et les particules greffées hors champ ou sous champ, n'ont aucune influence sur la conformation des chaînes de la matrice schématisées en bleu (pour une meilleure visibilité, la chaîne n'est pas à l'échelle).

CHAPITRE IV

Chapitre 4

Propriétés mécaniques des nanocomposites

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la réponse mécanique des films nanocomposites sous contrainte. Afin d'observer la réponse sur une gamme étendue de déformations, nous allons coupler deux techniques différentes, à savoir l'étirement uni-axial, qui permet de sonder les grandes déformations et la rhéologie oscillatoire qui permet une étude aux plus faibles déformations. Nous ne nous sommes intéressés dans ce chapitre qu'au cas des particules nues. Avant d'observer les propriétés mécaniques des nanocomposites en fonction de différents paramètres tels que la taille des particules ou la concentration en charges, la section suivante introduit brièvement le comportement mécanique des polymères en général, ainsi que le renforcement dans les nanocomposites.

4.1 Introduction

4.1.1 Comportement mécanique général d'un polymère

Le comportement mécanique des polymères non chargés présente une grande diversité. Les polymères sont d'ailleurs souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques, comme les polymères thermoplastiques, thermodurcissables ou encore les élastomères où la réticulation des chaînes crée des point d'ancrage rendant le matériau très déformable. Dans le cadre de cette étude, nous nous focaliserons sur le comportement mécanique des polymères thermoplastiques au dessus de leur température de transition vitreuse (T_g). Cette température est définie comme la température pour laquelle la chaîne polymère amorphe acquiert assez de mobilité pour être le siège de modifications de sa dynamique à toutes les échelles. Au dessus de T_g , les chaînes sont à l'état liquide et le comportement du polymère thermoplas-

tique est alors assez proche de celui de l'élastomère, en considérant que les enchevêtrements entre chaînes jouent un rôle similaire aux nœuds de réticulation. Lorsqu'un polymère fondu est sollicité mécaniquement, il possède une réponse viscoélastique sur une large gamme de temps, qui reflète les différents types de mouvements moléculaires au sein des chaînes macromoléculaires. On distingue alors les mouvements aux temps plus courts que celui de la sollicitation, qui auront une contribution visqueuse, et ceux aux temps plus longs, qui auront une contribution élastique. La figure 4.1¹⁰ représente la réponse théorique viscoélastique d'un polymère pour de faibles déformations, en suivant l'évolution du module élastique G' en fonction du temps.

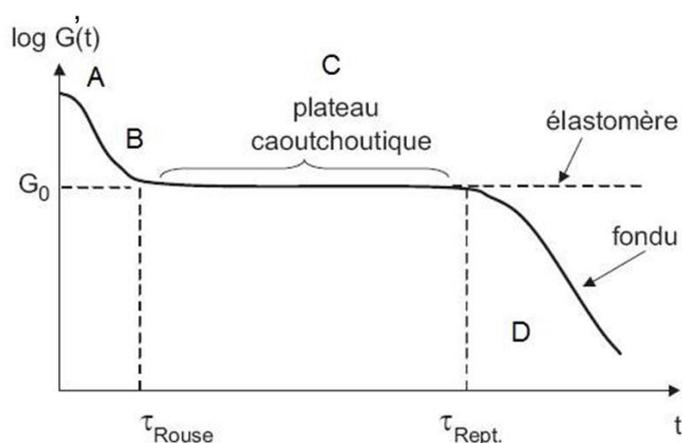


FIGURE 4.1 – Évolution du module élastique G' en fonction du temps.

Différents comportements du polymère sont observés :

- La zone marquée A sur la courbe correspond à l'état vitreux. Aux temps courts, on sonde la cohésion du polymère à l'échelle locale, qui est assurée par des liaisons de type Van der Waals.
- Quand le temps augmente (zone B), on sonde le mouvement des molécules qui arrivent à bouger les unes par rapport aux autres, en se libérant des contraintes. Ce comportement est alors associé à une chute du module.
- Au temps de Rouse τ_{Rouse} ¹¹⁹, la relaxation des chaînes est stoppée du fait de la gêne entre chaînes voisines, et on atteint le plateau caoutchoutique (zone C). Sa valeur permet de dé-

[10] N. Jouault. *Nanocomposites silice/polymère : Structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes, évolution sous déformation*. PhD thesis, Université de Bretagne sud, 2009.

[119] P. E. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *Journal of Chemical Physics*, 21(7) :1272–1280, 1953.

4.1 Introduction

terminer la masse entre enchevêtrements (M_e), et sa longueur est d'autant plus grande que la masse des chaînes est élevée.

- Zone D : le polymère sort du plateau caoutchoutique à τ_{Rept} , lorsqu'il s'écoule. Ce phénomène est dû à la relaxation des molécules selon un processus de reptation.

Il est également courant de mesurer le comportement mécanique d'un polymère pour un temps donné en fonction de la température. En effet, dans certains cas, le principe de superposition temps-température¹²⁰ (*cf* annexe F) s'applique et permet donc de réaliser des mesures à plus basse fréquence.

Dans le cas des plus grandes déformations, un comportement linéaire du module en fonction de la contrainte est observé, typiquement en dessous de 10% de déformation. Ce régime permet de déterminer le module d'Young qui est la constante qui relie la contrainte de traction et la déformation. Pour des déformations encore plus grandes la réponse devient non linéaire. L'élasticité de la chaîne est reliée à son comportement gaussien, où la chaîne polymère est libre de fluctuer entre ses deux extrémités reliées aux points d'enchevêtrement, qui jouent ici le rôle de points de réticulation. Différents modèles existent pour décrire la déformation des chaînes dans ce régime : (i) le modèle de déformation affine où les points de réticulation se déplacent de façon affine¹²¹, et (ii) le modèle du réseau fantôme où les points de réticulation peuvent fluctuer autour d'une position moyenne de l'ordre de celle de la maille¹²². Pour les plus grandes déformations, des écarts ont été observés entre ces modèles théoriques et les expériences, du fait de l'extensibilité limite des chaînes. Arruda *et al*¹²³ ont proposé une nouvelle approche prenant en compte le nombre fini de maillons constituant la chaîne.

4.1.2 Comportement mécanique d'un nanocomposite

L'inclusion de charges dans les matrices polymères modifie considérablement les propriétés mécaniques du polymère (augmentation du module élastique et de la déformation maximale à la rupture.) Même s'il n'existe pas de théorie générale sur le renforcement des

[120] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. Mechanical properties of substances of high molecular weight .19. the temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14) :3701–3707, 1955.

[121] W. Kuhn and F. Grun. Statistical behavior of the single chain molecule and its relation to the statistical behavior of assemblies consisting of many chain molecules. *Journal of Polymer Science*, 1(3) :183–199, 1946.

[122] H. M. James and E. Guth. Theory of the elastic properties of rubber. *The Journal of Chemical Physics*, 11 :455–481, 1943.

[123] E. M. Arruda and M. C. Boyce. A 3-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41(2) :389–412, 1993.

nanocomposites, du fait de sa complexité, il existe des modèles macroscopiques qui permettent de prédire le comportement final du matériau sous déformation, en fonction de différents paramètres tels que la taille et la morphologie des charges, leur concentration, et la dynamique des chaînes modifiée à la proximité des charges.

Ces modèles sont basés sur la contribution de deux phénomènes principaux : **la contribution du réseau de charges**, qui représente la dispersion des charges dans la matrice polymère, et **la contribution interfaciale** reliée à l'interaction charge/polymère. Ces deux contributions sont généralement corrélées expérimentalement et il est donc souvent difficile de les dissocier.

4.1.2.1 Réseau de charges

L'état de dispersion des charges dans la matrice polymère joue un rôle important sur le comportement mécanique des nanocomposites¹²⁴. En effet, un matériau n'aura pas la même réponse lors d'une sollicitation mécanique, si les charges élémentaires sont parfaitement dispersées, si elles forment de petits agrégats connectés ou non, ou encore si elles forment de gros agrégats (*cf* figure 4.2).

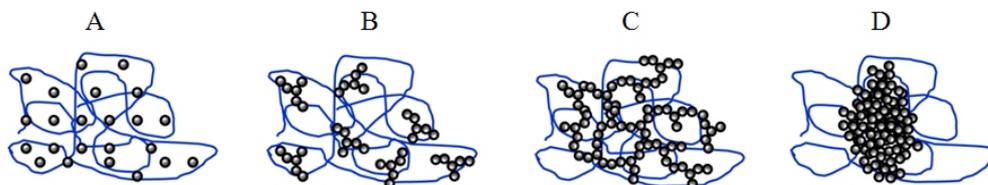


FIGURE 4.2 – Exemple de différents états de dispersion des charges, au sein d'une matrice polymère : (A) charges parfaitement dispersées, (B) charges formant de petits agrégats non connectés, (C) ou connectés et enfin (D) charges totalement agrégées.

La dispersion finale des charges au sein du nanocomposite dépend de nombreux facteurs tels que les conditions de synthèse, l'état de surface initial des particules en solution (par exemple, Rharbi *et al*¹²⁵ ont obtenu des morphologies totalement différentes selon le pH d'un mélange latex/silice, pour moduler les propriétés de latex renforcés par des nanoparticules de silice), ainsi que de la nature et de la quantité des charges et la nature du polymère.

Lorsque le taux de charges est suffisamment important, les agrégats individuels peuvent se retrouver au contact. Un réseau de charge totalement connecté peut alors s'établir selon un

[124] D. W. Schaefer and R. S. Justice. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*, 40(24) :8501–8517, 2007.

[125] Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, and F. Boue. Modes of deformation in a soft hard nanocomposite : A sans study. *Europhysics Letters*, 46(4) :472–478, 1999.

4.1 Introduction

processus de percolation. On parle alors de seuil de connectivité ($\phi_{part} > \phi_c$), qui va induire une résistance supplémentaire au matériau. On observe une augmentation rapide du module d'Young à ϕ_c lors de mesures mécaniques à grandes déformations, comme représenté sur la figure 4.3.

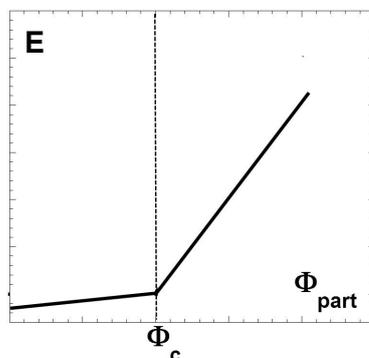


FIGURE 4.3 – Module du matériau en fonction de la fraction volumique en particules. Une divergence du module est observée à ϕ_c , concentration seuil de connectivité entre les particules

L'effet de ce réseau percolant sur le renforcement mécanique va être d'autant plus important que les interactions entre les charges sont fortes⁸⁴.

4.1.2.2 Contribution interfaciale

Les propriétés des nanocomposites renforcés par des charges dépendent des propriétés de chaque constituant individuel, mais également de l'interface entre la charge et le polymère. Les interactions charge/polymère peuvent être de nature physique (liaisons hydrogènes, Van der Waals) ou chimique (liaison covalente) en fonction de la nature des constituants. Ainsi, la forme, la surface spécifique et la nature chimique de surface de la charge vont jouer un rôle important au niveau de l'interaction charge/polymère. La nature des interactions qui va exister entre la charge et la matrice va modifier l'état physique et la mobilité moléculaire du polymère ainsi que sa conformation, notamment à la proximité des objets renforçants.

Dans les nanocomposites, on observe souvent une réponse mécanique qui ne peut pas être seulement expliquée par le réseau de charges et qui provient donc de l'interface. L'origine de cette contribution interfaciale est actuellement abondamment discutée dans la littérature.

Une première hypothèse concerne l'existence d'une **couche vitreuse** à la surface des charges,

[84] Chloe Chevigny, Nicolas Jouault, Florent Dalmas, Francois Boue, and Jacques Jestin. Tuning the mechanical properties in model nanocomposites : Influence of the polymer-filler interfacial interactions. *Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics*, 49(11) :781–791, 2011.

qui correspond à une couche de polymère liée ou immobilisée au voisinage des charges, d'environ quelques nanomètres d'épaisseur. Grâce à des expériences d'analyse mécanique dynamique (DMA) qui permettent de mesurer le comportement viscoélastique des nanocomposites, Tsagaropoulos *et al*¹²⁶ ont mis en évidence la présence de deux maxima sur les mesures du facteur de perte ($\text{Tan}\delta = G''/G'$), suggérant l'existence de deux T_g différentes au sein du matériau. Ils ont attribué la première relaxation aux chaînes polymères de la matrice, et la seconde est associée aux chaînes de la couche vitreuse ayant une dynamique réduite. Plus récemment, Papon *et al*¹²⁷ ont mesuré un ralentissement de la dynamique des chaînes à la proximité des charges par résonance magnétique nucléaire (RMN), et l'ont relié à la surface spécifique de ces dernières. Ils ont également observé une diminution de l'épaisseur de la couche vitreuse avec une augmentation de la température. Ces observations sont en accord avec Berriot *et al*¹²⁸ qui considèrent que les chaînes de la couche vitreuse possèdent une dynamique variable en fonction de la distance à la surface des particules et de la température. Lorsqu'elles possèdent une épaisseur assez importante, ces zones vitreuses peuvent percoler et former des **ponts vitreux** qui constituent alors un réseau rigide. Long *et al*¹²⁹ ont modélisé l'existence de ces ponts vitreux où la transition vitreuse est considérée comme la percolation de ces domaines lents.

D'autres auteurs proposent une hypothèse liée à la conformation des chaînes. Sarvestani *et al*¹³⁰ ont simulé des phénomènes de « **bridging** » pour des systèmes relativement concentrés en charges, avec l'existence de chaînes polymères qui viennent se coller entre deux agrégats. Dans ce modèle il est nécessaire que la distance entre agrégats soit inférieure à deux fois le rayon de giration de la chaîne.

D'autres auteurs associent la contribution supplémentaire mesurée lors des mesures mécaniques, à des effets à longue portée ayant lieu pour des distances caractéristiques bien plus grandes (10 à 20 fois) que la taille de la couche vitreuse (3-4nm). Ces effets ont été observés par Jouault *et al*⁶⁰ sur des systèmes silice/PS par des mesures d'ARES et de DMA. Sur des

-
- [126] G. Tsagaropoulos and A. Eisenberg. Direct observation of 2 glass transitions in silica-filled polymers - implications for the morphology of random ionomers. *Macromolecules*, 28(1) :396–398, 1995.
- [127] A. Papon, K. Saalwachter, K. Schaler, L. Guy, F. Lequeux, and H. Montes. Low-field nmr investigations of nanocomposites : Polymer dynamics and network effects. *Macromolecules*, 44(4) :913–922, 2011.
- [128] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, and P. Sotta. Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers. *Macromolecules*, 35(26) :9756–9762, 2002.
- [129] D. Long and F. Lequeux. Heterogeneous dynamics at the glass transition in van der waals liquids, in the bulk and in thin films. *European Physical Journal E*, 4(3) :371–387, 2001.
- [130] A. S. Sarvestani and C. R. Picu. Network model for the viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Polymer*, 45(22) :7779–7790, 2004.
- [60] N. Jouault, P. Vallat, F. Dalmas, S. Said, J. Jestin, and F. Boue. Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer-silica nanocomposites : Long-range effects in rheology. *Macromolecules*, 42 :2031–2040, 2009.

4.1 Introduction

systèmes constitués de polybutadiène renforcés de noir de carbone, Robertson *et al*¹³¹ ont observé l'apparition d'un deuxième pic au niveau du facteur de perte à haute température lors de mesures de DMA. Ils contestent la présence de la couche vitreuse comme étant à l'origine de ce pic, et proposent qu'il soit relié aux chaînes adsorbées à la surface des particules qui induisent une augmentation des enchevêtrements, ralentissant ainsi les mouvements de diffusion/reptation des autres chaînes, et donc ralentissent leur relaxation. Enfin, l'existence d'hétérogénéités de percolation due à des hétérogénéités de la dispersion des charges peuvent également contribuer à expliquer ces comportements rhéologiques particuliers.

4.1.2.3 Modélisation du renforcement dans les nanocomposites

La contribution de l'interface charge/polymère étant dépendante de la dispersion des charges, il est difficile de décorrélérer les deux effets, afin de connaître leur contribution relative. Il existe néanmoins différentes lois et modèles qui tentent de décrire les variations des propriétés élastiques ou viscoélastiques dans les composites que nous décrivons dans cette section.

Dans l'approche hydrodynamique, tous les modèles établis sont liés aux effets hydrodynamiques des charges dans un fluide, où la viscosité est fonction de la fraction volumique en charges ajoutées¹³². Swallowwood¹³³ a transposé cette loi au module d'un élastomère chargé :

$$E = E_0.(1 + 2.5\phi) \quad (4.1)$$

avec E le module d'Young. Cette relation n'étant valable que pour des cas dilués, Guth et Gold ont développé cette équation en ajoutant des termes permettant de prendre en compte les interactions entre charges supposées sphériques¹³⁴ :

$$E = E_0.(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (4.2)$$

Un autre modèle plus développé permet également de tenir compte de l'agrégation et de l'anisotropie des particules¹³⁵ :

[131] C. G. Robertson and M. Rackaitis. Further consideration of viscoelastic two glass transition behavior of nanoparticle-filled polymers. *Macromolecules*, 44(5) :1177–1181, 2011.

[132] A. Einstein. Zur theorie der brownschen bewegung. *Ann. Phys*, 17 :549, 1906.

[133] H. M. Smallwood. Limiting law of the reinforcement of rubber. *J. Appl. Phys*, 15 :758, 1944.

[134] O. Guth, E. Gold. On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspension. *Phys. Rev*, 53 :322, 1938.

[135] E. Guth. Theory of filler reinforcement. *J. Appl. Phys*, 16 :20, 1945.

$$E = E_0.(1 + 0.67f\phi + 1.62f^2\phi^2) \quad (4.3)$$

avec f un facteur d'aspect défini comme le rapport des axes d'une ellipse qui enveloppe l'agrégat. D'autres variantes de ces équations existent, notamment pour les concentrations élevées en charges.

On observe généralement de grands écarts entre ces modèles et les données expérimentales du fait que les effets de percolation ou de connectivité ne sont pas pris en compte. Heinrich *et al*¹³⁶ ont récemment proposé un modèle plus précis, qui prend en compte la notion de percolation valable dans le cas de grands agrégats fractals.

4.1.3 Intérêt de notre de système

Il ressort de cette introduction que les mécanismes de renforcement dans les nanocomposites sont très étudiés, mais qu'il reste difficile d'établir des relations simples entre l'état de dispersion locale des charges et les propriétés mécaniques finales du matériau, puisque les deux contributions (interaction charge/charge et interaction charge/polymère), sont intimement liées et que leur contribution respective n'est donc pas bien connue.

Notre système, pour lequel on arrive à contrôler finement l'état d'agrégation des particules de manière reproductible, est un très bon système modèle pour découpler ces deux contributions (dans le cas des systèmes hors champ magnétique). En effet, l'augmentation de la surface de contact entre la matrice polymère et les particules magnétiques peut être parfaitement modulée *via* la taille des particules, avec la formation d'agrégats primaires de même taille, mais de compacité différentes (*cf* section 2.1.3.2). La dispersion à grande échelle étant identique pour les différentes tailles de nanoparticules, avec la formation des agrégats secondaires, on va donc pouvoir tenter de décorrélérer l'effet lié à l'interaction entre les particules et celui lié à l'interaction entre le polymère et les particules.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la dispersion des nanoparticules peut être modulée par la taille des particules, d'un état isotrope à un état anisotrope quasi 1D. Dans ces systèmes, nous avons également observé par microscopie la formation d'une connectivité entre particules vers une valeur seuil de 3%.

Ces différentes structures vont avoir un impact sur les propriétés mécaniques macroscopiques des nanocomposites. L'interprétation de ces propriétés va donc dépendre de nombreux para-

[136] G. Heinrich, M. Kluppel, and T. A. Vilgis. Reinforcement of elastomers. *Current Opinion In Solid State & Materials Science*, 6(3) :195–203, 2002.

4.2 Étude des systèmes hors champ magnétique

mètres tels que l'organisation des charges (isotrope, anisotrope), leur concentration (charges connectées ou non), leur taille (notion d'interface) ainsi que la gamme de déformation étudiée (temps caractéristiques de sollicitation).

4.2 Étude des systèmes hors champ magnétique

Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur l'étude des nanocomposites dont la structure des charges est isotrope, en observant l'influence de la concentration en nanoparticules, puis de leur taille. Afin d'étudier la réponse mécanique sur une large gamme de déformations, nous avons réalisé deux types de mesure dont les principes sont présentés en annexe F.

Une partie des résultats présentés dans cette section, a été obtenue par Zineb Guennouni lors de son stage de fin d'études (M2), effectué au Laboratoire Léon Brillouin.

4.2.1 Influence de la concentration en charges

4.2.1.1 Fortes déformations

Ces expériences de tractions uni-axiales ont été opérées à une vitesse de déformation constante ϵ de 0.005 s^{-1} et au dessus de la température de transition vitreuse des nanocomposites ($T_g + 15^\circ\text{C}$), initialement mesurée par des mesures de DSC (*cf* figure 4.4). Nous avons observé que les échantillons à faibles fractions volumiques en nanoparticules ont une T_g similaire à celle du PS seul (100°C), alors que les films plus concentrés ($1\% < \phi_{part} < 3\%$) présentent une T_g légèrement supérieure qui peut atteindre 105°C .

La vitesse de déformation est choisie pour que les chaînes n'aient pas le temps de relaxer au cours de la déformation. La figure 4.5 présente les mesures réalisées sur les nanocomposites synthétisés avec les plus petites nanoparticules A (*cf* tableau 1.1), pour des concentrations situées autour du seuil de connectivité, observé par TEM.

Sur l'ensemble des courbes, on observe une augmentation de la contrainte avec la déformation et avec la fraction volumique en charges. Aux faibles déformations ($\lambda < 1.5$), on constate en particulier une forte augmentation de la pente à l'origine, qui est reliée au Module d'Young du matériau, lorsque la fraction volumique en particules augmente. Pour les plus fortes déformations ($\lambda > 1.5$), on passe dans un second régime où la forme de la courbe est la même quelle que soit la fraction volumique. Dans ce domaine, les courbes semblent parallèles et le niveau du module est d'autant plus élevé que la quantité de charges est importante. Afin de s'affranchir de la variation de la contrainte de la matrice, nous avons divisé la contrainte des échantillons par celle de la matrice, obtenant ainsi le facteur de renforcement (*cf* figure 4.5 à droite). Aux faibles déformations, un maximum apparaît qui est d'autant

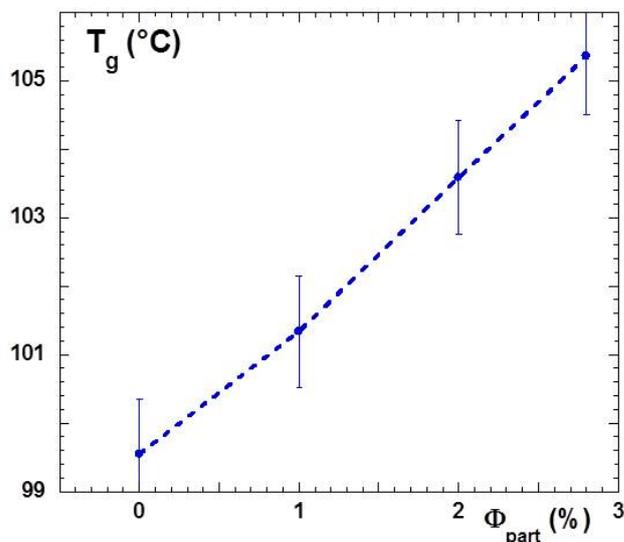


FIGURE 4.4 – Variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la fraction volumique en particules au sein de la matrice. Ces mesures ont été réalisées sur des films chargés de nanoparticules C et sont reproductibles sur les autres tailles de particules.

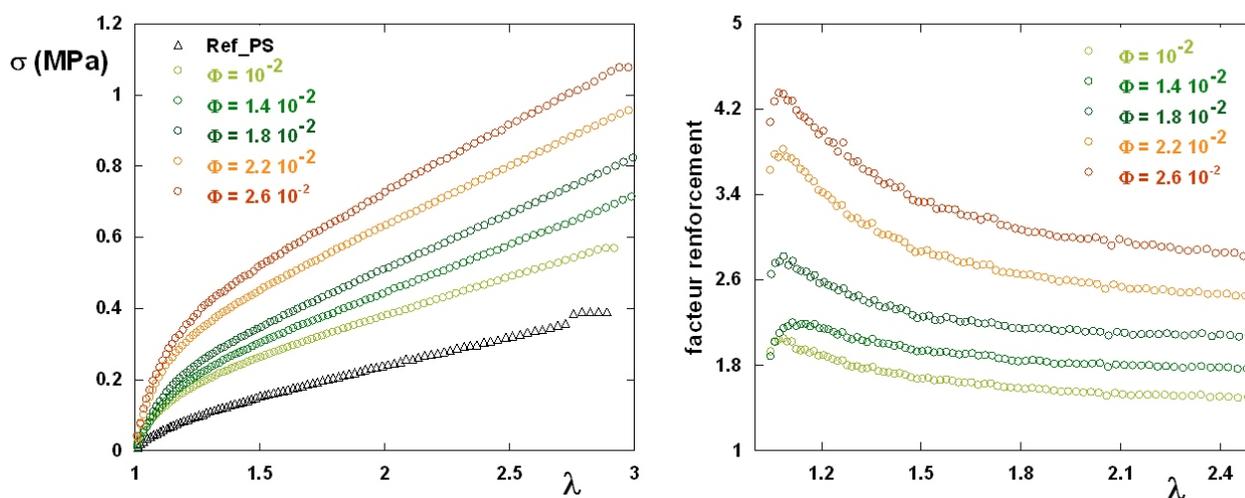


FIGURE 4.5 – À gauche, courbes contrainte *vs* déformation pour les nanocomposites chargés de nanoparticules A de 0% à 2.6% v/v. À droite, facteur de renforcement, obtenu en divisant la contrainte subie par les nanocomposites par celle de la matrice non chargée. Pour tous les échantillons, la mesure a été réalisée à $T_g + 15^\circ C$ et à une vitesse de déformation ϵ égale à 0.005 s^{-1} . La reproductibilité des mesures a été vérifiée.

4.2 Étude des systèmes hors champ magnétique

plus élevé que la fraction en particules est importante, suivi aux plus fortes déformations par une décroissance du module qui tend vers un plateau. Aux plus fortes déformations, le niveau de la contrainte reste supérieur à 1, et donc à celui de la matrice pure. Ce comportement indique l'existence d'une contrainte résiduelle. Aux grandes déformations, on s'attend à ce que la contribution des charges deviennent minime et donc à ce que le module du matériau chargé tende vers celui de la matrice pure. Afin de résumer les phénomènes observés, la figure 4.6 représente, pour les faibles déformations, l'évolution du Module d'Young en fonction de la fraction volumique, et aux fortes déformations, l'évolution de la valeur du plateau observée sur le facteur de renforcement.

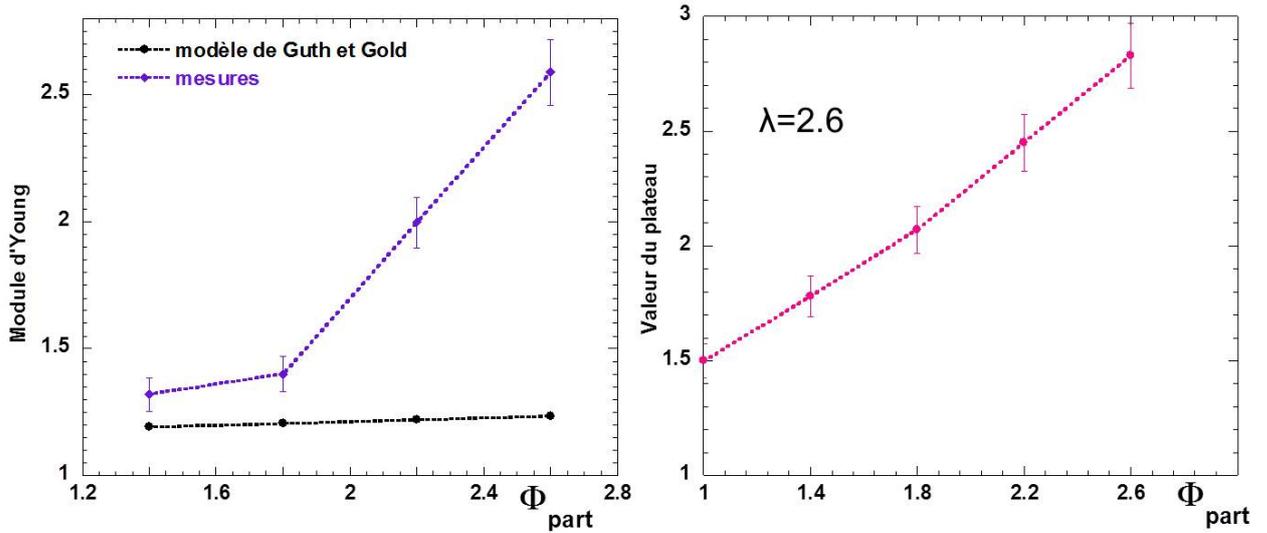


FIGURE 4.6 – À gauche, évolution de Module d'Young des nanocomposites chargés en nanoparticules A, en fonction de la fraction volumique en nanoparticules. Le trait en noir correspond au modèle de Guth et Gold. À droite, évolution de la valeur constante de la contrainte aux fortes déformations, en fonction de la fraction volumique en nanoparticules.

On observe une divergence du module d'Young à partir de $\phi_{part} = 2.2\% v/v$, valeur en accord avec le seuil de connectivité entre les particules déterminé en couplant de la DXPA et les images MET. Les résultats expérimentaux ont été comparés aux valeurs théoriques données par le modèle de Guth et Gold (*cf* équation 4.2). Quelle que soit la fraction volumique effective considérée, le modèle ne décrit les points expérimentaux que pour les faibles fractions volumiques, en dessous du seuil de connectivité, aux barres d'erreur près. Concernant l'évolution de la contrainte résiduelle, on observe une augmentation quasi linéaire avec la fraction volumique en charges. Il semble donc que sa valeur soit proportionnelle à la quantité de nanoparticules présentes, et donc liée à la surface des particules au contact avec les chaînes polymères de la matrice. Son origine sera discutée ultérieurement en fonction des différents résultats obtenus au cours de ce chapitre.

Afin de s'assurer que la dispersion des particules est exactement la même à l'échelle nano-

métrique, et que donc l'effet observé sur la divergence du module d'Young n'est pas dû à des changements structuraux à l'échelle locale d'un échantillon à l'autre, nous avons mesuré les différents échantillons par DXPA (*cf* figure 4.7) sur une gamme de q relativement limitée. Ces courbes sont toutes parfaitement superposables. Les changements de structure liés au seuil de connectivité ne pourraient se voir qu'en dessous de 0.0008\AA^{-1} (*cf* chapitre 2).

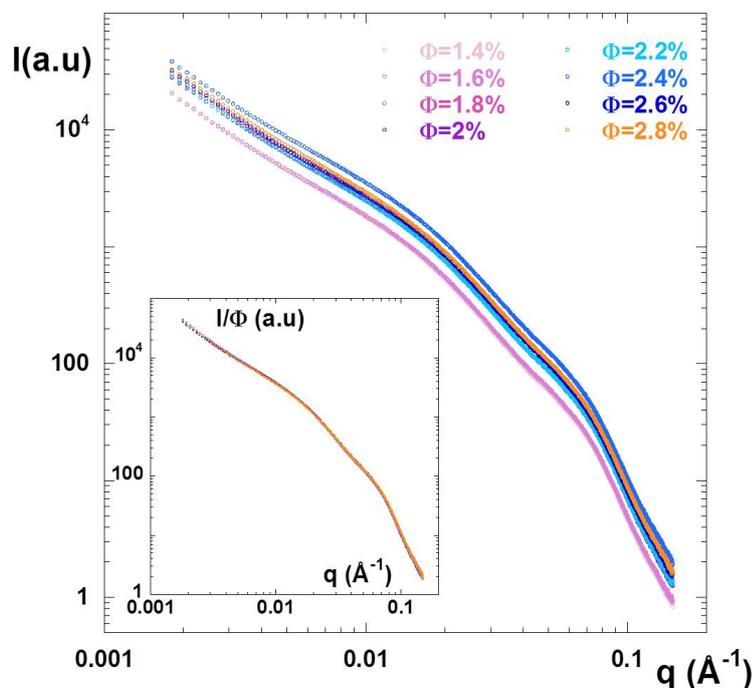


FIGURE 4.7 – Intensités diffusées par DXPA des nanocomposites chargés en nanoparticules A à différentes concentrations, autour du seuil de connectivité. En insert sont représentées les intensités diffusées normalisées par la concentration en particules.

4.2.1.2 Faibles déformations

Dans cette partie, nous avons étudié le comportement mécanique des échantillons à faibles déformations par cisaillement plan/plan (ARES, *cf* annexe E), en fonction de la fraction volumique en particules. Il s'agit ici de sonder les temps de relaxation plus longs caractéristiques du système. La méthodologie suivie est présentée en annexe F. La figure 4.8 présente les modules de conservation G' et de perte G'' des nanocomposites obtenus pour différentes concentrations en particules C (*cf* tableau 1.1) (0%, 0.05%, 0.1%, 0.5% et 1% v/v). Les coefficients a_{T/T_0} utilisés pour la superposition temps/température sont représentés sur la figure 4.9 en fonction des températures, pour chaque échantillon. On observe que les courbes se superposent suivant la loi WLF¹²⁰, avec pour la matrice pure de PS, les coefficients $C1=6.7$ et $C2=98$ °C. Avant de décrire les échantillons chargés, nous allons nous focaliser dans un

4.2 Étude des systèmes hors champ magnétique

premier temps sur le comportement de la matrice pure (*cf* figure 4.8).

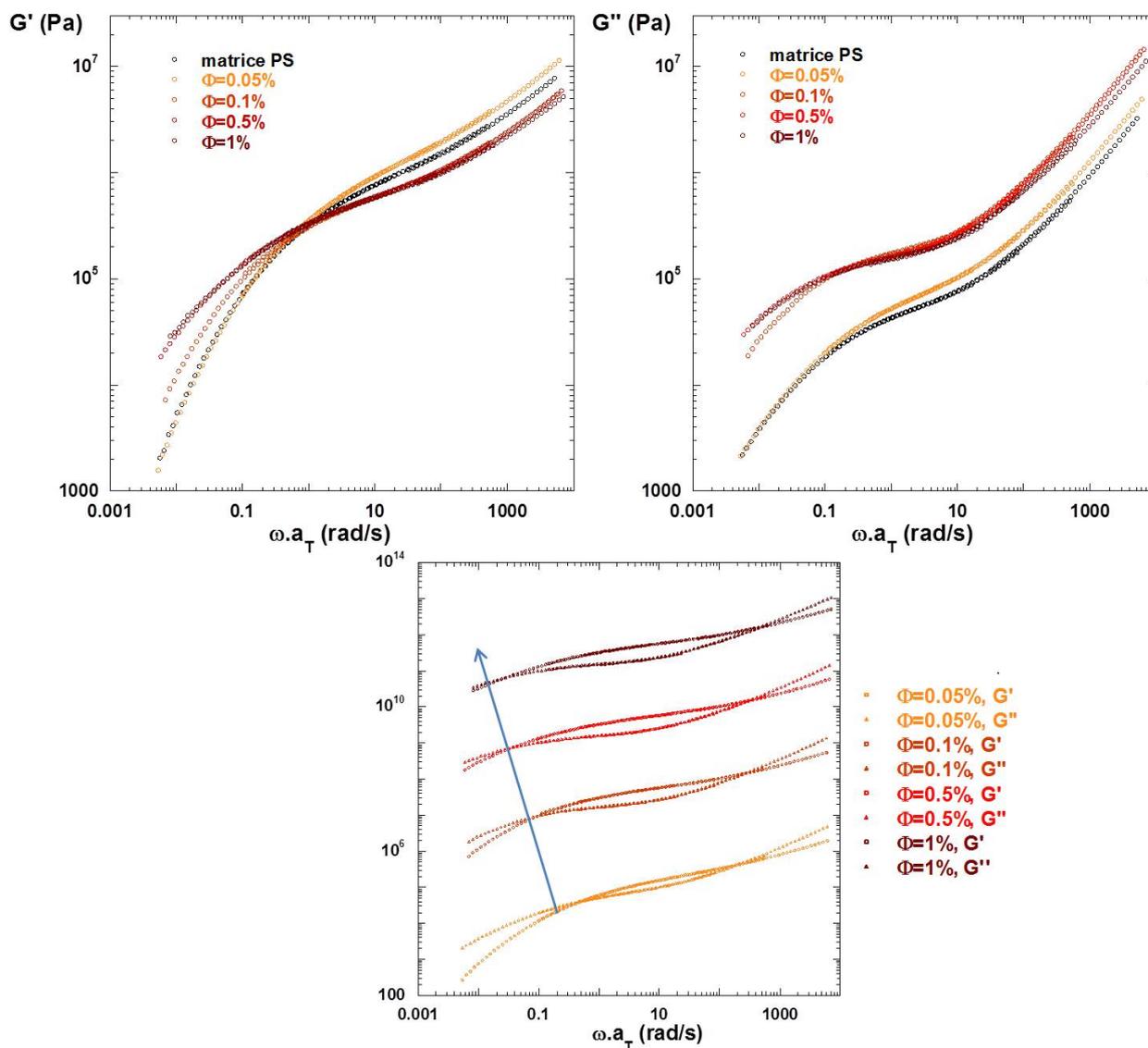


FIGURE 4.8 – Module élastique G' (à gauche) et de perte G'' (à droite) des nanocomposites chargés de nanoparticules C à différentes concentrations en particules magnétiques (0%, 0.05%, 0.1%, 0.5% et 1% v/v) Le principe de superposition temps/température a été appliqué à une température de référence de 143°C . En bas modules élastique G' et de perte G'' pour les mêmes échantillons, afin d'observer l'évolution de l'intersection de G' et G'' en fonction de la concentration en particules. Les courbes ont été décalées en intensité pour une meilleure visibilité.

Matrice de PS

En raison de phénomènes de glissement entre les plans du rhéomètre, il est difficile de mesurer de façon reproductible les modules de la matrice non chargée : on observe des variations au niveau du plateau caoutchoutique. Néanmoins, ce niveau est connu et peut être ajusté à la valeur théorique de la masse entre enchevêtrements du PS ($M_e=18000\text{g/mol}$), liée à la valeur théorique du plateau caoutchoutique G_N^0 par la relation :

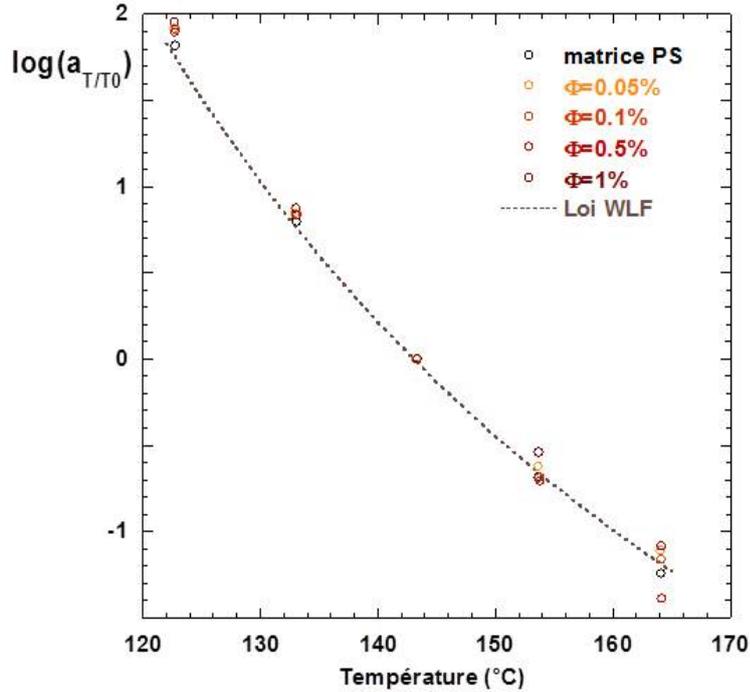


FIGURE 4.9 – Coefficients a_{T/T_0} appliqués en fonction de la température, pour la superposition temps/température. La température de référence est de 143°C . Le trait en pointillé gris correspond à la loi WLF avec comme coefficients $C_1=6.72$ et $C_2=98.03^\circ\text{C}$.

$$G_N^0 = \frac{4}{5} \frac{\rho \cdot RT}{M_e} \quad (4.4)$$

Ici le plateau caoutchoutique est assez peu marqué, mais il est tout de même possible de déterminer une valeur, en prenant comme abscisse la valeur qui correspond au minimum du facteur de perte $\tan\delta$ (*cf* figure 4.10), défini comme étant le rapport du module de conservation et du module de perte. La densité de PS hydrogéné étant de $\rho = 1.06 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$, on obtient une valeur théorique $G_N^0 = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

La matrice non chargée présente une évolution des modules G' et G'' caractéristique d'un polymère enchevêtré. À hautes fréquences, les deux courbes se superposent et divergent avec une pente en $\omega^{1/2}$ caractéristique du modèle de Rouse¹¹⁹. Aux fréquences intermédiaires, on observe un plateau caoutchoutique représentatif de l'enchevêtrement entre chaînes, où la vitesse de déformation reste constante. Aux faibles fréquences, en dessous du plateau caoutchoutique, G' décroît avec une pente en ω^2 , et G'' décroît avec une pente en ω^1 . Cette zone correspond à la zone d'écoulement, qui est caractéristique des temps longs. L'intersection des deux courbes permet de déterminer un temps terminal à 0.35 rad/s , ce qui donne une valeur de 18 s pour le PS non chargé.

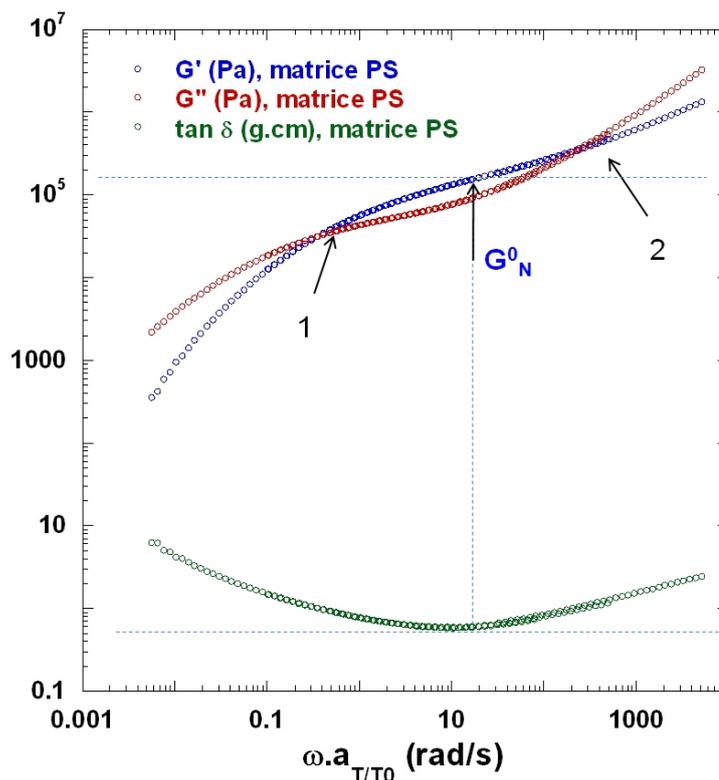


FIGURE 4.10 – Caractéristiques (G' , G'' et $\tan\delta$) de la matrice de PS non chargée, mesurées par ARES. La flèche (1) indique le point d'intersection de G' et G'' à 0.35 rad/s et la flèche (2) correspond à l'intersection entre les 2 courbes à hautes fréquences, donnant un ordre de grandeur des temps courts de relaxation du polymère. La valeur de G_N^0 est indiquée et correspond au minimum de $\tan\delta$.

Matrice chargée

Le principe de superposition temps/température s'applique pour les échantillons chargés (*cf* figure 4.9). Les effets de glissement observés pour la matrice non chargée ne sont plus présents et les mesures sont parfaitement reproductibles. On observe sur la figure 4.8 que l'ajout de nanoparticules modifie le comportement viscoélastique du polymère, notamment aux temps longs.

Dans le domaine des temps courts (hautes fréquences), on observe un comportement similaire à celui de la matrice non chargée, avec une pente en $\omega^{1/2}$. Aux fréquences intermédiaires ($\omega.a_T=10$ rad/s), les modules G' et G'' augmentent d'autant plus que la fraction volumique en particules est importante. On observe un effet important des charges, puisque le niveau du plateau caoutchoutique augmente d'un facteur 7-8 pour un film chargé à 1% v/v en particules par rapport à celui de la matrice pure. De grandes différences sont également observées pour les faibles fréquences ($\omega.a_T<1$ rad/s), où les temps terminaux augmentent avec la quantité en particules, phénomène particulièrement visible sur la figure du bas. Enfin, on observe l'apparition d'un temps long aux plus basses fréquences. Ces observations (aug-

mentation du niveau plateau caoutchoutique et du temps terminal et apparition d'un temps long) sont caractéristiques d'une transition de type liquide-solide dans le matériau. Différents effets peuvent être à l'origine de ce phénomène. Les modèles de percolation de charges, de couche vitreuse ou de « bridging », ne semblent pas pouvoir expliquer cette transition dans notre cas car les distances caractéristiques sont petites par rapport à la distance entre agrégats dans notre système. Il s'agit donc d'un effet à longue distance, comme Jouault *et al*⁶⁰ l'ont également observé. Récemment, Robertson *et al*¹³¹ ont proposé une interprétation liée à l'augmentation des enchevêtrements qui serait due à l'adsorption des chaînes à la surface des charges. Nos résultats ne sont donc pas en désaccord avec cette hypothèse.

4.2.2 Influence de la taille des charges

Notre système permet de modifier la surface de contact entre les charges et le polymère sans modifier la dispersion des particules à grande échelle, puisque les agrégats primaires ont tous la même taille, mais un nombre d'agrégation croissant avec la diminution de taille des particules. Nous avons donc mis à profit cette propriété remarquable afin d'étudier spécifiquement la contribution interfaciale sur le module.

4.2.2.1 Fortes déformations

La figure 4.11 représente les mesures d'étirement uni-axial réalisées sur des films chargés à 1% v/v en nanoparticules, de tailles croissantes.

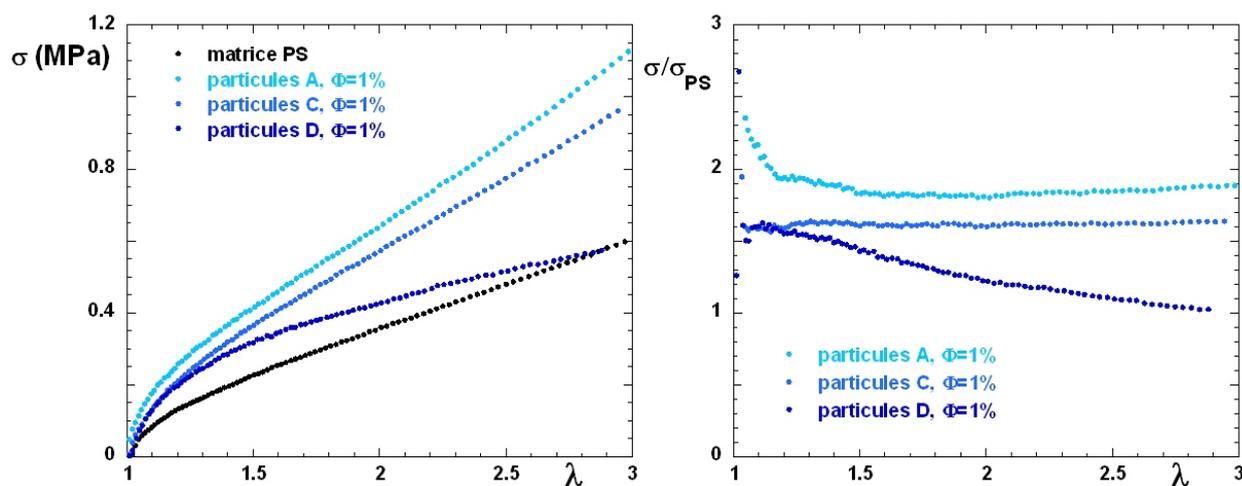


FIGURE 4.11 – À gauche, contrainte en fonction du taux d'élongation λ pour des nanocomposites à 1% v/v en nanoparticules de tailles différentes (A, C et D). La mesure a été réalisée à $T_g + 15^\circ\text{C}$ à une vitesse constante de déformation de 0.005 s^{-1} . À droite, facteur de renforcement obtenu en divisant la courbe des nanocomposites chargés par celle de la matrice pure de PS.

4.2 Étude des systèmes hors champ magnétique

On observe une augmentation de la contrainte lorsque la taille des particules diminue, ce qui est en accord avec l'effet de l'augmentation de l'interface. Cet effet est particulièrement bien visible aux fortes déformations où les courbes des nanoparticules A et C s'éloignent de la celle de la matrice pure, contrairement aux plus grosses particules D, dont la courbe rejoint le module de la matrice vers $\lambda = 3$. Ce phénomène se retrouve sur le facteur de renforcement où la valeur du plateau aux fortes déformations est d'autant plus élevée que la taille des particules est petite. Ce résultat montre que pour les particules les plus grandes (N_{agr} le plus petit), le renforcement rejoint un comportement classique hydrodynamique à grandes déformations (cas connu lorsque les renforts sont de grande taille). Pour les deux autres cas, on observe une contribution résiduelle à grande déformation qui est due, soit aux agrégats (morphologie, réarrangements, réseau...), soit à une contribution des chaînes (changement de mobilité et/ou de conformation).

4.2.2.2 Faibles déformations

Le but ici est de faire varier la surface de contact entre le polymère et la charge, pour une dispersion très en dessous du seuil de percolation des charges, afin de voir si on peut détecter une contribution interfaciale par des mesures d'ARES. La figure 4.12 représente les modules G' et G'' pour des films à la même concentration volumique en particules (0.05%), mais synthétisés avec des tailles différentes (A et D).

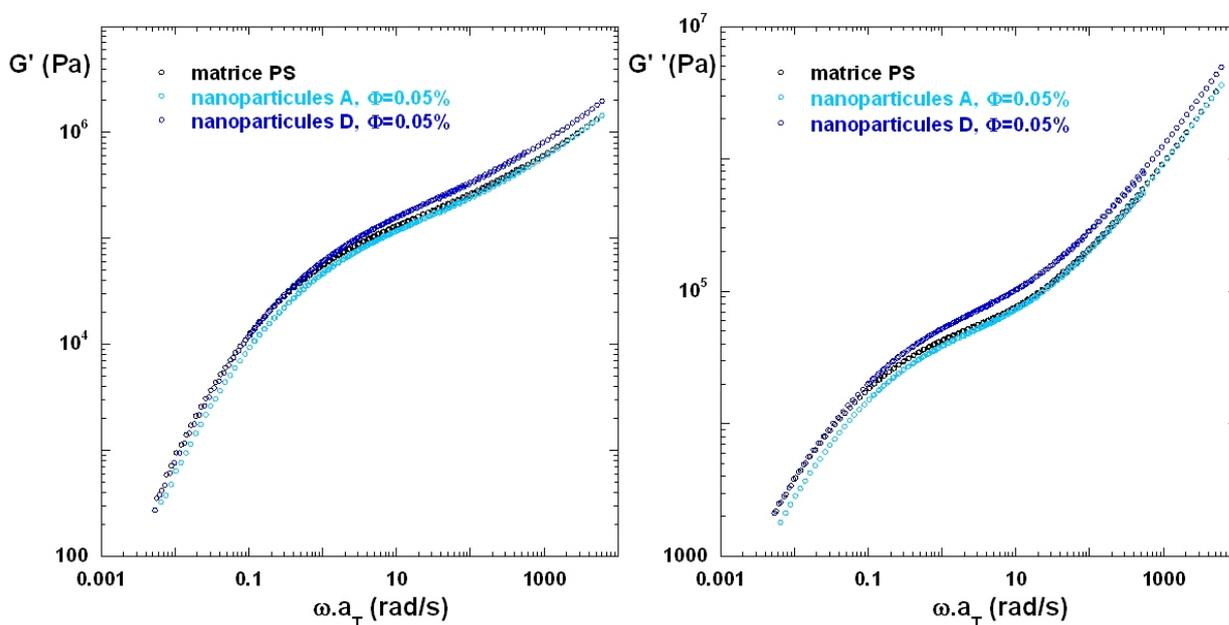


FIGURE 4.12 – Modules élastique G' (à gauche) et de perte G'' (à droite) de nanocomposites à $\phi_{part} = 0.05\%$ pour deux tailles différentes (A et D), comparés à ceux de la matrice non chargée.

Ces échantillons très faiblement concentrés ($\phi_{part} = 0.05\%$) ont un comportement simi-

laire à celui de la matrice non chargée sur toute la gamme de fréquences, notamment au niveau des temps longs. À cette concentration, les supra-agrégats ont une fraction volumique effective très faible et l'effet de renforcement induit par les charges est négligeable. Nous avons donc réalisé la même étude sur des films légèrement plus concentrés en charges à $\phi_{part}=0.5\%$ pour 4 tailles de particules (*cf* figure 4.13).

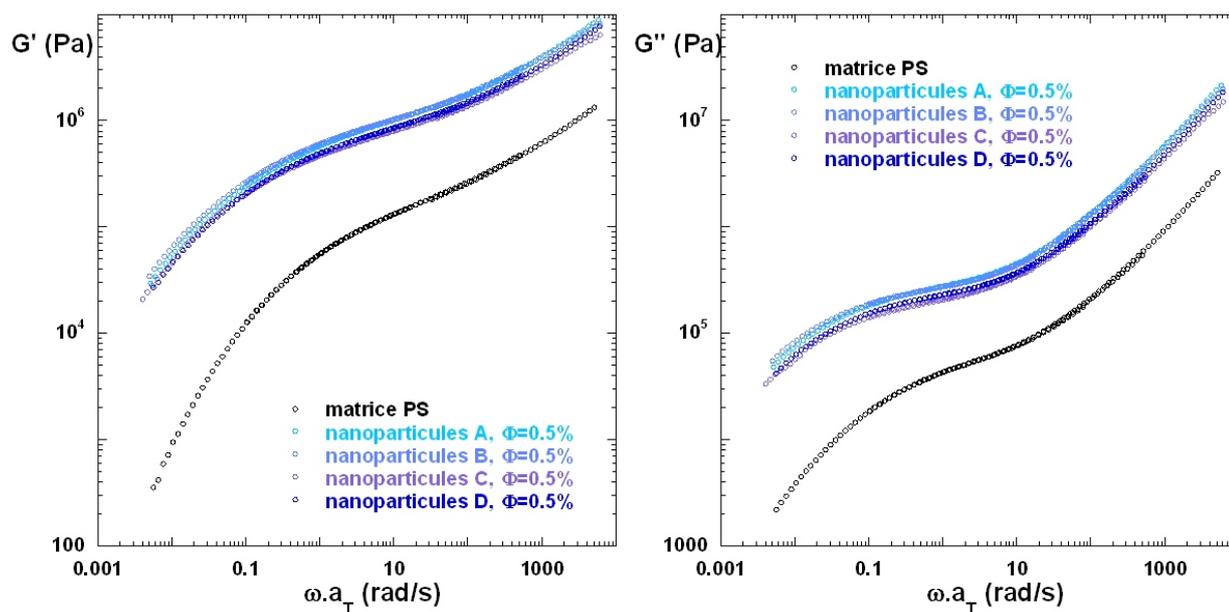


FIGURE 4.13 – Module élastique G' (à gauche) et de perte G'' (à droite) de nanocomposites à $\phi_{part} = 0.5\%$ pour deux tailles différentes (A, B, C et D), comparés à ceux de la matrice non chargée.

Pour une concentration donnée, on retrouve les effets observés précédemment avec augmentation du plateau et des temps longs aux basses fréquences. Par contre, cet effet est identique quelle que soit la surface spécifique des agrégats primaires, indiquant que les variations d'interface considérées ne permettent pas ici de voir de différences sur la relaxation, la conformation ou l'adsorption des chaînes de polymère. Ce résultat confirme que la transition solide-liquide n'est pas liée à une contribution interfaciale mais bien à un effet à longue distance. Cette conclusion est similaire à celle de Chevigny *et al*²⁰ qui ont comparé des systèmes greffés/non greffés et à Jouault *et al* qui ont fait varier la nature du polymère (PMMA/PS).

[20] C. Chevigny, F. Dalmas, E. Di Cola, D. Gigmes, D. Bertin, F. Boue, and J. Jestin. Polymer-grafted-nanoparticles nanocomposites : Dispersion, grafted chain conformation, and rheological behavior. *Macromolecules*, 44(1) :122–133, 2011.

4.3 Étude des systèmes sous champ magnétique

4.3.1 Résistance à l'étirement

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de l'anisotropie de la structure des charges (*cf* chapitre 2.1.4) obtenue, sur les propriétés de renforcement macroscopique⁸⁵. Nous avons effectué des étirements uni-axiaux sur les différents échantillons couvrant une gamme de dispersions en nanoparticules variant de totalement isotropes à anisotropes quasi 1D. Trois concentrations d'intérêt ont été sélectionnées : 0.05% v/v (en régime dilué), 1% v/v (en dessous du seuil de connectivité) et 3% v/v (vers le seuil de connectivité), pour différentes tailles de particules (A, C et D) et 3 intensités de champ magnétique (0 Gauss, 100 Gauss, 600 Gauss). Les échantillons synthétisés sous champ magnétique ont été étirés dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ appliqué durant la synthèse, comme indiqué sur le schéma 4.14 afin d'observer d'éventuelles différences au niveau de la réponse mécanique en fonction de l'anisotropie structurale des charges.

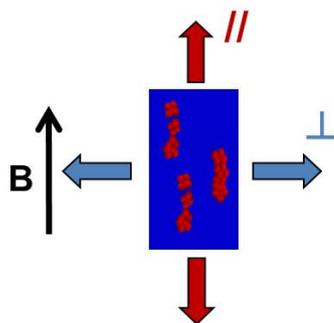


FIGURE 4.14 – Représentation schématique de l'étirement uni-axial d'un échantillon possédant une structure anisotrope. La flèche rouge correspond à l'étirement parallèle au champ (et à l'alignement des particules) et la flèche bleue à un étirement perpendiculairement au champ (et à l'alignement des particules).

Les figures 4.15, 4.16 et 4.17 représentent les mesures d'étirement uni-axial réalisées sur les échantillons synthétisés sous un champ magnétique de 600 Gauss, pour les 3 tailles de particules. Dans tous les cas, les mesures sont comparées à celle de l'échantillon correspondant synthétisé hors champ magnétique ainsi qu'à la matrice non chargée.

La modulation de l'anisotropie structurale des charges engendre des comportements mécaniques anisotropes différents. Les plus spectaculaires sont obtenus pour les nanoparticules D (*cf* figure 4.15), où l'alignement des particules le long du champ magnétique est le plus important. À 0.05% v/v en charges, concentration pour laquelle les agrégats primaires forment

[85] A. S. Robbes, F. Cousin, F. Meneau, F. Dalmas, F. Boue, and J. Jestin. Nanocomposite materials with controlled anisotropic reinforcement triggered by magnetic self-assembly. *Macromolecules*, Accepted, 2011.

Nanoparticules D, 600G

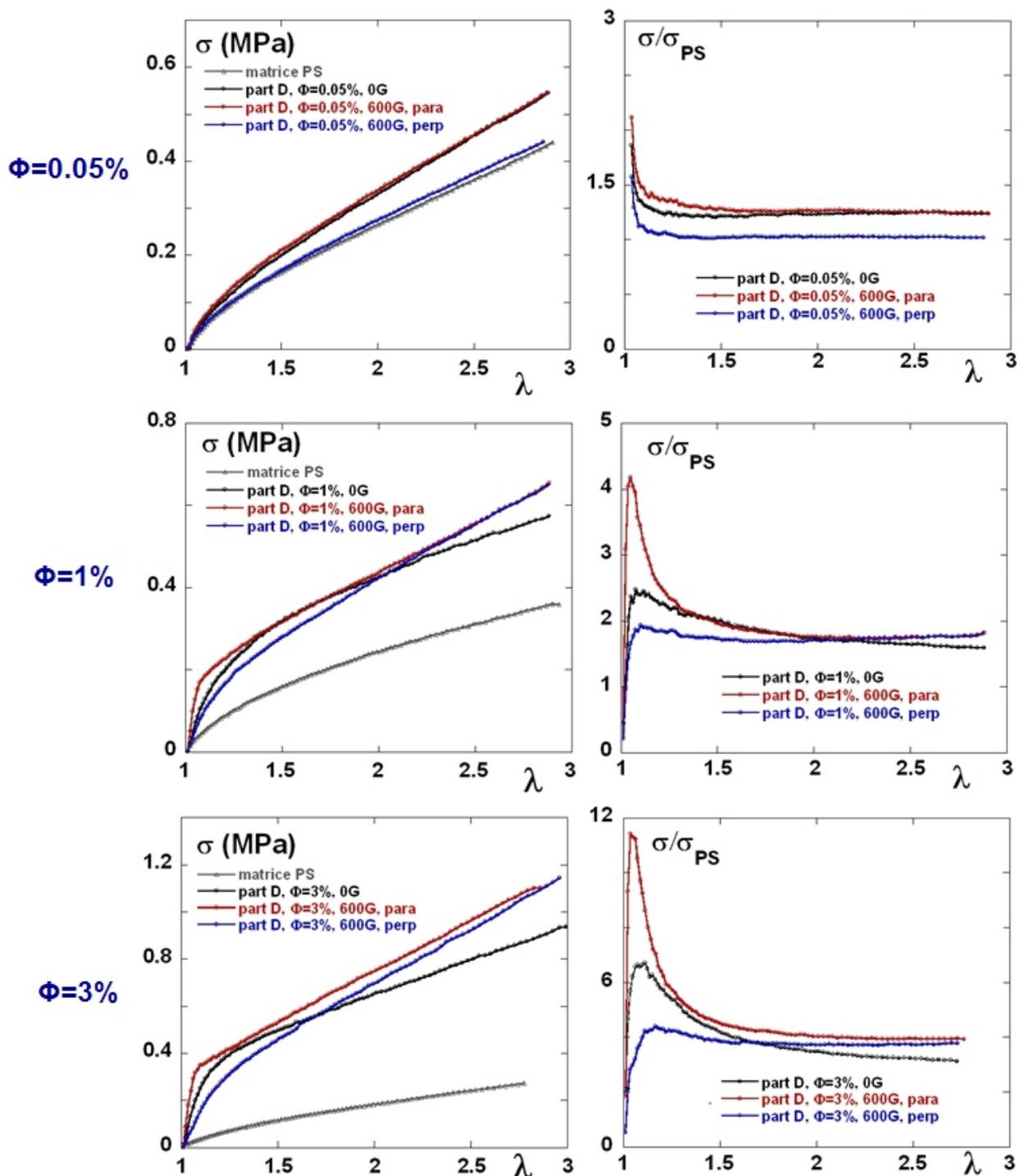


FIGURE 4.15 – À gauche, courbes contrainte *vs* déformation pour les nanocomposites chargés avec des nanoparticules D à 0.05% v/v, 1% v/v et 3% v/v. À droite, facteur de renforcement obtenu en divisant la courbe contrainte/déformation du nanocomposite par celle de la matrice pure. La matrice non chargée est représentée en gris, l'échantillon synthétisé hors champ magnétique est représenté en noir, l'échantillon synthétisé sous un champ magnétique de 600 Gauss, étiré parallèlement au champ est représenté en rouge, et celui étiré perpendiculairement au champ est représenté en bleu.

Nanoparticules C, 600G

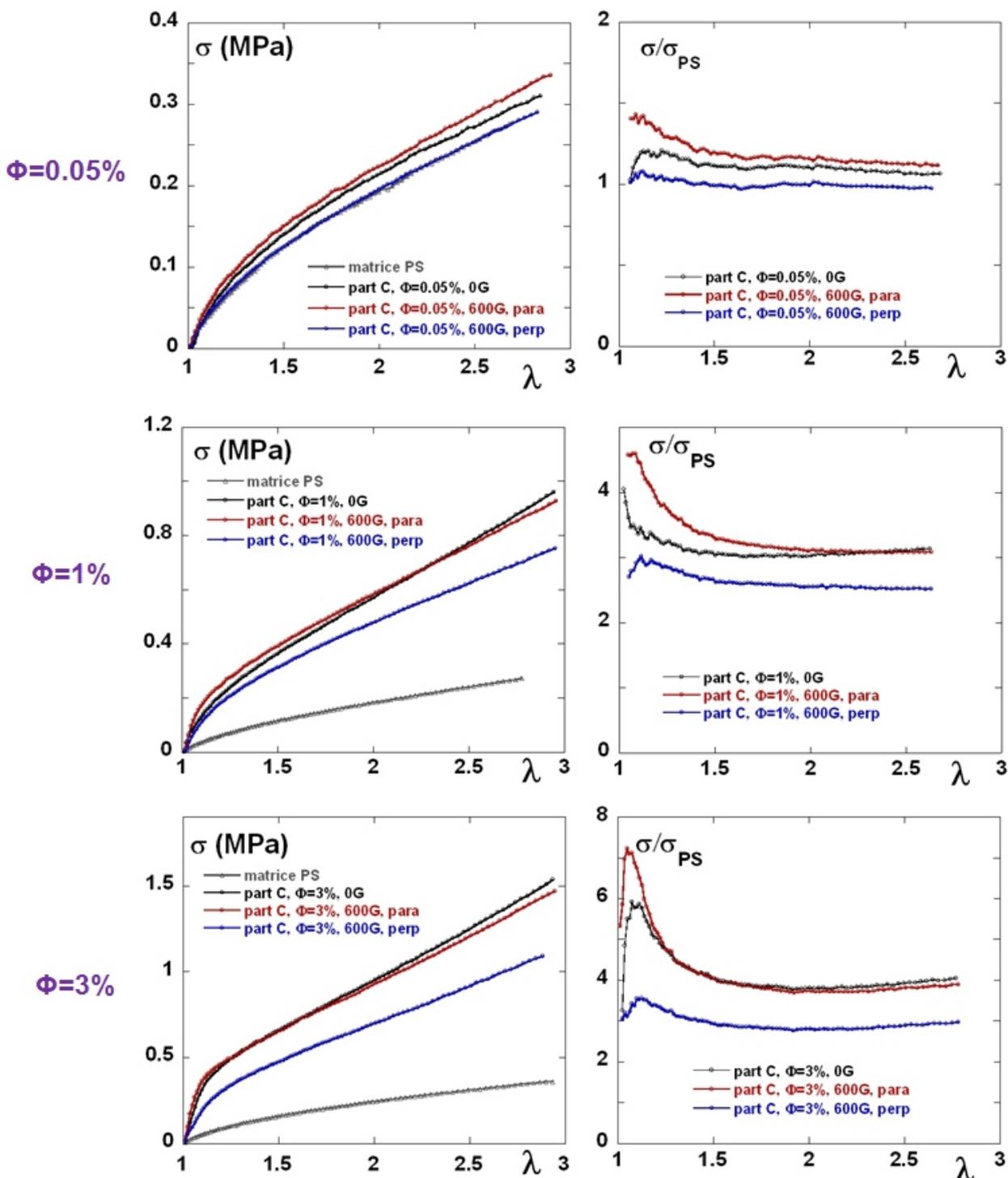


FIGURE 4.16 – À gauche, courbes contrainte *vs* déformation pour les nanocomposites chargés avec des nanoparticules C à 0.05% v/v, 1% v/v et 3% v/v. À droite, facteur de renforcement obtenu en divisant la courbe contrainte/déformation du nanocomposite par celle de la matrice pure. La matrice non chargée est représentée en gris, l'échantillon synthétisé hors champ magnétique est représenté en noir, l'échantillon synthétisé sous un champ magnétique de 600 Gauss, étiré parallèlement au champ est représenté en rouge, et celui étiré perpendiculairement au champ est représenté en bleu.

Nanoparticules A, 600G

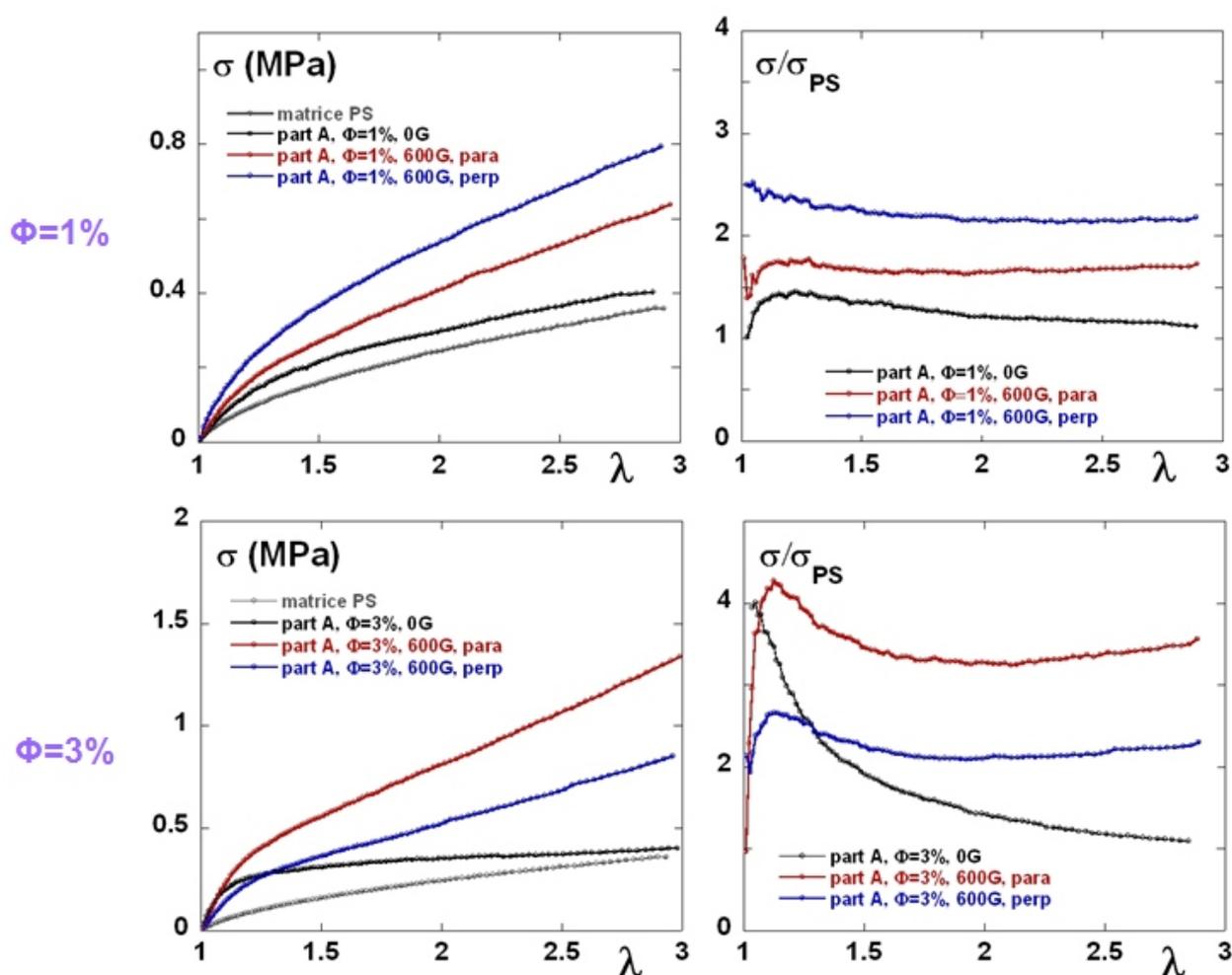


FIGURE 4.17 – À gauche, courbes contrainte *vs* déformation pour les nanocomposites chargés avec des nanoparticules A à 1% v/v et 3% v/v. À droite, facteur de renforcement obtenu en divisant la courbe contrainte/déformation du nanocomposite par celle de la matrice pure. La matrice non chargée est représentée en gris, l'échantillon synthétisé hors champ magnétique est représenté en noir, l'échantillon synthétisé sous un champ magnétique de 600 Gauss, étiré parallèlement au champ est représenté en rouge, et celui étiré perpendiculairement au champ est représenté en bleu.

4.3 Étude des systèmes sous champ magnétique

des structures alignées parallèlement au champ, le renforcement reste modéré du fait de la faible concentration en particules. Lorsque l'échantillon est étiré dans la direction de l'alignement des chaînes de particules, le facteur de renforcement est légèrement supérieur à celui de l'échantillon synthétisé hors champ magnétique, et lorsqu'il est étiré perpendiculairement, le renforcement est beaucoup plus faible et proche du cas de la matrice non chargée. Ce comportement est caractéristique d'un renforcement 1D. En régime concentré, le renforcement est plus important et fortement anisotrope. Dans le cas de l'échantillon synthétisé hors champ, le facteur de renforcement montre un maximum vers $\lambda = 1.2$ dont l'amplitude est directement liée à la concentration des particules, avec une valeur de 2.5 à $\phi_{part} = 1\%$ et de 6.5 à $\phi_{part} = 3\%$. Dans le cas des échantillons réalisés sous champ, le maximum aux faibles déformations est marqué pour les nanocomposites étirés dans la direction parallèle au champ, et est d'autant plus prononcé que la concentration en particules est importante. Le système se comporte comme un réseau connecté dans la direction de l'alignement des chaînes de particules. La position du maximum λ_{max} est identique pour les 2 concentrations, car son amplitude augmente quasiment de manière linéaire avec la fraction volumique. Il correspond donc à la rupture des chaînes de nanoparticules, dont le nombre est proportionnel à la fraction volumique. Cette situation implique donc la formation d'un réseau connecté uni-dimensionnel, où les points de rupture sont réduits par rapport au cas classique d'un réseau 3D. De plus, la diminution lente du facteur de renforcement avec le taux d'élongation pourrait provenir de corrélations latérales spécifiques d'orientation entre les chaînes rompues. Cela permet de maintenir une contrainte résiduelle relativement importante aux larges déformations. Cet effet a déjà été observé sur des systèmes de nanolatex renforcés par des nanoparticules magnétiques, étirés parallèlement à l'alignement des charges⁶. Dans le cas des échantillons étirés perpendiculairement au champ magnétique, le maximum observé dans le cas parallèle aux faibles déformations n'est plus présent. Le système se comporte de manière similaire à un nanocomposite faiblement chargé en nanoparticules.

Dans le régime des faibles déformations, l'échantillon étiré perpendiculairement au champ a un module d'Young environ 3 fois plus faible que celui étiré parallèlement. Ceci provient de la connectivité entre particules quasi inexistante dans le sens perpendiculaire. L'échantillon synthétisé hors champ a un comportement intermédiaire entre le cas parallèle et perpendiculaire, du fait d'une connectivité moyenne. Aux larges déformations, les 2 courbes (parallèle et perpendiculaire) des facteurs de renforcement de l'échantillon réalisé sous champ magnétique convergent vers une même valeur, supérieure à celle de l'échantillon isotrope. En effet,

[6] J. Jestin, F. Cousin, I. Dubois, C. Menager, R. Schweins, J. Oberdisse, and F. Boue. Anisotropic reinforcement of nanocomposites tuned by magnetic orientation of the filler network. *Advanced Materials*, 20(13) :2533–2540, 2008.

lorsque les échantillons sont synthétisés avec un champ magnétique, les agrégats primaires disparaissent. Cet effet provient donc d'une surface de contact plus importante entre les nanoparticules et les chaînes polymère, dans le cas de chaînes de particules alignées, que dans le cas d'agrégats primaires dispersés de manière isotrope. Dans tous les cas, la valeur du plateau atteinte est supérieure à 1.

Les mêmes types de comportement sont observés avec les nanoparticules C (*cf* figure 4.16), dont la dispersion, à la fois hors champ et sous champ, est proche de celle des nanoparticules D. Néanmoins, l'anisotropie structurale étant moins marquée, on retrouve cet effet sur les propriétés mécaniques avec des facteurs de renforcement moins élevés pour des cas équivalents en concentration.

Concernant les nanoparticules A (*cf* figure 4.17), la structure des charges étant quasiment isotrope, les effets sont beaucoup moins marqués. Dans le cas $\phi_{part} = 1\%$ v/v, on peut considérer que les 3 échantillons ont le même comportement, les différences en terme de contrainte étant relativement faibles.

Après avoir vu l'influence de la taille des objets et de leur concentration, nous allons étudier l'influence de l'intensité du champ magnétique appliqué. Les figures 4.18 et 4.19 représentent les mesures d'étirement uni-axial réalisées sur les échantillons synthétisés sous un champ magnétique de 100 Gauss. Comme précédemment, ils sont comparés au cas isotrope et à la matrice pure de PS. La dispersion des charges étant beaucoup moins anisotrope, les effets constatés pour les échantillons synthétisés sous un champ de 600 Gauss ne sont quasiment plus visibles. On constate néanmoins une légère différence entre les échantillons étirés parallèlement ou perpendiculairement au champ pour les nanoparticules D. Nous verrons dans le chapitre 5 comment on peut comprendre ces différences en suivant par DXPA l'évolution structurale des charges, lorsque les échantillons sont étirés parallèlement ou perpendiculairement au champ magnétique.

4.3.2 Corrélation quantitative entre l'anisotropie structurale des charges et l'anisotropie des propriétés mécaniques

Dans cette section nous allons tenter de corréliser les propriétés mécaniques anisotropes observées ci-dessus, avec l'anisotropie de la structure des charges⁸⁵, qui est modulable avec la taille et la concentration en particules et par l'intensité du champ magnétique appliqué. La figure 4.20 représente une telle corrélation pour tous les échantillons synthétisés à $\phi_{part}=1\%$ et 3% v/v sous champ magnétique. Nous n'avons pas considéré les échantillons dilués ($\phi_{part}=0.05\%$) puisque le renforcement est très faible pour ces échantillons.

4.3 Étude des systèmes sous champ magnétique

Nanoparticules C, 100G

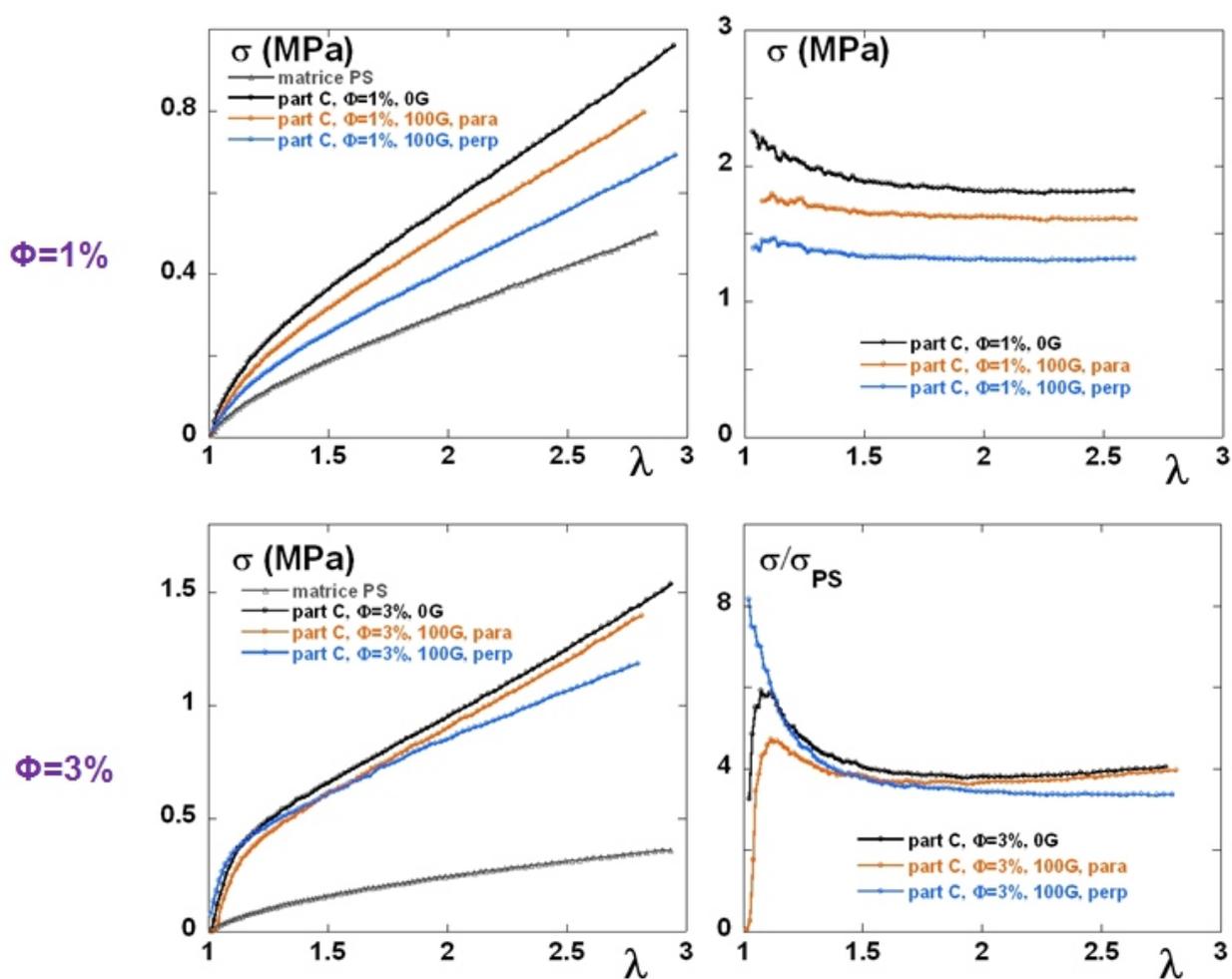


FIGURE 4.18 – À gauche, courbes contrainte/déformation pour les nanocomposites chargés avec des nanoparticules C à 1% v/v et 3% v/v. À droite, facteur de renforcement obtenu en divisant la courbe contrainte/déformation du nanocomposite par celle de la matrice pure. La matrice non chargée est représentée en gris, l'échantillon synthétisé hors champ magnétique est représenté en noir, l'échantillon synthétisé sous un champ magnétique de 100 Gauss, étiré parallèlement au champ est représenté en rouge, et celui étiré perpendiculairement au champ est représenté en bleu.

Nanoparticules D, 100G

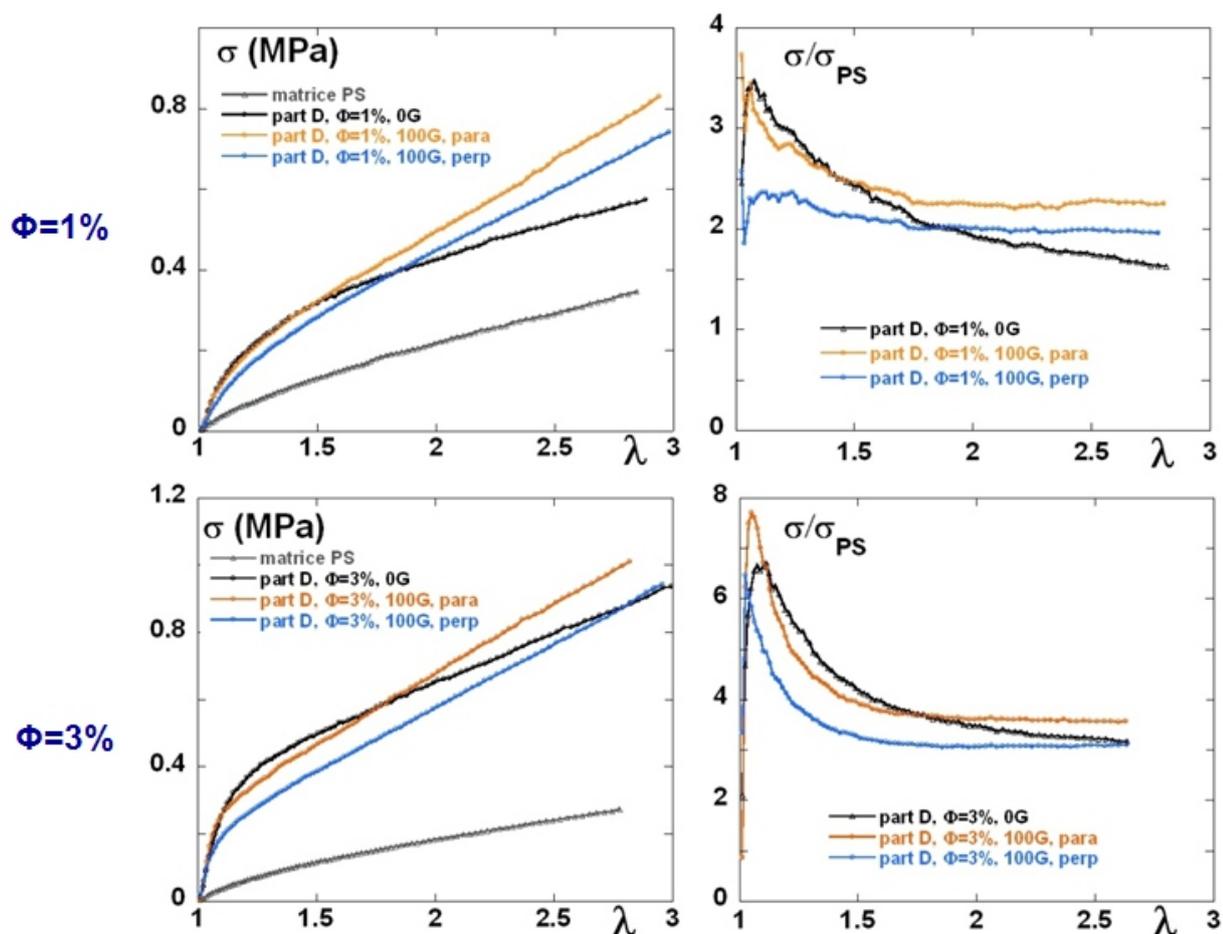


FIGURE 4.19 – À gauche, courbes contrainte/déformation pour les nanocomposites chargés avec des nanoparticules D à 1% v/v et 3% v/v. À droite, facteur de renforcement obtenu en divisant la courbe contrainte/déformation du nanocomposite par celle de la matrice pure. La matrice non chargée est représentée en gris, l'échantillon synthétisé hors champ magnétique est représenté en noir, l'échantillon synthétisé sous un champ magnétique de 100 Gauss, étiré parallèlement au champ est représenté en rouge, et celui étiré perpendiculairement au champ est représenté en bleu.

4.3 Étude des systèmes sous champ magnétique

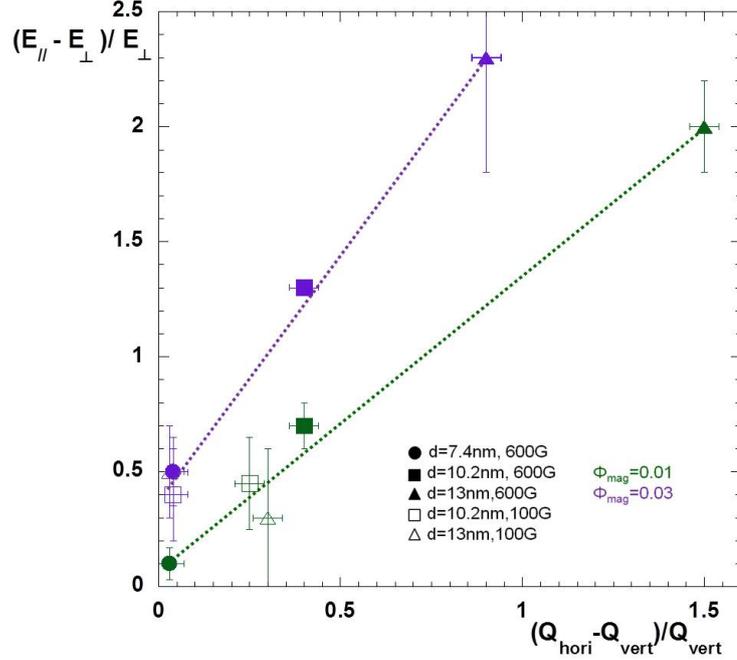


FIGURE 4.20 – Corrélation quantitative de l’anisotropie des propriétés mécaniques macroscopiques avec l’anisotropie de la nanostructure des charges pour les échantillons à $\phi_{\text{part}}=1\%$ et 3% v/v synthétisés sous champ magnétique (100 et 600 Gauss).

Pour quantifier l’anisotropie des propriétés mécaniques d’un échantillon donné, nous avons extrait son module d’Young dans la direction parallèle ($E_{//}$) et perpendiculaire (E_{\perp}) au champ magnétique, afin de calculer $(E_{//} - E_{\perp}) / (E_{\perp})$. Une valeur de ce rapport égale à zéro correspond donc à des propriétés mécaniques isotropes. Elle est d’autant plus élevée que l’anisotropie est marquée. La détermination de l’anisotropie structurale a été réalisée en considérant l’invariant de diffusion, comme il a déjà été présenté dans la section 2.1.4.3. L’anisotropie globale de la nanostructure des charges est alors quantifiée *via* la relation $(Q_{\text{hori}} - Q_{\text{vert}}) / (Q_{\text{vert}})$. On observe que la valeur de ce rapport augmente avec la taille des particules et avec l’intensité du champ magnétique appliqué. Ceci illustre le fait que l’anisotropie structurale des charges est principalement gouvernée par les interactions dipolaires magnétiques qui existent entre les particules. Remarquablement, on observe que, pour une concentration donnée en particules, toutes les données de $(E_{//} - E_{\perp}) / (E_{\perp})$ *versus* $(Q_{\text{hori}} - Q_{\text{vert}}) / (Q_{\text{vert}})$ des différents échantillons se superposent pratiquement le long d’une même droite. Comme le module d’Young varie linéairement avec la fraction volumique, la modulation de l’anisotropie locale des charges est directement convertie en propriétés mécaniques macroscopiques anisotropes. La pente des courbes augmente avec la fraction volumique en charges. Il n’existe pas de résultats dans la littérature illustrant ainsi une corrélation quantitative entre une propriété macroscopique d’un matériaux et sa structure à l’échelle locale. La linéarité observée expérimentalement constitue un résultat important qui devrait

aider à la modélisation des mécanismes de renforcement.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié **la réponse mécanique à faible et forte déformations** des systèmes chargés de nanoparticules nues et synthétisés hors champ magnétique, en fonction de la fraction volumique des charges et de leur taille. Les mesures de tractions uniaxiales ont permis de mettre en évidence un seuil de connectivité mécanique des charges qui correspond au seuil de connectivité structurale. Au delà du seuil, on observe une contrainte résiduelle qui peut être due soit à une contribution des chaînes de polymère, soit à une réorganisation des charges sous déformation. Comme nous avons vu dans le chapitre précédent sur l'étude de la conformation des chaînes, et comme nous verrons dans le chapitre suivant concernant l'évolution des charges sous étirement, il est clair que cette contribution provient essentiellement d'effets de réorganisations des charges. En dessous du seuil de connectivité, les charges sont très éloignées les unes des autres et on peut sonder plus finement la réponse mécanique du matériau pour des faibles déformations grâce à des mesures en cisaillement. Nous retrouvons les caractéristiques classiques d'une transition de type solide-liquide du matériau déjà observée sur des systèmes silice/PS. En variant la quantité d'interface, via la taille des particules, nous confirmons que cette transition est liée à un effet à longue portée, indépendant de la contribution interfaciale polymère/charge. Il est clair que les distances entre charges mises en œuvre sont trop grandes pour que cette transition puisse être expliquée par des effets de percolation de charges, de couches vitreuses ou de pontage des chaînes. Ceci est d'ailleurs confirmé dans le chapitre 3, par l'absence de modification de la conformation des chaînes en présence des charges. Le mécanisme reste donc à être élucidé, mais nos résultats sont en accord avec l'interprétation récente de Robertson¹³¹.

Les films synthétisés avec un champ magnétique présentent des **propriétés mécaniques anisotropes**, avec, pour le cas le plus anisotrope, un facteur de renforcement 3 fois plus important lorsque le film est étiré parallèlement à l'alignement des particules que s'il est étiré perpendiculairement. Cet effet est remarquable puisqu'il intervient pour une relative faible quantité de charges (3% v/v). Nous verrons dans le chapitre 5 comment il est possible de relier ce comportement mécanique, en particulier le maximum de la courbe de contrainte ainsi que la contrainte résiduelle à grande déformation, avec l'évolution structurale des charges sous déformation. L'anisotropie des propriétés mécaniques macroscopiques est d'autant plus marquée que l'anisotropie de la structure des charges est importante. Nous avons d'ailleurs pu **corrél quantitativement l'anisotropie de la microstructure des charges à l'anisotropie des propriétés mécaniques macroscopiques**, l'anisotropie structurale étant

4.4 Conclusion

principalement gouvernée par les interactions dipolaires magnétiques entre les nanoparticules. Une telle corrélation quantitative est une réelle avancée, à la fois pour la synthèse de nanocomposites que pour la compréhension des relations qui existent entre la structure locale des charges et les propriétés mécaniques finales du matériau. D'un point de vue pratique ce type de résultats va permettre l'optimisation du choix des paramètres pertinents qui gouvernent les propriétés mécaniques finales du matériau, tandis que d'un point du vue fondamental, de telles corrélations pourraient permettre d'améliorer les modèles existants, en déterminant les échelles spatiales caractéristiques pertinentes pour le renforcement.

CHAPITRE V

Chapitre 5

Évolution de la structure des charges et des chaînes sous déformation

5.1 Introduction

Les études de la réorganisation des charges et de la déformation des chaînes polymères sous déformation sont essentielles pour comprendre les mécanismes de renforcement dans les nanocomposites. Il s'agit ici de relier les propriétés mécaniques macroscopiques aux phénomènes de réorganisations spatiales qui se déroulent à l'échelle microscopique. Dans ce chapitre, nous étudierons l'évolution des particules de maghémite au sein du film sous déformation, en couplant la DXPA avec des images MET, ainsi que la déformation des chaînes libres de la matrice et des couronnes polymères par DNPA. Les mesures concerneront le cas des échantillons formés avec les particules nues, dont nous avons caractérisé les propriétés mécaniques dans le chapitre 4. Nous avons également étudié la déformation de la couronne de polymère sur les systèmes de particules greffées pour deux échantillons. Ces mesures sont présentées en annexe C.

5.1.1 Évolution de la structure des charges sous déformation

L'évolution de la structure des charges dans les nanocomposites sous déformation est peu étudiée dans la littérature, de part la complexité des phénomènes qui surviennent. Différentes techniques permettent de révéler l'anisotropie de la structure des charges au sein

de l'échantillon sous déformation : la microscopie électronique¹³⁷, l'AFM¹³⁸ et bien sûr les techniques de diffusion du rayonnement aux petits angles (X¹³⁹ et neutrons¹⁴⁰). Ces dernières permettent une étude plus précise, mais l'analyse des figures de diffusion 2D peut s'avérer très complexe. En effet, différentes formes ont pu être observées telles que des ellipses, des spots ou des papillons, qui résultent du réarrangement des charges créant, dans certaines directions, de nouvelles corrélations entre les objets. L'interprétation de ces figures nécessite le regroupement des données à la fois parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'étirement, et éventuellement dans d'autres directions intermédiaires. Rharbi *et al*¹²⁵ ont étudié par DNPA les réorganisations de nanoparticules de silice au sein d'une matrice de latex sous déformations. Deux types de figures de diffusion 2D ont été observées selon le taux de déformation imposé : aux faibles déformations ($\lambda = 1.24$), les auteurs ont obtenu une figure « papillon » à deux lobes qui caractérise un déplacement affine des particules et aux plus fortes déformations ($\lambda = 2.75$), la figure évolue vers l'apparition de 4 spots à 45° qui caractérise l'apparition d'un champ local de contraintes permettant aux particules de s'éviter et de dissiper plus d'énergie. Oberdisse *et al*¹⁴¹ ont reproduit ces figures de diffusion *via* des simulations. Le Diagon *et al*¹³⁸ ont observé par AFM des effets différents avec de fortes hétérogénéités du champ de contraintes à l'échelle locale, mais une conservation de l'affinité à plus grande échelle. Les auteurs expliquent ce phénomène par le confinement des chaînes polymère entre les charges qui modifient de manière aléatoire la réorganisation des charges. Sur un système expérimental plus proche du notre, Jestin *et al*⁶ ont étudié la réorganisation sous déformation d'agrégats de particules de maghémite alignés sous champ magnétique dans une matrice de latex. Les auteurs ont étiré les échantillons parallèlement et perpendiculairement à l'alignement des objets et ils ont observé par DNPA l'évolution de la structure des charges dans ces conditions. Lorsque l'échantillon est étiré dans la direction de l'alignement, les agrégats s'éloignent dans la direction parallèle à l'étirement, et

-
- [137] U. A. Handge and P. Potschke. Deformation and orientation during shear and elongation of a polycarbonate/carbon nanotubes composite in the melt. *Rheologica Acta*, 46(6) :889–898, 2007.
- [138] Y. Le Diagon, S. Mallarino, and C. Fretigny. Particle structuring under the effect of an uniaxial deformation in soft/hard nanocomposites. *European Physical Journal E*, 22(1) :77–83, 2007.
- [139] F. Ehrburger-Dolle, M. Hindermann-Bischoff, F. Livet, F. Bley, C. Rochas, and E. Geissler. Anisotropic ultra-small-angle x-ray scattering in carbon black filled polymers. *Langmuir*, 17(2) :329–334, 2001.
- [140] Y. Rharbi, F. Boue, M. Joanicot, and B. Cabane. Deformation of cellular polymeric films. *Macromolecules*, 29(12) :4346–4359, 1996.
- [125] Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, and F. Boue. Modes of deformation in a soft hard nanocomposite : A sans study. *Europhysics Letters*, 46(4) :472–478, 1999.
- [141] J. Oberdisse, Y. Rharbi, and F. Boue. Simulation of aggregate structure and sans-spectra in filled elastomers. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 10(1-2) :207–217, 2000.
- [6] J. Jestin, F. Cousin, I. Dubois, C. Menager, R. Schweins, J. Oberdisse, and F. Boue. Anisotropic reinforcement of nanocomposites tuned by magnetic orientation of the filler network. *Advanced Materials*, 20(13) :2533–2540, 2008.

5.1 Introduction

se rapprochent dans la direction perpendiculaire avec l'apparition de nouvelles corrélations latérales qui donnent un renforcement plus important dans cette direction. Lorsque l'échantillon est étiré perpendiculairement à l'alignement de la structure des charges, les agrégats initialement alignés sont détruits et la structure obtenue à grande déformation est similaire à celle d'un échantillon réalisé sans champ magnétique.

5.1.2 Évolution de la conformation des chaînes sous déformation

L'évolution de la conformation des chaînes de la matrice sous élongation est également un point important pour comprendre les mécanismes de renforcement dans les nanocomposites. De même que la conformation des chaînes dans les nanocomposites en présence de charges au repos est peu étudiée, la conformation de ces chaînes sous étirement est un point peu abordé dans la littérature pour les mêmes raisons : difficultés expérimentales et complexité des systèmes d'étude. Westermann *et al*¹⁴² ont observé par des mesures de DNPA une non-affinité de la déformation des chaînes avec un effet d'« *overstrain* » que les auteurs associent au renforcement, la déformation des charges étant affine. Cette étude a été réalisée sur des systèmes triblocks polyisoprène-polystyrène-polyisoprène (PI-PS-PI) jouant le rôle de charges dispersées dans du PI. Ces inhomogénéités de déformation sont variables selon la distance avec la charge et la nature des interactions entre les charges et le polymère. Par une mesure directe de la conformation des chaînes de PS dans un système PS/silice par DNPA, Jouault *et al*¹⁴³ n'ont observé aucune modification de la conformation de la chaîne étirée dans le film nanocomposite par rapport à la matrice seule. Ils en déduisent donc que le renforcement qu'ils mesurent est lié aux réorganisations non-affines des charges. D'autres études ont mis en évidence la non déformation des chaînes proches de la surface des charges, par des mesures de diffusion de rayonnement (X, neutrons)¹⁴⁴ et par des expériences de RMN du deutérium¹⁴⁵.

[142] S. Westermann, M. Kreitschmann, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, E. Straube, B. Farago, and G. Goerigk. Matrix chain deformation in reinforced networks : a sans approach. *Macromolecules*, 32(18) :5793–5802, 1999.

[143] N. Jouault, F. Dalmas, S. Said, E. Di Cola, R. Schweins, J. Jestin, and F. Boue. Direct small-angle-neutron-scattering observation of stretched chain conformation in nanocomposites : More insight on polymer contributions in mechanical reinforcement. *Physical Review E*, 82(3), 2010.

[144] A. Botti, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, V. Urban, and E. Straube. A microscopic look at the reinforcement of silica-filled rubbers. *Journal of Chemical Physics*, 124(17) :174908, 2006.

[145] P. Ekanayake, H. Menge, H. Schneider, M. E. Ries, M. G. Brereton, and P. G. Klein. Susceptibility effect of carbon black filler on the deuterium nmr line shape from poly(butadiene) networks. *Macromolecules*, 33(5) :1807–1812, 2000.

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

Tous les échantillons dont les propriétés mécaniques à grande déformation ont été étudiées au chapitre 4, ont été analysés par DXPA afin de suivre la réorganisation locale des particules à différents taux de déformation ($\lambda=1; 1.5; 3$ et 6), pour les 3 tailles de particules (A, C et D) et pour les 3 concentrations en charges (0.05% v/v, 1% v/v et 3% v/v) et ce, lorsqu'un champ magnétique est appliqué ou non. Pour ce faire, chaque échantillon a été étiré à $T_g+15^\circ\text{C}$ jusqu'à la déformation voulue, puis a été brusquement refroidi pour figer la structure. L'échantillon a alors été placé sous le faisceau de rayons X. Toutes les figures de diffusion 2D sont présentées en annexe B. Dans ce chapitre, nous avons fait le choix d'étudier plus particulièrement les plus grosses particules D pour lesquelles les effets sont les plus importants, et leur comportement sera comparé qualitativement à celui des autres particules.

5.2.1 Structure des échantillons réalisés sans champ magnétique appliqué

5.2.1.1 Traitement des données

Avant de décrire les résultats, nous allons détailler le traitement des figures de diffusion 2D et les conventions utilisées. Grâce à la DXPA, nous allons pouvoir suivre l'évolution de la structure des charges sous déformation, en analysant les images 2D en fonction du taux d'élongation. Avec l'étirement, les images 2D vont passer d'un spectre circulaire (caractéristique d'une dispersion isotrope) à une forme anisotrope. Il est alors nécessaire de regrouper les données le long de directions privilégiées, comme pour le traitement des structures anisotropes obtenues sous champ magnétique (*cf* chapitre 2). Dans ce cas précis, nous allons regrouper les données parallèlement et perpendiculairement à l'étirement, comme représenté sur la figure 5.1.

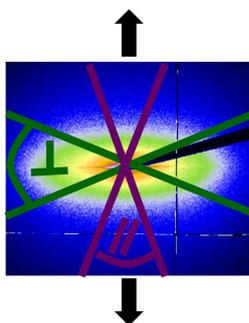


FIGURE 5.1 – Figure de diffusion 2D obtenue par DXPA, d'un échantillon étiré. Les données sont regroupées parallèlement (en violet) et perpendiculairement (en vert) à l'étirement.

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

5.2.1.2 Cas des échantillons dilués

Dans cette section nous allons nous intéresser au cas des particules D dispersées à 0.05% v/v dans le film nanocomposite étiré à différents λ . La figure 5.2 représente les images MET obtenues dans le cas où l'échantillon est faiblement étiré à $\lambda=1.5$.

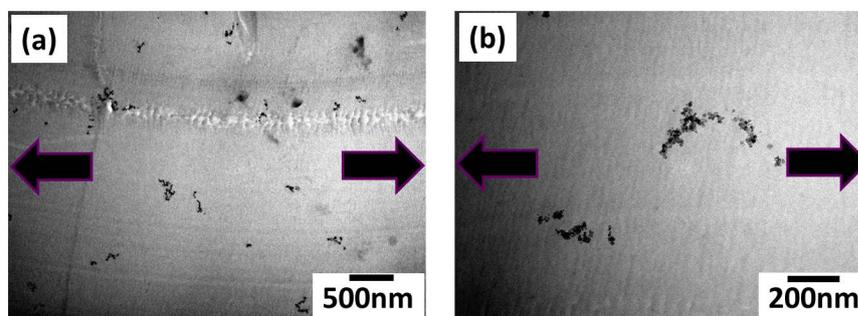


FIGURE 5.2 – Clichés MET du film nanocomposite chargé de particules D à 0.05% v/v et étiré à $\lambda=1.5$, à faible (a) et fort (b) grossissement. Les flèches noires indiquent le sens de l'étirement.

Pour ce faible taux d'élongation, les effets de la déformation ne sont pas clairement visibles, les supra-agrégats décrits au chapitre 2 ne semblent ni déformés ni orientés dans la direction de l'étirement. On observe sur ces images que les supra-agrégats sont très éloignés les uns des autres, l'analyse par DXPA ne va donc sonder que la réorganisation interne des supra-agrégats, c'est à dire l'évolution de la dispersion des agrégats primaires. À priori, les agrégats primaires peuvent bouger les uns par rapport aux autres, et on va supposer par la suite que ces derniers ne sont pas déformés durant l'étirement. On pourra alors extraire un facteur de structure inter-agrégats primaires, en divisant les intensités diffusées par le facteur de forme de l'agrégat primaire. La figure 5.3 représente les figures de diffusion 2D des différents échantillons.

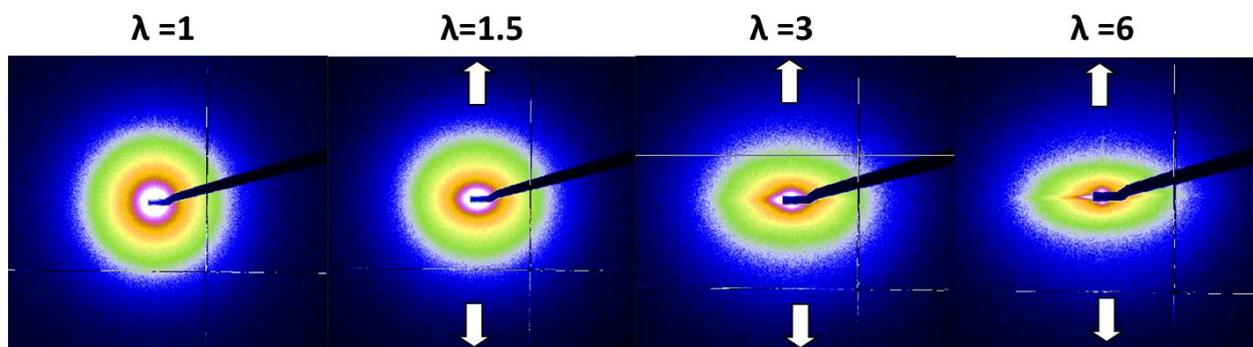


FIGURE 5.3 – Figures de diffusion 2D obtenues par DXPA pour le film nanocomposite chargé de nanoparticules D à 0.05% v/v et étiré à différents taux d'élongation (de gauche à droite : $\lambda=1$, 1.5, 3 et 6). Les flèches blanches représentent le sens de l'étirement. Ces figures correspondent à une configuration permettant de sonder les petits vecteurs de diffusion (7keV, 6.5m) où l'anisotropie est la plus importante.

Les effets de l'étirement sont visibles sur les figures de diffusion. Avec l'augmentation du taux d'élongation, on passe progressivement d'une figure circulaire, caractéristique d'une dispersion isotrope non étirée, à une forme anisotrope elliptique de plus en plus marquée pour les plus fortes déformations. Cette ellipse est caractéristique d'une déformation ou d'un alignement des objets dans le sens de l'étirement. À partir de $\lambda=3$, et surtout pour $\lambda=6$, on voit apparaître dans le sens horizontal un excès d'intensité caractérisé par une ligne intense au centre de l'ellipse, dont l'intensité diminue en allant vers les grands q . Cet effet est lié à la présence de craquelures qui surviennent dans l'échantillon durant l'étirement. Pour s'en assurer, nous avons réalisé des expériences d'étirement *in situ* de différents échantillons, grâce à un montage décrit en annexe F. Ce signal le long de la direction horizontale n'est pas présent à faible déformation et apparaît brusquement pour une déformation donnée. Puisque les charges se réorganisent continûment, il ne peut être lié qu'à l'apparition de craquelures. Il est présent quels que soient les échantillons, et son intensité est d'autant plus importante que le taux d'élongation est grand. On peut noter ici que ces effets n'étaient pas présents dans les systèmes nanocomposites silice/PS¹⁰, qui étaient beaucoup moins cassants en dessous de T_g : ceci confirme un effet spécifique de craquelures, qui se développe plus facilement en présence de maghémite. Les données sont ensuite regroupées dans les deux directions de l'étirement ($//$ et \perp) et les courbes 1D obtenues sont représentées sur la figure 5.4.

Dans la gamme des grands vecteurs de diffusion, jusqu'à $q=0.03\text{\AA}^{-1}$, toutes les courbes se superposent pour les différents taux d'élongation et les deux directions d'étirement. Les agrégats primaires ne sont pas donc pas déformés durant l'étirement, puisque l'épaule correspondante dans l'espace direct au contact entre les agrégats primaires (à $q=0.01\text{\AA}^{-1}$) est toujours présent et identique pour toutes les courbes. Aux q intermédiaires et pour les plus faibles valeurs de q , on observe, par rapport à l'échantillon non étiré, une diminution de l'intensité dans le sens parallèle et une augmentation de l'intensité dans le sens perpendiculaire. Ce système possède deux tailles caractéristiques : (i) un contact particule-particule à $\approx 0.045\text{\AA}^{-1}$ et (ii) un contact entre agrégats primaires à $\approx 0.01\text{\AA}^{-1}$. Afin de mettre en valeur ce deuxième épaulement, nous allons étudier le facteur de structure entre les agrégats primaires, obtenu en divisant les intensités diffusées par le facteur de forme des agrégats primaires formés des particules D. Pour les 2 directions de regroupement, le pic à 0.01\AA^{-1} , correspondant initialement à la distance de contact entre agrégats primaires, est modifié, illustrant le fait que les agrégats primaires se réorganisent. Parallèlement à l'étirement, la position du pic ne varie pas, mais son intensité décroît avec le taux d'élongation. Il y a donc

[10] N. Jouault. *Nanocomposites silice/polymère : Structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes, évolution sous déformation*. PhD thesis, Université de Bretagne sud, 2009.

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

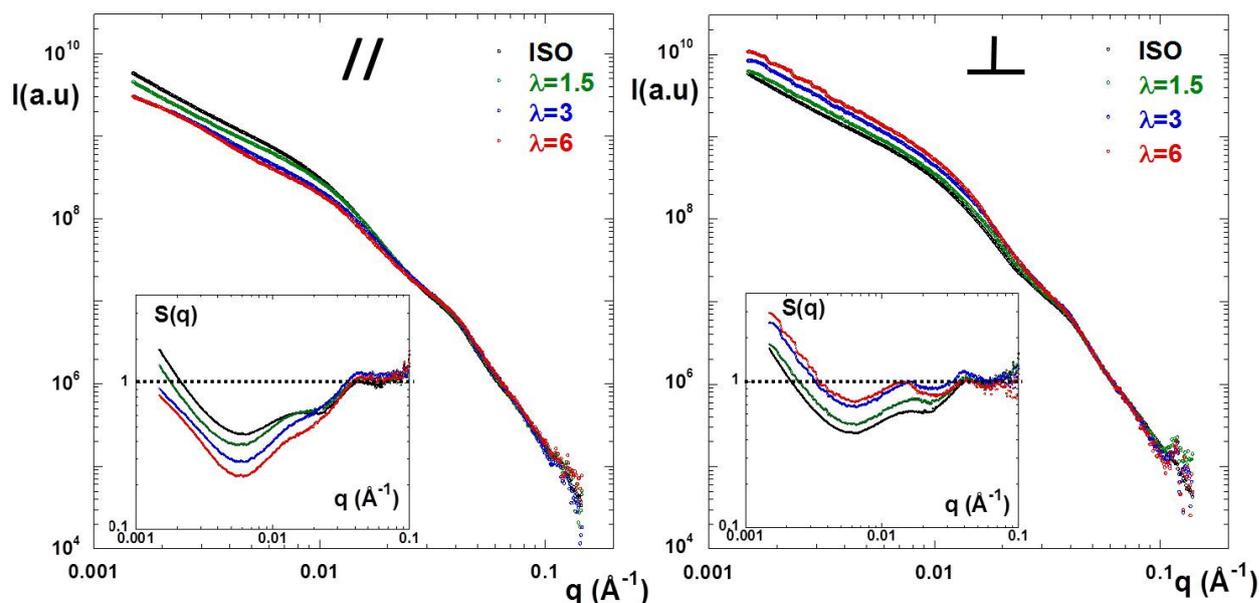


FIGURE 5.4 – Film nanocomposite chargé à 0.05% v/v en nanoparticules D. Spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l’étirement (à gauche) et perpendiculairement à l’étirement (à droite), pour différents taux d’élongation : $\lambda=1$ (en noir) ; 1.5 (en vert) ; 3 (en bleu) et 6 (en rouge). En insert sont représentés les facteurs de structure obtenus en divisant l’intensité diffusée par le facteur de forme de l’agrégat primaire formé de particules D.

une perte de corrélation entre les agrégats primaires dans cette direction, caractéristique de l’alignement progressif des agrégats primaires dans le sens de l’élongation. En revanche, perpendiculairement à l’étirement, le pic est d’autant plus intense que le taux d’élongation est élevé, montrant un gain de corrélation. Du fait de l’alignement, les corrélations latérales entre agrégats primaires au sein du supra-agrégat sont plus fortes.

On peut donc conclure qu’en régime dilué, la structure locale des agrégats primaires ne change pas, mais on observe donc un réarrangement des agrégats primaires entre eux au sein des supra-agrégats, avec un alignement progressif de ces derniers dans la direction parallèle à l’étirement. Le même comportement est observé sur les figures de diffusion 2D présentées en annexe B, pour les 2 autres tailles de particules.

5.2.1.3 Cas des échantillons plus concentrés

Dans un premier temps nous allons nous focaliser sur les films nanocomposites chargés à 1% v/v en particules D. À cette concentration, la structure en supra-agrégats formés d’agrégats primaires est moins marquée pour ces particules (*cf* chapitre 2, le pic de corrélation particule-particule est très peu visible). La figure 5.5 représente les images MET réalisées sur cet échantillon étiré à $\lambda=1.5$.

On voit clairement que les agrégats formés s’orientent dans la direction de l’étirement,

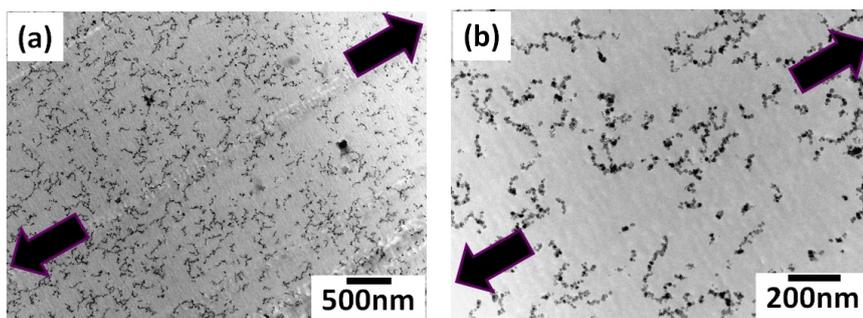


FIGURE 5.5 – Clichés MET du film nanocomposite chargé de particules D à 1% v/v et étiré à $\lambda=1.5$, à faible (a) et fort (b) grossissement. Les flèches noires indiquent le sens de l'étirement.

même pour ce faible taux d'élongation. Nous nous situons dans un régime suffisamment concentré pour que les distances moyennes caractéristiques entre les agrégats secondaires soient visibles en DXPA. L'analyse des échantillons va donc permettre de suivre la réorganisation des agrégats secondaires durant la déformation. La figure 5.6 représente les figures de diffusion 2D obtenues par DXPA à différents λ .

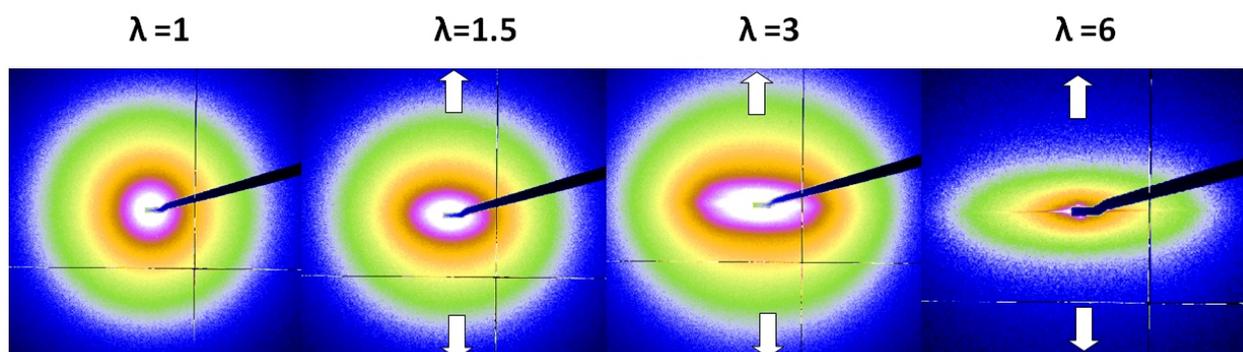


FIGURE 5.6 – Figures de diffusion 2D obtenues par DXPA pour le film nanocomposite chargé de nanoparticules D à 1% v/v et étiré à différents taux d'élongation (de gauche à droite : $\lambda=1, 1.5, 3$ et 6). Les flèches blanches représentent le sens de l'étirement. Ces figures correspondent à une configuration permettant de sonder les petits vecteurs de diffusion (7keV, 6.5m) où l'anisotropie est la plus importante.

À $\lambda=1$, la figure est isotrope et devient progressivement anisotrope avec une forme anisotrope qui semble à priori elliptique (en plus de la ligne de forte intensité en direction horizontale liée aux craquelures). Mais une observation plus précise montre qu'il s'y superpose deux ellipses situées de part et d'autre du cache-faisceau verticalement. Ceci est caractéristique des « effets papillons » dus à l'augmentation des corrélations en direction parallèle. On peut l'observer également sur les spectres 1D des intensités diffusées dans les 2 directions, représentés sur la figure 5.7.

Aux grands q toutes les courbes se superposent et à partir des q intermédiaires, on observe le même effet que pour le cas dilué au niveau de l'intensité des courbes, avec une baisse de l'intensité parallèlement à l'étirement et une augmentation de l'intensité dans la direction

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

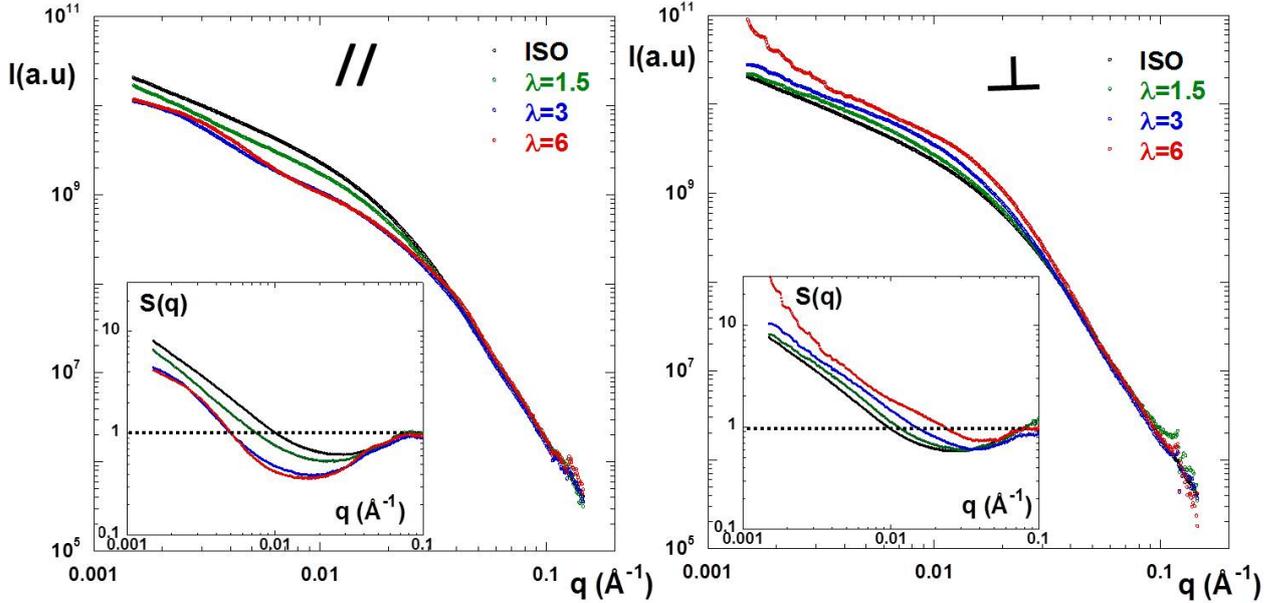


FIGURE 5.7 – Film nanocomposite chargé à 1% v/v en nanoparticules D. Spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l’étirement (à gauche) et perpendiculairement à l’étirement (à droite), pour différents taux d’élongation : $\lambda=1$ (en noir) ; 1.5 (en vert) ; 3 (en bleu) et 6 (en rouge). En insert sont représentés les facteurs de structure obtenus en divisant l’intensité diffusée par le facteur de forme des particules D.

perpendiculaire. L’épaule à $q=0.01\text{\AA}^{-1}$ correspondant dans l’espace direct au contact entre les agrégats primaires a disparu. Ceci vient du fait qu’à cette concentration, et pour les nanoparticules D, les agrégats primaires n’existent plus ou très peu. Pour calculer les facteurs de structure représentés en insert, nous pouvons donc diviser les intensités diffusées par le facteur de forme des nanoparticules D. Dans la direction perpendiculaire, la position du puit de corrélation se déplace vers les grands q . Ce déplacement provient d’un changement de pente aux q intermédiaires lié à une déformation des agrégats. Ce phénomène est beaucoup plus prononcé dans la direction parallèle où le pic se déplace cette fois vers les petits q . L’étirement des échantillons provoque donc une réorganisation progressive des particules au sein des agrégats avec un alignement le long de la direction parallèle. Si on s’intéresse maintenant aux petits q sur les courbes d’intensité diffusée, nous avons accès aux corrélations entre les supra-agrégats. On voit apparaître pour les plus grandes déformations un pic dans le sens parallèle à l’étirement, particulièrement visible sur le facteur de structure vers $q=0.002\text{\AA}^{-1}$. Ce pic correspond dans l’espace direct à une distance caractéristique d’environ 315nm et il est probablement lié à la distance entre les supra-agrégats dans la direction horizontale, qui sont alignés le long de l’étirement.

Les mêmes phénomènes sont observés à $\phi_{part}=3\%$ v/v, comme le montre la figure 5.8, qui regroupe les images de diffusion 2D et les spectres 1D correspondants.

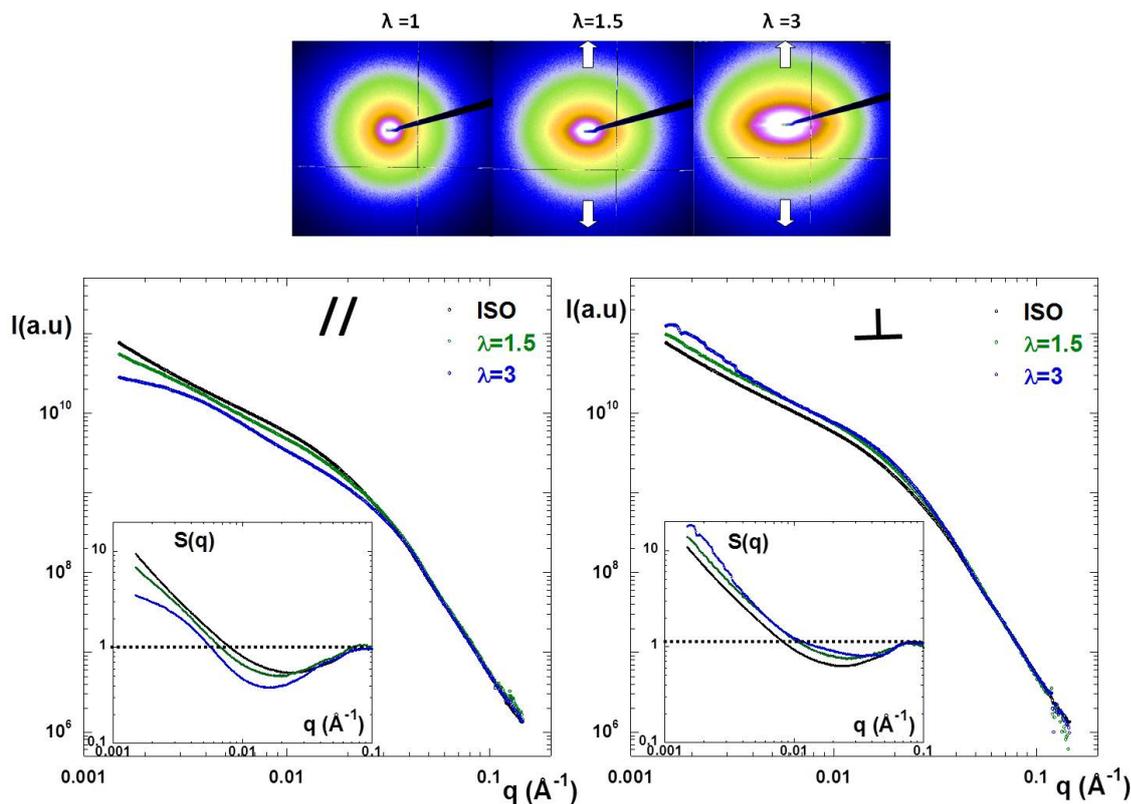


FIGURE 5.8 – Film nanocomposite chargé à 3% v/v en nanoparticules D. En haut : figures de diffusion 2D obtenues par DXPA. En bas : spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l’étirement (à gauche) et perpendiculairement à l’étirement (à droite), pour différents taux d’élongation : $\lambda=1$ (en noir) ; 1.5 (en vert) et 3 (en bleu). En insert sont représentés les facteurs de structure obtenus en divisant l’intensité diffusée par le facteur de forme des particules D.

Du fait de la concentration plus élevée, on voit apparaître plus rapidement le pic aux petits q sur le facteur de structure (bien visible à seulement $\lambda=3$). Les supra-agrégats s’alignent le long de l’étirement et se rapprochent dans la direction perpendiculaire.

5.2.2 Structure des échantillons réalisés sous champ magnétique

Pour les échantillons possédant à l’origine une structure plus ou moins alignée par un champ magnétique, il va être intéressant d’observer la réorganisation des charges dans le cas où le film est étiré parallèlement à l’alignement des objets mais également perpendiculairement à cette direction. Avant d’analyser les données, il convient de poser les conventions utilisées.

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

5.2.2.1 Traitement des données

Quel que soit le sens de l'étirement, l'échantillon est toujours placé de telle sorte que l'alignement originel des objets par le champ magnétique soit placé dans la direction verticale dans l'espace direct, comme l'indique la figure 5.9. Le regroupement des données se fait ensuite selon le sens de l'étirement, c'est à dire parallèlement ou perpendiculairement à la déformation imposée.

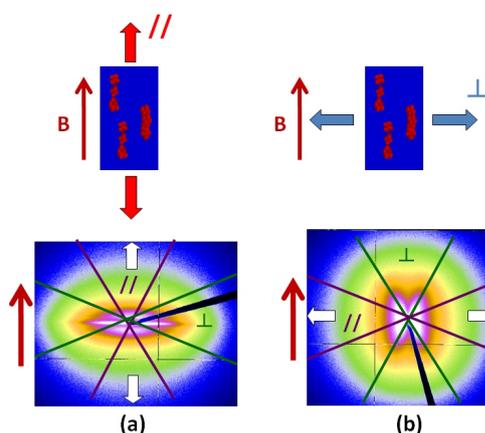


FIGURE 5.9 – Convention utilisée pour regrouper les données. L'alignement originel des agrégats, c'est à dire le sens du champ magnétique appliqué durant la synthèse, est toujours placé selon la direction verticale. Le regroupement des données se fait ensuite parallèlement ou perpendiculairement à l'étirement.

5.2.2.2 Étirement parallèlement au champ magnétique

Nous allons nous focaliser dans un premier temps sur le cas où les échantillons sont étirés parallèlement à l'alignement des objets. Comme précédemment, le régime dilué puis le régime concentré vont être étudiés sur les films nanocomposites chargés avec les nanoparticules D et synthétisés avec un champ magnétique de 600 Gauss, sachant que toutes les figures de diffusion 2D de tous les échantillons sont représentées en annexe B.

Régime dilué : $\phi_{part}=0.05\%$

La figure 5.10 représente les images de microscopie réalisées sur le film nanocomposite chargé à 0.05% v/v en nanoparticules D et étiré à $\lambda=1.5$.

Pour un étirement relativement faible, il semble que les supra-agrégats se fractionnent dans la direction parallèle à l'étirement. La figure 5.11 représente les figures de diffusion 2D obtenues par DXPA, pour différents λ .

La forme en « huit inversé » (∞), caractéristique de chaînes d'objets alignés très longues, devient sous étirement peu à peu elliptique, caractéristique d'objets alignés de dimension

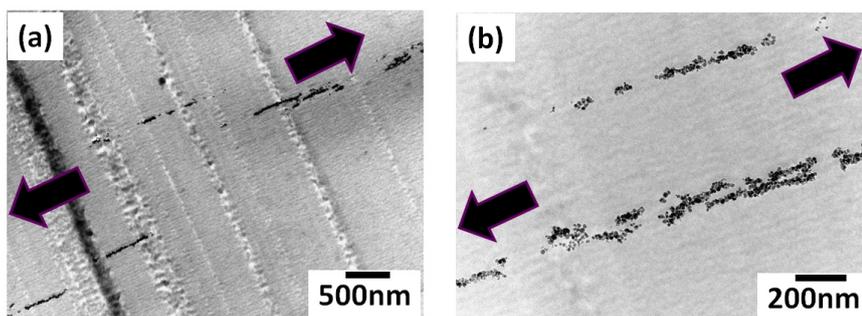


FIGURE 5.10 – Clichés MET du film nanocomposite chargé de particules D synthétisé avec un champ magnétique de 600 Gauss, à 0.05% v/v et étiré à $\lambda=1.5$, à faible (a) et fort (b) grossissement. Les flèches noires indiquent le sens de l'étirement qui est parallèle à l'alignement des objets.

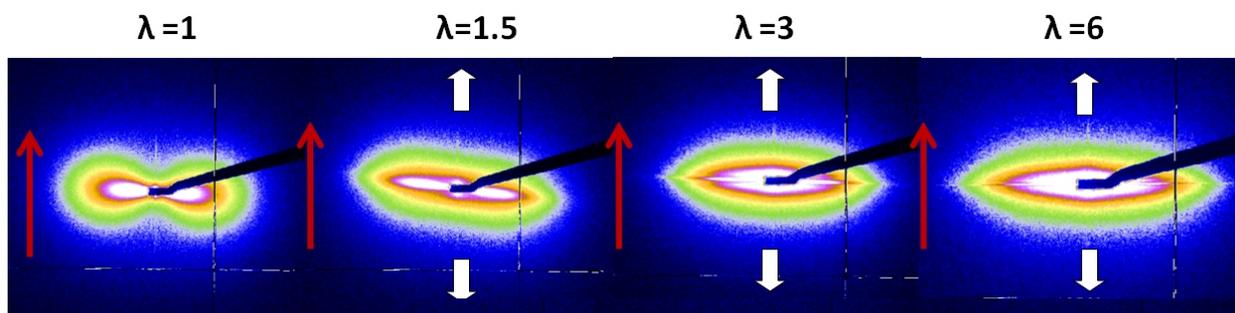


FIGURE 5.11 – Figures de diffusion 2D obtenues par DXPA pour les films nanocomposites synthétisés avec un champ magnétique de 600 Gauss, chargés de nanoparticules D à 0.05% v/v et étirés à différents taux d'élongation (de gauche à droite : $\lambda=1$, 1.5, 3 et 6). Les flèches blanches représentent le sens de l'étirement (parallèlement au champ magnétique appliqué durant la synthèse symbolisé par les flèches rouges). Ces figures correspondent à une configuration permettant de sonder les petits vecteurs de diffusion (7keV, 6.5m) où l'anisotropie est la plus importante.

plus petite. Dans la direction verticale, on observe l'apparition de corrélations à très petits q . Comme discuté dans la section 2.1.4.1, lorsque les supra-agrégats sont des alignements très longs, le système n'est pas dilué même à 0.05% v/v en particules. Le long de la direction verticale, les supra-agrégats sont au dessus de la concentration de recouvrement des chaînes, et leur facteur de forme est écranté par les corrélations. Quand les agrégats se cassent, on pourrait passer progressivement en régime dilué, et observer une évolution progressive vers un facteur de forme de cylindre dilué, qui serait de forme elliptique. En pratique, la forme en « huit inversé » disparaît effectivement, mais, dans la direction verticale, des corrélations inter-agrégats restent néanmoins présentes. L'échantillon étiré à $\lambda=1.5$ n'a pas été parfaitement bien placé sur le porte échantillon, ce qui explique pourquoi la figure 2D est légèrement tournée. Pour ce cas le regroupement des données a été adapté. Les spectres 1D regroupés parallèlement et perpendiculairement à l'étirement sont représentés sur la figure 5.12.

Pour les 2 directions de regroupement, aux grands q , toutes les courbes se superposent, notamment au niveau du pic à $q=0.045\text{\AA}^{-1}$, qui correspond dans l'espace direct au contact

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

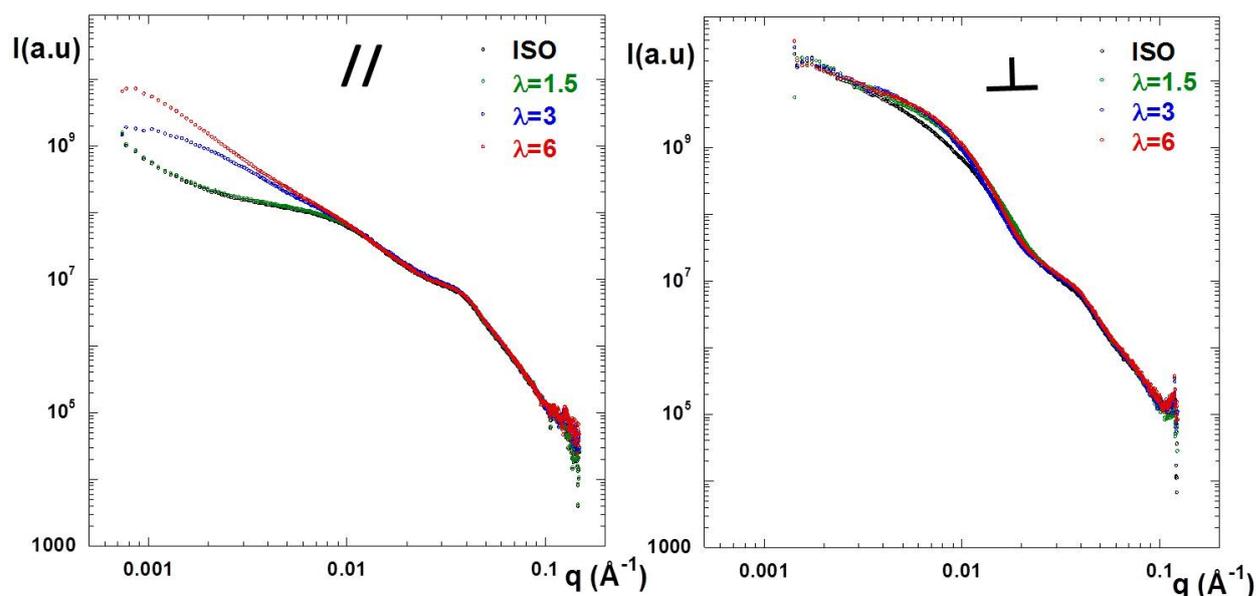


FIGURE 5.12 – Film nanocomposite chargé à 0.05% v/v en nanoparticules D, synthétisé sous un champ magnétique de 600 Gauss et étiré **parallèlement** à la direction du champ imposé lors de la synthèse. Spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l’étirement (à gauche) et perpendiculairement à l’étirement (à droite), pour différents taux d’élongation : $\lambda=1$ (en noir) ; 1.5 (en vert) ; 3 (en bleu) et 6 (en rouge).

entre les nanoparticules au sein des agrégats primaires. Ces derniers se donc pas affectés par l’étirement. Parallèlement à l’étirement, la courbe $\lambda=1.5$ se superpose à celle de l’échantillon non étiré. En revanche, pour des taux d’élongation plus élevés, des différences importantes sont observées, notamment au niveau de l’épaulement à $q=0.01\text{\AA}^{-1}$ qui correspond dans l’espace direct au contact entre les agrégats primaires. On remarque une disparition progressive de l’épaulement avec l’élongation du film, indiquant une perte de corrélation dans cette direction liée à l’alignement progressif des agrégats primaires le long de la direction d’étirement. Cette perte de corrélation peut être le résultat de la rupture des chaînes de particules en sous-unités plus petites sous l’effet de l’étirement. Perpendiculairement à l’étirement, les courbes sont similaires et on n’observe pas de perte de corrélation entre les agrégats primaires. D’après les images MET et l’analyse des courbes de DXPA, lors de l’étirement dans la direction parallèle au champ magnétique, les agrégats secondaires orientés en chaînes de particules se fractionnent, donnant lieu à un réseau de sous unités plus petites et orientées selon l’élongation.

Pour les autres types de particules formant à l’origine des structures moins alignées, ou pour un champ magnétique appliqué plus faible, on suppose d’après les figures 2D de l’annexe B, un comportement intermédiaire entre : (i) le film nanocomposite chargé de particules D avec un champ magnétique de 600 Gauss, où les supra agrégats se fractionnent, et (ii) le même film réalisé hors champ magnétique, où des phénomènes d’alignement/glisement précèdent

la cassure des supra-agrégats.

Régime concentré : $\phi_{part}=1\%$

Nous allons maintenant observer les réorganisations des chaînes de particules sous étirement pour le film nanocomposite chargé de particules D à 1% v/v. La figure 5.13 représente les images MET obtenues lors de l'étirement de cet échantillon.

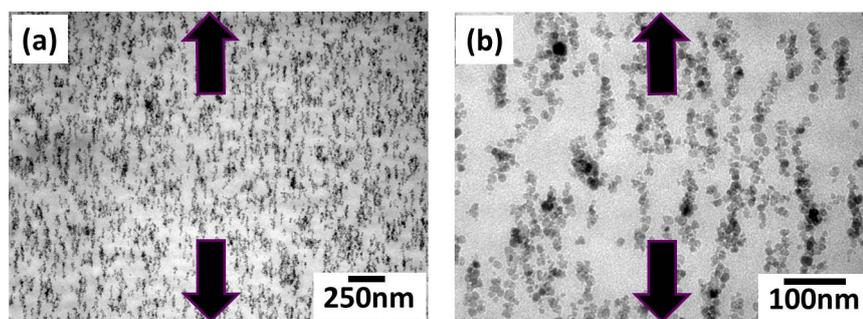


FIGURE 5.13 – Clichés MET du film nanocomposite chargé de particules D synthétisé avec un champ magnétique de 600 Gauss, à 1% v/v et étiré à $\lambda=6$, à faible (a) et fort (b) grossissement. Les flèches noires indiquent le sens de l'étirement qui est parallèle à l'alignement des objets.

Sur les clichés MET, à forte déformation de l'échantillon, on observe sur tout l'échantillon des chaînes linéaires de particules individuelles qui semblent isolées des unes par rapport aux autres, alors que ces chaînes étaient partiellement ramifiées à grande échelle avant étirement (*cf* figure 2.22 du chapitre 2). Ce phénomène se rapproche de la rupture d'un réseau connecté uni-dimensionnel. Les mesures de DXPA vont permettre de déterminer les distances caractéristiques entre les chaînes formées. Les figures de diffusion 2D sont représentées sur la figure 5.14.

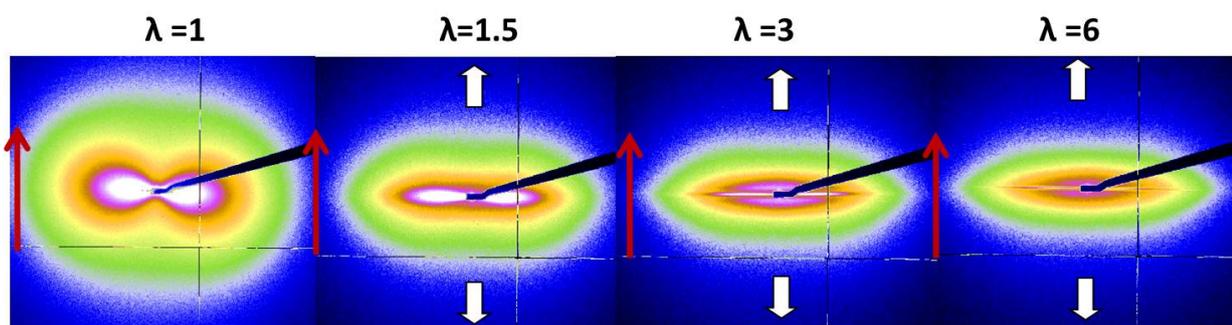


FIGURE 5.14 – Figures de diffusion 2D obtenues par DXPA pour les films nanocomposites synthétisés avec un champ magnétique de 600 Gauss, chargés de nanoparticules D à 1% v/v et étirés à différents taux d'élongation (de gauche à droite : $\lambda=1$, 1.5, 3 et 6). Les flèches blanches représentent le sens de l'étirement (parallèlement au champ magnétique appliqué durant la synthèse et symbolisé par les flèches rouges). Ces figures correspondent à une configuration permettant de sonder les petits vecteurs de diffusion (7keV, 6.5m) où l'anisotropie est la plus importante.

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

On retrouve la forme en « huit inversé » (∞) qui évolue vers une ellipse avec l'augmentation du taux d'élongation. Par rapport au cas dilué, on voit apparaître ici des corrélations aux petits q , dans la direction parallèle à l'étirement, qui sont d'autant plus intenses et décalées vers les grands q , que l'étirement de l'échantillon est important. L'excès d'intensité lié aux microcraquelures dans la direction horizontale est toujours présent. La figure 5.15 représente les regroupements effectués dans les 2 directions de l'étirement.

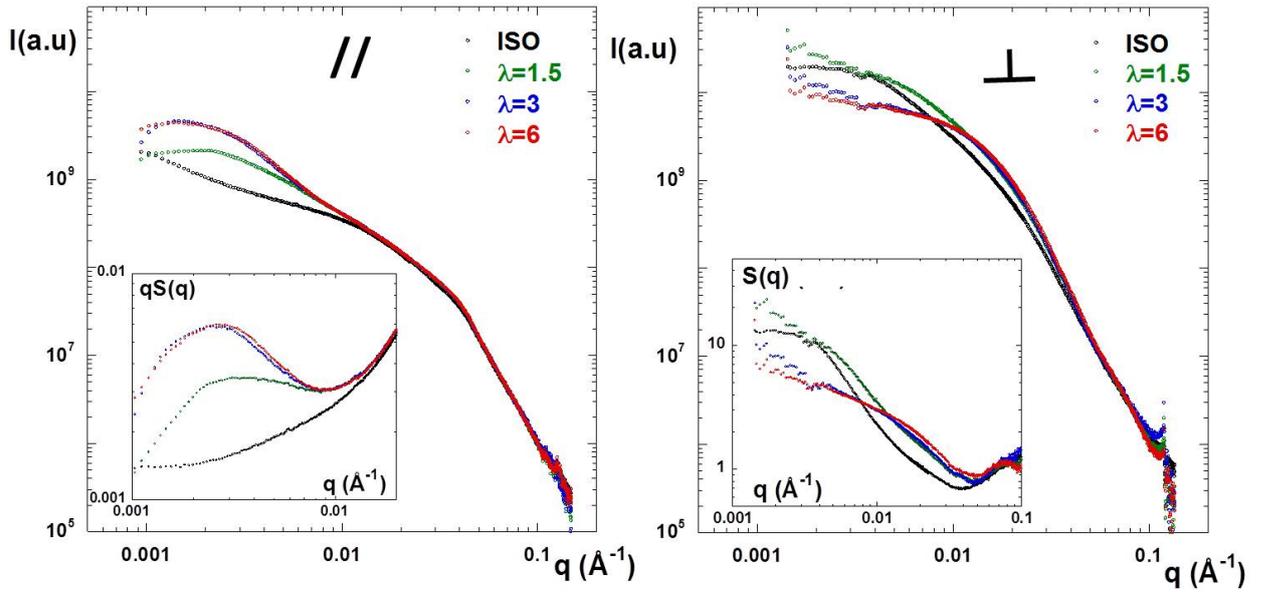


FIGURE 5.15 – Film nanocomposite chargé à 1% v/v en nanoparticules D, synthétisé sous un champ magnétique de 600 Gauss et étiré **parallèlement** à la direction du champ imposé lors de la synthèse. Spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l'étirement (à gauche) et perpendiculairement à l'étirement (à droite), pour différents taux d'élongation : $\lambda=1$ (en noir) ; 1.5 (en vert) ; 3 (en bleu) et 6 (en rouge). En insert sont représentés $qS(q)=f(q)$ dans la direction parallèle à l'étirement, et $S(q)$ dans la direction perpendiculaire. Les facteurs de structure sont obtenus en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des particules D.

Comme dans les autres cas, les courbes se superposent aux grands vecteurs de diffusion dans les 2 directions de regroupement. Comme il a été montré au chapitre 2, à cette concentration les particules sont alignées le long du champ et les agrégats primaires n'existent plus, ce que l'on retrouve ici avec l'absence du pic au contact entre les particules vers $q=0.045\text{\AA}^{-1}$. Dans la direction parallèle à l'étirement on observe l'apparition d'un maximum aux petits q ($q \approx 0.0019\text{\AA}^{-1}$), qui devient plus intense avec le taux d'élongation. On observe ici des nouvelles corrélations qui apparaissent entre les morceaux de chaînes, provenant de la rupture des grandes chaînes de particules alignées. La figure en insert représentant $qS(q)=f(q)$ permet de magnifier ce pic et permet de déterminer précisément sa position. Il est en effet possible de calculer le $S(q)$ ici puisque les agrégats primaires n'existent plus. À $\lambda=1.5$, $q^*=0.0035\text{\AA}^{-1}$ qui diminue pour $\lambda=3$ à $q^*=0.0022\text{\AA}^{-1}$, indiquant une augmentation de la distance entre les

chaînes de particules formées avec l'élongation du film. En revanche, à $\lambda=6$, on observe un retour du pic vers les grands q ($q^*=0.003\text{\AA}^{-1}$), qui est dû à l'insertion progressive de chaînes voisines avec l'étirement, diminuant ainsi les distances entre les chaînes (*cf* figure 5.16).

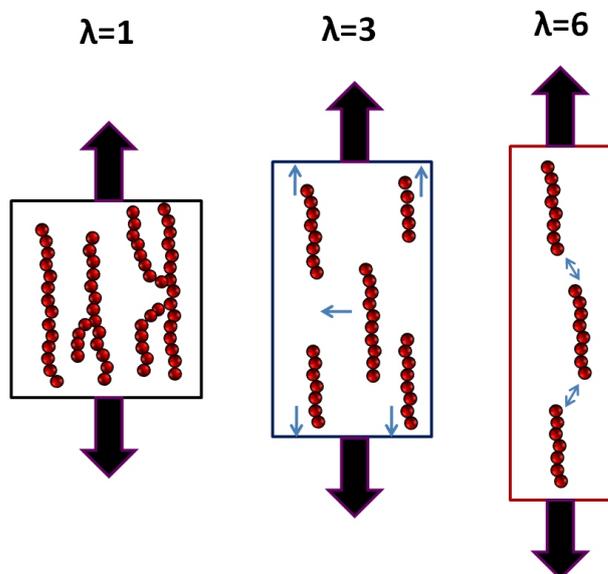


FIGURE 5.16 – Représentation schématique de l'évolution de la réorganisation des charges sous déformation, parallèlement au champ magnétique.

Perpendiculairement à l'étirement, on remarque le décalage de l'épaulement présent à $q=0.0023\text{\AA}^{-1}$ pour l'échantillon non étiré, vers les grands q . Ce phénomène indique soit l'apparition de nouvelles corrélations dans cette direction liée au rapprochement des chaînes de particules avec l'étirement, soit la diminution de la taille des chaînes. La représentation du facteur de structure inter-particules en insert, ne montre aucune corrélation. Remarquablement, à $\lambda=6$ on voit la taille finie des nouvelles chaînes de particules formées. Si on extrapole l'intensité à $q=0$ on a accès au nombre moyen de particules formant les chaînes, environ 7-8 nanoparticules, en accord avec les clichés MET. La contrainte accumulée le long des chaînes de particules, peu déformables, est relaxée par rupture en chaînes plus petites. Ce phénomène se rapproche de la rupture progressive d'agrégats fractals 3D rigides en agrégats plus petits, comme décrit par Witten *et al*^[146].

L'étude des propriétés mécaniques au chapitre 4, a montré un facteur de renforcement maximal autour de $\lambda=1.25$. L'étude structurale microscopique indique que ce maximum est relié à la rupture de connectivité entre chaînes linéaires de particules. La taille de ces chaînes

[146] T. A. Witten, M. Rubinstein, and R. H. Colby. Reinforcement of rubber by fractal aggregates. *Journal De Physique I*, 3(3) :367–383, 1993.

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

reste ensuite constante avec l'étirement. Après $\lambda=1.25$, l'étirement de l'échantillon n'affecte plus les chaînes formées et le renforcement est dû au réarrangement de ces dernières les unes par rapport aux autres.

Régime concentré : $\phi_{part}=3\%$

Pour un système plus concentré, on s'attend à observer les mêmes phénomènes, de façon plus accentuée. La figure 5.17 représente les images MET obtenues sur le film nanocomposite chargé de nanoparticules D à 3% v/v, synthétisé sous un champ magnétique de 600 Gauss et étiré parallèlement au champ magnétique appliqué à $\lambda=6$.

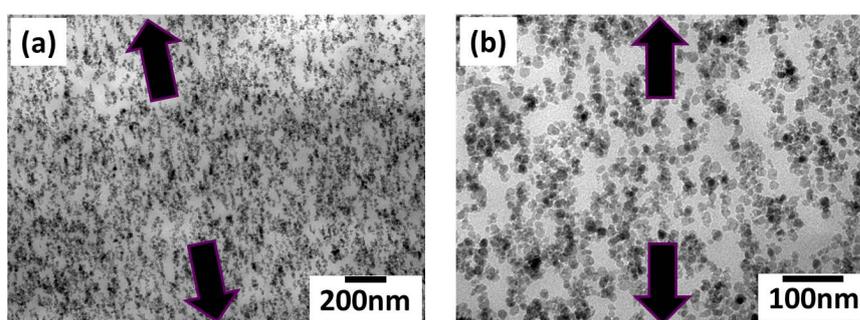


FIGURE 5.17 – Clichés MET du film nanocomposite chargé de particules D synthétisé avec un champ magnétique de 600 Gauss, à 3% v/v et étiré à $\lambda=6$, à faible (a) et fort (b) grossissement. Les flèches noires indiquent le sens de l'étirement qui est parallèle à l'alignement des objets.

On observe la rupture des chaînes de particules, formant des chaînes plus petites. L'alignement des objets semble moins marqué qu'à 1% v/v, mais cet effet est dû à la concentration en chaînes qui devient très importante avec l'étirement et qui provoque une gêne entre ces structures. Les figures de diffusion 2D des échantillons étirés à différents λ sont représentées sur la figure 5.18.

On retrouve les mêmes formes elliptiques, avec des lobes dans la direction verticale plus intenses et décalés vers les grands q , phénomène surtout visible pour $\lambda=3$. Les spectres 1D, dans les deux directions de regroupement, sont représentés sur la figure 5.19.

Les mêmes phénomènes sont observés que pour le cas $\phi_{part} = 1\%$, avec l'apparition d'un pic de corrélation parallèlement à l'étirement, qui correspond dans l'espace direct à la distance entre les chaînes de particules formées après la rupture des longues chaînes initialement ramifiées. On observe également un éloignement de ces chaînes avec l'étirement, puis à grande déformation, un rapprochement effectif dû à l'insertion de chaînes voisines. Dans la direction perpendiculaire, le décalage de l'épaule vers les grands q est également visible.

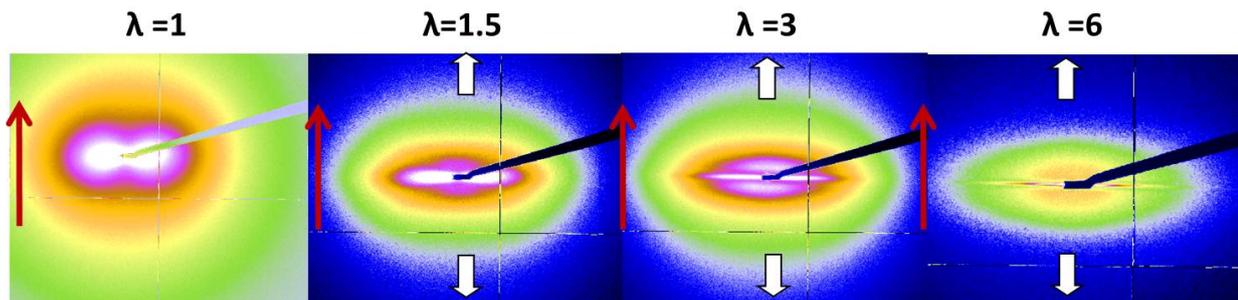


FIGURE 5.18 – Figures de diffusion 2D obtenues par DXPA pour les films nanocomposites synthétisés avec un champ magnétique de 600 Gauss, chargés de nanoparticules D à 3% v/v et étirés à différents taux d'élongation (de gauche à droite : $\lambda=1$, 1.5, 3 et 6). Les flèches blanches représentent le sens de l'étirement (parallèlement au champ magnétique appliqué durant la synthèse et symbolisé par les flèches rouges). Ces figures correspondent à une configuration permettant de sonder les petits vecteurs de diffusion (7keV, 6.5m) où l'anisotropie est la plus importante.

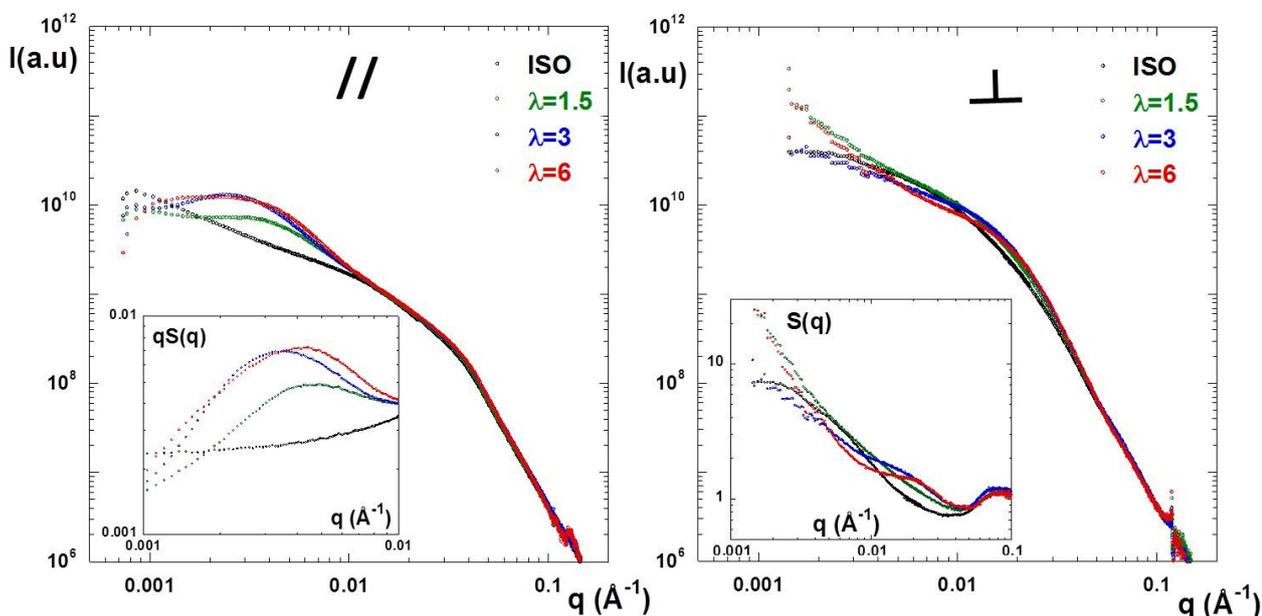


FIGURE 5.19 – Film nanocomposite chargé à 3% v/v en nanoparticules D, synthétisé sous un champ magnétique de 600 Gauss et étiré **parallèlement** à la direction du champ imposé lors de la synthèse. Spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l'étirement (à gauche) et perpendiculairement à l'étirement (à droite), pour différents taux d'élongation : $\lambda=1$ (en noir) ; 1.5 (en vert) ; 3 (en bleu) et 6 (en rouge). En insert sont représentés $qS(q)=f(q)$ dans la direction parallèle à l'étirement, et $S(q)$ dans la direction perpendiculaires. Les facteurs de structure sont obtenus en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des particules D.

5.2.2.3 Étirement perpendiculairement au champ magnétique

Nous allons maintenant nous intéresser au cas où les films sont étirés perpendiculairement au champ magnétique appliqué durant la synthèse.

Régime dilué

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

La figure 5.20 représente les images MET obtenues sur les films nanocomposites chargés de nanoparticules D à 0.05% v/v, synthétisés avec un champ magnétique de 600 Gauss et étirés perpendiculairement à la direction du champ à $\lambda=3$ et $\lambda=6$.

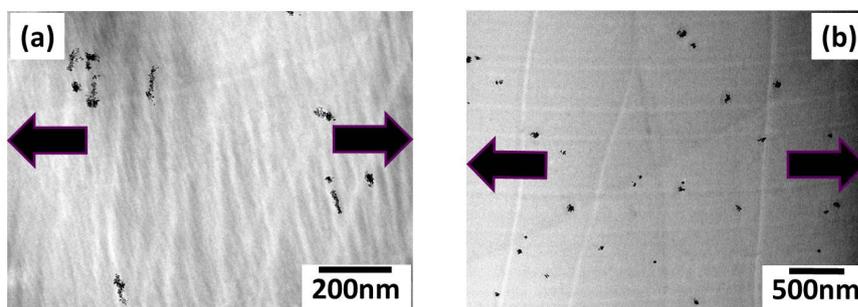


FIGURE 5.20 – Clichés MET du film nanocomposite chargé de particules D synthétisé avec un champ magnétique de 600 Gauss, à 0.5% v/v et étiré à $\lambda=3$ (a) et à $\lambda=6$ (b). Les flèches noires indiquent le sens de l'étirement qui est perpendiculaire à l'alignement des objets.

On observe une rupture progressive des chaînes d'agrégats primaires dans la direction de l'étirement, qui conduit pour $\lambda=6$ à la disparition complète des chaînes et à une dispersion homogène des agrégats primaires dans le film. Pour l'échantillon étiré à $\lambda=3$, on remarque des chaînes d'agrégats primaires plus courtes que dans l'échantillon au repos, qui commencent à pivoter dans le sens de l'étirement. Nous allons tenter de décrire plus précisément les phénomènes observés par des mesures de DXPA. La figure 5.21 représente les figures de diffusion 2D obtenues par DXPA, en fonction des différents taux d'élongation. Rappelons ici que le champ magnétique est toujours aligné selon la direction verticale.

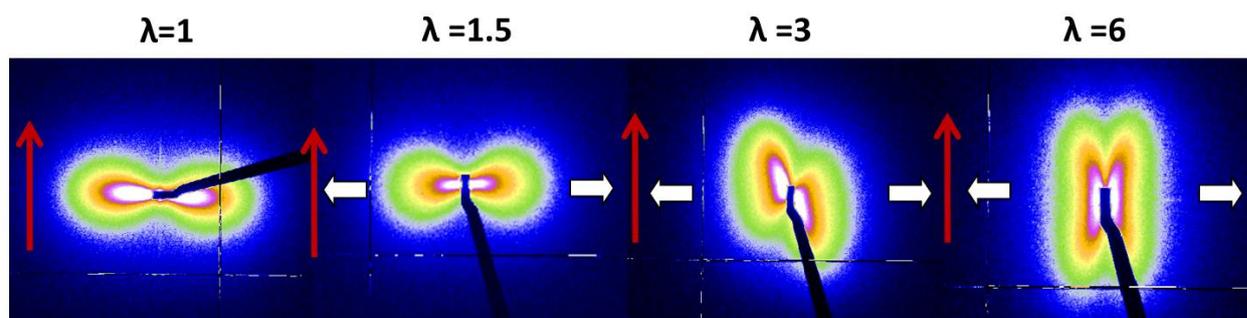


FIGURE 5.21 – Figures de diffusion 2D obtenues par DXPA pour les films nanocomposites synthétisés avec un champ magnétique de 600 Gauss, chargés de nanoparticules D à 0.05% v/v et étirés à différents taux d'élongation (de gauche à droite : $\lambda=1$, 1.5, 3 et 6). Les flèches blanches représentent le sens de l'étirement (perpendiculairement au champ magnétique appliqué durant la synthèse et symbolisé par les flèches rouges). Ces figures correspondent à une configuration permettant de sonder les petits vecteurs de diffusion (7keV, 6.5m) où l'anisotropie est la plus importante.

L'évolution des figures 2D en fonction de λ est totalement différente comparé au cas où l'échantillon est étiré parallèlement aux structures de charges alignées. La forme en huit

inversé \propto disparaît progressivement au profit d'une forme papillon aux plus petits q , qui est inscrite dans une ellipse aux grands q . Il est important ici de remarquer que, pour $\lambda=6$, l'anisotropie de la figure n'est plus dans le sens horizontal, mais dans le sens vertical, indiquant un alignement des objets dans l'espace réel, selon la direction horizontale. Il semble donc que l'élongation du film perpendiculairement aux structures alignées induise une rotation de ces dernières selon la direction de l'étirement, ce qui est en accord avec les clichés MET. La forme papillon, qui correspond à une augmentation du signal dans la direction parallèle à l'étirement sans que les valeurs d'intensité correspondantes existent dans la direction perpendiculaire, apparaît souvent lorsque les corrélations inter-particules dominent. La forme particulière de la figure 2D à $\lambda=3$ provient du fait que l'échantillon n'a pas été étiré parfaitement selon un angle de 90° par rapport à l'alignement des particules. La figure 5.22 représente les regroupements effectués parallèlement et perpendiculairement à l'étirement.

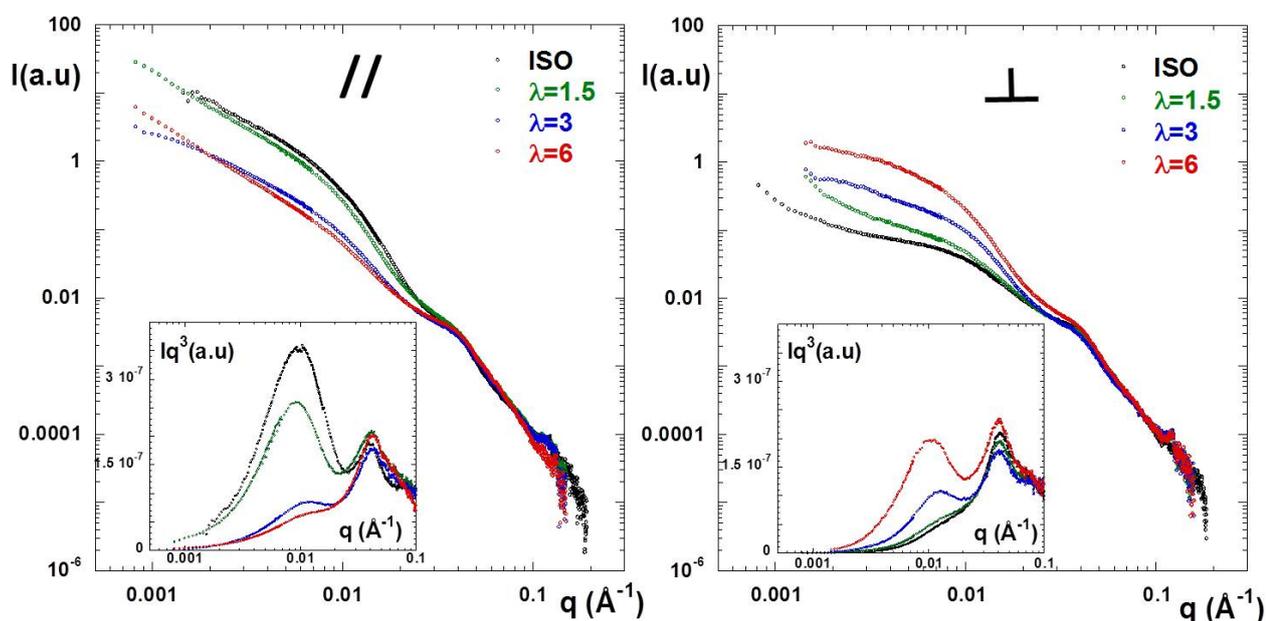


FIGURE 5.22 – Film nanocomposite chargé à 0.05% v/v en nanoparticules D, synthétisé avec un champ magnétique de 600 Gauss et étiré **perpendiculairement** à la direction du champ imposé lors de la synthèse. Spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l'étirement (à gauche) et perpendiculairement à l'étirement (à droite), pour différents taux d'élongation : $\lambda=1$ (en noir) ; 1.5 (en vert) ; 3 (en bleu) et 6 (en rouge). En insert sont représentés $I(q)q^3=f(q)$.

On observe une diminution de l'intensité des courbes en fonction de l'étirement dans la direction parallèle à l'étirement, alors que l'inverse est observé dans la direction perpendiculaire. Cet excès d'intensité dans la direction horizontale est lié à l'alignement progressif des objets le long de l'étirement. À $\lambda=6$, dans la direction parallèle on retrouve le signal d'agrégats primaires alignés dans le sens de l'étirement, et dans la direction perpendiculaire on retrouve un signal similaire à celui du facteur de forme de l'agrégat primaire. Puisque

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

nous sommes en régime dilué, seuls les réarrangements des agrégats primaires alignés le long du champ magnétique, au sein des supra-agrégats vont être sondés.

Afin de mettre en valeur les interactions entre ces agrégats primaires, nous avons multiplié les courbes par q^3 , une valeur de pente liée au facteur de forme de l'agrégat primaire. En effet, pour les valeurs de q caractéristiques du domaine intermédiaire, l'intensité décroît en $\approx q^{-3}$, du fait du recouvrement entre la décroissance en q^{-4} du facteur de forme du supra-agrégat et du pic de corrélation particule-particule. Dans les 2 directions, et pour toutes les valeurs de λ , le pic situé à $q=0.045\text{\AA}^{-1}$ qui correspond dans l'espace direct au pic au contact entre les particules au sein de l'agrégat primaire est toujours présent. Son intensité n'étant pas modifiée, les agrégats primaires ne sont donc pas affectés durant l'étirement. En revanche, aux plus petits q vers 0.01\AA^{-1} , q pour lequel le pic correspond dans l'espace direct au contact entre les agrégats primaires, deux comportements distincts sont observés en fonction de la direction d'observation. Parallèlement à l'étirement, on observe une diminution progressive de l'intensité du pic avec l'étirement, indiquant un nombre de corrélations moins important. Ce phénomène est lié au fractionnement progressif des supra-agrégats lors de leur rotation dans cette direction. En revanche, dans la direction perpendiculaire, on observe l'apparition progressive du pic caractéristique de deux agrégats primaires au contact. Au cours de l'élongation, il y a donc rupture des supra-agrégats linéaires qui forment ensuite des objets constitués soit d'un seul agrégat primaire, soit de quelques agrégats primaires, qui s'alignent progressivement le long de la direction de l'étirement. Les clichés MET sont en accord avec cette analyse et permettent d'observer que le fractionnement des supra-agrégats est continu pendant l'étirement, formant au fur et à mesure des objets de taille de plus en plus réduite, jusqu'à obtenir des agrégats primaires individuels. La figure 5.23 schématise l'évolution des agrégats en fonction de l'étirement.

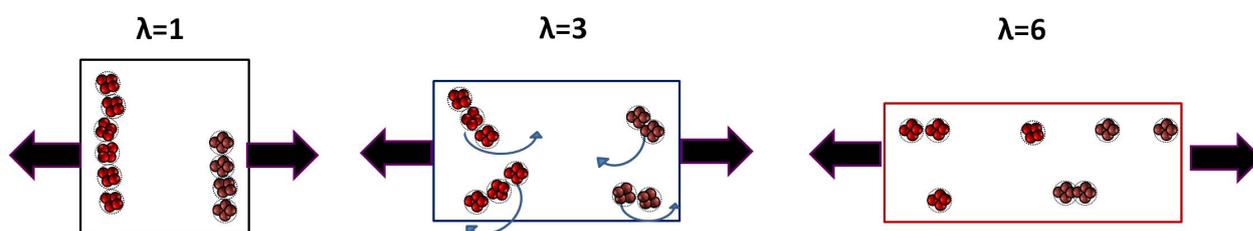


FIGURE 5.23 – Représentation schématique de l'évolution des supra-agrégats alignés le long du champ magnétique, en fonction de l'étirement qui est effectué perpendiculairement au champ. Les flèches en noir représente la direction de l'étirement et les flèches bleues représentent les rotations des objets lors de l'étirement. Deux couleurs ont été choisies pour les agrégats primaires afin de mieux suivre leur évolution au cours de l'étirement.

Régime concentré : $\phi=1\%$

Après avoir étudié le cas le plus simple, déterminons maintenant comment vont se réarranger les chaînes de particules en régime concentré. La figure 5.24 représente les clichés MET obtenus pour les échantillons chargés de nanoparticules D à 1% v/v, synthétisés avec un champ magnétique de 600 Gauss et étirés à $\lambda=6$ perpendiculairement à la direction du champ.

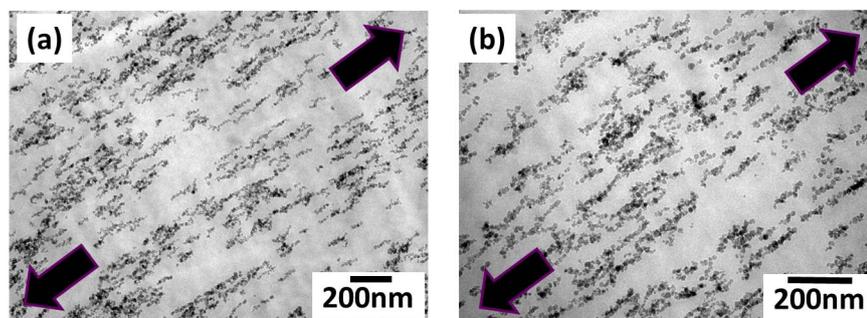


FIGURE 5.24 – Clichés MET du film nanocomposite chargé de particules D synthétisé avec un champ magnétique de 600 Gauss, à 1% v/v et étiré à $\lambda=6$ à faible (a) et moyen (b) grossissement. Les flèches noires indiquent le sens de l'étirement qui est perpendiculaire à l'alignement des objets.

On observe un alignement des chaînes de particules le long de la direction de l'élongation, avec la présence de zones très concentrées en particules et d'autres beaucoup moins. Cette forte hétérogénéité apparente n'était pas présente lors de l'étirement parallèle au champ. La figure 5.25 représente les images de diffusion 2D des échantillons pour les différents λ .

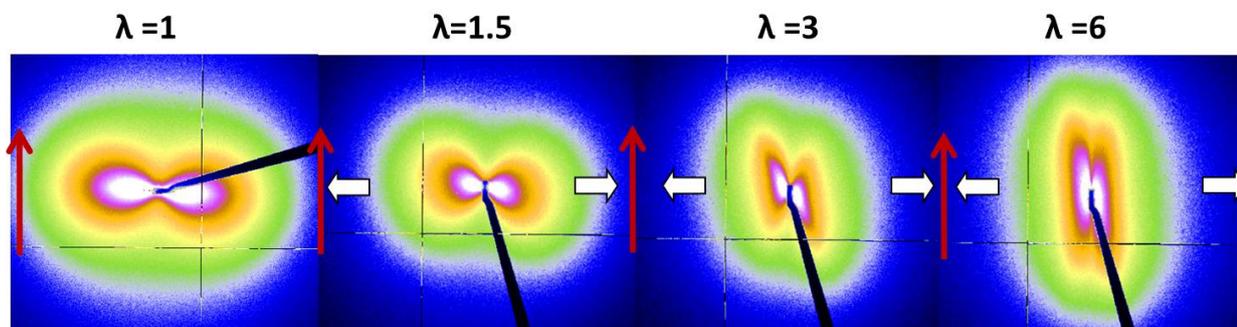


FIGURE 5.25 – Figures de diffusion 2D obtenues par DXPA pour les films nanocomposites synthétisés avec un champ magnétique de 600 Gauss, chargés de nanoparticules D à 1% v/v et étirés à différents taux d'élongation (de gauche à droite : $\lambda=1$, 1.5, 3 et 6). Les flèches blanches représentent le sens de l'étirement (perpendiculairement au champ magnétique appliqué durant la synthèse et symbolisé par les flèches rouges). Ces figures correspondent à une configuration permettant de sonder les petits vecteurs de diffusion (7keV, 6.5m) où l'anisotropie est la plus importante.

L'évolution des figures 2D est similaire au cas dilué, indiquant un comportement comparable des chaînes des particules, qui s'alignent le long de la direction d'étirement. Les intensités regroupées parallèlement et perpendiculairement à l'étirement sont représentées sur la figure 5.26.

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

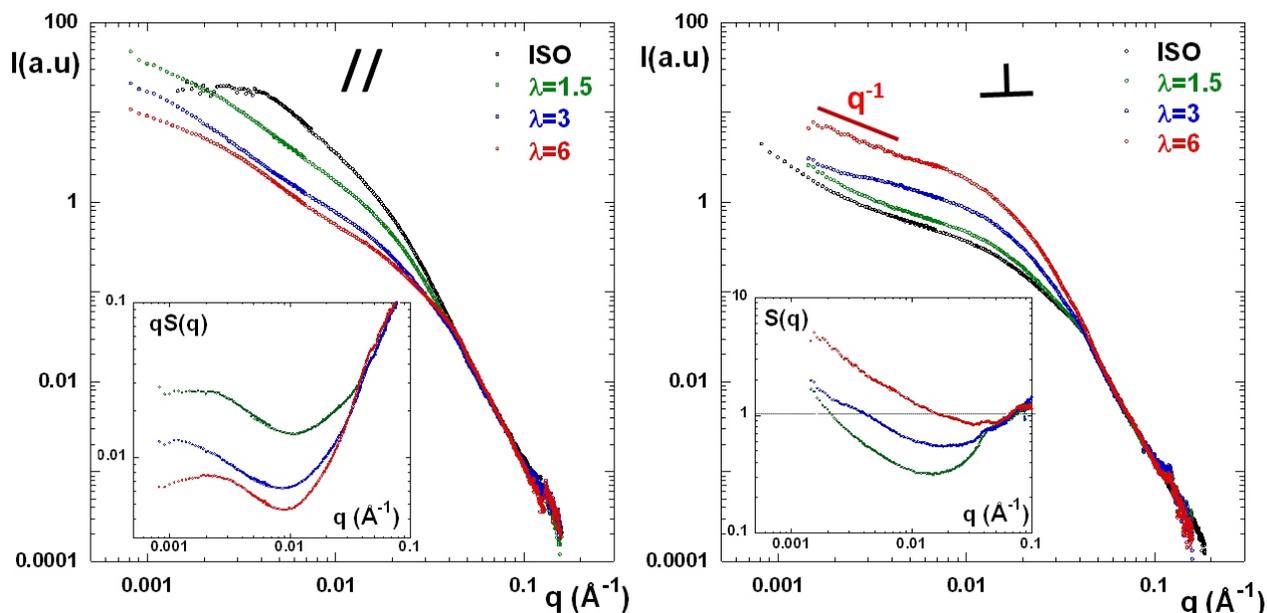


FIGURE 5.26 – Film nanocomposite chargé à 1% v/v en nanoparticules D, synthétisé avec un champ magnétique de 600 Gauss et étiré **perpendiculairement** à la direction du champ imposé lors de la synthèse. Spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l'étirement (à gauche) et perpendiculairement à l'étirement (à droite), pour différents taux d'élongation : $\lambda=1$ (en noir) ; 1.5 (en vert) ; 3 (en bleu) et 6 (en rouge). En insert sont représentés $qS(q)=f(q)$ et $S(q)=f(q)$.

On observe une diminution de l'intensité parallèlement à l'étirement en fonction de l'élongation, et une augmentation de l'intensité dans la direction perpendiculaire. Le facteur de structure représenté en insert est obtenu en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme de la particule D. Parallèlement à l'étirement, pour $\lambda=3$, on voit apparaître un pic à $q=0.001\text{\AA}^{-1}$, qui se décale vers les grands q pour $\lambda=6$ avec $q=0.002\text{\AA}^{-1}$. Dans la direction perpendiculaire, le trou de corrélation caractéristique d'hétérogénéités, observé sur le facteur de structure de l'échantillon non étiré, disparaît progressivement avec le taux d'élongation jusqu'à atteindre pour $\lambda=6$, une pente en q^{-1} aux petits q .

Ces observations montrent un comportement similaire au cas dilué, avec une rotation des chaînes de particules qui se cassent, et s'alignent progressivement le long de l'étirement. Parallèlement à l'étirement, le pic qui apparaît à partir de $\lambda=3$ sur la représentation $qS(q)=f(q)$ correspond dans l'espace direct à la distance caractéristique entre les « paquets » de chaînes de particules, alignés le long de l'étirement, qui sont visibles sur les clichés MET (*cf* figure 5.24). Ces zones concentrées se forment probablement lors de la rotation des chaînes. En effet, du fait de leur forte concentration, ces chaînes se gênent quand elles tournent, ce qui crée des paquets de chaînes alignés dans le sens de l'étirement. La formation d'un paquet libère de l'espace, ce qui facilite la rotation des autres chaînes. Ces paquets se rapprochent alors les uns des autres avec le taux d'élongation. La pente en q^{-1} observée dans la direction

perpendiculaire, indique que les paquets de particules sont formés de sous-unités un peu désalignées le long de l'étirement. On peut remarquer ici l'intérêt de notre système pour déterminer de façon non ambiguë les mécanismes de réorganisation des charges à l'échelle locale dans les nanocomposites : à l'état non étiré, on a un alignement des particules le long de la direction verticale, alors qu'à $\lambda=6$, on arrive à un alignement des particules le long de la direction horizontale. La figure 5.27 représente de manière schématique l'évolution des chaînes de particules lors de l'élongation du film nanocomposite.

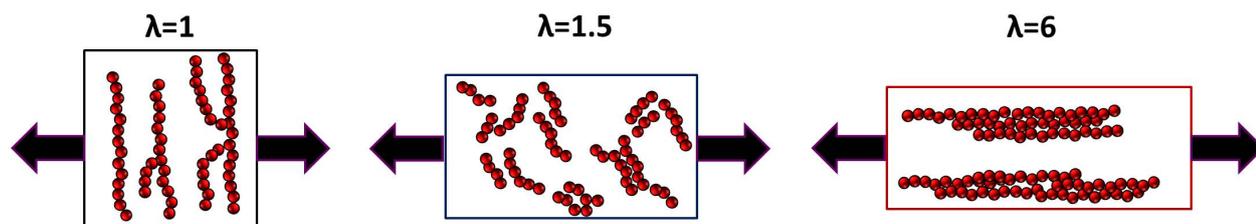


FIGURE 5.27 – Représentation schématique de l'évolution des chaînes de particules alignées le long du champ magnétique, en fonction de l'étirement qui est effectué perpendiculairement au champ. Les flèches en noir représentent la direction de l'étirement.

Régime concentré : $\phi=3\%$

Les clichés MET du film nanocomposite chargé à 3% v/v de particules D et étiré à $\lambda=6$ sont représentés sur la figure 5.28.

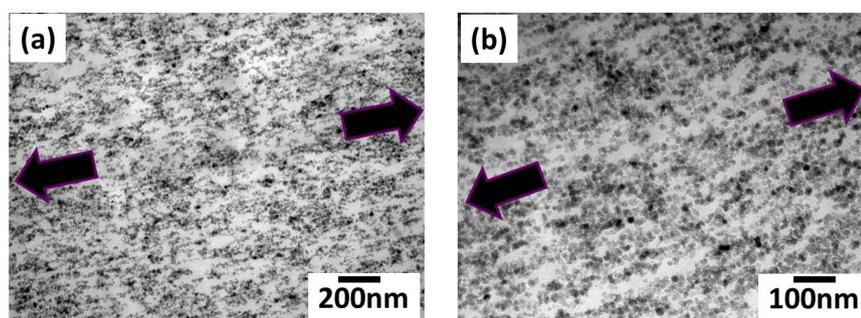


FIGURE 5.28 – Clichés MET du film nanocomposite chargé de particules D synthétisé avec un champ magnétique de 600 Gauss, à 4% v/v et étiré à $\lambda=6$ à faible (a) et moyen (b) grossissement. Les flèches noires indiquent le sens de l'étirement qui est perpendiculaire à l'alignement des objets.

On observe un alignement des particules dans la direction de l'étirement, mais la dispersion semble plus hétérogène qu'à 1% v/v, probablement du fait de la gêne plus importante liée à la concentration lors de la rotation des objets. La figure 5.29 représente les images de diffusion 2D obtenues par DXPA, pour les différents taux d'élongation, qui sont similaires à celles du film à 1% v/v. Les intensités regroupées parallèlement et perpendiculairement à l'étirement sont représentées sur la figure 5.30.

5.2 Réorganisation des charges sous déformation

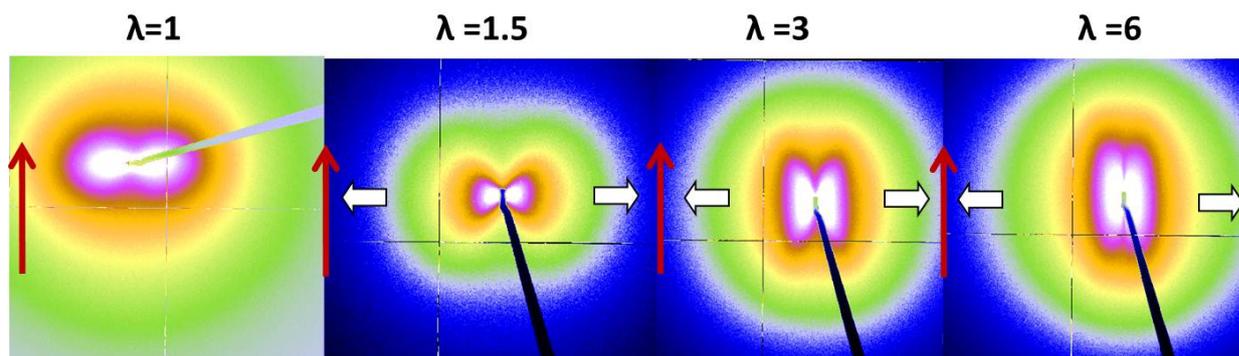


FIGURE 5.29 – Figures de diffusion 2D obtenues par DXPA pour les films nanocomposites synthétisés avec un champ magnétique de 600 Gauss, chargés de nanoparticules D à 3% v/v et étirés à différents taux d'élongation (de gauche à droite : $\lambda=1$, 1.5, 3 et 6). Les flèches blanches représentent le sens de l'étirement (perpendiculairement au champ magnétique appliqué durant la synthèse et symbolisé par les flèches rouges). Ces figures correspondent à une configuration permettant de sonder les petits vecteurs de diffusion (7keV, 6.5m) où l'anisotropie est la plus importante.

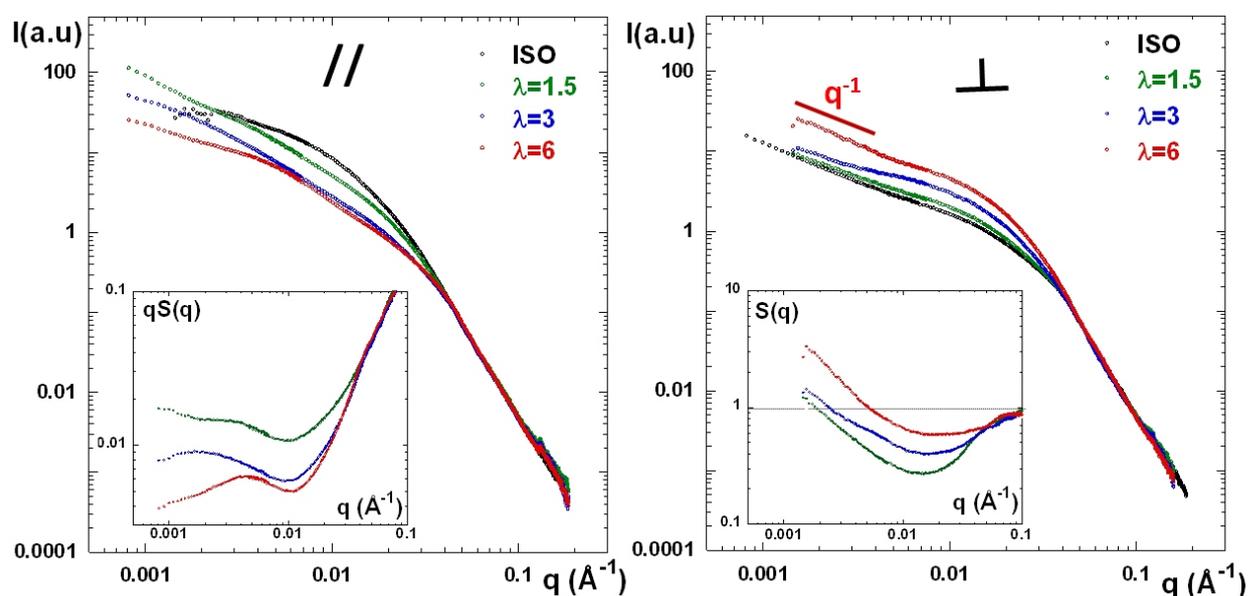


FIGURE 5.30 – Film nanocomposite chargé à 3% v/v en nanoparticules D, synthétisé avec un champ magnétique de 600 Gauss et étiré **perpendiculairement** à la direction du champ imposé lors de la synthèse. Spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l'étirement (à droite) et perpendiculairement à l'étirement (à gauche), pour différents taux d'élongation : $\lambda=1$ (en noir) ; 1.5 (en vert) ; 3 (en bleu) et 6 (en rouge). En insert sont représentés $qS(q)=f(q)$ et $S(q)=f(q)$.

On retrouve les mêmes caractéristiques que pour l'échantillon chargé à 1% v/v. Parallèlement à l'étirement, on retrouve sur la représentation $qS(q)=f(q)$ le pic de corrélation relié dans l'espace direct à la distance entre les chaînes de particules dans la direction verticale. La concentration étant plus élevée qu'à 1% v/v, pour une valeur de λ donnée, on observe une distance plus faible entre les chaînes de particules. À $\lambda=6$, on trouve une distance de 130nm, ce qui est en accord avec le cliché TEM à fort grossissement.

5.3 Réorganisation des chaînes sous déformation

Dans cette section, nous allons étudier la conformation des chaînes de la matrice sous déformation par DNPA. À l'état non étiré, nous avons vu dans le chapitre 3 que la conformation des chaînes n'était pas affectée par la présence des particules, quel que soit leur état de dispersion. Nous allons nous intéresser ici à l'effet de la présence des charges nues, dispersées de manière isotrope ou anisotrope, sur la déformation des chaînes, en se basant sur le principe de l'extrapolation à concentration nulle. Comme nous l'avons vérifié dans le cas non étiré (*cf* section 3.5.1), une étude des échantillons contenant 25% de chaînes H, permet d'obtenir le facteur de forme des chaînes. Nous avons étudié 3 films nanocomposites de dispersions différentes, étirés à $\lambda=3$ et réalisés avec les mêmes composants que pour l'étude de la conformation des chaînes non étirées, c'est à dire chargés à 3% v/v en nanoparticules E ($R=45\text{\AA}$, $\sigma=0.35$) et constitués de chaînes de masse $M_n \approx 68000\text{g/mol}$ (*cf* tableau 3.3). Le premier échantillon possède une dispersion isotrope, tandis que les autres ont été synthétisés avec un champ magnétique et ont été étirés parallèlement et perpendiculairement au champ. Les 3 systèmes ont été comparés au cas des chaînes de la matrice non chargée, étirée dans les mêmes conditions. La figure 5.31 récapitule schématiquement l'étude réalisée, et la figure 5.32 représente les figures de diffusion 2D obtenues par DNPA.

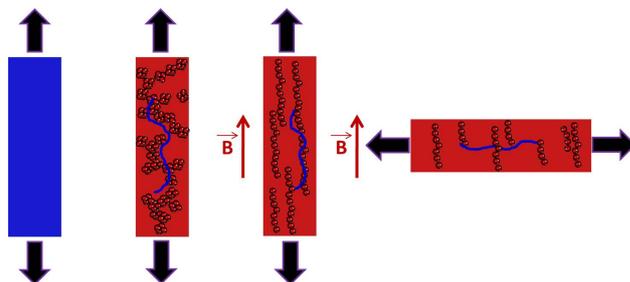


FIGURE 5.31 – Représentation schématique des 4 échantillons étirés à $\lambda=3$, où la conformation des chaînes de la matrice a été étudiée. Les flèches en noir indiquent le sens de l'étirement.

Pour les échantillons contenant 100% de chaînes H on retrouve les figures de diffusion 2D obtenues par DXPA (*cf* section 5.2), puisqu'on est dans un système à deux composants du point de vue du contraste neutronique. À 0% de chaînes H, l'intensité mesurée provient d'un très faible signal résiduel des charges (l'extinction n'étant pas parfaite) et surtout du signal des micro-craquelures. Pour les échantillons contenant 25% de chaînes H, on ne mesure que le signal des chaînes de polymère. Pour les concentrations plus élevées en chaînes H, l'anisotropie globale des figures 2D augmente légèrement dans les cas de l'échantillon initialement isotrope et de celui étiré parallèlement au champ, puisque la contribution anisotrope des charges se superpose à celle de la contribution anisotrope des chaînes étirées. La figure 5.33 représente les intensités diffusées regroupées parallèlement et perpendiculairement à

5.3 Réorganisation des chaînes sous déformation

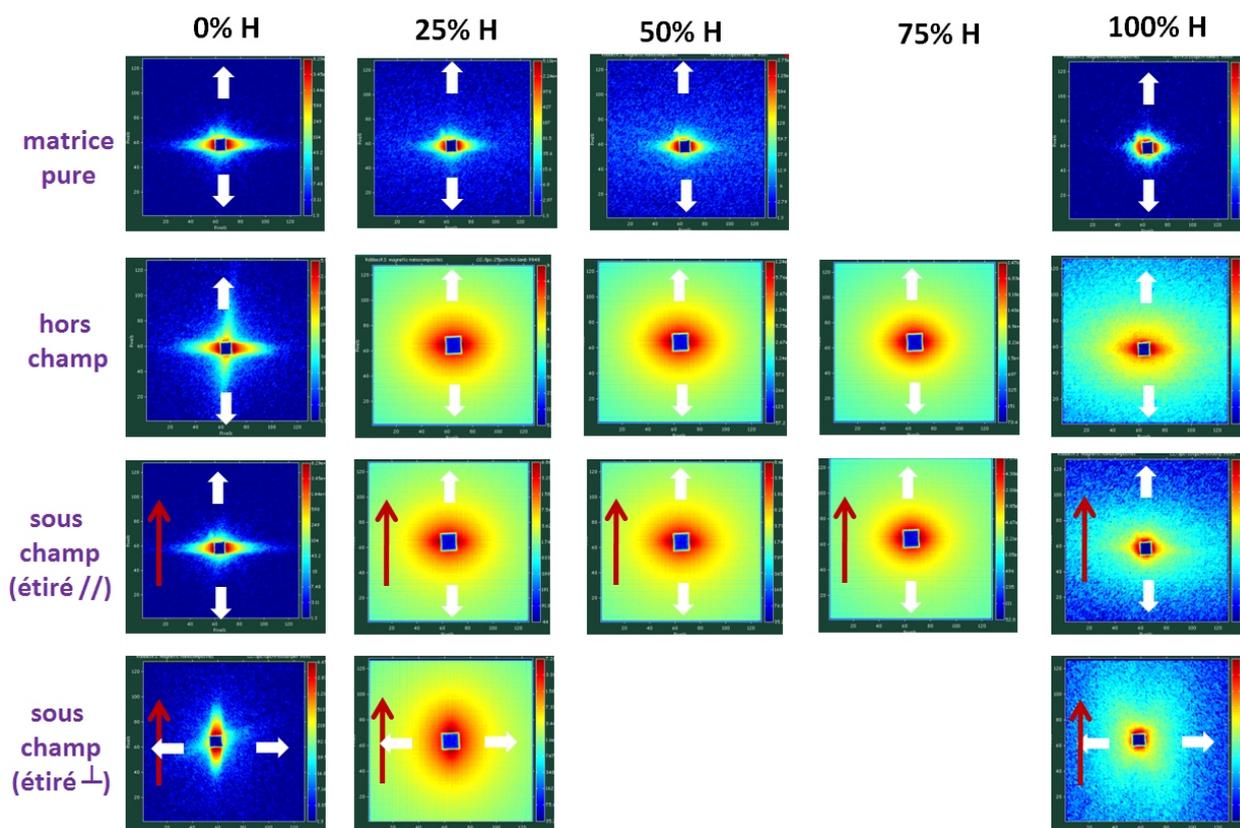


FIGURE 5.32 – Figures de diffusion 2D obtenues par DNPA pour les différents échantillons étudiés (de haut en bas : matrice de PS pure, film nanocomposite chargé de 3% v/v de particules E synthétisé hors champ et étiré à $\lambda=3$, le même film réalisé avec un champ magnétique de 600 Gauss et étiré à $\lambda=3$ parallèlement et perpendiculairement au champ) à différentes concentrations en chaînes H (de gauche à droite : 0%, 25%, 50%, 75% et 100%). Comme pour l'étude de la réorganisation des charges sous étirement, les échantillons synthétisés sous champ sont placés dans l'espace direct de telle sorte que l'alignement des particules soit selon la direction verticale. Les flèches rouges indiquent le sens du champ magnétique et les flèches blanches indiquent le sens de l'étirement.

l'étirement, pour les 4 échantillons.

Si on s'intéresse dans un premier temps aux données regroupées perpendiculairement à l'étirement, on observe que tous les spectres DNPA se superposent parfaitement sur toute la gamme de q sondée, montrant que les chaînes se déforment de manière identique sans les charges ou avec les charges, quelle que soit la dispersion de ces dernières. Aux grands q , les courbes ont un comportement gaussien avec une pente en q^{-2} , suivi, en allant vers les petits q , par un plateau dans le régime du Guinier qui permet de déterminer le rayon de giration des chaînes. La modélisation de la courbe de la matrice non chargée par un modèle de Debye (qui n'a de sens ici que pour extraire un R_g , la chaîne n'étant plus gaussienne), donne un rayon de giration de 93\AA . Cette valeur est inférieure au rayon de giration des chaînes non étirées de 110\AA , déterminé dans le chapitre 4 (*cf* section 3.4), ce qui montre que les chaînes sont comprimées dans la direction perpendiculaire à l'étirement. La forte remontée de l'in-

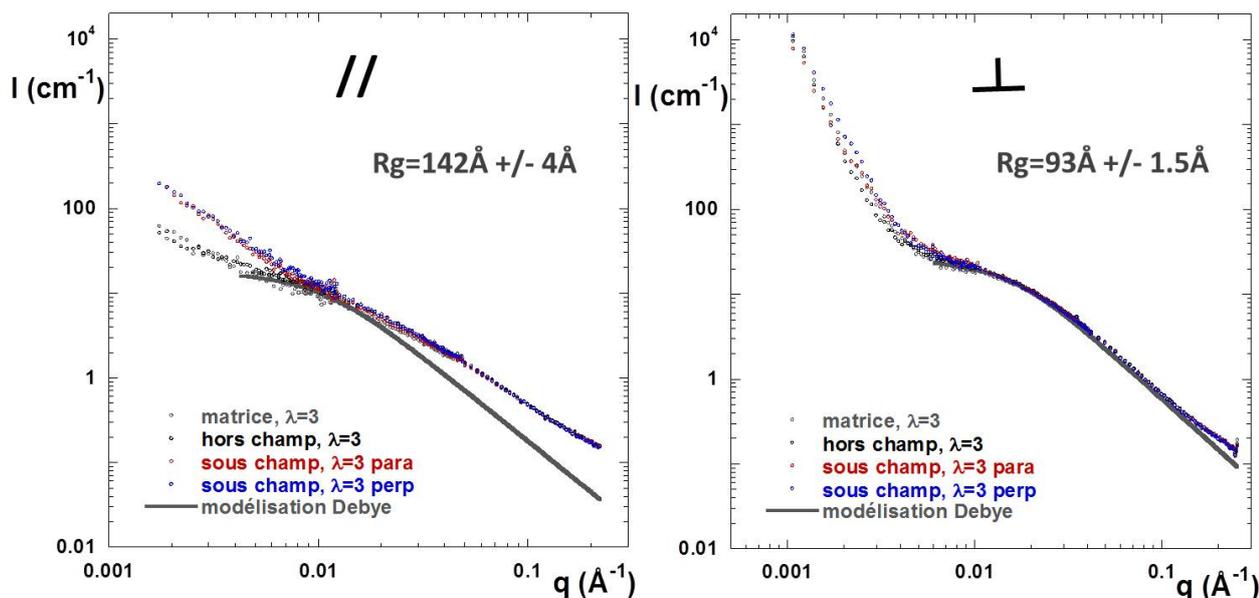


FIGURE 5.33 – Intensités diffusées par les films nanocomposites étirés à $\lambda=3$ et constitués de 25% de chaînes H, où seul le signal de quelques chaînes H est mesuré. En gris est représenté le signal de la matrice pure de PS, en noir le signal de l'échantillon synthétisé hors champ et chargé de 3% v/v de particules E, et enfin le même échantillon synthétisé avec un champ magnétique de 600 Gauss, étiré parallèlement (en rouge, dénommé para) et perpendiculairement au champ (en bleu, dénommé perp). La courbe en trait plein gris, représente la modélisation de la conformation des chaînes de la matrice pure, par un modèle de Debye. À gauche sont représentées les regroupements dans la direction parallèle à l'étirement et à droite, perpendiculairement à l'étirement.

intensité aux petits q est attribuée à la présence des micro-craquelures.

Dans la direction parallèle, les 4 courbes se superposent aux grands q , avec une pente inférieure à q^{-2} , signe que les chaînes sont étirées à l'échelle locale et n'ont plus un comportement gaussien. À partir de $q=0.007\text{\AA}^{-1}$, les courbes correspondant à l'échantillon possédant une structure anisotrope et étiré parallèlement (en rouge) ou perpendiculairement (en bleu) au champ magnétique, ne se superposent plus à celles de l'échantillon synthétisé hors champ et de la matrice non chargée. L'intensité est beaucoup plus intense, avec une pente plus élevée aux petits q . Nous attribuons cette différence au nombre de micro-craquelures qui est plus important dans le cas de ces échantillons synthétisés avec un champ magnétique (les différences entre échantillons en terme de craquelures sont visibles à l'œil nu), révélées dans cette direction de regroupement. Cette hypothèse est validée par le fait que, dans la direction perpendiculaire à l'étirement, les courbes sont identiques, ce qui prouve que cette forte remontée aux petits q n'est pas due à un effet intrinsèque dans ces échantillons formés sous champ. On peut également noter la superposition parfaite des courbes de l'échantillon synthétisé hors champ et de la matrice pure, montrant que pour des échantillons avec un nombre de micro-craquelures de même ordre de grandeur, le signal est identique. La courbe de la matrice non chargée a été modélisée avec un modèle de Debye, qui donne un rayon

5.3 Réorganisation des chaînes sous déformation

de giration de 143Å. Cette valeur est supérieure au rayon de giration des chaînes à l'état isotrope (110Å). Les chaînes sont donc dans un état étiré dans la direction parallèle à l'étirement.

Le fait que les chaînes se déforment différemment parallèlement ou perpendiculairement à l'étirement est un résultat connu et il existe un certain nombre de modèles qui permettent de prédire le $R_{g//}$ et le $R_{g\perp}$, en fonction du $R_{g\text{iso}}$ des chaînes non étirées et de la déformation macroscopique λ appliquée :

- le modèle de déformation affine, où les chaînes gaussiennes subissent à l'échelle locale la même déformation appliquée qu'à l'échelle macroscopique. Les rayons de giration des chaînes dans les deux directions sont alors déterminés par les relations :

$$R_{g//}^2 = R_{g\text{iso}}^2 \cdot \lambda^2 \quad (5.1)$$

$$R_{g\perp}^2 = R_{g\text{iso}}^2 / \lambda \quad (5.2)$$

- le modèle de jonctions affines¹²¹, où les chaînes relaxent entre les points d'enchevêtrement tout en maintenant les jonctions qui se déplacent affinement. Les rayons de giration des chaînes dans les deux directions sont alors déterminés par les relations :

$$R_{g//}^2 = \frac{\lambda^2 + 1}{2} \cdot R_{g\text{iso}}^2 \quad (5.3)$$

$$R_{g\perp}^2 = \frac{1/\lambda + 1}{2} \cdot R_{g\text{iso}}^2 \quad (5.4)$$

- le modèle du réseau fantôme¹²², dans lequel les chaînes ne se voient pas et où les points d'enchevêtrement peuvent fluctuer autour d'une position moyenne. Ce modèle prend également en compte la fonctionnalité f , qui correspond au nombre de segments partant d'un point d'enchevêtrement. Pour une valeur de $f=4$ (fonctionnalité typique d'un réseau) les rayons de giration des chaînes dans les deux directions sont définis par les relations :

$$R_{g//}^2 = \frac{\lambda^2 + 3}{4} \cdot R_{g\text{iso}}^2 \quad (5.5)$$

[121] W. Kuhn and F. Grun. Statistical behavior of the single chain molecule and its relation to the statistical behavior of assemblies consisting of many chain molecules. *Journal of Polymer Science*, 1(3) :183–199, 1946.

[122] H. M. James and E. Guth. Theory of the elastic properties of rubber. *The Journal of Chemical Physics*, 11 :455–481, 1943.

$$R_{g\perp}^2 = \frac{1/\lambda + 3}{4} \cdot R_{g\text{iso}}^2 \quad (5.6)$$

Le tableau 5.1 compare les valeurs des rayons de giration obtenues par les différents modèles, comparées aux valeurs déduites par le modèle de Debye.

	Debye	Déformation affine	Jonctions affines	Réseau fantôme
$R_{g//}$	142Å	330Å	246Å	191Å
$R_{g\perp}$	93Å	64Å	90Å	100Å

TABLE 5.1 – Tableau récapitulatif des différentes valeurs obtenues des rayons de giration des chaînes étirées de la matrice par différents modèles.

Les rayons de giration des chaînes déformées expérimentaux ne suivent pas les différents modèles théoriques, même s'ils se rapprochent plus du modèle du réseau fantôme. Les chaînes sont moins déformées dans la réalité, car elles doivent partiellement relaxer pendant la traction.

On peut donc conclure que dans notre système **les chaînes se déforment de la même manière avec ou sans charges**, et indépendamment de la dispersion initiale des nanoparticules. Dans le cas des dispersions anisotropes, dans le cas étiré parallèlement au champ magnétique, nous n'observons donc pas une déformation supplémentaire des chaînes de polymère induite par à un effet de confinement dû au rapprochement des chaînes de particules dans la direction latérale. Dans le cas étiré perpendiculairement, nous n'observons pas non plus de déformation additionnelle liée à la rotation des chaînes de particules.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié d'une part la réorganisation des particules nues sous déformation en couplant des mesures de DXPA et MET, et d'autre part nous avons observé l'évolution de la conformation des chaînes de la matrice dans ces mêmes conditions, grâce à des mesures adaptées de DNPA. Les mesures présentées dans ce chapitre se sont focalisées sur les nanoparticules les plus grosses (D et E), où l'anisotropie de la structure par l'application d'un champ magnétique est la plus importante. Les phénomènes de réorganisation des charges alignées, ainsi que ceux des chaînes étirées, sont donc les plus prononcés. Pour rappel, toutes les figures de diffusion 2D relatives aux autres types de particules sont présentées en annexe B.

5.4.1 Réorganisation spatiale des charges

Concernant **les dispersions hors champ magnétique**, on observe un alignement des supra-agrégats dans la direction de l'étirement *via* la réorganisation des agrégats primaires en régime dilué et des particules en régime plus concentré. À forte déformation, on voit apparaître des corrélations latérales entre les chaînes de supra-agrégats à forte concentration en particules, dues au rapprochement de ces dernières dans cette direction. Ces comportements sont en accord avec ceux étudiés dans le cas de particules de silice de diamètre équivalent¹⁰. Dans les cas des **dispersions sous champ magnétique**, l'évolution de la structure des charges sous déformation est très différente selon que l'étirement est réalisé parallèlement ou perpendiculairement à l'alignement des particules :

- lorsque **l'échantillon est étiré dans la direction de l'alignement des particules**, on observe dans tous les cas, pour les faibles déformations, **une rupture des chaînes de particules en sous-unités plus petites qui s'alignent dans la direction de l'étirement** aux fortes déformations : elles s'éloignent en parallèle et se rapprochent en perpendiculaire. Pour les plus fortes concentrations en particules, on observe dans la direction de l'étirement une nouvelle corrélation issue de l'intercalation d'une sous-unité entre deux autres chaînes voisines.

- lorsque **l'étirement est effectué dans la direction perpendiculaire au champ**, on observe **une rupture des chaînes de particules qui se réorientent dans la direction de l'étirement** aux fortes déformations pour donner des agrégats primaires individuels dans le cas dilué et des amas plus hétérogènes pour les cas concentrés.

Ces résultats de l'évolution de la structure des charges sous déformation, permettent de rendre compte de façon remarquable des courbes de traction uni-axiale et du comportement mécanique des matériaux. Ainsi, on observe un maximum dans la courbe contrainte-déformation aux faibles déformations, qui peut donc être attribué à la rupture des chaînes de particules. Le niveau du module de ce maximum est donc d'autant plus élevé que la concentration en particules est élevée et que l'on tire l'échantillon dans le sens parallèle à l'alignement des particules plutôt que dans le sens perpendiculaire. Ensuite on observe aux grandes déformations une valeur du module qui reste constante avec la déformation et supérieure au niveau de la matrice non chargée. Lorsque l'étirement est effectué parallèlement à l'alignement des charges, cet effet, d'autant plus fort que la concentration en particules est élevée, peut être attribué aux nouvelles corrélations latérales entre sous-unités qui apparaissent dans la direction de l'étirement. Lorsque les échantillons sont étirés perpendiculairement à l'alignement des charges, cet effet est moins important du fait que les réorganisations des charges aux grandes déformations donnent lieu, à faible fraction volumique, à des agrégats primaires individuels alignés dans le sens de l'étirement, non connectés et, à forte fraction

volumique, à des amas de particules orientés dans le sens de l'étirement mais présentant des distributions plus hétérogènes.

5.4.2 Conformation des chaînes étirées

Les mesures de DNPA sur les échantillons choisis contenant 25% de chaînes H ont permis d'observer que **la chaîne polymère se déforme de la même manière avec ou sans charges**, quel que soit l'état de dispersion initial des charges (à 3% v/v isotrope ou anisotrope) dans 2 directions de regroupements (parallèlement ou perpendiculairement à l'étirement) et quelle que soit la surface des charges (nues ou greffées).

Les résultats obtenus par DXPA sur l'évolution sous grande déformation de la structure des charges alignées, associés aux mesures de DNPA sur l'étude de la conformation des chaînes sous étirement, permettent de confirmer l'hypothèse selon laquelle les réarrangements dynamiques des charges seraient à l'origine du **renforcement mécanique dans les nanocomposites**. En revanche, la question reste posée pour les petites déformations lorsqu'on se situe loin du seuil de connectivité. Le fait que l'on ne voit pas de déformation additionnelle de la chaîne, permet tout de même de confirmer que les hypothèses de réseau mixte polymère/charge (via le pontage) et de réseau vitreux sont peu probables, ou alors concernent une fraction très réduite des chaînes de la matrice.

CONCLUSION

Conclusion

L'objectif de ce travail était d'obtenir des nanocomposites modèles à base de nanoparticules magnétiques de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersées dans du PS avec des nanostructures de charges de morphologies variées et contrôlées (dispersées ou agrégées, iotropes ou anisotropes) de manière reproductible et de mesurer la conformation des chaînes de la matrice dans les différents cas, afin de **mieux comprendre les mécanismes qui régissent le renforcement dans les matériaux nanocomposites.**

La première étape de ce travail a été **la synthèse des différents types de charges** que nous voulions inclure dans une matrice de PS. En utilisant la dialyse, nous avons réussi à transférer des particules de maghémite, synthétisées initialement en milieu aqueux, dans le milieu organique polaire utilisé pour la formulation des nanocomposites, et ce pour des nanoparticules dont le diamètre varie de 6 à 11 nm. Par ailleurs, nous avons réussi à adapter un protocole de greffage de chaînes de PS sur des nanoparticules en solution, développé initialement sur la silice, sur nos nanoparticules de maghémite, ce qui nous a permis d'obtenir des agrégats formés de 3-4 particules greffées d'une couronne de PS stables en solution.

La maîtrise de la synthèse des différentes charges utilisées (nues ou greffées), nous a permis d'obtenir des structures de charges contrôlées et très diversifiées dans les films nanocomposites, en jouant sur 4 paramètres durant la synthèse : la taille des nanoparticules, la concentration, le greffage d'une couronne de PS à la surface des nanoparticules et l'application d'un champ magnétique d'intensité modulable. Les mécanismes de dispersion des charges dans les films de polymère ont pu être bien décrits. Dans le cas des particules greffées, nous avons pu notamment mettre en évidence l'influence du rapport de taille entre les chaînes greffées et les chaînes de la matrice ainsi que celle du rayon de courbure de l'objet greffé. Nous avons ainsi obtenu **un éventail de structures de charges parfaitement reproductibles, allant d'isotropes à anisotropes quasi 1D, de dispersées à agrégées, connectées ou non selon la concentration.**

Les propriétés de contraste neutronique remarquables de notre système (la maghémite a la même densité de longueur de diffusion que le PS dans sa version deutérée) nous ont permis de mesurer simplement par DNPA la conformation des chaînes de la matrice pour toutes les structures obtenues. Nous avons obtenu un résultat important concernant la problématique de l'influence des charges sur les chaînes polymères dans les matériaux nanocomposites, encore en débat actuellement dans la littérature : pour un système donné formé avec des charges dures, **la conformation des chaînes de la matrice au repos ou sous élongation n'est pas affectée par la présence des charges et leur réorganisation sous étirement. Ce résultat est valable quels que soient le degré de confinement des chaînes, l'organisation structurale des charges (isotrope, anisotrope, dispersées ou agrégées), ou l'état de surface des charges (nues ou greffées d'homopolymères de la matrice).** Dans le cas des particules greffées, nous avons pu mettre en évidence une compression de la couronne de polymère au sein du film par rapport à sa conformation en solution, en lien avec l'état de dispersion des charges.

L'étude des propriétés mécaniques à faibles et fortes déformations des films synthétisés avec les particules nues, nous a permis d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur les mécanismes de renforcement dans les nanocomposites. Nous avons d'abord montré par des études de traction uni-axiale que la divergence du module d'Young correspond au seuil de connectivité structurale des charges et qu'il existe aux fortes déformations une contrainte résiduelle. Ce type de comportement, déjà observé sur d'autres systèmes, pose la question de l'origine de cette contrainte résiduelle qui peut provenir soit d'une contribution des chaînes, soit d'une réorganisation dynamique des charges sous déformation. Nous avons alors effectué des mesures de cisaillement en dessous du seuil de connectivité en fonction de la concentration en charges. Ces résultats montrent que le matériau présente une transition de type solide-liquide bien que les charges soient très éloignées les unes des autres. En variant la quantité d'interface via la taille des particules, nous confirmons que cet effet n'est pas gouverné par l'interface polymère/charge, mais par une contribution à longue portée. Ce résultat, couplé au fait que la conformation des chaînes n'est pas affectée par la présence des charges, montrent que cette transition ne peut être le résultat d'un réseau de charges, d'un réseau mixte polymère/charge (par pontage) ou d'un réseau de chaînes vitreuses. En effet, les distances caractéristiques intervenant dans ces différentes hypothèses (distance interparticules, R_g du polymère et taille de la couche vitreuse) sont toujours faibles par rapport aux distances caractéristiques de notre système ($\approx 100\text{nm}$). Cet effet à longue portée, dont l'origine reste à préciser, pourrait être relié à une augmentation des enchevêtrements. Dans un second temps, nous avons obtenu des matériaux ayant des

CONCLUSION

propriétés mécaniques macroscopiques anisotropes modulables dans les échantillons réalisés sous champ magnétique. **Nous avons réussi à corrélérer quantitativement l'anisotropie mécanique macroscopique à l'anisotropie de la microstructure des charges.**

Enfin, **l'étude de la réorganisation structurale des charges et chaînes sous étirement, permettent de rendre compte de façon remarquable du comportement mécanique des matériaux.** Elle montre clairement que ce sont donc bien les mécanismes de réorganisation des charges qui modulent le renforcement. L'étude de la réorganisation des charges au sein des échantillons modèles dans lesquels les charges sont initialement alignées sous champ, permet d'expliquer les courbes de traction uni-axiales. Lorsque l'échantillon est étiré parallèlement aux structures linéaires alignées, le maximum observé aux faibles déformations peut être attribué à la rupture de ces structures en sous-unités plus petites. L'intensité de ce maxima est alors d'autant plus élevé que la concentration en charges est importante. Ce cas est l'analogie 1D de la rupture du réseau de charges. Au contraire, lorsque l'échantillon est étiré perpendiculairement, la rupture des structures alignées se fait par des mécanismes de rotation et les charges se réorientent dans le sens de l'étirement en formant des structures assez hétérogènes. Le maxima observé aux petites déformations dans le cas parallèle n'est alors plus présent. Aux déformations intermédiaires, la contrainte résiduelle observée peut être directement reliée aux phénomènes de réorganisation des charges sous étirement. Elle est plus forte lorsque l'échantillon est étiré parallèlement à l'alignement des structures que perpendiculairement, car il apparaît de nouvelles corrélations latérales lors de la rupture des structures alignées lors de l'étirement dans le sens parallèle. La distribution des structures est beaucoup plus hétérogène dans le sens perpendiculaire, et donne donc lieu à moins de corrélations latérales. Enfin, à très grande déformation, les situations sont analogues dans les deux cas (chaînes alignées dans le sens de l'étirement) et les niveaux de contrainte sont équivalents.

Ce travail donne donc de nouveaux éléments de réponse pour la compréhension des mécanismes de renforcement dans les nanocomposites. Il permet d'affirmer le rôle majeur joué par la réorganisation des charges sous déformation sur le renforcement et montre que, s'il existe une contribution des chaînes de la matrice, cette contribution n'implique au final qu'une très faible quantité de chaînes.

Perspectives

Il existe un certain nombre d'études que nous n'avons pu réaliser par manque de temps au cours de ce travail. En ce qui concerne la synthèse des particules de maghémite greffées

de PS, une optimisation des conditions de modification de la surface des particules lors du transfert en milieu basique devrait permettre d'obtenir des particules de maghémite individuelles greffées de PS, stables dans différents solvants organiques et redispersables sous forme de poudres.

Concernant les systèmes greffés synthétisés sous champ magnétique, l'étude de leur réponse mécanique sous traction uniaxiale permettrait de savoir si les propriétés mécaniques de ces matériaux sont également anisotropes.

A plus long terme, les spécificités de notre système permettraient d'approfondir la compréhension des mécanismes de renforcement en étudiant **la dynamique locale des chaînes de polymères**. Des mesures à temps courts par des techniques spectroscopiques neutroniques, de type temps de vol ou backscattering, sont en effet envisageables puisque la section efficace de diffusion incohérente de la maghémite est nulle et que sa densité de longueur de diffusion est similaire à celle du PS D. Il serait notamment possible de mesurer la dynamique des chaînes de la matrice et/ou de la couronne greffée.

Les propriétés de nos particules permettraient également de déterminer d'éventuelles modifications dynamiques des chaînes de polymères situées au voisinage immédiat des charges (couche vitreuse) par des mesures de biréfringence magnéto-optique, qui permettent de mesurer le rayon hydrodynamique d'une particule de maghémite dans un milieu de viscosité donnée. S'il existe une couche vitreuse autour des particules, des mesures réalisées juste au dessus de la T_g globale de l'échantillon permettraient de l'observer car elle augmenterait le rayon hydrodynamique des particules. Cette mesure est envisagée par la suite en collaboration avec le laboratoire PECSA (Université Paris 6) avec Régine Perzynski.

Enfin, il serait également intéressant d'entreprendre des mesures mécaniques d'étirement uniaxial en fonction de la température d'étirement, en se rapprochant progressivement de la T_g des échantillons.

La compréhension des mécanismes de renforcement grâce ce nouveau système modèle, pourrait permettre l'optimisation des propriétés mécaniques de matériaux d'intérêt industriel, en termes de quantité de charges introduites et de procédés de mélange, qui sont des étapes coûteuses et souvent difficiles à contrôler dans le procédé de fabrication des matériaux nanocomposites.

ANNEXES

Annexe A

Modification des paramètres de synthèse lors de la formulation des nanocomposites à base de particules nues

Dans le chapitre 2, nous n'avons pas réussi à comprendre les mécanismes menant à la formation des agrégats primaires dans les systèmes formés de billes nues. Afin d'obtenir d'autres éléments de réponse concernant la formation de ces agrégats primaires, nous avons réalisé d'autres échantillons en modifiant certains paramètres de synthèse tels que **la charge des particules**, en incluant des particules portant à leur surface des charges non plus positives, mais négatives (ces particules ont été obtenues lors de la deuxième étape du processus de greffage détaillé sur la figure 1.12), ainsi que **la concentration initiale de la solution concentrée de PS**, afin de changer la taille d'enchevêtrement des chaînes polymères.

A.1 Effet de la charge de surface sur la dispersion finale

L'idée initiale était d'inclure des nanoparticules individuelles ayant une charge négative à la surface, mais nous n'avons pu obtenir de telles particules en solution. Comme il a été détaillé dans le chapitre 1 (*cf* section 1.3), nous avons en effet observé la formation de petits agrégats linéaires constitués de 3-4 nanoparticules, lorsque les particules sont chargées négativement dans le DMAc. Nous avons donc réalisé des films nanocomposites en incluant ces petits agrégats portant à leur surface des charges négatives et stabilisées par des ions TBA en solution. Même si les particules sont légèrement agrégées, nous allons pouvoir étudier l'effet de la charge de surface sur la dispersion finale. Trois échantillons ont été réalisés avec différentes fractions volumiques en particules, à savoir 0.05% v/v (régime dilué), 1% v/v et

3% v/v (régime concentré). La figure A.1 présente les intensités diffusées par DXPA de ces 3 échantillons.

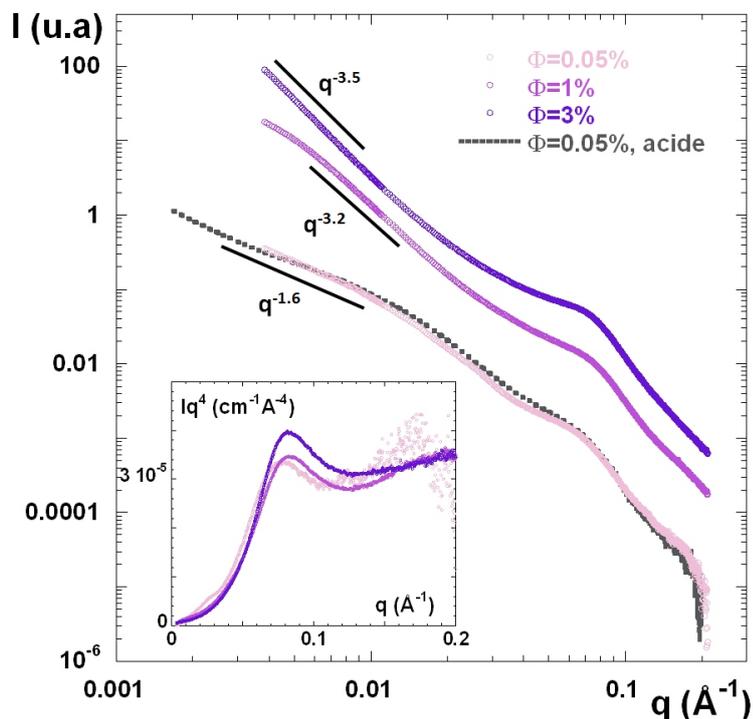


FIGURE A.1 – Intensités diffusées par les nanocomposites chargés de petits agrégats linéaires (3-4 nanoparticules) portant à leur surface des charges négatives, à différentes concentrations ; 0.05%, 1% et 3% v/v. La courbe en gris correspond à un nanocomposite réalisé avec des nanoparticules A (charges de surface opposées) à la même concentration. En insert : représentation $I(q)q^4=f(q)$, pour comparer l'intensité des pics d'interactions correspondant dans l'espace direct au pic au contact entre les particules.

En fonction du régime de concentration, on observe deux états de dispersion. À 0.05% v/v, la courbe se superpose presque parfaitement à la courbe correspondant aux particules A (de charges de surface opposées) à la même concentration. Le pic de corrélation à $q=0.06\text{\AA}^{-1}$ correspond dans l'espace direct au pic au contact entre les particules. Il est de même intensité que celui des particules A, ce qui signifie que les agrégats de 3-4 particules s'arrangent eux aussi en agrégats primaires, comme le souligne également la cassure de pente vers $q=0.01\text{\AA}^{-1}$, qui correspond à la taille finie de l'agrégat primaire.

En revanche, lorsque la concentration diminue on observe une agrégation des nanoparticules, comme l'indiquent les pentes en $q^{-3.2}$ et $q^{-3.5}$ aux petits vecteurs de diffusion. On observe que le pic au contact entre les particules situé vers 0.07\AA^{-1} devient plus intense lorsque la concentration augmente, comme le montre en insert la représentation en Iq^4 . Cette modification de la dispersion est probablement due à la présence des ions TBA qui sont concentrés au fur et à mesure du processus d'évaporation. Lorsque la concentration en particules devient importante, la concentration en TBA augmente également et on atteint probablement leur

limite de solubilité dans le DMAc.

On peut donc conclure que la formation des agrégats primaires n'est pas due aux interactions électrostatiques présentes dans le système, puisque l'on observe leur formation pour des particules portant à leur surface des charges soit positives, soit négatives.

A.2 Effet de la la concentration de la solution de PS initiale

Dans le protocole que nous avons choisi, la solution en PS étant à une concentration de 10% v/v, on se trouve en régime semi-dilué, c'est à dire à une concentration en chaînes de polymères assez élevée pour être au dessus de la concentration critique de recouvrement c^* . Les chaînes s'interpénètrent et la taille caractéristique du système est définie par la distance moyenne entre points d'enchevêtrement ξ . L'idée ici est de diminuer progressivement la concentration en polymères afin d'augmenter la taille caractéristique du système, jusqu'à atteindre le régime dilué caractérisé en taille par le rayon de giration R_g des chaînes. La figure A.2 représente la taille caractéristique d'une solution de PS de masse $M_w=280000$ g/mol.

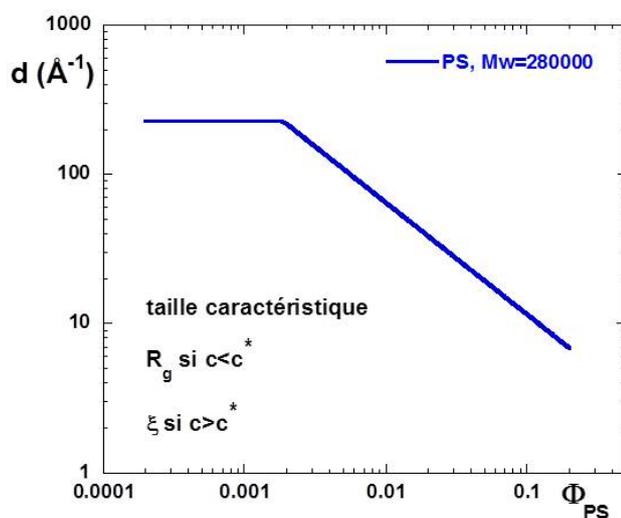


FIGURE A.2 – Taille caractéristique d'une solution de PS en fonction de la concentration en PS.

À 10% v/v la taille caractéristique de la solution étant de 11\AA , elle n'est pas a priori à l'origine de la formation des agrégats primaires beaucoup plus gros d'environ 300\AA de diamètre. Néanmoins, il est probable que la concentration en chaînes de PS joue un rôle dans le processus d'agrégation des particules lors de l'évaporation du solvant.

Nous avons réalisé différents films nanocomposites à 0.05% en particules A, en démarrant

CHAPITRE A : *Modification des paramètres de synthèse lors de la formulation des nanocomposites à base de particules nues*

de solutions de PS de concentration variable. Nous avons choisi ces particules puisqu'elles forment les agrégats primaires avec le plus grand nombre d'agrégation (≈ 30) et donc un pic au contact sur les courbes de DXPA très prononcé. Un changement au niveau de la dispersion des particules devrait donc être aisément observable. Le régime de concentration d'étude à 0.05% a été choisi pour les mêmes raisons. Le tableau A.1 ci-dessous récapitule les 8 échantillons réalisés avec différents concentrations initiales de PS en solution.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Φ_{PS} v/v (%)	10	5.52	3.56	2.56	1.96	1.58	1.3	1
taille caractéristique (Å)	11	18	22.5	32	39	46	53	65

TABLE A.1 – Tableau récapitulatif des films nanocomposites réalisés avec différentes concentrations de PS dans la solution initiale.

Du fait de la quantité importante de solvant nécessaire pour atteindre de si faibles fractions volumiques en polymères, les films synthétisés ne font que 0.2mm d'épaisseur. Cette contrainte explique pourquoi nous n'avons pas d'échantillon correspondant à une solution de polymère initiale en régime dilué. Comme l'indique la figure A.2, une concentration inférieure à 0.2% v/v en chaînes de PS serait nécessaire pour atteindre le régime dilué. De telles conditions nécessiteraient soit de diminuer drastiquement l'épaisseur du film, ce qui n'est pas faisable pour que le film tienne mécaniquement, soit d'augmenter excessivement la taille des moules de préparation des films. Cette dernière hypothèse a été testée en réalisant des moules sur mesure, capables de contenir 800mL de solution. Malheureusement, la quantité de solvant trop importante à évaporer a énormément réduit la cinétique d'évaporation, conduisant à la démixion des particules au sein des films. Néanmoins, même si les conditions de régime dilué n'ont pas été atteintes, on observe une importante modification de la dispersion des particules lorsque l'on modifie la concentration de solution initiale de polymères, comme l'indique la figure A.3.

Il apparait de façon évidente que la concentration de la solution de PS joue un rôle important au niveau de l'agrégation des particules durant l'évaporation du solvant. Une étude plus approfondie des pentes a permis d'extraire 4 régimes différents d'agrégation, plus ou moins mêlés, et représentés sur la figure par 4 couleurs distinctes.

Le premier régime, correspondant à une solution de polymère concentrée de 10% v/v et donc à une taille caractéristique petite ($\xi = 11\text{Å}$), correspond à l'agrégation décrite au chapitre 2, avec la formation d'agrégats primaires qui s'agrègent eux-mêmes en supra-agrégats de dimension fractale 1.7.

Ensuite, on observe un mélange progressif de deux régimes pour des tailles de polymère allant de 18Å à 53Å. Globalement, les pentes étant supérieures à 2.1, il y a formation de systèmes assez denses. De plus, les nombreux changements de pente indiquent l'existence de

A.2 Effet de la la concentration de la solution de PS initiale

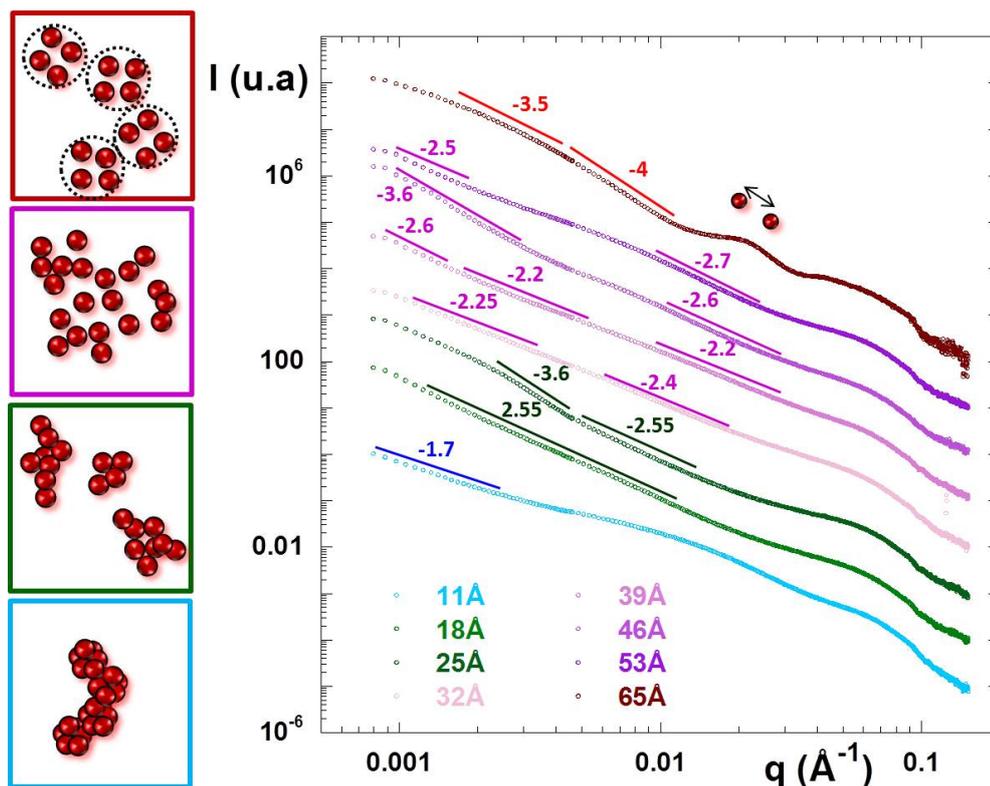


FIGURE A.3 – Intensités diffusées par les nanopocomposites chargés en nanoparticules A à 0/05% v/v, préparées avec des solutions initiales de PS de différentes tailles caractéristiques (de 11Å à 65Å) grâce à une modification de leur concentration (de 10% v/v à 1% v/v). Les courbes ont été décalées en intensité pour une meilleure visibilité.

différents régimes de densité, selon l'échelle sondée. À 18Å, la courbe possède une pente en $q^{-2.55}$ sur toute la gamme de q intermédiaires jusqu'aux petits q , caractéristique d'inhomogénéités à grande échelle. Lorsque la concentration en polymère est diminuée jusqu'à atteindre une taille de 25Å, on observe une cassure de la pente vers $q=0.005\text{Å}^{-1}$, pour une pente plus abrupte de 3.6 caractéristique d'une interface plus ou moins nette à grande échelle. Il semble donc qu'il y ait formations d'agrégats plus gros que les agrégats primaires et plus inhomogènes en taille.

Concernant les échantillons avec des tailles allant de 32Å à 53Å, on observe globalement les mêmes comportements avec des pentes assez élevées à l'échelle locale, suivie d'une rupture de pente à plus grande échelle. Il semble donc y avoir un passage progressif vers un régime très désordonné à toutes les échelles.

Ce phénomène peut être relié à deux effets qui se contrebalancent. En effet, on diminue la viscosité initiale de la solution et on augmente la durée de séchage : les processus d'agrégation par diffusion sont moins limités. Néanmoins, la diminution de la taille d'enchevêtrement et de la fraction de PS, laissent aux particules plus de volume libre et donc favorise une

dispersion plus homogène.

Finalement, lorsque la taille d'enchevêtrement des chaînes ($\xi = 65\text{\AA}$) est proche de la taille des particules ($d_{part-moy} = 68\text{\AA}$), on observe l'apparition d'un nouveau régime. Aux q intermédiaires, on observe un pic vers $q=0.02\text{\AA}^{-1}$ et son harmonique à 0.04\AA^{-1} , qui correspond dans l'espace direct à une distance moyenne entre particules d'environ 314\AA . Si on calcule la fraction volumique en particules correspondante en supposant une dispersion homogène (cf équation 1.10), on obtient une valeur de 0.5%, qui est beaucoup plus importante que la fraction nominale de 0.05% v/v. Ce pic d'interaction est suivi aux plus petits q , par une pente en q^{-4} et d'une pente en $q^{-3.5}$. Ces observations montrent donc la formation de domaines stables, où les particules sont parfaitement bien dispersées individuellement. Entre ces domaines, il existe des zones de vide où il n'y a pas de nanoparticules.

On observe donc des états d'agrégation différents qui évoluent vers une disparition progressive des agrégats primaires et une dispersion pratiquement homogène des particules. Dans notre étude, nous avons deux cas limites entre lesquels l'agrégation est inhomogène : (i) un cas où la solution de PS est concentrée et où la viscosité est très importante, ce qui a conduit à limiter l'agrégation par un gel des processus dynamiques d'agrégation, et (ii) un cas dilué, où les nanoparticules ayant la même taille caractéristique que celle des chaînes de PS, qui conduit à la formation de domaines où les particules sont dispersées de manière homogène. On peut imaginer qu'en diluant encore le système, on parviendrait à une dispersion parfaite des nanoparticules dans tout le volume du film. Même si cette étude ne nous a pas permis de comprendre la formation des agrégats primaires, elle a permis de mettre en évidence l'importance de l'effet de taille d'enchevêtrement des chaînes et donc de la viscosité de la solution sur les phénomènes d'agrégation qui apparaissent lors du séchage.

Annexe B

Figures de diffusion 2D du Chapitre 5

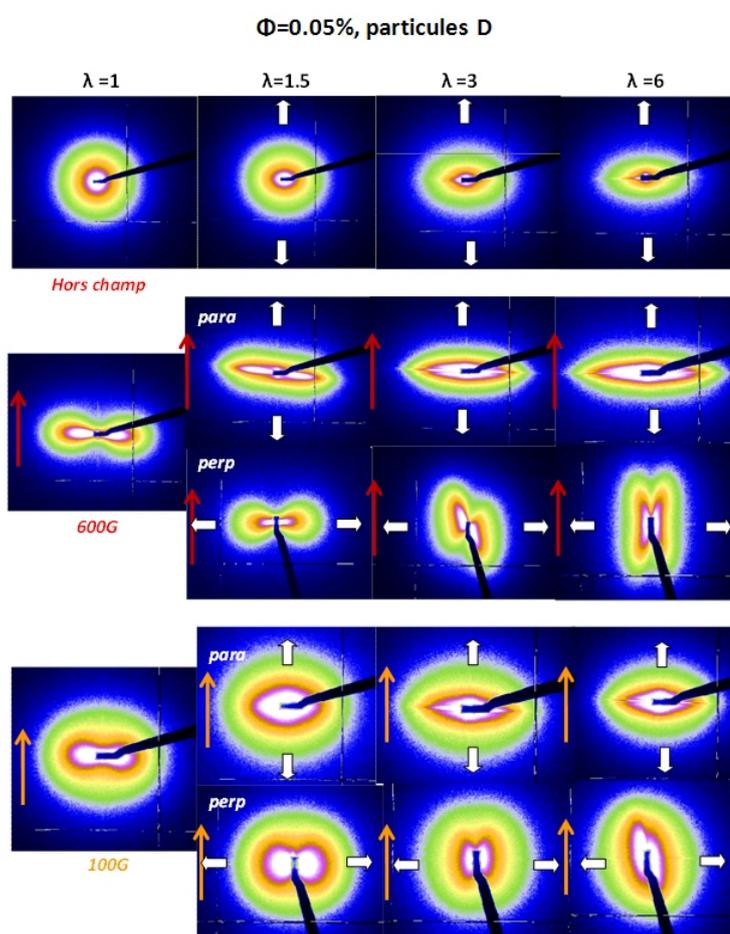


FIGURE B.1 – Figures de diffusion 2D des films nanocomposites chargés à 0.05% v/v de nanoparticules D, synthétisés hors champ (ligne supérieure), avec un champ magnétique de 600 Gauss (lignes médianes) et de 100 Gauss (lignes inférieures) et étirés à différents λ (1, 1.5, 3, 6). Les échantillons synthétisés avec un champ magnétique ont été étirés parallèlement ou perpendiculairement au champ.

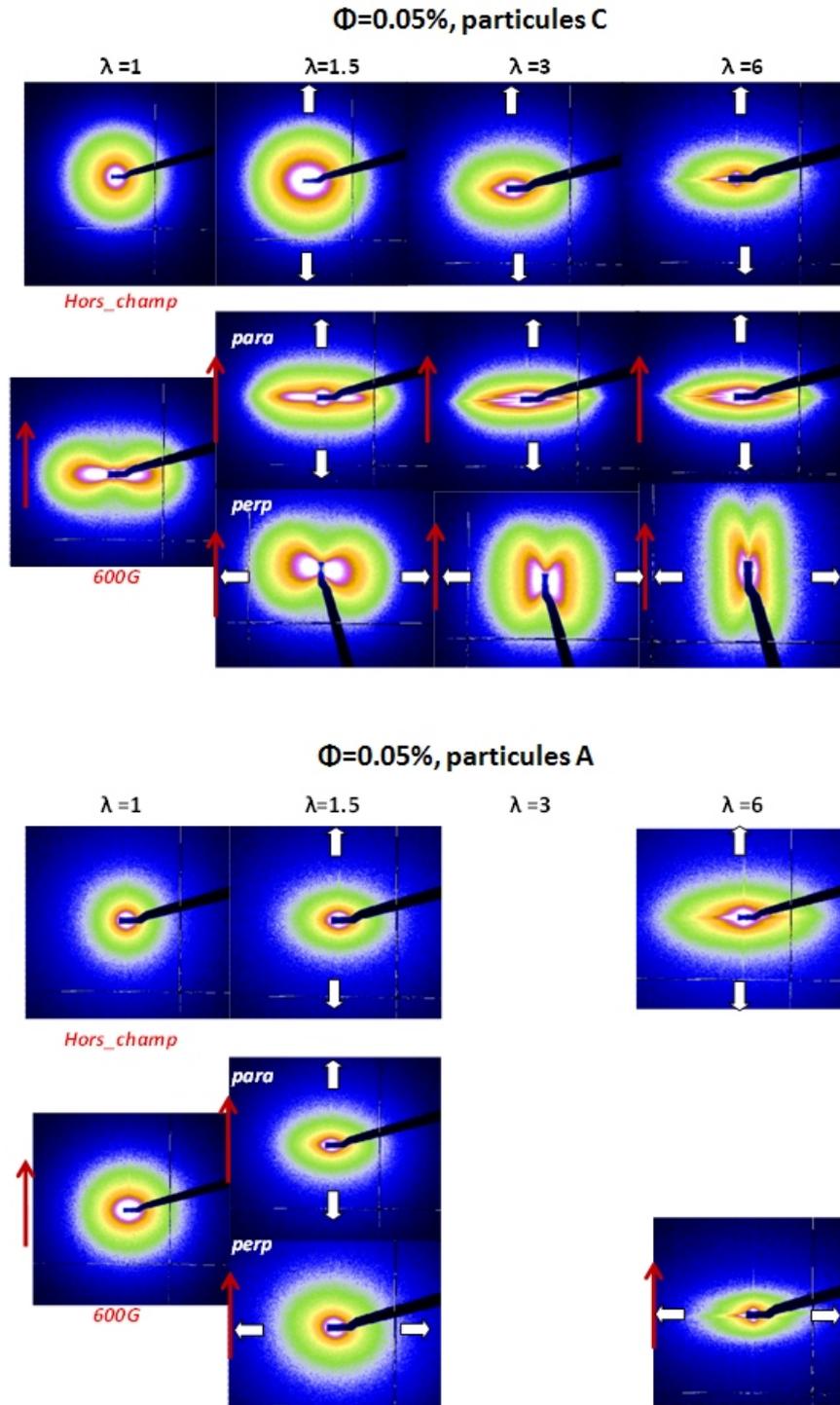


FIGURE B.2 – Figures de diffusion 2D des films nanocomposites chargés à 0.05% v/v de nanoparticules C et A, synthétisés hors champ (ligne supérieure), avec un champ magnétique de 600 Gauss (lignes inférieures) et étirés à différents λ (1, 1.5, 3, 6). Les échantillons synthétisés avec un champ magnétique ont été étirés parallèlement ou perpendiculairement au champ.

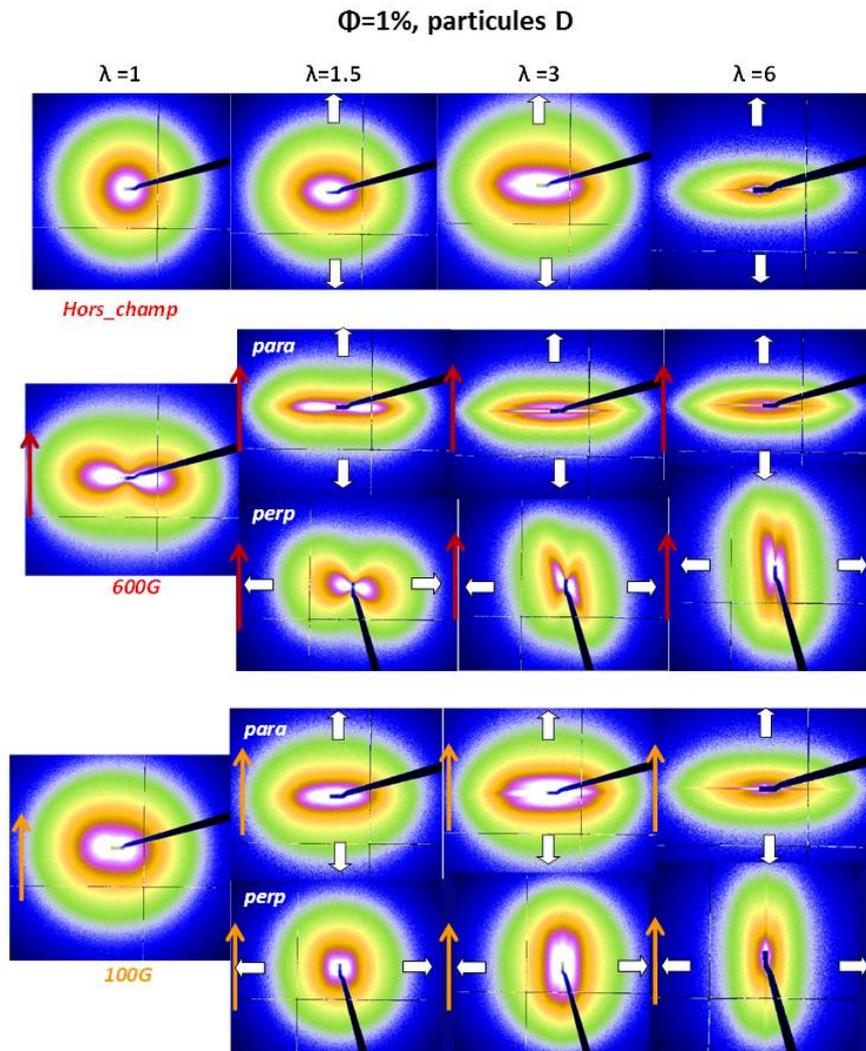


FIGURE B.3 – Figures de diffusion 2D des films nanocomposites chargés à 1% v/v de nanoparticules D, synthétisés hors champ (ligne supérieure), avec un champ magnétique de 600 Gauss (lignes intermédiaires) et étirés à différents λ (1, 1.5, 3, 6). Les échantillons synthétisés avec un champ magnétique ont été étirés parallèlement ou perpendiculairement au champ.

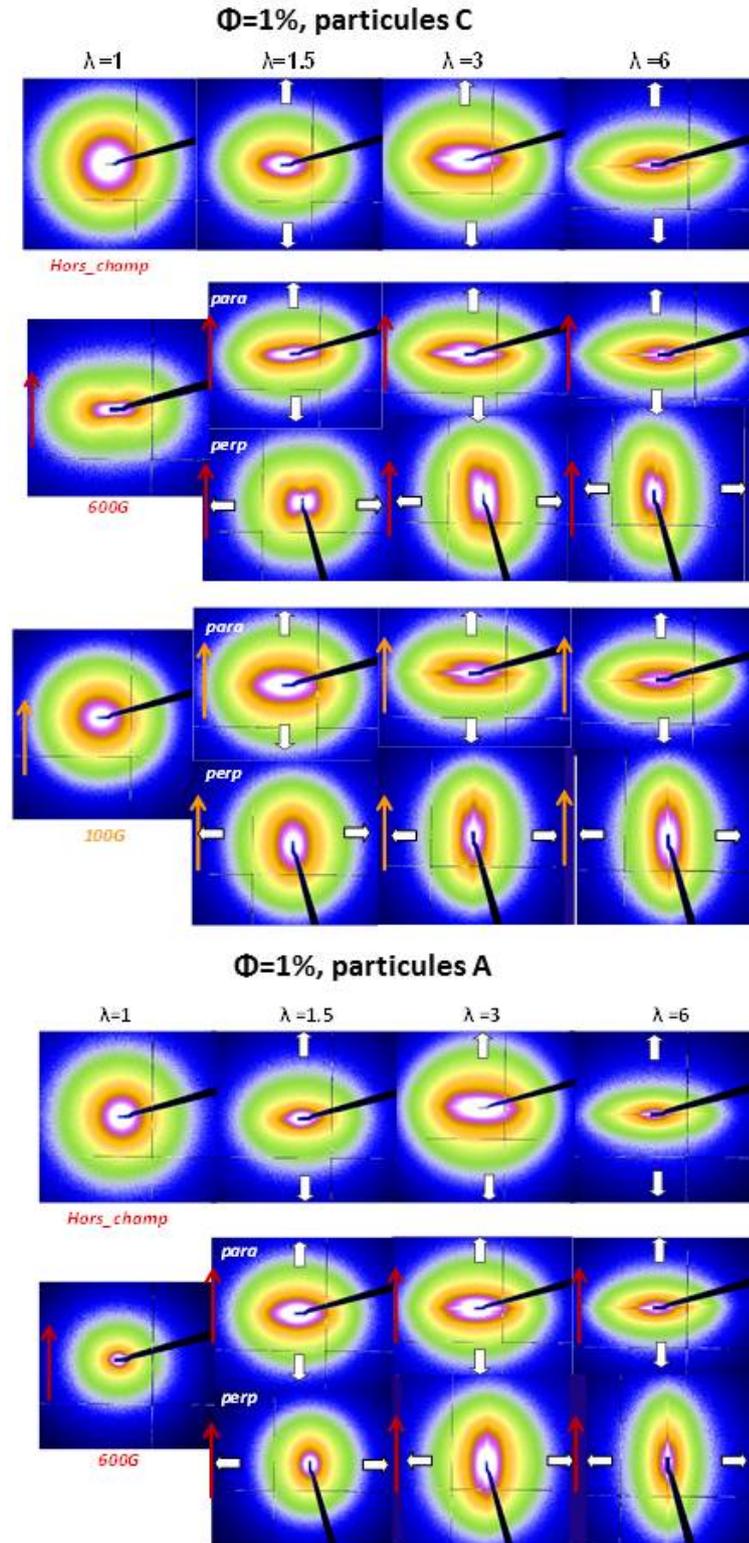


FIGURE B.4 – Figures de diffusion 2D des films nanocomposites chargés à 1% v/v de nanoparticules C et A, synthétisés hors champ (ligne supérieure), avec un champ magnétique de 600 Gauss (lignes intermédiaires) et de 100 Gauss (lignes inférieures) et étirés à différents λ (1, 1.5, 3, 6). Les échantillons synthétisés avec un champ magnétique ont été étirés parallèlement ou perpendiculairement au champ.

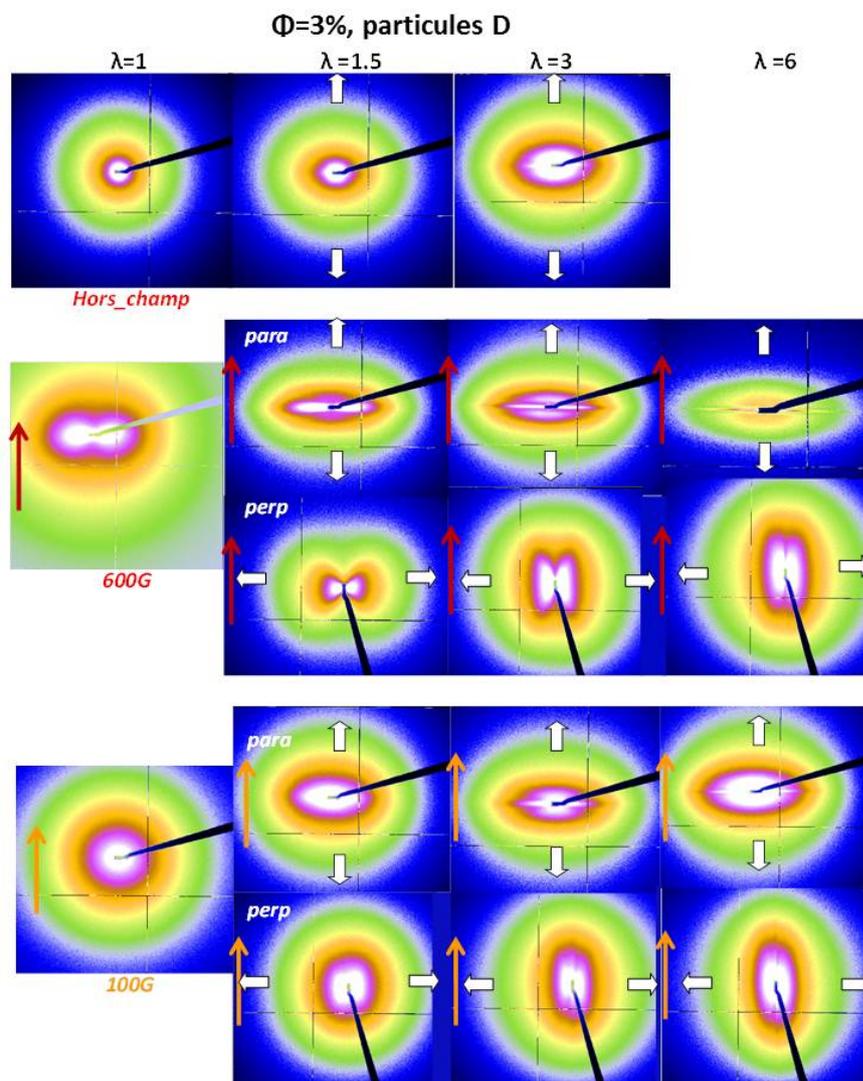


FIGURE B.5 – Figures de diffusion 2D des films nanocomposites chargés à 3% v/v de nanoparticules D, synthétisés hors champ (ligne supérieure), avec un champ magnétique de 600 Gauss (lignes intermédiaires) et étirés à différents λ (1, 1.5, 3, 6). Les échantillons synthétisés avec un champ magnétique ont été étirés parallèlement ou perpendiculairement au champ.

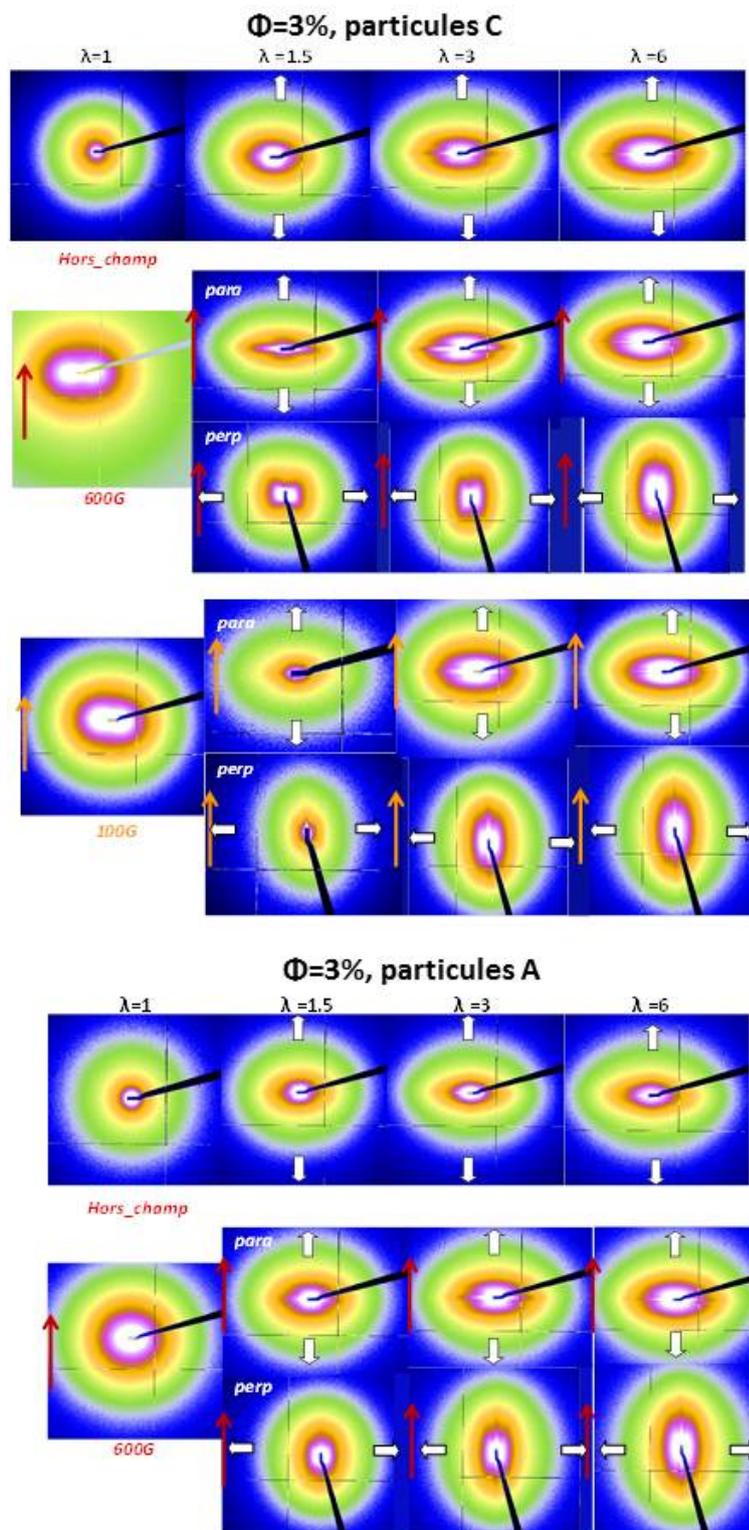


FIGURE B.6 – Figures de diffusion 2D des films nanocomposites chargés à 3% v/v de nanoparticules C et A, synthétisés hors champ (ligne supérieure), avec un champ magnétique de 600 Gauss (lignes intermédiaires) et de 100 Gauss (lignes inférieures) et étirés à différents λ (1, 1.5, 3, 6). Les échantillons synthétisés avec un champ magnétique ont été étirés parallèlement ou perpendiculairement au champ.

Annexe C

Évolution de la couronne sous déformation

Dans le corp de texte principal, nous avons étudié uniquement la déformation des échantillons à base de particules nues. Ces conditions de contraste neutronique nous permettent une mesure simple de la couronne des objets greffés au sein des films. Nous présentons dans cette annexe une étude de la déformation de la couronne sous déformation uni-axiale. Chevigny *et al*^[1] se sont intéressés à l'évolution de la conformation de la couronne greffée sur les charges sous déformation, sur un système de silice greffée de PS dans un fondu de PS. À faible concentration, les auteurs observent une élongation de la couronne dans le sens parallèle à l'étirement alors que dans le sens perpendiculaire elle est compressée, et ce de manière affine. Lorsque le système est très concentré, l'étirement des chaînes est bloqué à partir de $\lambda=1.5$, du fait du contact entre les brosses greffées.

Nous allons observer ici la déformation de la couronne greffée à la surface des particules, sous forte déformation ($\lambda=3$). Pour cette étude, nous nous sommes focalisés sur les échantillons synthétisés hors champ magnétique et formant des agrégats d'objets greffés, c'est à dire pour des valeurs de R inférieures à 1. Afin de n'observer que la contribution de la couronne par DNPA, les échantillons observés ont été synthétisés avec des particules greffées de PS H et dispersées dans une matrice 100% deutérée. Deux films nanocomposites chargés à 0.05% de particules greffées de PS H ont été réalisées, de valeur $R=0.09$ (les objets greffés forment des agrégats denses) et $R=0.4$ (les objets greffés formant des agrégats moins denses et plus hétérogènes en forme et en taille) (*cf* section 2.2.3). La figure C.1 représente les images de diffusion 2D obtenues par DNPA, pour la configuration permettant de sonder les plus petits

[1] C. Chevigny. *Nanocomposites polymères-particules greffées : de la synthèse en solution colloïdale à l'étude des propriétés macroscopiques*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2009.

q.

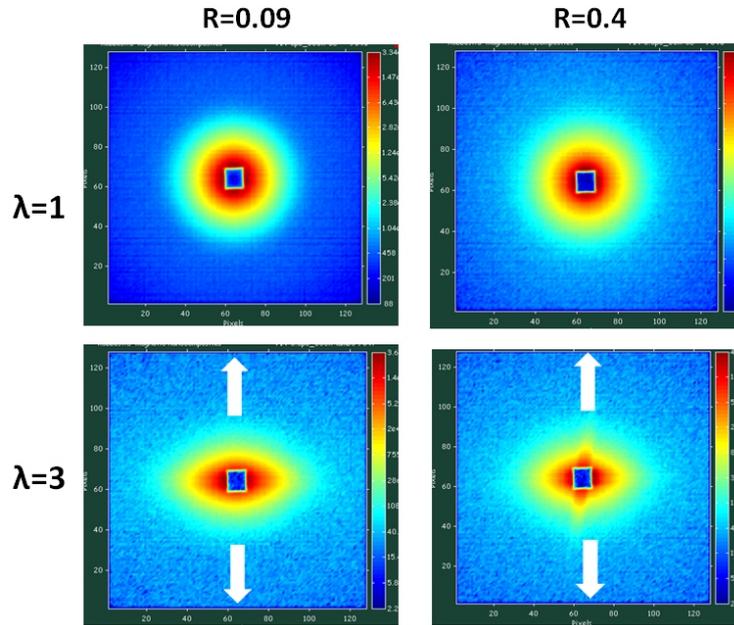


FIGURE C.1 – Figures de diffusion 2D obtenues par DNPA des films nanocomposites chargés de nanoparticules greffées de PS H ($M_n^{greffees} = 26000g/mol$) à 0.5% v/v, dispersées dans des matrices de chaînes D $M_n^{matrice} = 285000g/mol$ ($\mathbf{R}=\mathbf{0.09}$, à droite) et $M_n^{matrice} = 65000g/mol$ ($\mathbf{R}=\mathbf{0.4}$, à droite) et étirés à $\lambda=3$. Dans ces conditions de contraste, seules les chaînes de la couronne étirées sont mesurées.

Les figures sont en forme d'ellipse indiquant un alignement des objets dans le sens de l'étirement. La figure C.2 représente les spectres 1D, obtenus par des regroupements parallèlement et perpendiculairement à l'étirement, pour les 2 échantillons.

Pour les grandes valeurs de q , les courbes se superposent, indiquant qu'il n'y a pas de changement de la conformation de la couronne à l'échelle locale. Dans la gamme des q intermédiaires, la cassure de pente est décalée vers les petits q pour le regroupement dans la direction parallèle. Ceci indique que, pour les 2 échantillons, la taille de la couronne est plus grande dans cette direction que dans la direction perpendiculaire. Aux petits q , on observe des remontées assez intenses de l'intensité liées aux facteurs de structures entre les couronnes des objets greffés, ainsi qu'à la présence des micro-craquelures. Une étude précise permettant d'analyser proprement l'effet de l'étirement sur les couronnes, aurait consisté à mesurer ces échantillons par DXPA, afin d'extraire le facteur de structure entre les couronnes au sein de l'agrégat, et d'obtenir ainsi le facteur de forme des couronnes. Malheureusement, cette étude n'a pas été réalisée et nous ne pouvons donc pas conclure que l'anisotropie observée est soit due aux variations du facteur de structure avec l'étirement, soit changement du facteur de forme de la couronne avec l'étirement. Néanmoins, des études similaires faites par Chevigny *et al*¹¹ ayant montré une modification du facteur de forme de la couronne lors de l'étirement, avec un allongement des chaînes dans la direction parallèle et une diminution

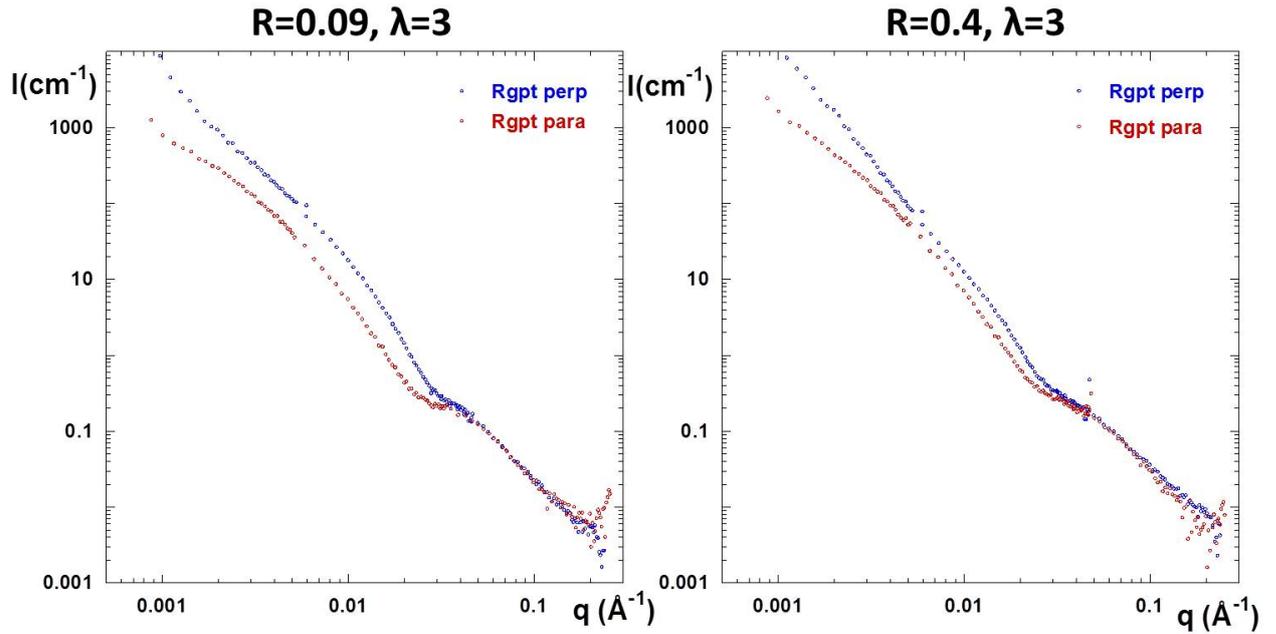


FIGURE C.2 – À gauche, spectres de diffusion mesurés par DNPA regroupés dans le sens parallèle (en rouge) et perpendiculaire (en bleu) à l'étirement par les films nanocomposites chargés de nanoparticules greffées de PS H ($M_n^{greffees} = 26000g/mol$) à 0.5% v/v, qui forment des agrégats denses dans la matrice constituée de chaînes $M_n^{matrice} = 285000g/mol$ ($\mathbf{R}=0.09$), étirés à $\lambda=3$. À droite, spectres de diffusion mesurés par DNPA dans le sens parallèle (en rouge) et perpendiculaire (en bleu) à l'étirement par les films nanocomposites chargés de nanoparticules greffées de PS H ($M_n^{greffees} = 26000g/mol$) à 0.5% v/v, qui forment des agrégats moins compacts dans la matrice constituée de chaînes $M_n^{matrice} = 65000g/mol$ ($\mathbf{R}=0.4$).

dans la direction perpendiculaire, il est probable que cette anisotropie soit en partie liée à la déformation de la couronne.

Annexe D

Techniques de diffusion aux petits angles

Les techniques de diffusion du rayonnement sont des techniques d'investigation structurales de choix pour l'étude des nanocomposites car elles permettent de sonder les tailles caractéristiques des objets les composant. Elles nous permettent d'étudier d'une part l'organisation spatiale des charges, la morphologie des agrégats formés, et d'autre part, la conformation des chaînes polymère pour déterminer le facteur de forme d'une chaîne. Cette annexe présente les techniques de diffusion des neutrons et des rayons X aux petits angles. Nous ne décrivons ici que le principe de la technique, le déroulement d'une expérience et le traitement des données. Tous les modèles analytiques utilisés pour modéliser les courbes sont décrits dans le corps de texte principal.

D.1 La diffusion des neutrons aux petits angles DNPA

D.1.1 Le neutron et l'interaction neutron/matière

Le neutron, à la fois une particule et une onde (dualité onde-corpuscule), est défini par sa longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{D.1})$$

où h est la constante de Planck, $m = 1.675 \cdot 10^{-24} \text{g}$ est la masse du neutron et v sa vitesse. Le neutron est également défini par son énergie cinétique :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\bar{h}^2}{2m\lambda^2} \quad (\text{D.2})$$

où $\bar{h} = h/(2\pi)$ est la constante réduite de Planck.

Dans un réacteur, différentes sources produisent des neutrons de différentes énergies. Les

neutrons couramment utilisés en matière molle sont des neutrons dits *froids* car produits par une source froide. Leurs longueurs d'onde sont typiquement comprises entre 3Å et 20Å et leurs énergies sont de l'ordre du meV.

Un faisceau de neutrons monochromatique de longueur d'onde λ est considéré comme une onde plane dont la fonction de propagation peut s'écrire de la forme suivante :

$$\Psi = e^{i(kz - 2\pi \cdot \nu \cdot t)} \quad (\text{D.3})$$

où ν est la fréquence de l'onde. Lorsque cette onde interagit avec un atome de l'échantillon, elle est diffusée dans toutes les directions. Cette onde diffusée est sphérique et de même longueur d'onde λ que l'onde incidente (car on suppose la diffusion élastique) et sa fonction d'onde est définie par :

$$\Psi' = -\frac{b}{r} e^{i(k'z - 2\pi \cdot \nu \cdot t)} \quad (\text{D.4})$$

La probabilité que le neutron soit diffusé est proportionnelle à la section efficace de diffusion σ qui caractérise la portée des interactions entre le neutron et l'atome. La section efficace de diffusion est définie par :

$$\sigma = 4\pi \cdot b^2 \quad (\text{D.5})$$

avec b la longueur de diffusion de l'atome (en cm) et dépend de l'isotope.

En DNPA, le paramètre pertinent pour décrire la probabilité de diffusion d'une molécule à n composants est sa densité de longueur de diffusion, définie par la relation :

$$\rho_n(x, t) = \frac{\sum_n b_n}{\delta V} \quad (\text{D.6})$$

où δV est le volume spécifique de la molécule.

Le nombre de neutrons diffusé $I(q)$ par l'échantillon ayant reçu un flux incident $\phi(\lambda)$ sur une surface S située à une distance d (soit un angle solide $\Delta\Omega = S/d^2$) est défini par :

$$I(q) = \phi(\lambda) \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Delta\Omega \quad (\text{D.7})$$

où $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est la section efficace de diffusion différentielle de diffusion. En la divisant par le volume V , elle devient homogène à l'inverse d'une longueur (en cm^{-1}). Ainsi, dans le cas d'objets centrosymétriques au sein d'un solvant (ou d'une matrice), l'intensité diffusée s'exprime de la façon suivante :

$$I(q) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Phi \Delta\rho^2 P(q) S(q) \quad (\text{D.8})$$

D.1 La diffusion des neutrons aux petits angles DNPA

où Φ est la fraction volumique en objets diffusants, $\Delta\rho^2$ est le terme de contraste entre le soluté et le solvant, $P(q)$ est le facteur de forme de l'objet et $S(q)$ est le facteur de structure. Le facteur de forme $P(q)$ rend compte de la forme d'un objet et il existe différentes expressions du facteur de forme selon l'objet considéré (sphère dure, chaîne gaussienne ou à volume exclu,...). Ces facteurs de forme sont détaillés dans le texte principal lorsqu'ils sont discutés. Le facteur de structure $S(q)$ permet de caractériser l'état de dispersion des objets dans le milieu où ils se trouvent. Il permet de connaître l'état d'agrégation ou de déterminer la forme du potentiel d'interaction entre objets pour déterminer si le système est attractif ou répulsif, ainsi que l'intensité des interactions. En régime dilué, on considère le système sans interactions, $S(q)$ est alors égal à 1, ce qui permet de mesurer directement le facteur de forme.

L'ensemble du formalisme et du principe de la diffusion des neutrons aux petits angles est présenté en détail dans différents ouvrages^{147,148}.

D.1.2 Les mesures

Voyons maintenant comment se déroule une mesure en pratique¹⁴⁸. Un faisceau de neutrons monochromatiques de longueur d'onde λ et collimaté est envoyé sur un échantillon. Les neutrons diffusés dans toutes les directions sont mesurés par un détecteur en fonction de leur angle de diffusion θ , on mesure ainsi la variation de l'intensité diffusée en fonction de cet angle θ . La figure D.1¹⁴⁹ présente un schéma de principe d'un appareil de diffusion aux petits angles. Un spectromètre est constitué d'un guide à neutrons qui acheminent les neutrons jusqu'à l'appareil, d'un sélecteur qui fixe la longueur d'onde choisie par l'expérimentateur, d'un système de collimation et d'un détecteur. Les détecteurs sont formés soit d'un croisement de fils horizontaux et verticaux (détecteurs XY), soit d'anneaux (détecteur centré). Ces détecteurs sont dans une atmosphère de BF_3 ou de He^3 , gaz qui permettent de capter les neutrons et de réémettre un gamma qui va créer une différence de potentiel entre les fils et donc être détecté.

On collecte l'intensité diffusée dans une direction donnée on fonction du vecteur de diffusion \vec{q} :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \tag{D.9}$$

[147] M. Rawiso. From intensity to structure in physical chemistry of polymers. *Journal De Physique Iv*, 9(P1) :147–195, 1999.

[148] F. Cousin, C. Genix, I. Grillo, J. Jestin, and J. Oberdisse. *Neutrons et Matière Molle*. EDP Sciences, 2010.

[149] A. L Fameau. *Assemblages d'acides gras : du volume aux interfaces*. PhD thesis, Université de Nantes, 2011.

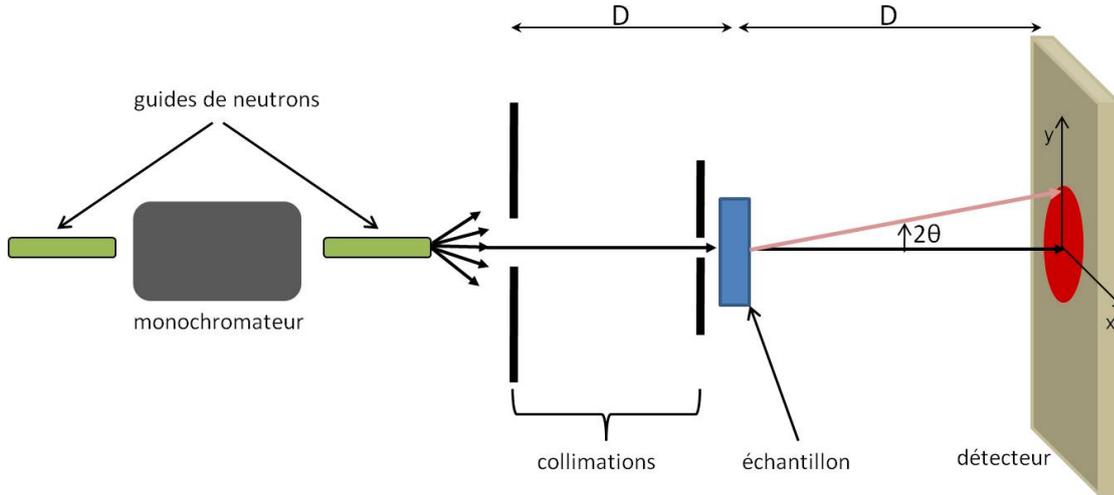


FIGURE D.1 – Schéma d'un spectromètre de diffusion aux petits angles.

où \vec{k}_d et \vec{k}_i sont respectivement les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé.

Le paramètre important est en fait le module du vecteur de diffusion défini par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{D.10})$$

Ce vecteur de diffusion va permettre de regrouper sur une même courbe les données obtenues pour un couple (λ, θ) . Pour faire varier les valeurs de q , il est possible de changer la distance échantillon-détecteur ou la longueur d'onde λ . Les longueurs d'onde accessibles sont comprises entre 4\AA et 25\AA et les distances sont comprises entre 1m et 7m au LLB, et jusqu'à 40m sur D11 à l'ILL. Ainsi, la gamme en q est de $1.10^{-3}\text{\AA}^{-1} < q < 0.5\text{\AA}^{-1}$. Pour couvrir une gamme en q la plus large possible il est nécessaire de faire plusieurs configurations, c'est à dire de varier plusieurs fois le couple longueur d'onde/distance. Dans ces conditions, il est alors possible :

- d'étudier des objets de taille $R \approx 1/q$, c'est à dire comprise entre 10 et 1000\AA
- de connaître l'organisation des objets entre eux et de définir des distances caractéristiques d telles que $q=(2\pi/d)$

Pour cette étude nous avons utilisé les spectromètres PAXY, PAXE et PACE du LLB avec 3 configurations et le spectromètre D11 de l'ILL en utilisant 3 configurations.

D.1.3 Le traitement des données

Une fois la mesure effectuée, certaines contributions parasites doivent être soustraites de l'intensité brute afin d'obtenir la mesure finale. Il faut soustraire la cellule utilisée (en quartz) dans le cas d'échantillon liquide, ou le faisceau direct dans le cas d'échantillon solide (dans le

D.1 La diffusion des neutrons aux petits angles DNPA

cas des films nanocomposites). L'intensité brute doit, de plus, être normalisée par l'épaisseur de l'échantillon et la transmission T qui correspond à l'atténuation du faisceau direct passant dans l'échantillon. L'efficacité du détecteur doit ensuite être corrigée en mesurant le spectre de diffusion d'un échantillon incohérent de référence qui est 1 mm d'eau légère¹⁵⁰.

Cette mesure permet également de calculer le facteur de renormalisation F_{renorm} qui permet d'accéder à des valeurs absolues en intensité (en cm^{-1}). Plus précisément, pour mesurer le facteur de renormalisation, on mesure un échantillon qui diffuse fortement (le graphite) en présence ou non d'un atténuateur puis le faisceau direct. Le facteur de renormalisation s'exprime alors par la relation suivante :

$$F_{renorm} = \frac{\frac{I_{eau}}{e.T} - \frac{I_{CV}}{e.T}}{\frac{S}{d^2} I_0 A \epsilon} \quad (\text{D.11})$$

Ainsi, l'intensité absolue est obtenue par :

$$I_{abs} = F_{renorm} \left(\frac{\frac{I_{ech}}{e.T} - \frac{I_{CV}}{e.T}}{\frac{I_{eau}}{e.T} - \frac{I_{CV}}{e.T}} \right) \quad (\text{D.12})$$

Enfin, il est possible de soustraire le bruit de fond électronique du détecteur en mesurant le spectre d'un fort absorbant de neutrons, le cadmium par exemple.

Lorsque tout ce traitement est fait, il reste à soustraire la partie incohérente du signal qui correspond au signal du solvant pour un échantillon liquide ou, dans le cas des nanocomposites, le signal des chaînes polymère (la section efficace de diffusion incohérente de la maghémite est nulle).

D.1.4 La variation de contraste

La particularité de la DNPA réside dans la possibilité de modifier le contraste entre les différents constituants d'un système grâce au marquage isotopique et la substitution entre l'hydrogène (noté H) et le deutérium (noté D). Le principe de la variation de contraste¹⁵¹ consiste à remplacer l'hydrogène par le deutérium dont les longueurs de diffusion cohérentes sont très différentes : $b_H = -3.74.10^{-13}$ cm et $b_D = 6.67.10^{-13}$ cm. La variation de contraste d'un solvant est l'expérience la plus fréquente en DNPA. Elle se fait en mélangeant deux solvants isotopiques, ce qui permet de faire varier la densité de longueur de diffusion moyenne du

[150] P. Calmettes. Small-angle neutron scattering : Sampling method and data processing. *Journal De Physique Iv*, 9(P1) :83–93, 1999.

[151] J. P. Cotton. Small-angle neutron scattering : Introduction and variations on contrast. *Journal De Physique Iv*, 9(P1) :21–49, 1999.

solvant ρ_{sol} :

$$x_D \rho_D + (1 - x_D) \rho_H = \rho_{sol} \quad (\text{D.13})$$

Avec ρ_D et ρ_H les densités de longueur de diffusion des solvants deutérés et hydrogénés. Dans un système constitué de plusieurs éléments il est souvent nécessaire d'éteindre la contribution d'un des éléments par un mélange de solvant H et D dont le b_{moy} est égal à la densité de longueur de diffusion de cet élément : on réalise alors l'extinction de cet élément. Dans notre cas, le principe de la variation de contraste a permis de mesurer le signal de chaînes H, en présence de particules de maghémite ayant la même densité de longueur de diffusion que le PS D, ou encore de mesurer la conformation de la couronne de PS H greffée à la surface des particules dans différents milieux (DMAC D, toluène D, PS D). La mesure de la conformation des chaînes H est basée sur la technique de l'extrapolation à concentration nulle, qui est rappelée dans le chapitre 3.

D.2 La diffusion des rayons X aux petits angles DXPA

La DXPA est une technique très appropriée pour la caractérisation structurale de nos échantillons à l'échelle locale. Elle permet d'explorer la matière en sondant une gamme de vecteur d'onde similaire à la DNPA . Elle est très sensible à la différence de densité électronique entre les composants, ce qui la rend plus précise que la DNPA pour obtenir des informations sur la dispersion des particules de maghémite dans nos échantillons. Sur le principe, les diffusions de neutrons et de rayons X aux petits angles sont similaires. La formalisme ondulatoire décrivant la diffusion est d'ailleurs le même. Ces techniques se différencient cependant sur certains points, notamment les gammes d'espace sondées, les durées d'expérience ou encore la nature des interactions.

D.2.1 Les rayons X (RX) et l'interaction RX/matière

Les RX sont des rayonnements électromagnétiques dont les longueurs d'onde vont d'environ 10^{-2} à 2.5\AA , mais ceux utilisés pour étudier la structure des matériaux ont une gamme de longueurs d'onde plus étroite autour de 0.5 jusqu'à 2.5\AA . Contrairement aux neutrons, l'énergie des photons issus des synchrotrons est très élevée (de l'ordre de 10^4 eV), et les rayons X résultant possèdent une énergie de l'ordre du keV soit 6 ordres de grandeurs de plus que les neutrons, ce qui peut parfois endommager les échantillons. La résolution en longueur d'onde est excellente (10^4 au RX et 10^3 aux neutrons) et la durée des expériences est beaucoup plus courte.

D.2 La diffusion des rayons X aux petits angles DXPA

Dans le cas des RX, l'interaction est directement liée à la densité électronique dans la matière et peut se produire même si le photon passe à une distance relativement grande de l'atome. Ce mécanisme, établi par J.J. Thomson, conduit à l'émission d'un rayonnement de même longueur d'onde que le photon incident. Lorsque l'électron est lié (modèle « masse + ressort + amortissement »), la présence d'une force de rappel entraîne une oscillation de l'atome à une fréquence propre qui correspond à un maximum de couplage photon-électron. Il existe donc des seuils d'absorption. Lors des mesures, il faut donc se situer en dessous ou au dessus des seuils d'absorption des différents composants. Dans notre cas, le seuil d'absorption du fer étant de 7.11 keV, nous avons travaillé légèrement au dessus de cette valeur à 7.5 keV.

D.2.2 Les mesures

Le principe d'une mesure DXPA est identique à celle d'une mesure DNPA. L'expérience consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau collimaté de photons monochromatiques grâce à une optique constituée d'un monochromateur et d'un ou plusieurs miroirs focalisants. Les photons sont ensuite diffusés par l'échantillon dans plusieurs directions et sont mesurés par un détecteur en fonction de l'angle de diffusion.

Dans le cas général où un faisceau de RX, de flux initial ϕ_0 , éclaire une particule placée à une distance d du détecteur. La section efficace de diffusion différentielle pour un faisceau non polarisé s'écrit sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\omega}(\theta) = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (\text{D.14})$$

$$r_e = \frac{e^2}{mc^2} \quad (\text{D.15})$$

avec m la masse de la particule, e sa charge, c la vitesse de la lumière, 2θ l'angle de diffusion et r_e le rayon classique de la particule. L'équation D.15 est valable aussi bien pour des électrons que pour des noyaux. Comme la section efficace de diffusion varie en $1/m^2$, on peut négliger la diffusion des noyaux, leur masse étant très significativement supérieure à celle des électrons. Seuls les électrons diffusent donc dans une expérience de diffusion de RX. La longueur de diffusion d'un électron est donnée par la relation :

$$b_e = r_e (P(\theta))^{1/2} \quad (\text{D.16})$$

avec $P(\theta)$ le facteur de polarisation. La section efficace de diffusion (cohérente) d'un

ensemble de n atomes s'écrit sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\omega}(Q) = A_0^2 b_e^2 f(Q)^2 \sum_n^{ij} \langle e^{iQ \cdot R_j} e^{-iQ \cdot R_i} \rangle \quad (\text{D.17})$$

avec $f(Q)$ le facteur de diffusion atomique et A_0 l'amplitude du faisceau incident. L'expression D.17 peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\omega}(Q) = K^2 f(Q)^2 S_{aa}(Q) \quad (\text{D.18})$$

Sous cette forme, l'expression de la section efficace de diffusion en RX est analogue à celle de la section efficace de diffusion pour les neutrons. Les relations établies dans le cas de DNPA (D.1.2) peuvent donc être utilisées pour la DXPA. L'amplitude diffusée est proportionnelle à la densité électronique (qui pour un atome donné correspond est proportionnelle au numéro atomique Z) et à l'amplitude du faisceau incident. L'amplitude varie ainsi de manière croissante avec Z . La densité de longueur de diffusion électronique d'un atome est en effet :

$$b_{\text{atome}} = Z \times Z_e \quad (\text{D.19})$$

avec Z le numéro atomique et $b_e = 2.82 \cdot 10^{-10} \text{cm}$ la longueur de diffusion d'un électron.

Pour ce travail, toutes les mesures ont été réalisées sur la ligne SWING à Soleil en utilisant en général comme configuration 7 keV/1.4m et 7 keV/6.5m, permettant de travailler sur une gamme de q variant de 0.001\AA^{-1} à 0.2\AA^{-1} . Pour quelques mesures nécessitant d'aller à très petits q , un cache-faisceau spécial de très petites dimensions a été utilisé, permettant descendre jusqu'à $q=0.0004 \text{\AA}^{-1}$.

Quelques mesures ont été réalisées sur la ligne ID02 de l'ESRF avec comme configuration 10 keV / 1m et 10 keV / 10m. Nous avons pu également sonder des vecteurs de diffusion plus petits en utilisant une caméra Bonse-Hart ($10^{-4} < q < 10^{-2}$).

Annexe E

Techniques d'analyse

E.1 Microscopie Électronique à Transmission (MET ou TEM)

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) est une technique complémentaire des techniques de diffusion du rayonnement car elle fournit des images de l'ordre de grandeur, dans l'espace réel, de la dispersion des charges dans la matrice polymère et permet de sonder des échelles de tailles plus grandes (de 100 nm à plusieurs microns). La MET est une technique de microscopie qui utilise comme rayonnement des électrons. La mesure consiste à condenser un faisceau d'électrons sur l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles magnétiques. Ces dernières permettent de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon traversé est très mince (entre 10nm et 100nm). Les électrons sont récupérés par un jeu de lentilles formant ainsi une image agrandie de l'objet.

Les échantillons sont coupés à température ambiante par microtomie, en utilisant un microtome Leica MZ6 Ultracup UCT avec une lame de diamant. Les sections sont d'environ 40nm d'épaisseur et sont réunies sur une grille de filaments de cuivre afin d'être observées. Dans le cas des échantillons de structure anisotrope, les échantillons ont été coupés dans la direction du champ afin d'observer correctement l'alignement des structures. Pour les échantillons étirés, la coupe a été effectuée dans le sens de l'étirement. Le MET utilisé est un appareil Philips Tecnai F20 ST. Les échantillons sont d'abord observés à faible grossissement, puis à plus fort grossissement.

Les mesures (coupes et acquisition d'images) se sont déroulées avec Florent Dalmas à l'ICMPE (Institut Chimie Matériaux de Paris-Est) à Thiais.

E.2 Tomographie Électronique à Transmission (TEM)

Les échantillons sont réalisés selon le même protocole que pour la microscopie électronique à transmission. Cependant, afin de sonder des volumes plus importants pour s'assurer d'observer des agrégats dans leur ensemble, les sections des échantillons sont d'environ 100nm d'épaisseur. L'appareillage utilisé est le même, et 121 images sont enregistrées avec des angles d'inclinaison variant de -60° et $+60^\circ$, par pas de 1° . Les séries sont obtenues par le logiciel *Digital Micrograph, de Gatan* qui permet une acquisition automatique corrigée (mise au point *etc*). Afin d'éviter la dégradation des films durant la mesure, les échantillons sont maintenus à -170°C . Les reconstructions des images sont obtenues en utilisant le logiciel *DigiECT, de DigiSENS*.

Les mesures (coupes et acquisition d'images) ont été réalisées par Florent Dalmas à l'ICMPE (Institut Chimie Matériaux de Paris-Est) à Thiais.

E.3 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La méthode de calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) est employée pour déterminer les températures de transitions thermiques des polymères (température de transition vitreuse T_g notamment). Pour cela, le polymère subit un ou plusieurs cycles de température pour repérer ses changements de comportement. La température de transition vitreuse sépare le domaine où le polymère est dur et cassant ($T < T_g$) et celui où il devient viscoélastique ($T > T_g$). Cette température est caractéristique de la nature du polymère et de sa masse moléculaire. Selon la taille des chaînes de polymère, la température de transition vitreuse est différente.

Les analyses par DSC consistent à mesurer la différence de température entre une cellule vide de référence et une cellule contenant notre échantillon. Cette dernière réagit à la température avec un retard par rapport à la consigne mesurée directement sur la cellule vide. Cette différence de température correspond à un flux de chaleur (en W/g). La capacité calorifique ΔC_p est déterminée par la relation :

$$\Delta C_p = \frac{\Delta W}{mv} \quad (\text{E.1})$$

avec m la masse de l'échantillon et v la vitesse de balayage.

Les mesures ont été effectuées sur l'instrument TA DSC Q100 sous un flux d'hélium. 5 à 10mg d'échantillon est placé dans une cellule hermétique en aluminium. La procédure est toujours la même : montée en température de 25°C à 140°C à la vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ puis

E.4 Analyse calorimétrique thermogravimétrique (ATG ou TGA)

isotherme de 15min à 140°C pour effacer l'histoire thermique du matériau. L'échantillon est ensuite refroidi à 25°C à la même vitesse et ce cycle est répété une nouvelle fois. La température de transition vitreuse est déterminée comme la température à laquelle la dérivée du flux de chaleur par rapport à la température est minimale lors du second cycle en température.

E.4 Analyse calorimétrique thermogravimétrique (ATG ou TGA)

Cette technique permet de caractériser la composition des matériaux en mesurant leur masse en fonction de la température et du temps. L'échantillon, placé dans une coupelle en platine, est d'abord amené à 120°C, où sa température est maintenue constante pendant 15 minutes, afin d'enlever toutes traces éventuelles de solvant résiduel. Ensuite, l'échantillon est chauffé à une vitesse de 10°C/min jusqu'à 700°C. On obtient alors la courbe de perte de masse où on observe différents paliers qui correspondent à la destruction d'un composant particulier. La figure E.1 représente deux exemples de mesures de TGA. L'appareil utilisé est un Q-50 (TA instruments).

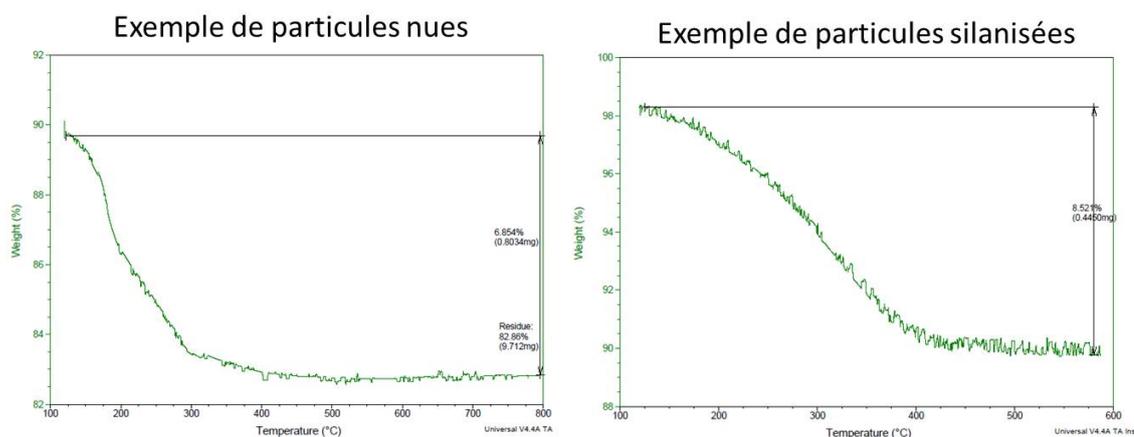


FIGURE E.1 – Mesures de TGA réalisées sur des particules nues (à gauche) et sur les mêmes particules silanisées (à droite). Perte de masse en fonction de la température. Connaissant la perte de masse relative aux particules nues, on peut avoir accès à la quantité de molécules de silanes effectivement greffées à la surface des particules.

Annexe F

Etude mécanique des nanocomposites

F.1 Rhéologie oscillatoire

Cette technique permet de mesurer le module dynamique de cisaillement en fonction de la fréquence (Arès). Pendant ces expériences l'échantillon est soumis à une contrainte sinusoïdale $\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$ de faible amplitude et la déformation résultante ϵ est alors sinusoïdale mais déphasée d'un angle δ par rapport à la contrainte telle que $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \sin(\omega \cdot t - \delta)$.

Le module complexe est alors défini par :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma_0 \cdot e^{i\omega \cdot t}}{\epsilon_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t - \delta)}} \quad (\text{F.1})$$

avec $G' = \sigma_0 \cdot \cos(\delta) / \epsilon_0$ le module réel (appelé module élastique de conservation) et $G'' = \sigma_0 \cdot \sin(\delta) / \epsilon_0$ le module de perte. $\tan \delta = G'' / G'$ définit la capacité d'amortissement du matériau.

F.1.1 Appareillage et préparation des échantillons

Les échantillons nanocomposites sont découpés en forme de rond d'un centimètre de diamètre et d'épaisseur d'environ 1mm et leur surface est poncée pour la rendre la plus homogène possible. Afin d'assurer un contact parfait entre les plateaux du rhéomètre et la surface de nos échantillons, la première mesure est effectuée à chaud au dessus de T_g et le contact est assuré lorsque l'on mesure une force normale significative ($> 3\text{N}$). Cette étape est primordiale car elle conditionne la validité et la précision de nos mesures. Par cette technique, seuls les échantillons chargés de 0% à 1%v/v ont été étudiés. Au delà du seuil de connectivité entre particules, des problèmes de glissement ont été rencontrés et les mesures ne sont plus reproductibles.

F.1.1.1 Mesures et superposition temps/température

L'échantillon est placé entre les plateaux, comme indiqué sur la figure F.1, à une température donnée pendant 30 min afin de parfaitement le thermaliser.

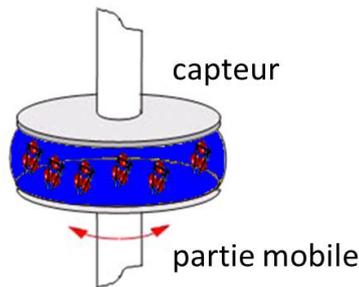


FIGURE F.1 – Représentation schématique d'un échantillon placé entre les 2 plateaux du rhéomètre.

Nous travaillons à taux de déformation imposé. Le choix de ce taux de déformation se fait en mesurant les limites du domaine linéaire viscoélastique en faisant des balayage en déformation à différentes fréquences : entre 0.1 rad/s et 90 rad/s. La linéarité est assurée jusqu'à 10% en déformation. Nous travaillons à 0.5% de déformation et nous mesurons le module de conservation G' et le module de perte G'' en fonction de la fréquence (de 0.1rad/s à 100rad/s). En utilisant le principe de superposition temps-température, il est possible d'obtenir une courbe maîtresse qui englobe l'ensemble des regimes de relaxation. En effet, ce qui se passe à la fréquence ω_{f1} à la température T1, se passe aussi à la fréquence ω_{f2} à la temperature T2, de telle sorte que :

$$\omega_1 \cdot a_{T1/T0} = \omega_2 \cdot a_{T2/T0}$$

Les coefficients $a_{T/T0}$ sont les facteurs de décalage obtenus expérimentalement en faisant coïncider, par translation sur l'axe des fréquence, les courbes obtenues à différentes température sur la même gamme de fréquence.

La figure F.2 présente les différentes courbes obtenues pour un échantillon de polystyrène pur (à gauche) à différentes températures. En appliquant la superposition temps/température, nous obtenons une courbe maîtresse à une température de référence (à droite). Les coefficients $a_{T/T0}$ appliqués sont représentés en insert. Dans le cas d'un polymère au comportement viscoélastique, pour des températures comprises entre T_g et $T_g+100^\circ\text{C}$, ce coefficient peut

F.1 Rhéologie oscillatoire

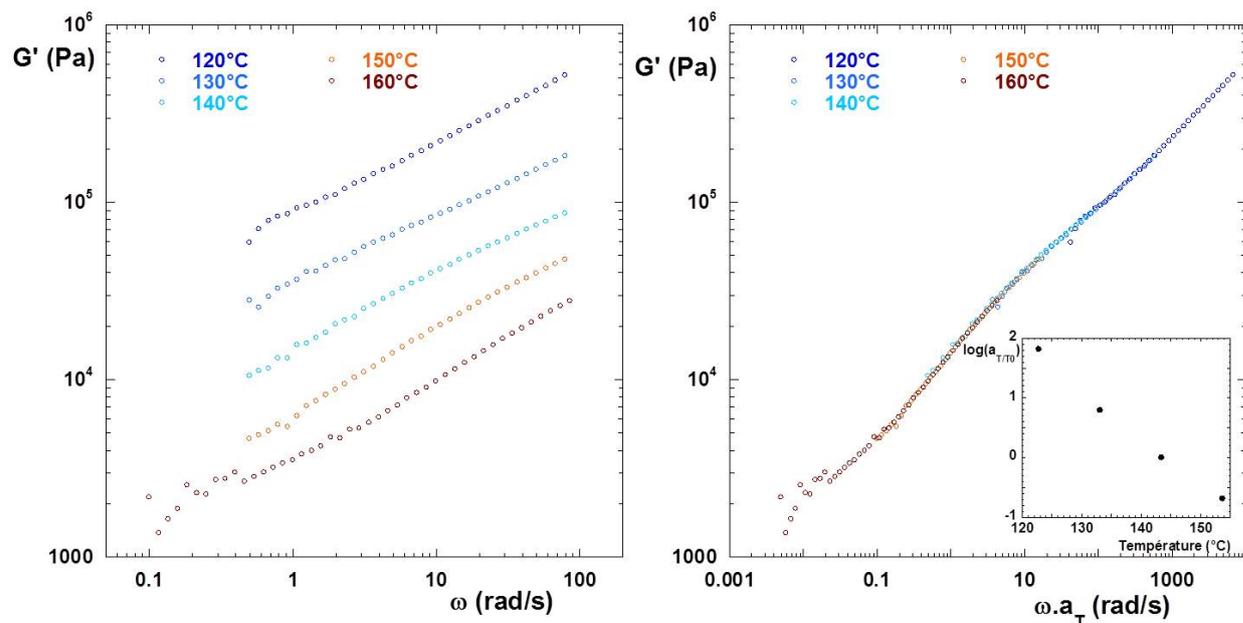


FIGURE F.2 – Exemple du principe de la superposition temps/température sur un échantillon polystyrène. A gauche, G' en fonction de la fréquence aux différentes température. A droite, courbe maîtresse après la superposition temps/température, la température de référence est de 143°C (en encart les coefficients a_{T/T_0} appliqués pour chaque température).

être décrit par la loi WLF¹²⁰ pour le polystyrène :

$$\log(a_{T/T_0}) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (\text{F.2})$$

avec T_0 la température de référence et C_1 et C_2 les paramètres de la loi WLF.

Dans notre cas, nos mesures sont effectuées entre 120°C et 160°C et la température de référence est de 143°C . Nous trouvons pour le polystyrène $C_1=6.7$ et $C_2=98^\circ\text{C}$, qui sont des valeurs couramment rencontrées dans la littérature¹⁵².

[120] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. Mechanical properties of substances of high molecular weight .19. the temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14) :3701–3707, 1955.

[152] D. J. Plazek. Temperature dependence of viscoelastic behavior of polystyrene. *Journal of Physical Chemistry*, 69(10) :3480–&, 1965.

F.2 Étirement uni-axial

F.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont des parallélépipèdes de longueur L_0 , de largeur l_0 et d'épaisseur e_0 . Un rapport L_0/l_0 égal à 2 a été choisi. Concernant les échantillons synthétisés sous champ magnétique, un morceau est coupé parallèlement au champ et un autre perpendiculairement, grâce à des repères préalablement marqués lors du démoulage à la sortie du four.

F.2.2 Étirements

L'échantillon est accroché délicatement entre deux mâchoires du banc de traction. L'ensemble est plongé dans un bain d'huile silicone chauffée à $T_g+15^\circ\text{C}$ et laissée à thermaliser pendant 10min. Ensuite l'échantillon est étiré jusqu'au taux de déformation choisi λ à une vitesse constante de 0.005s^{-1} . À chaque instant le taux de déformation $\lambda(t)$ est défini par :

$$\lambda(t) = \frac{L(t)}{L_0} \quad (\text{F.3})$$

où $L(t)$ est la longueur à l'instant t et L_0 est la longueur initiale.

De plus, la contrainte σ est obtenue en convertissant la force mesurée par le capteur par la relation :

$$\sigma = \frac{F}{S_\lambda} \quad (\text{F.4})$$

où F est la force mesurée et S_λ est la section sur laquelle s'exerce l'étirement. La section S_λ à chaque instant est obtenue par :

$$S_0 \cdot L_0 = S_\lambda \cdot L_\lambda \quad (\text{F.5})$$

$$S_\lambda = \frac{S_0 \cdot L_0}{L_\lambda} \quad (\text{F.6})$$

$$S_\lambda = \frac{S_0}{\lambda} = \frac{l_0 \cdot e_0}{\lambda} \quad (\text{F.7})$$

Après étirement, les échantillons sont rapidement sortis du bain d'huile pour les figer à la déformation choisie et pour les observer en DNPA ou DXPA. Pour le traitement, la contrainte σ est tracée en fonction du taux de déformation λ . La pente à l'origine permet de déterminer le module d'Young.

F.3 Étirement uni-axial *in situ*

Les étirements *in situ* ont été réalisés sur la ligne SWING à Soleil, grâce à un appareil *Linkam Scientific Instruments Ltd TST350*. L'échantillon est placé dans le montage, puis thermalisé à 120°C pendant 10 minutes, grâce à la présence d'un pelletier. L'échantillon est ensuite étiré à une vitesse constante de 0.005s^{-1} et des acquisitions sont réalisées toutes les secondes. La figure F.3 présente le montage expérimental et la figure F.4 représente les résultats obtenus pour un film nanocomposite étiré et chargé en nanoparticules C à 5% v/v.

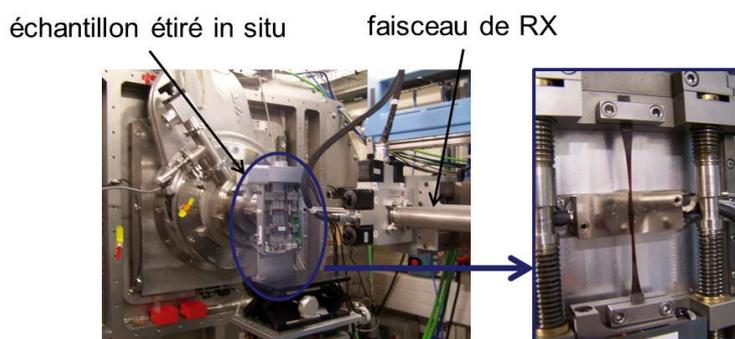


FIGURE F.3 – Montage expérimental permettant de réaliser des étirements *in situ* au sein des films nanocomposites.

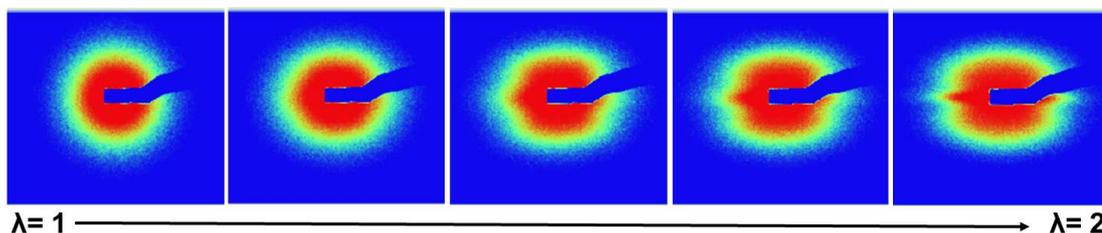


FIGURE F.4 – Figures de diffusion 2D obtenues lors de l'étirement *in situ* du film nanocomposite chargé en nanoparticules C à 5% v/v.

Au cours de l'étirement on voit apparaître un excès d'intensité dans la direction horizontale, lié à la présence de craquelures dans le film. Il faut noter ici, que l'échantillon n'étant chauffé que sur une très petite surface (\approx sphère de diamètre 1cm), l'étirement se ne produit pas dans les conditions habituelles, où tout le volume de l'échantillon est thermalisé afin d'assurer une déformation homogène. Les résultats de cette expérience ne peuvent donc pas être comparés aux autres expériences réalisées *ex-situ* présentées dans le texte principal. On peut néanmoins observer *in-situ* l'anisotropie en fonction de l'élongation traduisant l'orientation des charges dans la direction de l'étirement.

Annexe G

Protocoles de synthèse des précurseurs de polymérisation et des polymères

G.1 Synthèse de l'ester activé

- La synthèse de 5g de l'ester activé MAMA-NHS se fait suivant le protocole suivant :
- Dissoudre 5g de MAMA-SG1 et 1.81g de N-hydroxysuccinimide dans 20 mL de THF, puis dégazer la solution par bullage d'azote durant 15 minutes.
 - Ajouter la solution dégazée de N,N₀(dicyclohexylcarbodiimide (3g dissous dans 5mL de THF)
 - Après agitation à 0°C pendant 1h30min, le précipité N,N₀dicyclohexylhexulurée (DCU) est filtré et le filtrat est refroidi à -20°C pendant 2 heures pour précipiter la DCU restante.
 - La solution est concentrée sous pression réduite et précipitée dans le pentane.
 - Le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau pour éliminer le N-hydroxysuccinimide. Après séchage sous vide, l'alkoxyamine est obtenue sous forme de poudre blanche.
- Les molécules mentionnées ci-dessus sont représentées dans la figure G.1¹¹.

G.2 Synthèse des chaînes de PS pour la matrice

G.2.1 Synthèse des chaînes de PS avec $M_n \approx 10000 \text{ kg/mol}$

Pour obtenir un indice de polydispersité relativement élevé, nous avons utilisé comme amorceur de la réaction de NMP, le peroxyde de benzoyle (PBO). En estimant la conversion à

[11] C. Chevigny. *Nanocomposites polymères-particules greffées : de la synthèse en solution colloïdale à l'étude des propriétés macroscopiques*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2009.

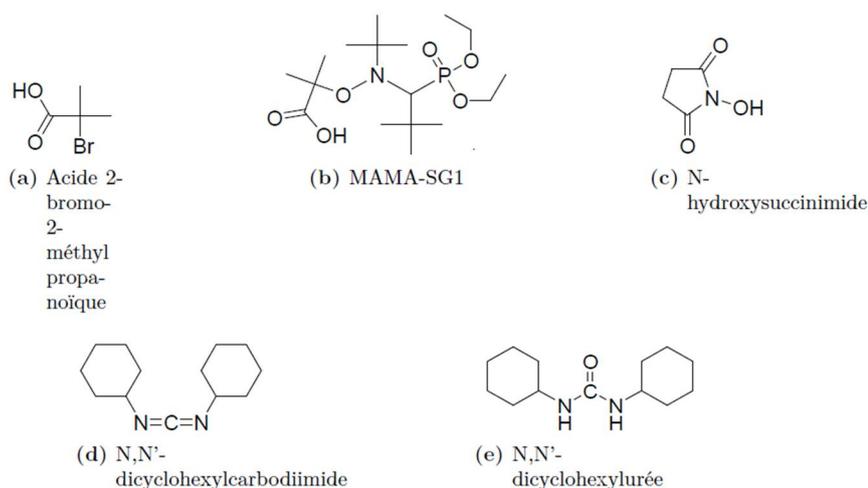


FIGURE G.1 – Réactifs et produits pour la formation de l'ester activé MAMA-NHS.

80%, on détermine le nombre de moles d'amorceur à introduire pour obtenir $M_n=10000\text{g/mol}$, par la relation :

$$n_{PBO} = \frac{0.8 \times m_{styrene}}{M_n} \quad (\text{G.1})$$

La quantité calculée correspondante d'amorceur est introduite dans 11g de styrène H ou 6g de styrène D. Les solutions sont placées dans deux ballons tri-cols puis dégazées par bullage d'azote. Les ballons sont ensuite plongés dans un bain d'huile thermostaté à 120°C durant 2h. Les solutions récupérées sont analysées par GPC et diluées dans le DMAc à la concentration désirée (10% v/v).

G.2.2 Synthèse des chaînes de PS avec $M_n \approx 66000\text{kg/mol}$

La synthèse de ces chaînes de PS a été réalisée par une polymérisation radicalaire classique. Les polymérisations correspondantes ont été réalisées à 80% massique de styrène et 0.1% massique d'amorceur dans le toluène. L'amorceur utilisé est l'AIBN qui permet d'obtenir un indice de polydispersité assez élevé et qui est très efficace.

Le protocole mis au point pour les polymérisations de styrène H et D est identique. 60g de styrène et 60mg d'AIBN sont introduits dans 12g de toluène. La solution est placée dans un ballon tricol, puis dégazée par bullage d'azote. Elle est ensuite placée dans un bain d'huile thermostaté à 90°C durant 4h, avec le ballon relié à un réfrigérant à eau.

À la fin de la synthèse, la solution est récupérée et diluée par un facteur 6 dans le THF. Le PS est ensuite précipité dans 2L d'éthanol froid, puis récupéré par filtration sous vide. La poudre résultante est séchée plusieurs jours à l'air ambiant, analysée par GPC puis redissoute dans le volume approprié de DMAc pour la préparation des films. Les caractérisations par GPC ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Provence à Marseille, en collaboration avec

G.2 Synthèse des chaînes de PS pour la matrice

Didier Gigmes.

Bibliographie

- [1] Hua Zou, Shishan Wu, and Jian Shen. Polymer/silica nanocomposites : Preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 108(9) :3893–3957, 2008.
- [2] Liliane Bokobza. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites : A review. *Polymer*, 48(17) :4907–4920, 2007.
- [3] G. Lagaly. Introduction : from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15(1-2) :1–9, 1999.
- [4] Andrea Pucci, Ranieri Bizzarri, and Giacomo Ruggeri. Polymer composites with smart optical properties. *Soft Matter*, 7(8) :3689–3700, 2011.
- [5] J. Uddin, A. Araki, and Y. Gotoh. Toward "strong" green nanocomposites : polyvinyl alcohol reinforced with extremely oriented cellulose whiskers. *Biomacromolecules*, 12(3) :617–24, 2011.
- [6] J. Jestin, F. Cousin, I. Dubois, C. Menager, R. Schweins, J. Oberdisse, and F. Boue. Anisotropic reinforcement of nanocomposites tuned by magnetic orientation of the filler network. *Advanced Materials*, 20(13) :2533–2540, 2008.
- [7] E. Coquelle and G. Bossis. Mullins effect in elastomers filled with particles aligned by a magnetic field. *International Journal of Solids and Structures*, 43(25-26) :7659–7672, 2006.
- [8] J. A. Galicia, F. Cousin, E. Dubois, O. Sandre, V. Cabuil, and R. Perzynski. Static and dynamic structural probing of swollen polyacrylamide ferrogels. *Soft Matter*, 5(13) :2614–2624, 2009.
- [9] Z. Varga, G. Filipcsei, and M. Zrinyi. Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus. *Polymer*, 47(1) :227–233, 2006.
- [10] N. Jouault. *Nanocomposites silice/polymère : Structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes, évolution sous déformation*. PhD thesis, Université de Bretagne sud, 2009.

- [11] C. Chevigny. *Nanocomposites polymères-particules greffées : de la synthèse en solution colloïdale à l'étude des propriétés macroscopiques*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2009.
- [12] S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser. Monodisperse fept nanoparticles and ferromagnetic fept nanocrystal superlattices. *Science*, 287(5460) :1989–1992, 2000.
- [13] I. Chourpa, L. Douziech-Eyrolles, L. Ngaboni-Okassa, J. F. Fouquenot, S. Cohen-Jonathan, M. Souce, H. Marchais, and P. Dubois. Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal raman microspectroscopy. *Analyst*, 130(10) :1395–1403, 2005.
- [14] L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J. J. Le Jeune, and P. Jallet. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as mri contrast agents : A parametric study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212(2) :474–482, 1999.
- [15] D. Fragouli, R. Buonsanti, G. Bertoni, C. Sangregorio, C. Innocenti, A. Falqui, D. Gatteschi, P. D. Cozzoli, A. Athanassiou, and R. Cingolani. Dynamical formation of spatially localized arrays of aligned nanowires in plastic films with magnetic anisotropy. *ACS Nano*, 4(4) :1873–1878, 2010.
- [16] C. Flesch, M. Joubert, E. Bourgeat-Lami, S. Mornet, E. Duguet, C. Delaite, and P. Dumas. Organosilane-modified maghemite nanoparticles and their use as co-initiator in the ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 262(1-3) :150–157, 2005.
- [17] S. Mornet, J. Portier, and E. Duguet. A method for synthesis and functionalization of ultrasmall superparamagnetic covalent carriers based on maghemite and dextran. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1) :127–134, 2005.
- [18] C. Zhang, B. Wangler, B. Morgenstern, H. Zentgraf, M. Eisenhut, H. Untenecker, R. Kruger, R. Huss, C. Seliger, W. Semmler, and F. Kiessling. Silica- and alkoxy silane-coated ultrasmall superparamagnetic iron oxide particles : A promising tool to label cells for magnetic resonance imaging. *Langmuir*, 23(3) :1427–1434, 2007.
- [19] M. Chen, S. Yamamuro, D. Farrell, and S. A. Majetich. Gold-coated iron nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Applied Physics*, 93 :7551–7553, 2003.
- [20] C. Chevigny, F. Dalmas, E. Di Cola, D. Gigmes, D. Bertin, F. Boue, and J. Jestin. Polymer-grafted-nanoparticles nanocomposites : Dispersion, grafted chain conformation, and rheological behavior. *Macromolecules*, 44(1) :122–133, 2011.
- [21] R. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions On Magnetics*, 17(2) :1247–1248, 1981.

BIBLIOGRAPHIE

- [22] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, and E. Hasmonay. Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149(1-2) :1–5, 1995.
- [23] H. C. Schwarzer and W. Peukert. Tailoring particle size through nanoparticle precipitation. *Chemical Engineering Communications*, 191(4) :580–606, 2004.
- [24] D. Thapa, V. R. Palkar, M. B. Kurup, and S. K. Malik. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters*, 58(21) :2692–2694, 2004.
- [25] M. P. Pileni and N. Duxin. Micelle technology for magnetic nanosized alloys and composites. *Chemical Innovation*, 30(2) :25–33, 2000.
- [26] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. Bin Na. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *Journal of the American Chemical Society*, 123(51) :12798–12801, 2001.
- [27] S. H. Sun and H. Zeng. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(28) :8204–8205, 2002.
- [28] F. delMonte, M. P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocana, A. Roig, E. Molins, K. OGrady, and C. J. Serna. Formation of gamma- Fe_2O_3 isolated nanoparticles in a silica matrix. *Langmuir*, 13(14) :3627–3634, 1997.
- [29] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller. Magnetic iron oxide nanoparticles : Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6) :2064–2110, 2008.
- [30] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 68 :021405, 2003.
- [31] G. Meriguet, F. Cousin, E. Dubois, F. Boue, A. Cebers, B. Farago, and R. Perzynski. What tunes the structural anisotropy of magnetic fluids under a magnetic field? *Journal of Physical Chemistry B*, 110(9) :4378–4386, 2006.
- [32] J. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press : New York, 1992.
- [33] S. Asakura and F. Oosawa. On interaction between 2 bodies immersed in a solution of macromolecules. *Journal of Chemical Physics*, 22(7) :1255–1256, 1954.
- [34] F. Cousin. *Comportement de phase de colloïdes sphériques et plaquettaires*. PhD thesis, Université Paris VI, 2000.
- [35] A. I. Lesnikovich, T. M. Shunkevich, V. N. Naumenko, S. A. Vorobyova, and M. V. Baykov. Dispersity of magnetite in magnetic liquids and the interaction with a surfactant. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 85(1-3) :14–16, 1990.

- [36] V. Maurice, T. Georgelin, J. M. Siaugue, and V. Cabuil. Synthesis and characterization of functionalized core-shell gamma fe₂o₃-sio₂ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(10) :1408–1413, 2009.
- [37] M. C. Bautista, O. Bomati-Miguel, M. D. Morales, C. J. Serna, and S. Veintemillas-Verdaguer. Surface characterisation of dextran-coated iron oxide nanoparticles prepared by laser pyrolysis and coprecipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1) :20–27, 2005.
- [38] C. Flesch, C. Delaite, P. Dumas, E. Bourgeat-Lami, and E. Duguet. Grafting of poly(epsilon-caprolactone) onto maghemite nanoparticles. *Journal of Polymer Science Part A-polymer Chemistry*, 42(23) :6011–6020, 2004.
- [39] N. Kohler, G. E. Fryxell, and M. Q. Zhang. A bifunctional poly(ethylene glycol) silane immobilized on metallic oxide-based nanoparticles for conjugation with cell targeting agents. *Journal of the American Chemical Society*, 126(23) :7206–7211, 2004.
- [40] S. A. Gomez-Lopera, J. L. Arias, V. Gallardo, and A. V. Delgado. Colloidal stability of magnetite/poly(lactic acid) core/shell nanoparticles. *Langmuir*, 22(6) :2816–2821, 2006.
- [41] A. L. R. Bug, M. E. Cates, S. A. Safran, and T. A. Witten. Theory of size distribution of associating polymer aggregates .1. spherical aggregates. *Journal of Chemical Physics*, 87(3) :1824–1833, 1987.
- [42] A. Ditsch, P. E. Laibinis, D. I. C. Wang, and T. A. Hatton. Controlled clustering and enhanced stability of polymer-coated magnetic nanoparticles. *Langmuir*, 21(13) :6006–6018, 2005.
- [43] Z. K. Zhang, A. E. Berns, S. Willbold, and J. Buitenhuis. Synthesis of poly(ethylene glycol) (peg)-grafted colloidal silica particles with improved stability in aqueous solvents. *Journal of Colloidal and Interface Science*, 310(2) :446–455, 2007.
- [44] R. Matsuno, K. Yamamoto, H. Otsuka, and A. Takahara. Polystyrene- and poly(3-vinylpyridine)-grafted magnetite nanoparticles prepared through surface-initiated nitroxide-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, 37(6) :2203–2209, 2004.
- [45] I. Garcia, A. Tercjak, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm, and I. Mondragon. Generation of core/shell iron oxide magnetic nanoparticles with polystyrene brushes by atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-polymer Chemistry*, 45 :4744–4750, 2007.
- [46] P. Liu, W. Zhong, H. G. Shi, and D. S. Xue. Polymer-grafted magnetite nanoparticles via a facile in situ solution radical polymerisation. *Journal of Experimental Nanoscience*, 4(4) :323–329, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [47] J. S. Wang and K. Matyjaszewski. Controlled living radical polymerization - atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 117(20) :5614–5615, 1995.
- [48] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura. Polymerization of methyl-methacrylate with the carbon-tetrachloride dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(ii) methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system - possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28(5) :1721–1723, 1995.
- [49] Y. Wang, X. W. Teng, J. S. Wang, and H. Yang. Solvent-free atom transfer radical polymerization in the synthesis of Fe_2O_3 @ polystyrene core-shell nanoparticles. *Nano Letters*, 3(6) :789–793, 2003.
- [50] G. F. Li, J. D. Fan, R. Jiang, and Y. Gao. Cross-linking the linear polymeric chains in the atRP synthesis of iron oxide/polystyrene core/shell nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 16(10) :1835–1837, 2004.
- [51] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer : The raft process. *Macromolecules*, 31(16) :5559–5562, 1998.
- [52] C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, 101(12) :3661–3688, 2001.
- [53] R. Matsuno, K. Yamamoto, H. Otsuka, and A. Takahara. Polystyrene-grafted magnetite nanoparticles prepared through surface-initiated nitroxyl-mediated radical polymerization. *Chemistry of Materials*, 15(1) :3–5, 2003.
- [54] J Vinas. *Matériaux hybrides Polymères-Particules de silice : Synthèse et caractérisation*. PhD thesis, Université de Provence, 2008.
- [55] H. Fischer. The persistent radical effect : A principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, 101(12) :3581–3610, 2001.
- [56] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart. Ionic ferrofluids - a crossing of chemistry and physics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 85(1-3) :27–32, 1990.
- [57] S. Lefebure, E. Dubois, V. Cabuil, S. Neveu, and R. Massart. Monodisperse magnetic nanoparticles : Preparation and dispersion in water and oils. *Journal of Materials Research*, 13(10) :2975–2981, 1998.

- [58] S. Foner and E. J. McNiff. Very low frequency integrating vibrating sample magnetometer (vlfvsm) with high differential sensitivity in high dc fields. *Review of Scientific Instruments*, 39(2) :171, 1968.
- [59] C. Riviere, C. Wilhelm, F. Cousin, V. Dupuis, F. Gazeau, and R. Perzynski. Internal structure of magnetic endosomes. *European Physical Journal E*, 22(1) :1–10, 2007.
- [60] N. Jouault, P. Vallat, F. Dalmas, S. Said, J. Jestin, and F. Boue. Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer-silica nanocomposites : Long-range effects in rheology. *Macromolecules*, 42 :2031–2040, 2009.
- [61] A. S. Robbes, J. Jestin, F. Meneau, F. Dalmas, O. Sandre, J. Perez, F. Boue, and F. Cousin. Homogeneous dispersion of magnetic nanoparticles aggregates in a ps nanocomposite : Highly reproducible hierarchical structure tuned by the nanoparticles' size. *Macromolecules*, 43(13) :5785–5796, 2010.
- [62] A. S. Robbes, F. Cousin, F. Meneau, C. Chevigny, D. Gigmes, J. Fresnais, and J. Schweins, R. an Jestin. Controlled grafted brushes of polystyrene on magnetic gamma-fe203 nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization. *Soft Matter*, Soumis, 2011.
- [63] C. Chevigny, D. Gigmes, D. Bertin, J. Jestin, and F. Boue. Polystyrene grafting from silica nanoparticles via nitroxide-mediated polymerization (nmp) : synthesis and sans analysis with the contrast variation method. *Soft Matter*, 5(19) :3741–3753, 2009.
- [64] Kothandapani Babu and Raghavachari Dhamodharan. Synthesis of polymer grafted magnetite nanoparticle with the highest grafting density via controlled radical polymerization. *Nanoscale Research Letters*, 4(9) :1090–1102, 2009.
- [65] S. Douadi-Masrouki, B. Frka-Petesic, M. Save, B. Charleux, V. Cabuil, and O. Sandre. Incorporation of magnetic nanoparticles into lamellar polystyrene-b-poly(n-butyl methacrylate) diblock copolymer films : Influence of the chain end-groups on nanostructuring. *Polymer*, 51(21) :4673–4685, 2010.
- [66] E. Hasmonay, A. Bee, J. C. Bacri, and R. Perzynski. ph effect on an ionic ferrofluid : Evidence of a thixotropic magnetic phase. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(31) :6421–6428, 1999.
- [67] F Gal. *Nanostructures hybrides à base de nanoparticules de platine greffées de polymère et d'enzymes : élaboration, caractérisation et comportement électrochimique*. PhD thesis, Université Paris VI, 2010.
- [68] K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, and T. Fukuda. Synthesis of monodisperse silica particles coated with well-defined, high-density polymer brushes by surface-

BIBLIOGRAPHIE

- initiated atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 38(6) :2137–2142, 2005.
- [69] T. von Werne and T. E. Patten. Preparation of structurally well-defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerizations. *Journal of the American Chemical Society*, 121(32) :7409–7410, 1999.
- [70] C. Flood, T. Cosgrove, I. Howell, and P. Revell. Effects of electrolytes on adsorbed polymer layers : Poly(ethylene oxide)-silica system. *Langmuir*, 22(16) :6923–6930, 2006.
- [71] J. S. Pedersen and M. C. Gerstenberg. Scattering form factor of block copolymer micelles. *Macromolecules*, 29(4) :1363–1365, 1996.
- [72] J. S. Pedersen, C. Svaneborg, K. Almdal, I. W. Hamley, and R. N. Young. A small-angle neutron and x-ray contrast variation scattering study of the structure of block copolymer micelles : Corona shape and excluded volume interactions. *Macromolecules*, 36(2) :416–433, 2003.
- [73] The sans toolbox, <http://kur.web.psi.ch/sans1/sanssoft/sasfit.html>.
- [74] P. Auroy, L. Auvray, and L. Leger. Characterization of the brush regime for grafted polymer layers at the solid-liquid interface. *Physical Review Letters*, 66(6) :719–722, 1991.
- [75] J. K. Percus and G. J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review*, 110(1) :1–13, 1958.
- [76] A. Shkilnyy, E. Munnier, K. Herve, M. Souce, R. Benoit, S. Cohen-Jonathan, P. Limelette, M. L. Saboungi, P. Dubois, and I. Chourpa. Synthesis and evaluation of novel biocompatible super-paramagnetic iron oxide nanoparticles as magnetic anti-cancer drug carrier and fluorescence active label. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(13) :5850–5858, 2010.
- [77] S. Sen, Y. Xie, A. Bansal, H. Yang, K. Cho, L. S. Schadler, and S. K. Kumar. Equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films : Effect of processing conditions and molecular origins of observed behavior. *European Physical Journal-special Topics*, 141, 2007.
- [78] D Stauffer. *Introduction to percolation theory*. Taylor and Francis, 1985.
- [79] P. G. De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press : Ithaca, NY, 1979.
- [80] J. Rottler and M. O. Robbins. Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers. *Physical Review E*, 68(1) :1–18, 2003.

- [81] J. Fresnais, J. F. Berret, L. Qi, J. P. Chapel, J. C. Castaing, O. Sandre, B. Frka-Petesic, R. Perzynski, J. Oberdisse, and F. Cousin. Universal scattering behavior of coassembled nanoparticle-polymer clusters. *Physical Review E*, 78(4), 2008.
- [82] J. Oberdisse, P. Hine, and W. Pyckhout-Hintzen. Structure of interacting aggregates of silica nanoparticles in a polymer matrix : small-angle scattering and reverse monte carlo simulations. *Soft Matter*, 3(4) :476–485, 2007.
- [83] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, and P. Meakin. Universal reaction-limited colloid aggregation. *Physical Review A*, 41(4) :2005–2020, 1990.
- [84] Chloe Chevigny, Nicolas Jouault, Florent Dalmas, Francois Boue, and Jacques Jestin. Tuning the mechanical properties in model nanocomposites : Influence of the polymer-filler interfacial interactions. *Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics*, 49(11) :781–791, 2011.
- [85] A. S. Robbes, F. Cousin, F. Meneau, F. Dalmas, F. Boue, and J. Jestin. Nanocomposite materials with controlled anisotropic reinforcement triggered by magnetic self-assembly. *Macromolecules*, Accepté, 2011.
- [86] M. H. Li, A. Brulet, P. Davidson, P. Keller, and J. P. Cotton. Observation of hairpin defects in a nematic main-chain polyester. *Physical Review Letters*, 70(15) :2297–2300, 1993.
- [87] P. J. Flory. Thermodynamics of high polymer solutions. *Journal of Chemical Physics*, 10 :51–61, 1942.
- [88] P. G. De Gennes. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*, 13(5) :1069–1075, 1980.
- [89] A. P. Gast and L. Leibler. Interactions of sterically stabilized particles suspended in a polymer-solution. *Macromolecules*, 19(3) :686–691, 1986.
- [90] L. Leibler and P. A. Pincus. Ordering transition of copolymer micelles. *Macromolecules*, 17(12) :2922–2924, 1984.
- [91] J. I. Martin and Z. G. Wang. Polymer brushes - scaling, compression forces, interbrush penetration, and solvent size effects. *Journal of Physical Chemistry*, 99(9) :2833–2844, 1995.
- [92] R. Hasegawa, Y. Aoki, and M. Doi. Optimum graft density for dispersing particles in polymer melts. *Macromolecules*, 29(20) :6656–6662, 1996.
- [93] C. M. Wijmans, E. B. Zhulina, and G. J. Fleer. Effect of free polymer on the structure of a polymer brush and interaction between 2 polymer brushes. *Macromolecules*, 27 :3238–3248, 1994.

BIBLIOGRAPHIE

- [94] I. Borukhov and L. Leibler. Enthalpic stabilization of brush-coated particles in a polymer melt. *Macromolecules*, 35 :5171–5182, 2002.
- [95] G. Lindenblatt, W. Scharl, T. Pakula, and M. Schmidt. Structure and dynamics of hairy spherical colloids in a matrix of nonentangled linear chains. *Macromolecules*, 34(6) :1730–1736, 2001.
- [96] J. Klos and T. Pakula. Computer simulations of chains end-grafted onto a spherical surface. effect of matrix polymer. *Macromolecules*, 37(21) :8145–8151, 2004.
- [97] L. Yezek, W. Scharl, Y. M. Chen, K. Gohr, and M. Schmidt. Influence of hair density and hair length on interparticle interactions of spherical polymer brushes in a homopolymer matrix. *Macromolecules*, 36(11) :4226–4235, 2003.
- [98] G. Lindenblatt, W. Scharl, T. Pakula, and M. Schmidt. Synthesis of polystyrene-grafted polyorganosiloxane microgels and their compatibility with linear polystyrene chains. *Macromolecules*, 33(25) :9340–9347, 2000.
- [99] P. Akcora, H. Liu, S. K. Kumar, J. Moll, Y. Li, B. C. Benicewicz, L. S. Schadler, D. Acehan, A. Z. Panagiotopoulos, V. Pryamitsyn, V. Ganesan, J. Ilavsky, P. Thiyagarajan, R. H. Colby, and J. F. Douglas. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles. *Nature Materials*, 8(4) :354–U121, 2009.
- [100] Chen Xu, Kohji Ohno, Vincent Ladmiral, and Russell J. Composto. Dispersion of polymer-grafted magnetic nanoparticles in homopolymers and block copolymers. *Polymer*, 49 :3568–3577, 2008.
- [101] Jiajing Xu, Feng Qiu, Hongdong Zhang, and Yuliang Yang. Morphology and interactions of polymer brush-coated spheres in a polymer matrix. *Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics*, 44(19) :2811–2820, 2006.
- [102] M. Nierlich, C. E. Williams, F. Boue, J. P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolff, M. Rinaudo, and P. G. D. Gennes. Small-angle neutron-scattering by semi-dilute solutions of polyelectrolyte. *Journal De Physique*, 40(7) :701–704, 1979.
- [103] A. Tuteja, P. M. Duxbury, and M. E. Mackay. Polymer chain swelling induced by dispersed nanoparticles. *Physical Review Letters*, 100(7), 2008.
- [104] M. E. Mackay, A. Tuteja, P. M. Duxbury, C. J. Hawker, B. Van Horn, Z. B. Guan, G. H. Chen, and R. S. Krishnan. General strategies for nanoparticle dispersion. *Science*, 311(5768) :1740–1743, 2006.
- [105] S. Sen, Y. P. Xie, S. K. Kumar, H. C. Yang, A. Bansal, D. L. Ho, L. Hall, J. B. Hooper, and K. S. Schweizer. Chain conformations and bound-layer correlations in polymer nanocomposites. *Physical Review Letters*, 98(12), 2007.

- [106] N. Jouault, F. Dalmas, S. Said, E. Di Cola, R. Schweins, J. Jestin, and F. Boue. Direct measurement of polymer chain conformation in well-controlled model nanocomposites by combining sans and saxs. *Macromolecules*, 43(23) :9881–9891, 2010.
- [107] Klaus Nusser, Susanne Neueder, Gerald J. Schneider, Mathias Meyer, Wim Pyckhout-Hintzen, Lutz Willner, Aurel Radulescu, and Dieter Richter. Conformations of silica-poly(ethylene-propylene) nanocomposites. *Macromolecules*, 43(23) :9837–9847, 2010.
- [108] M. A. Sharaf and J. E. Mark. Monte carlo simulations on the effects of nanoparticles on chain deformations and reinforcement in amorphous polyethylene networks. *Polymer*, 45(11) :3943–3952, 2004.
- [109] A. I. Nakatani, W. Chen, R. G. Schmidt, G. V. Gordon, and C. C. Han. Chain dimensions in polysilicate-filled poly(dimethyl siloxane). *Polymer*, 42(8) :3713–3722, 2001.
- [110] M. Vacatello. Chain dimensions in filled polymers : An intriguing problem. *Macromolecules*, 35(21) :8191–8193, 2002.
- [111] J. Des Cloizeaux. Form factor of an infinite kratky-porod chain. *Macromolecules*, 6 :403–407, 1973.
- [112] P. Sharp and V. Bloomfie. Light scattering from wormlike chains with excluded volume effects. *Biopolymers*, 6(8) :1201–1211, 1968.
- [113] A. Brulet, F. Boue, and J. P. Cotton. About the experimental determination of the persistence length of wormlike chains of polystyrene. *Journal De Physique*, 6(6) :885–891, 1996.
- [114] M. Nierlich, F. Boue, A. Lapp, and R. Oberthur. Characteristic lengths and the structure of salt free polyelectrolyte solutions - a small-angle neutron-scattering study. *Colloid and Polymer Science*, 263(12) :955–964, 1985.
- [115] F. Bruder and R. Brenn. Spinodal decomposition in thin-films of a polymer blend. *Physical Review Letters*, 69(4) :624–627, 1992.
- [116] H. Benoit, J. P. Cotton, D. Decker, B. Farnoux, J. S. Higgins, G. Jannink, R. Ober, and C. Picot. Dimensions of molecular chains in bulk and solutions. *Journal of Applied Crystallography*, 7 :188–188, 1974.
- [117] F. Nallet. Introduction à la diffusion aux petits angles. *Collection SFN*, pages 17–42, 2010.
- [118] Choe Chevigny, Jacques Jestin, Didier Gigmes, Ralf Schweins, Emanuela Di-Cola, Florent Dalmas, Denis Bertin, and Francois Boue. "wet-to-dry" conformational transition of polymer layers grafted to nanoparticles in nanocomposite. *Macromolecules*, 43(11) :4833–4837, 2010.

BIBLIOGRAPHIE

- [119] P. E. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *Journal of Chemical Physics*, 21(7) :1272–1280, 1953.
- [120] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. Mechanical properties of substances of high molecular weight .19. the temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14) :3701–3707, 1955.
- [121] W. Kuhn and F. Grun. Statistical behavior of the single chain molecule and its relation to the statistical behavior of assemblies consisting of many chain molecules. *Journal of Polymer Science*, 1(3) :183–199, 1946.
- [122] H. M. James and E. Guth. Theory of the elastic properties of rubber. *The Journal of Chemical Physics*, 11 :455–481, 1943.
- [123] E. M. Arruda and M. C. Boyce. A 3-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic-materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41(2) :389–412, 1993.
- [124] D. W. Schaefer and R. S. Justice. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*, 40(24) :8501–8517, 2007.
- [125] Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, and F. Boue. Modes of deformation in a soft hard nanocomposite : A sans study. *Europhysics Letters*, 46(4) :472–478, 1999.
- [126] G. Tsagaropoulos and A. Eisenberg. Direct observation of 2 glass transitions in silica-filled polymers - implications for the morphology of random ionomers. *Macromolecules*, 28(1) :396–398, 1995.
- [127] A. Papon, K. Saalwachter, K. Schaler, L. Guy, F. Lequeux, and H. Montes. Low-field nmr investigations of nanocomposites : Polymer dynamics and network effects. *Macromolecules*, 44(4) :913–922, 2011.
- [128] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, and P. Sotta. Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers. *Macromolecules*, 35(26) :9756–9762, 2002.
- [129] D. Long and F. Lequeux. Heterogeneous dynamics at the glass transition in van der waals liquids, in the bulk and in thin films. *European Physical Journal E*, 4(3) :371–387, 2001.
- [130] A. S. Sarvestani and C. R. Picu. Network model for the viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Polymer*, 45(22) :7779–7790, 2004.
- [131] C. G. Robertson and M. Rackaitis. Further consideration of viscoelastic two glass transition behavior of nanoparticle-filled polymers. *Macromolecules*, 44(5) :1177–1181, 2011.

- [132] A. Einstein. Zur theorie der bowschen bewegung. *Ann. Phys*, 17 :549, 1906.
- [133] H. M. Smallwood. Limiting law of the reinforcement of rubber. *J. Appl. Phys*, 15 :758, 1944.
- [134] O. Guth, E. Gold. On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspension. *Phys. Rev*, 53 :322, 1938.
- [135] E. Guth. Theory of filler reinforcement. *J. Appl. Phys*, 16 :20, 1945.
- [136] G. Heinrich, M. Kluppel, and T. A. Vilgis. Reinforcement of elastomers. *Current Opinion In Solid State & Materials Science*, 6(3) :195–203, 2002.
- [137] U. A. Handge and P. Potschke. Deformation and orientation during shear and elongation of a polycarbonate/carbon nanotubes composite in the melt. *Rheologica Acta*, 46(6) :889–898, 2007.
- [138] Y. Le Diagon, S. Mallarino, and C. Fretigny. Particle structuring under the effect of an uniaxial deformation in soft/hard nanocomposites. *European Physical Journal E*, 22(1) :77–83, 2007.
- [139] F. Ehrburger-Dolle, M. Hindermann-Bischoff, F. Livet, F. Bley, C. Rochas, and E. Geissler. Anisotropic ultra-small-angle x-ray scattering in carbon black filled polymers. *Langmuir*, 17(2) :329–334, 2001.
- [140] Y. Rharbi, F. Boue, M. Joanicot, and B. Cabane. Deformation of cellular polymeric films. *Macromolecules*, 29(12) :4346–4359, 1996.
- [141] J. Oberdisse, Y. Rharbi, and F. Boue. Simulation of aggregate structure and sans-spectra in filled elastomers. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 10(1-2) :207–217, 2000.
- [142] S. Westermann, M. Kreitschmann, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, E. Straube, B. Farago, and G. Goerigk. Matrix chain deformation in reinforced networks : a sans approach. *Macromolecules*, 32(18) :5793–5802, 1999.
- [143] N. Jouault, F. Dalmas, S. Said, E. Di Cola, R. Schweins, J. Jestin, and F. Boue. Direct small-angle-neutron-scattering observation of stretched chain conformation in nanocomposites : More insight on polymer contributions in mechanical reinforcement. *Physical Review E*, 82(3), 2010.
- [144] A. Botti, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, V. Urban, and E. Straube. A microscopic look at the reinforcement of silica-filled rubbers. *Journal of Chemical Physics*, 124(17) :174908, 2006.
- [145] P. Ekanayake, H. Menge, H. Schneider, M. E. Ries, M. G. Brereton, and P. G. Klein. Susceptibility effect of carbon black filler on the deuterium nmr line shape from poly(butadiene) networks. *Macromolecules*, 33(5) :1807–1812, 2000.

BIBLIOGRAPHIE

- [146] T. A. Witten, M. Rubinstein, and R. H. Colby. Reinforcement of rubber by fractal aggregates. *Journal De Physique Ii*, 3(3) :367–383, 1993.
- [147] M. Rawiso. From intensity to structure in physical chemistry of polymers. *Journal De Physique Iv*, 9(P1) :147–195, 1999.
- [148] F. Cousin, C. Genix, I. Grillo, J. Jestin, and J. Oberdisse. *Neutrons et Matière Molle*. EDP Sciences, 2010.
- [149] A. L Fameau. *Assemblages d'acides gras : du volume aux interfaces*. PhD thesis, Université de Nantes, 2011.
- [150] P. Calmettes. Small-angle neutron scattering : Sampling method and data processing. *Journal De Physique Iv*, 9(P1) :83–93, 1999.
- [151] J. P. Cotton. Small-angle neutron scattering : Introduction and variations on contrast. *Journal De Physique Iv*, 9(P1) :21–49, 1999.
- [152] D. J. Plazek. Temperature dependence of viscoelastic behavior of polystyrene. *Journal of Physical Chemistry*, 69(10) :3480–&, 1965.

Résumé

Les propriétés mécaniques de films polymériques peuvent être considérablement améliorées par l'inclusion de nanoparticules au sein de la matrice du fait de deux effets majeurs : (i) la structure locale de la dispersion des charges et (ii) la modification potentielle de la dynamique et de la conformation des chaînes à l'interface charge/polymère. Néanmoins, les mécanismes précis qui permettent de relier ces contributions à l'échelle nanométrique aux propriétés macroscopiques des matériaux, et en particulier aux propriétés mécaniques, sont actuellement mal décrits. Dans ce contexte, nous avons synthétisé des nanocomposites modèles à base de nanoparticules magnétiques de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (nues ou greffées d'une couronne de polystyrène (PS) par polymérisation radicalaire contrôlée) dispersées dans une matrice de PS, que nous avons caractérisé en couplant la diffusion de rayonnement (Rayons X et neutrons) et la microscopie électronique à transmission. En jouant sur différents paramètres tels que la taille des particules, la concentration, ou le rapport de taille entre les chaînes greffées et celles de la matrice pour les charges greffées, nous avons obtenu des nanocomposites présentant un éventail de dispersions de charges variées, contrôlées, parfaitement reproductibles, allant de particules individuelles ou d'agrégats ramifiés jusqu'à la formation d'un réseau de charges connecté. En appliquant un champ magnétique externe durant la synthèse des nanocomposites, nous sommes parvenus à aligner les différentes structures le long de la direction du champ et ainsi former des matériaux présentant des propriétés remarquables de renforcement anisotropes. La conformation des chaînes au sein des nanocomposites, déterminée expérimentalement grâce aux propriétés spécifiques de contraste neutronique du système, n'est pas affectée par la présence des charges, quels que soient le degré de confinement des chaînes, l'orientation, la dispersion ou l'état de surface des charges. L'alignement des charges sous champ magnétique a permis de décrire précisément l'évolution du module de renforcement des matériaux avec la réorganisation structurale locale des charges et des chaînes sous étirement, et de finalement mettre en évidence le rôle majeur joué par la réorganisation des charges sous déformation dans les mécanismes de renforcement.

Mots clés : Nanocomposites, Particules magnétiques, Dispersion des charges, Conformation des chaînes, Diffusion aux petits angles, Propriétés mécaniques, Polymérisation radicalaire contrôlée (NMP), « Grafting from ».

Abstract

The mechanical properties of polymeric nanocomposite films can be considerably enhanced by the inclusion of inorganic nanoparticles due to two main effects : (i) the local structure of fillers dispersion and (ii) the potential modification of the chains conformation and dynamics in the vicinity of the filler/polymer interface. However, the precise mechanisms which permit to correlate these contributions at nanometric scale to the macroscopic mechanical properties of the materials are actually poorly described. In such a context, we have synthesized model nanocomposites based on magnetic nanoparticles of maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (naked or grafted with a polystyrene (PS) corona by radical controlled polymerization) dispersed in a PS matrix, that we have characterized by combining small angle scattering (X-Ray and neutron) and transmission electronic microscopy. By playing on different parameters such as the particle size, the concentration, or the size ratio between the grafted chains and the ones of the matrix in the case of the grafted fillers, we have obtained nanocomposite films a large panel of controlled and reproducible controlled filler structures, going from individual nanoparticles or fractal aggregates up to the formation of a connected network of fillers. By applying an external magnetic field during the film processing, we succeeded in aligning the different structures along the direction of the field and we obtained materials with remarkable anisotropic reinforcement properties. The conformation of the chains of the matrix, experimentally determined thanks to the specific properties of neutron contrast of the system, is not affected by the presence of the fillers, whatever their confinement, the dispersion the fillers or their chemical state surface. The alignment of the fillers along the magnetic field has allowed us to describe precisely the evolution of the reinforcement modulus of the materials with the structural reorganization of the fillers and the chains at the local scale under stretching, and thus to highlight the key role played by the fillers reorganization under stretching on the nanocomposite reinforcement mechanisms.

Key words : Nanocomposites, Magnetic nanoparticles, Fillers dispersion, Chain conformation, Small angles scattering techniques, Mechanical properties, Radical controlled polymerization (NMP), « Grafting from ».