



**HAL**  
open science

# Étude de l'organisation à l'état solide et de la dynamique des chaînes polymères dans les nanocomposites polyéthylène/POSS

Domitille Pitard

► **To cite this version:**

Domitille Pitard. Étude de l'organisation à l'état solide et de la dynamique des chaînes polymères dans les nanocomposites polyéthylène/POSS. Autre. Université Paris-Est, 2008. Français. NNT : 2008PEST0006 . tel-00461664

**HAL Id: tel-00461664**

**<https://theses.hal.science/tel-00461664>**

Submitted on 5 Mar 2010

**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 XII-VAL DE MARNE**

Spécialité :  
"Chimie et Physico-Chimie des Polymères"

Présentée par  
**Domitille PITARD**

Pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XII-VAL DE MARNE

Sujet de la thèse :

**ETUDE DE L'ORGANISATION A L'ETAT SOLIDE ET  
DE LA MOBILITE DES CHAINES POLYMERES  
DANS DES NANOCOMPOSITES POLYETHYLENE/POSS**

soutenue le 17 Janvier 2008

devant le jury composé de :

M. Christian Bonhomme	Rapporteur
M. Roland Séguéla	Rapporteur
Mme Catherine Amiel	Examineur
M E. Bryan Coughlin	Examineur
M. Bertrand Deloche	Examineur
M. Cédric Lorthioir	Co-directeur de Thèse
Mme Françoise Lauprêtre	Directrice de Thèse



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>3</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>9</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>19</b>
<b><i>Introduction</i></b>	<b>23</b>
<b><i>Chapitre 1 Bibliographie</i></b>	<b>29</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>29</b>
<b>2 Le polyéthylène</b>	<b>29</b>
2.1 Les méthodes et procédés de polymérisation	30
2.2 Morphologie semi-cristalline du polyéthylène	32
2.2.1 Organisation à l'état cristallin	32
2.2.2 Importance de la semi-cristallinité	34
2.2.3 La structure cristalline du polyéthylène	36
2.2.4 Les conditions de cristallisation	37
2.2.5 Limitation de la cristallinité	39
2.3 La résonance magnétique nucléaire (RMN) au service du polyéthylène	41
<b>3 Matériaux nanocomposites</b>	<b>48</b>
3.1 Généralités	48
3.2 Les nanoparticules POSS	49
3.2.1 Structures et dimensions du POSS	49
3.2.2 Le POSS : une structure attractive	54
<b>4 Matériaux nanocomposites hybrides organique/inorganique : polyéthylène/POSS</b>	<b>55</b>
4.1 Synthèse	55
4.2 Organisation cristalline des nanoparticules POSS	56

4.3	Propriétés thermiques des copolymères polyéthylène/POSS	60
4.4	La RMN au service de systèmes hybrides	62
<b>5</b>	<b>Conclusion et objectifs de la thèse</b>	<b>64</b>
	<b>Chapitre 2 Techniques expérimentales, méthodes d'analyse</b>	<b>67</b>
<b>1</b>	<b>Techniques de caractérisation</b>	<b>67</b>
1.1	La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton ( $^1\text{H}$ ) et du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) en solution	67
1.2	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	68
1.3	Spectrométrie Infrarouge (IR)	69
1.4	Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)	69
<b>2</b>	<b>Technique principale : la RMN du solide</b>	<b>71</b>
2.1	Expériences de RMN du proton large bande	71
2.1.1	Mesure des temps de relaxation spin-réseau des protons (observation directe)	71
2.1.1.1	Mesure du temps de relaxation spin-réseau dans le repère du laboratoire, $T_1(^1\text{H})$	71
2.1.1.2	Mesure du temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant, $T_{1\rho}(^1\text{H})$	73
2.1.2	Mesure de la précession libre des protons	74
2.2	Expériences de RMN du carbone 13 haute résolution	75
2.2.1	Expérience de polarisation directe des carbones 13 (MAS/DD)	75
2.2.1.1	Rappels théoriques	75
2.2.1.2	Séquence de polarisation directe	76
2.2.2	Expérience de polarisation croisée proton vers carbone 13 (CP)	77
2.2.2.1	Rappels théoriques	77
2.2.2.2	Mesure des temps de relaxation spin-réseau des protons par observation d'un hétéronoyau	79
2.2.2.3	Mesure du couplage dipolaire carbone 13-proton ( $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ )	82
2.3	Expérience WISE $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ (WIdeline SEparation) <sup>(46)</sup>	83

2.4	Conditions expérimentales	84
-----	---------------------------	----

**Chapitre 3 Présentation et caractérisation des matériaux** 89

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>89</b>
<b>2</b>	<b>Synthèse</b>	<b>90</b>
<b>3</b>	<b>Caractérisation par RMN en solution</b>	<b>92</b>
3.1	Caractérisation par RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) en solution	92
3.1.1	Attribution des spectres	92
3.1.1.1	Le polyéthylène	92
3.1.1.2	Le POSS	94
3.1.1.3	Les copolymères PE/POSS	95
3.1.2	Détermination du taux de charge	99
3.1.3	Quantité de POSS liée	100
3.2	Caractérisation par la RMN du carbone 13 ( $^{13}\text{C}$ ) en solution	100
3.2.1	Le polyéthylène	100
3.2.2	Le POSS	101
3.2.3	Les copolymères PE/POSS	102
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>104</b>

**Chapitre 4 Etude de l'organisation moléculaire en fonction du taux de charge** 107

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>107</b>
<b>2</b>	<b>Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</b>	<b>108</b>
2.1	Protocole adapté pour la cristallisation du polyéthylène (PE)	108
2.1.1	Température de cristallisation	108
2.1.2	Variation de la durée de recuit	111
2.1.3	Détermination du taux de cristallinité $\chi_c$	112

2.2	Etude de la fusion du POSS _____	114
2.3	Etude de la cristallisation et de la fusion du PE/POSS4 _____	114
2.4	Protocole de préparation des échantillons _____	116
2.5	Evolution des propriétés thermiques en fonction du taux de charge _	118
<b>3</b>	<b>Etude par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) ____</b>	<b>121</b>
3.1	Etude de la structure cristalline du PE _____	121
3.2	Etude de la structure cristalline du POSS _____	125
3.3	Etude des propriétés cristallines des copolymères PE/POSS _____	127
	3.3.1 Détermination de la taille apparente des cristaux $L_{hkl}$ en fonction du taux de charge	129
	3.3.1.1 Taille des cristallites du polyéthylène _____	129
	3.3.1.2 Taille des cristallites de POSS _____	132
	3.3.2 Calcul du taux de cristallinité $\chi_c$ du PE dans les copolymères PE/POSS	134
<b>4</b>	<b>Etude par RMN du proton de l'organisation à l'état solide _____</b>	<b>136</b>
4.1	Temps de relaxation spin-réseau des protons _____	136
	4.1.1 Partie théorique _____	136
	4.1.2 Etude des temps de relaxation spin-réseau des protons dans le repère du laboratoire: $T_1(^1H)$ _____	138
	4.1.2.1 Mesure directe des temps de relaxation spin-réseau des protons dans le repère du laboratoire _____	138
	4.1.2.2 Mesure du $T_1(^1H)$ par l'intermédiaire de la RMN du carbone 13 _	143
	4.1.2.3 Mesure du $T_1(^1H)$ par l'intermédiaire de la RMN du silicium 29 _	147
	4.1.3 Etude des temps de relaxation spin-réseau des protons dans le repère tournant: $T_{1\rho} (^1H)$ _____	150
	4.1.3.1 Mesure directe des temps de relaxation spin-réseau des protons dans le repère tournant	150
	4.1.3.2 Mesure du $T_{1\rho} (^1H)$ par l'intermédiaire de la RMN du carbone 13 _	156
	4.1.3.3 Mesure du $T_{1\rho} (^1H)$ par l'intermédiaire de la RMN du silicium 29 _	164
<b>5</b>	<b>Conclusion _____</b>	<b>167</b>

<b><i>Chapitre 5 Etude de la dynamique des chaînes de PE en phase</i></b>	
<b><i>amorphe</i></b>	<b>171</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>171</b>
<b>2 Spectres de RMN du proton des copolymères PE/POSS</b>	<b>172</b>
<b>3 Etude de la dynamique des chaînes de PE en phase amorphe par RMN du proton</b>	<b>175</b>
3.1 Partie théorique	175
3.2 Résultats	176
3.2.1 Signal de relaxation transverse des protons de la matrice de PE	176
3.2.2 Signal de relaxation transverse des protons du POSS	177
3.2.3 Evolution du signal de relaxation transverse des protons dans les nanocomposites PE/POSS	178
<b>4 Etude de la dynamique des chaînes de PE en phase amorphe par RMN du carbone 13</b>	<b>182</b>
4.1 Variation avec la température des largeurs de raie en RMN du carbone 13	182
4.1.1 Partie théorique	183
4.1.2 Résultats	184
<b>5 Mesure des couplages dipolaires carbone 13-proton (<math>^{13}\text{C}</math>-<math>^1\text{H}</math>)</b>	<b>189</b>
5.1 Partie théorique	189
5.2 Résultats	190
<b>6 Discussion</b>	<b>194</b>
<b>7 Conclusion</b>	<b>198</b>

<b><i>Chapitre 6 Dynamique des chaînes au voisinage des nanoparticules</i></b>	
<b><i>POSS</i></b>	<b>203</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>203</b>

<b>2</b>	<b>Expériences WISE <math>^{29}\text{Si}</math>-<math>^1\text{H}</math></b>	<b>204</b>
2.1	Présentation	204
2.2	Résultats	206
2.2.1	Résultats des expériences WISE $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ sur le POSS seul	206
2.2.2	Résultats des expériences WISE $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ sur le PE/POSS4	209
<b>3</b>	<b>Une autre approche pour étudier la mobilité locale au voisinage des cristallites de POSS</b>	<b>213</b>
3.1	Partie théorique	213
3.2	Résultats	220
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>223</b>
	<i>Conclusion générale</i>	<i>227</i>
	<i>Annexes</i>	<i>233</i>
	<i>Références bibliographiques</i>	<i>237</i>

---

# Liste des figures

Figure 1: Représentation schématique d'un catalyseur métallocène. _____	31
Figure 2: Structures et morphologies rencontrées dans un sphérolite. _____	33
Figure 3: Modèle de micelles à franges. <sup>(1)</sup> _____	34
Figure 4: Diffractogramme d'un film de polyéthylène basse densité. <sup>(1)</sup> _____	35
Figure 5: Thermogramme obtenu par DSC d'un échantillon de <i>PEhd</i> sur la gamme de température 100 - 260°C. <sup>(2)</sup> _____	35
Figure 6 : Représentation de la maille orthorhombique du polyéthylène et arrangement des chaînes en zigzag planaire dans celle-ci. <sup>(4)</sup> _____	36
Figure 7: Variation de l'épaisseur des lamelles cristallines en fonction de la température de cristallisation pour un polyéthylène cristallisé à partir de l'état fondu. <sup>(3)</sup>	39
Figure 8: Thermogrammes enregistrés par DSC de copolymères éthylène-octène. De haut en bas, taux de comonomère : 0 ; 2,8 ; 5,2 ; 8,2 et 12,3 mole%. _____	40
Figure 9: Thermogrammes, obtenus par DSC, de copolymères éthylène-octène (O), éthylène-butène (B) et éthylène-propène(P). les nombres indiquent la quantité de branchements par mille atomes de carbones. <sup>(10)</sup> _____	41
Figure 10: Variation de la composante longue des temps de relaxation $T_{1\rho}(^1\text{H})$ en fonction de l'inverse du carré de l'épaisseur cristalline. <sup>(14)</sup> _____	43
Figure 11 : Spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ entièrement relaxé du polyéthylène à température ambiante. <sup>(15)</sup> _____	44
Figure 12 : Analyse du spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ partiellement relaxé. Le spectre C est la différence des spectres A et B. <sup>(15)</sup> _____	45
Figure 13 : Spectres de RMN du $^{13}\text{C}$ de copolymères éthylène-1-butène (E/B) et de polyéthylène de haute densité (UHMWLPE) . <sup>(16)</sup> _____	46
Figure 14 : Spectres de RMN du $^{13}\text{C}$ des copolymères éthylène-1-butène après différentes expériences permettant de sélectionner les $T_{1\rho}(^1\text{H})$ associés à chaque phase de la matrice semi-cristalline. "CP" indique le spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ présentant les	

contributions cristalline et amorphe. "SL20+CP" correspond au spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ de la phase cristalline et "DE5+CP" à la phase amorphe. <sup>(16)</sup>	47
Figure 15 : Les différentes architectures des polysilsesquioxanes. <sup>(24)</sup>	50
Figure 16 : Géométrie de POSS constitués de 8, 10 et 12 atomes de silicium.	51
Figure 17 : A gauche : architecture moléculaire d'un POSS-T <sub>8</sub> . A droite : représentation de la structure moléculaire d'un POSS monofonctionnel porteur d'un groupement méthacrylate de propyle et de 7 ligands isobutyle. <sup>(19)</sup>	52
Figure 18 : Les différentes structures macromoléculaires possibles selon la fonctionnalité (nombre de fonctions réactives portées par le POSS) et la valence (nombre de liaisons développées par le POSS) des nanoparticules POSS.	53
Figure 19 : Représentation schématique des molécules POSS organisées selon une maille hexagonale. <sup>(33)</sup>	56
Figure 20 : Schéma proposé par Coughlin et al. afin d'illustrer l'organisation des nanoparticules POSS en cristaux lamellaires au sein de copolymères avec le polyéthylène. <sup>(34)</sup>	57
Figure 21 : (A) Organisation lamellaire de copolymères statistiques polybutadiène/POSS contenant 12% en masse de POSS observée en microscopie électronique à transmission. Les copolymères s'organisent en lamelles isolées dont les dimensions latérales sont environ 50 nm. (B) Représentation schématique des auto-assemblages de POSS à la concentration de 12% en masse de POSS. (C) Organisation lamellaire de copolymères statistiques polybutadiène/POSS contenant 43% en masse de POSS observée en microscopie électronique à transmission. Les copolymères s'organisent en lamelles continues dont les dimensions latérales sont de l'ordre du micron. (D) Représentation schématique des auto-assemblages de POSS à la concentration de 43 % en masse de POSS. <sup>(36)</sup>	58
Figure 22 : Diffractogrammes WAXS de copolymères du norbornène avec des POSS substitués par des groupements cyclopentyle (Cp) ou cyclohexyle (Cy). i) polynorbornène seul, ii) 10% en masse de POSS, iii) 20% en masse de POSS, iv) 30% en masse de POSS, v) 40% en masse de POSS et vi) 50% en masse de POSS. <sup>(37)</sup>	59

Figure 23 : Thermogramme obtenu par ATG sur le polyéthylène (trait plein) et sur un copolymère polyéthylène/POSS contenant 12% en masse de POSS (traits pointillés). L'expérience a été faite sous air. \_\_\_\_\_ 60

Figure 24 : Spectres thermomécaniques d'un polyéthylène et d'un copolymère polyéthylène/POSS incorporant 19% en masse de POSS substitué par des ligands cyclopentyle.<sup>(29)</sup> \_\_\_\_\_ 62

Figure 25 : Expérience WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  obtenue avec les systèmes PEO/hectorite, avec temps de mélange (a) 1 ms et (b) 10 ms. \_\_\_\_\_ 63

Figure 26 : Schéma de la séquence d'inversion-récupération employée pour la mesure du temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$ . " $t_{\text{rep}}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives. \_\_\_\_\_ 72

Figure 27: Schéma de la séquence de verrouillage de l'aimantation employée pour la mesure du temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ . Sur le schéma, "SL" indique la période de verrouillage de l'aimantation. " $t_{\text{rep}}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives. \_\_\_\_\_ 73

Figure 28 : Séquence d'écho solide. " $t_{\text{rep}}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives. \_\_\_\_\_ 75

Figure 29 : Expérience de polarisation directe des carbones 13; "DD" indique le découplage dipolaire des protons appliqué au moment de l'acquisition et " $t_{\text{rep}}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives \_\_\_\_\_ 77

Figure 30: Séquence de polarisation croisée  $^1\text{H}$  vers  $^{13}\text{C}$ . "CP" indique l'étape de polarisation croisée et "DD", celle du découplage dipolaire des protons appliqué au cours de l'acquisition. " $t_{\text{rep}}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives et " $t_{\text{CP}}$ ", le temps de contact au moment de la polarisation croisée. \_\_\_\_\_ 79

Figure 31 : Mesure indirecte du temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$  par l'intermédiaire de la RMN du carbone 13 ou du silicium 29. "CP" indique l'étape de polarisation croisée et "DD", celle du découplage dipolaire des protons, appliqué durant l'acquisition du signal. " $t_{\text{rep}}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives et " $t_{\text{CP}}$ ", le temps de contact au moment de la polarisation croisée. \_\_\_\_\_ 80

Figure 32 : Séquence de polarisation croisée à contact retardé utilisée dans la mesure indirecte du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  via  $^{13}\text{C}$  ou  $^{29}\text{Si}$ . "SL" indique l'étape de verrouillage de spin, "CP" l'étape de polarisation croisée et "DD" celle du découplage dipolaire des protons appliqué au moment de l'acquisition. " $t_{\text{rep}}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives et " $t_{\text{CP}}$ ", le temps de contact au moment de la polarisation croisée. \_\_\_\_\_ 81

Figure 33 : Séquence d'impulsion de l'expérience WISE  $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ . Sur ce schéma, "CP" indique l'étape de polarisation croisée et "DD", celle du découplage dipolaire des protons appliqué pendant l'acquisition. Les lignes en pointillé représentent l'évolution de l'aimantation des protons et des siliciums  $^{29}\text{Si}$  au cours de l'expérience dans le cas de protons situés dans des zones de mobilité réduite. Les lignes pleines représentent le cas de protons impliqués dans des zones de mobilité importante. En a) expérience WISE sans temps de mélange; en b) expérience WISE avec temps de mélange.<sup>(46)</sup> \_\_\_\_\_ 83

Figure 34 : Structure des copolymères PE/POSS étudiés. R= groupement cyclopentyle. \_\_\_\_\_ 89

Figure 35 : Copolymérisation de l'éthylène avec le macromonomère cyclopentyle-POSS–norbornylène.<sup>(29)</sup> \_\_\_\_\_ 90

Figure 36 : Spectre de RMN du  $^1\text{H}$  du PE à  $120^\circ\text{C}$  dans le tétrachloréthane-( $\text{d}_2$ ). "S" indique le pic relatif au solvant. \_\_\_\_\_ 93

Figure 37 : Spectre de RMN du  $^1\text{H}$  du POSS à température ambiante dans le chloroforme deutéré. Les groupements organiques R sont des cyclopentyles. "S" indique le pic relatif au solvant. Les rapports d'intégration expérimentaux et leurs valeurs théoriques, calculées à partir de la formule chimique, sont donnés sous le spectre. \_\_\_\_ 94

Figure 38 : Comparaison des spectres de RMN du  $^1\text{H}$  du POSS dans les solvants TCE, ODCB, et  $\text{CDCl}_3$ . L'expérience a été réalisée à  $120^\circ\text{C}$  pour les solvants TCE et ODCB et à température ambiante pour le  $\text{CDCl}_3$ . "S" indique les pics relatifs au solvant. Les rapports d'intégration et les valeurs théoriques, calculées à partir de la formule chimique, sont donnés sous le spectre. \_\_\_\_\_ 96

Figure 39 : Spectres de RMN du  $^1\text{H}$  des échantillons PE, PE/POSS1 au PE/POSS4 et POSS à  $120^\circ\text{C}$  dans l'ODCB. "S" désigne les pics relatifs au solvant. \_\_\_\_\_ 98

Figure 40 : Spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ du PE à 120°C dans le TCE. "S" indique le pic relatif au solvant. _____	101
Figure 41 : Spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ du POSS dans le $\text{CDCl}_3$ à température ambiante. _____	102
Figure 42 : Spectres de RMN du $^{13}\text{C}$ des échantillons PE, PE/POSS1 au PE/POSS4 et POSS à 120°C dans le TCE. "S" désigne les pics relatifs au solvant. _____	103
Figure 43 : Histoire thermique appliquée à tous les échantillons, PE et PE/POSS. _____	107
Figure 44 : Thermogramme obtenu lors du refroidissement de l'échantillon PE depuis l'état fondu à 110°C (vitesse de refroidissement de 20°C/min). En encadré, un grossissement de la zone correspondant au début de l'isotherme à la température de 110°C. _____	110
Figure 45 : Evolution du pic de fusion de l'échantillon PE, après différentes durées de recuit à 110°C. _____	111
Figure 46 : Variation de la température de fusion ( $\blacktriangle$ ) et du taux de cristallinité ( $\bullet$ ) en fonction de la durée de recuit pour l'échantillon PE. _____	113
Figure 47 : Pic de fusion de l'échantillon POSS. _____	114
Figure 48 : Evolution du pic de fusion de l'échantillon PE/POSS4 après différentes durées de recuit. En encadré, variation de la température de fusion en fonction de ces mêmes durées. _____	115
Figure 49 : Histoire thermique appliqué à tous les échantillons, PE et PE/POSS. _____	117
Figure 50 : Evolution du pic de fusion des échantillons PE, PE/POSS2 et PE/POSS4, après recuit. _____	119
Figure 51 : Diffractogramme du PE recuit. _____	122
Figure 52 : Spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ CP/MAS/DD du polyéthylène, à temps de contact court = 20 $\mu\text{s}$ . Sur cette figure, les pics relatifs à la phase monoclinique et orthorhombique sont indiqués. _____	125
Figure 53 : Diffractogramme du POSS. _____	125
Figure 54 : Schéma d'une maille hexagonale de POSS et relation avec la maille rhomboédrique (points rouges et bleus). <sup>(33)</sup> _____	127

Figure 55 : Diffractogrammes des différents copolymères en fonction du taux de charge.	128
Figure 56 : Variation de $L_{110}$ en fonction de la fraction molaire de POSS.	130
Figure 57 : Evolution de la forme de raie à $2\theta = 21,6^\circ$ en fonction de la fraction molaire de POSS et du taux de cristallinité.	131
Figure 58 : Représentation schématique de la structure à deux dimensions des POSS dans les copolymères PE/POSS "fortement" chargés. <sup>(34)</sup>	133
Figure 59 : Décomposition du diffractogramme de l'échantillon PE selon différentes contributions cristallines, supposées de formes gaussiennes.	135
Figure 60 : Variation du taux de cristallinité, déduit des expériences de diffraction des rayons X, en fonction de la fraction molaire de POSS.	135
Figure 61 : Signal de relaxation en $T_1(^1\text{H})$ , $(I_0-I)/2I_0$ , des protons des échantillons PE, PE/POSS et POSS.	139
Figure 62 : Fraction de protons associée aux particules POSS en fonction de la concentration en POSS pour les échantillons PE/POSS.	141
Figure 63 : Inverse du temps de relaxation $T_1(^1\text{H})$ , $1/T_1(^1\text{H})$ , en fonction du taux de cristallinité déterminé par WAXS, pour les échantillons PE, PE/POSS1 et PE/POSS2.	141
Figure 64 : Spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ de l'échantillon PE, obtenu par CP/MAS/DD, $\nu_{\text{MAS}} = 5 \text{ kHz}$ (temps de contact : 3,2 ms).	144
Figure 65 : Spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ de l'échantillon PE/POSS4, obtenu par CP/MAS/DD, $\nu_{\text{MAS}} = 5\text{kHz}$ (temps de contact: 500 $\mu\text{s}$ ).	145
Figure 66 : Evolution de $(I_0-I)/2I_0$ au cours d'une mesure de $T_1(^1\text{H})$ via $^{13}\text{C}$ réalisés sur les échantillons PE/POSS2 (a) et PE/POSS4 (b) ; Signal obtenu à l'aide du pic des carbones 13: de PE cristallin (phase orthorhombique)(■) , de PE amorphe (●), des $\text{CH}_2$ (▲) et des CH (▼) des groupements cyclopentyle du POSS (temps de contact: 100 $\mu\text{s}$ ).	146
Figure 67 : Spectre de RMN du $^{29}\text{Si}$ obtenu sur l'échantillon PE/POSS4, par CP/MAS/DD, $\nu_{\text{MAS}}=5\text{kHz}$ (temps de contact: 3 ms).	148
Figure 68 : Evolution de $(I_0-I)/2I_0$ pour les échantillons PE/POSS2 (a) et PE/POSS4 (b) au cours d'une mesure de $T_1(^1\text{H})$ via $^{29}\text{Si}$ (temps de contact: 3 ms).	148

Figure 69 : Signal de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ mesuré sur le polyéthylène.	150
Figure 70 : Signaux de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ mesurés sur le PE/POSS1 et PE/POSS2. Le signal de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ obtenu avec la matrice de PE est rappelé à titre de comparaison.	152
Figure 71 : Signaux de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ mesurés pour les échantillons PE/POSS3, PE/POSS4 et POSS. Les signaux de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ obtenus pour PE et PE/POSS2 sont ajoutés à titre de comparaison.	154
Figure 72 : Spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ du PE obtenu par CP/MAS/DD (temps de contact = 100 $\mu\text{s}$ ).	157
Figure 73 : Echantillon de polyéthylène: signaux de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ déduits des pics à 30,5 ppm (unités $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ en phase amorphe) et à 32,2 ppm (unités $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ en phase cristalline).	157
Figure 74 : Spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ du nanocomposite PE/POSS2 obtenu en CP/MAS/DD (temps de contact = 100 $\mu\text{s}$ ).	159
Figure 75 : Echantillon PE/POSS2: signaux de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ obtenus par mesure indirecte (via $^{13}\text{C}$ ) à l'aide des pics à 32,2 ppm (carbones des unités monomère en phase orthorhombique), 30,5 ppm (carbones des unités monomère en phase amorphe) et 27,0 ppm (carbones $\text{CH}_2$ des cyclopentyles du POSS) (■ PE cristallin, ● PE amorphe, ▲ $\text{CH}_2$ des cyclopentyles du POSS)	160
Figure 76 : Spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ du nanocomposite PE/POSS4 obtenu en CP/MAS/DD (temps de contact: 100 $\mu\text{s}$ ).	162
Figure 77 : Echantillon PE/POSS4: signaux de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ obtenus par mesure indirecte (via $^{13}\text{C}$ ) à l'aide des pics à 32,2 ppm (carbones des unités monomère en phase orthorhombique), 30,5 ppm (carbones des unités monomère en phase amorphe), 27,0 ppm (carbones $\text{CH}_2$ des cyclopentyles du POSS).et 23,0 ppm (carbones $\text{CH}$ des cyclopentyles du POSS) (■ PE cristallin, ● PE amorphe, ▲ $\text{CH}_2$ des cyclopentyles du POSS, ▼ $\text{CH}$ des cyclopentyles du POSS).	163
Figure 78 : Signal de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ pour l'ensemble des nanocomposites ainsi que pour le POSS seul. Ces différents signaux ont été obtenus, de façon indirecte, par observation du silicium 29.	165

Figure 79 : Représentation schématique de l'organisation à l'état solide de nanocomposites PE/POSS en fonction du taux de charge en POSS. _____	168
Figure 80 : Spectres de RMN du $^1\text{H}$ du PE, du POSS et des différents nanocomposites PE/POSS obtenus à température ambiante, en conditions statiques. _	172
Figure 81: Spectres de RMN du $^1\text{H}$ obtenus à $\nu_{\text{MAS}} = 5 \text{ kHz}$ du PE, du POSS et des différents nanocomposites PE/POSS, à température ambiante. _____	174
Figure 82 : Signal de précession libre des protons du polyéthylène à température ambiante. _____	177
Figure 83 : Signal de précession libre des protons du POSS à température ambiante. _____	178
<hr/>	
Figure 84: Evolution du signal de relaxation transverse des protons mesuré pour les nanocomposites PE/POSS à la température ambiante. Les résultats obtenus sur le PE sont rappelés, pour comparaison. _____	179
Figure 85 : Variation du temps de relaxation $T_{2\rho}(^1\text{H})$ en fonction de la fraction molaire de POSS et de la température. _____	181
Figure 86 : Spectres de RMN du $^{13}\text{C}$ obtenus par polarisation directe (MAS/DD), sur le PE. En a), le temps de répétition utilisé est de 500 s, en b) il est de 0,7 s. ____	185
Figure 87 : Spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ obtenu en polarisation directe (MAS/DD), sur l'échantillon PE/POSS4. Le temps de répétition a été volontairement choisi à une valeur courte, de 0,7 s. _____	186
Figure 88 : Evolution avec la température de la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ du pic associé aux carbones des segments de chaînes de PE en phase amorphe: (■) pour le PE, (●) pour le PE/POSS2 et (▲) pour le PE/POSS4. _____	186
Figure 89 : Evolution avec la température de la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ du pic associé aux carbones des $\text{CH}_2$ des cyclopentyles liés à la cage $\text{Si}_8\text{O}_{12}$ du POSS, pour le nanocomposite PE/POSS4. _____	188
Figure 90 : Montée de polarisation $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ déterminée pour les carbones $\text{CH}_2$ des groupements cyclopentyle du POSS, dans le cas de l'échantillon PE/POSS2. La mesure a été faite à température ambiante. Les données ont été corrigées pour prendre en compte l'effet de la relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ . _____	192

Figure 91 : Evolution du temps  $t_{1/4}$  en fonction de la fraction molaire de POSS.  $t_{1/4}$  a été déterminé pour les carbones  $\text{CH}_2$  des nanoparticules POSS. \_\_\_\_\_ 193

Figure 92 : Expérience WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  obtenue avec l'échantillon POSS, sans temps de mélange. Pour cette expérience, la vitesse de rotation a été choisie égale à 9 kHz. 207

Figure 93 : (a) Projection selon la dimension directe ( $^{29}\text{Si}$ ); (b) Section selon la dimension indirecte, prise à  $\delta(^{29}\text{Si}) = -68$  ppm. Ces coupes ont été déduites de la carte RMN 2D de la figure 92. \_\_\_\_\_ 207

Figure 94 : Sections obtenues selon la dimension indirecte, prises à  $\delta(^{29}\text{Si}) = -68$  ppm. Ces coupes sont déduites des expériences WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  obtenues sur l'échantillon POSS pour différents temps de mélange:  $t_m = 25$  ms et 100 ms. \_\_\_\_\_ 208

Figure 95 : Expérience WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  obtenue avec l'échantillon PE/POSS4, sans temps de mélange. Pour cette expérience, la vitesse de rotation a été fixée à  $v_{\text{MAS}} = 9$  kHz. \_\_\_\_\_ 210

Figure 96 : (a) Projection ( $^{29}\text{Si}$ ) ; (b) Coupe ( $^1\text{H}$ ) de l'échantillon PE/POSS4, sans temps de mélange. En encadré, à titre de comparaison, spectre de RMN MAS  $^1\text{H}$  de cet échantillon. \_\_\_\_\_ 210

Figure 97 : Coupes  $^1\text{H}$  déduites des expériences WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  réalisées avec l'échantillon PE/POSS4 pour différents temps de mélange :  $t_m = 25$  ms, 100 ms et 400 ms,  $v_{\text{MAS}} = 9$  kHz. \_\_\_\_\_ 212

Figure 98 : Schéma de la séquence d'impulsions utilisée. "SL" indique l'étape de verrouillage de l'aimantation des protons ; "CP" l'étape de polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  et "DD", celle du découplage dipolaire des protons appliqué durant l'acquisition. " $t_m$ " indique le temps de mélange et " $t_{\text{rep}}$ " le temps de répétition entre deux accumulations successives. \_\_\_\_\_ 214

Figure 99 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  CP/MAS/DD obtenu avec le nanocomposite PE/POSS4, à la suite de la première étape de sélection des protons. La vitesse de rotation a été fixée à  $v_{\text{MAS}} = 5$  kHz. Le temps de contact CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  est de 600  $\mu\text{s}$  et le délai entre l'impulsion de  $90^\circ(^1\text{H})$  et la CP est de 45  $\mu\text{s}$ . \_\_\_\_\_ 216

Figure 100: Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  CP/MAS/DD obtenu avec le nanocomposite PE/POSS4 à la suite des deux premières étapes de sélection des protons,  $v_{\text{MAS}} = 5$  kHz.

Le temps  $\tau$  utilisé pour l'écho de Hahn est 45  $\mu$ s, celui du verrouillage de l'aimantation est de 18 ms et le temps de contact CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  est de 5 ms. En encadré, superposition de ce spectre avec un spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  CP/MAS/DD obtenu en l'absence de filtres, pour un même temps de contact (5 ms). L'intensité du pic à 27,0 ppm a été ramenée au même niveau dans les deux cas, afin de faciliter la comparaison entre ces deux spectres.

218

Figure 101 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  CP/MAS/DD obtenu avec l'échantillon PE/POSS4 à la suite des deux premières étapes de sélection des protons et des temps de verrouillage de l'aimantation des protons de 1 ms (en bleu), 7 ms (en rouge) et 18 ms (en noir),  $\nu_{\text{MAS}} = 5$  kHz (temps de contact = 5 ms).

219

Figure 102 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu avec le nanocomposite PE/POSS4 selon l'expérience décrite en section 2.1, réalisée à température ambiante et à  $\nu_{\text{MAS}} = 5$  kHz.

220

Figure 103 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu avec le nanocomposite PE/POSS4 à l'issue de l'expérience décrite en section 2.1, pour un temps de mélange de 16 ms. Les autres conditions expérimentales sont toutes identiques à celles de l'expérience présentée en figure 102.

221

Figure 104 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu pour le nanocomposite PE/POSS4. Les autres conditions d'expérience sont identiques à celles de la figure 103.

222

Figure 105 : Evolution du signal de relaxation transverse des protons mesuré pour les nanocomposites PE/POSS à la température de 35°C. Les résultats obtenus sur le PE sont rappelés, pour comparaison.

233

Figure 106 : Evolution du signal de relaxation transverse des protons mesuré pour les nanocomposites PE/POSS à la température de 40°C. Les résultats obtenus sur le PE sont rappelés, pour comparaison.

234

# Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques thermiques de copolymères polyéthylène/POSS. <sup>(29)</sup>	61
Tableau 2 : Masses molaires moyennes $M_n$ , indices de polymolécularité IP des différents copolymères PE/POSS.	91
Tableau 3 : Fraction molaire et fraction massique de POSS effectivement présent dans les échantillons.	99
Tableau 4 : Nombre moyen d'unités (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )- entre deux particules POSS consécutives.	104
Tableau 5 : Valeurs de $T_{f1}$ et $T_{f2}$ pour les échantillons PE, PE/POSS2 et PE/POSS4 ainsi que les épaisseurs cristallines $L_c$ calculées pour chacune des températures de fusion. Les valeurs des énergies de surface de repliement $\sigma_e$ sont tirées de la littérature. <sup>(43)</sup>	119
Tableau 6 : Indexation des réflexions du PE, d'après Russel et al. <sup>(5)</sup> et Zheng et al. <sup>(34)</sup> .	122
Tableau 7 : Largeurs à mi-hauteur en degrés de chaque pic de Bragg du PE.	123
Tableau 8 : Paramètres de maille des différentes formes cristallines du PE.	124
Tableau 9 : Indexation de différentes réflexions du POSS	126
Tableau 10 : Variation des valeurs de $T_1(^1H)$ pour le PE, les copolymères PE/POSS et le POSS seul.	140
Tableau 11: Valeurs des temps de relaxation $T_1(^1H)$ via <sup>13</sup> C pour chaque carbone 13 des échantillons PE/POSS2 et PE/POSS4.	147
Tableau 12 : Valeurs des temps de relaxation $T_1(^1H)$ via <sup>29</sup> Si des échantillons PE/POSS2 et PE/POSS4. Les valeurs de $T_1(^1H)$ obtenues sur les signaux de relaxation déduits des pics <sup>13</sup> C à 32,2 ppm (PE cristallin), 30,5 ppm (PE amorphe), 27,0 ppm (CH <sub>2</sub> , POSS) et 23,0 ppm (CH du POSS) sont ajoutées à titre de comparaison.	149
Tableau 13 : Temps de relaxation $T_{1\rho}(^1H)$ des deux composantes utilisées pour décrire le signal de relaxation en $T_{1\rho}(^1H)$ mesuré sur le polyéthylène à température ambiante.	151

Tableau 14 : Valeurs des temps de relaxation  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$  et des amplitudes relatives des deux composantes décrivant le signal de relaxation en  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$  mesuré pour les échantillons PE/POSS1 et PE/POSS2, à température ambiante. \_\_\_\_\_ 153

Tableau 15 : Valeurs du temps de relaxation  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$  des deux composantes décrivant le signal de relaxation en  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$  obtenu avec les échantillons PE/POSS3 et PE/POSS4, à température ambiante. \_\_\_\_\_ 155

Tableau 16 : Echantillon de polyéthylène: valeurs des temps de relaxation  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$  obtenues à partir des fonctions de relaxation en  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$  présentées à la figure 73. \*La valeur de 116 ms correspond au  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$  associé à la composante longue du signal de relaxation déterminé à 32,2 ppm; cette valeur a été imposée lors de l'ajustement numérique d signal de relaxation obtenu à 32,2 ppm. \_\_\_\_\_ 158

Tableau 17 : Valeurs des différents temps de relaxation  $T_{2\text{court}}({}^1\text{H})$ ,  $T_{2\text{long}}({}^1\text{H})$ ,  $T_{1\rho\text{court}}({}^1\text{H})$  et  $T_{1\rho\text{long}}({}^1\text{H})$  obtenues pour l'échantillon PE/POSS4. Les valeurs obtenues sur le POSS et le PE sont également reportées. \_\_\_\_\_ 215

# **INTRODUCTION**



---

# Introduction

La modification de matrices polymères par l'incorporation de clusters hybrides organique/inorganique et, notamment, de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS) suscite un grand intérêt depuis quelques années dans le domaine des nanocomposites.

Les POSS sont des nanoparticules hybrides constituées d'une cage inorganique à laquelle sont liés, de façon covalente, des groupements organiques porteurs ou non de fonctions réactives. La grande variété des groupements organiques, tant en terme de nature chimique que de réactivité, permet de les introduire dans un large éventail de matrices polymères couvrant les thermoplastiques et les thermodurcissables.

L'intérêt suscité par ce type de clusters s'explique essentiellement par leur taille nanométrique (diamètre du cœur inorganique égal à environ 0,5 nm et diamètre de la particule complète, de 1 à 3 nm) et leur caractère hybride organique/inorganique. Ces particules peuvent être introduites comme nano-objets inertes mélangés à la matrice polymère ou alors être liées de manière covalente aux chaînes de polymère.

L'essentiel des travaux reporté dans la littérature porte sur les mélanges à base de POSS; néanmoins ces mélanges conduisent à l'observation d'une séparation des phases. Mais, lorsque ces particules sont liées de manière covalente aux chaînes de polymères, la séparation de phases est prévenue. Peu d'études se sont intéressées au cas d'une matrice de polyéthylène (PE) renforcée par des nanoparticules POSS introduites comme groupements pendants le long de la chaîne. En particulier, peu de données dans la littérature décrivent le comportement mécanique de ce type particulier de systèmes (copolymères PE/POSS). Les systèmes copolymères à base de POSS sont de plus en plus étudiés au niveau de leur synthèse et de leur caractérisation mais, à notre connaissance, très peu d'études dans la littérature concernent l'organisation en masse et la dynamique locale de ces systèmes. Les propriétés mécaniques dépendent de la nature, amorphe ou semi-cristalline, de la matrice. Le renforcement par les particules POSS n'est pas le même si celles-ci sont dispersées ou arrangées en petits cristallites. Pour leur part, les mouvements locaux de chaînes polymères constituent les processus élémentaires de nombreux phénomènes physiques, la transition vitreuse notamment, et mécaniques (viscoélasticité, défor-

mation plastique). Ces mouvements dépendant fortement de la structure chimique des polymères. Par conséquent, l'établissement de relations structure-propriétés physiques implique une bonne connaissance et une description précise de l'organisation en masse et de ces mouvements locaux.

Pour aider à la compréhension de ce renfort, la présente étude vise à déterminer l'effet des groupements POSS sur l'organisation en masse et la dynamique des chaînes de polyéthylène dans ces nanocomposites. Pour cela, nous considérerons des nanocomposites polyéthylène/POSS caractérisés par une large gamme de concentration en POSS.

Le chapitre 1 situe le contexte de cette étude et décrit l'organisation semi-cristalline du polyéthylène. Etant donné l'intérêt porté au polyéthylène et, par conséquent, le nombre important de publications écrites à ce sujet, notre rappel bibliographique sera non-exhaustif et se limitera aux grandes lignes de l'organisation semi-cristalline de cette matrice et aux facteurs pouvant l'affecter. La seconde partie de ce chapitre portera sur les systèmes composites organique/inorganique et présentera l'intérêt d'incorporer une nanocharge inorganique au sein de la matrice polymère.

Les chapitres 2 et 3 présenteront les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail ainsi que les différents échantillons étudiés et leurs caractérisations.

Le polyéthylène (PE) et le POSS ayant tous deux tendance à cristalliser, les nanocomposites considérés dans le cadre de notre thèse (copolymères à base de polyéthylène et de nanoparticules POSS) présentent des organisations à l'état solide complexes que nous préciserons à l'aide de l'utilisation combinée de la calorimétrie différentielle à balayage, de la diffraction des rayons X aux grands angles et de mesures des temps de relaxation des protons (RMN du proton). Les différents résultats seront exposés au cours du chapitre 4 et permettront, en particulier, de préciser l'évolution à l'état solide des nanocomposites PE/POSS avec le taux de charge.

La seconde partie de ce travail (chapitre 5) sera consacrée à l'étude de la mobilité des segments de chaînes du PE au sein de ces structures nanocomposites. Dans cette section, nous nous intéresserons à la dynamique de l'ensemble des segments de chaînes de polymère en phase amorphe et, essentiellement, à l'évolution de cette mobilité avec le

taux de charge. Nous tenterons alors de déterminer l'influence des nanoparticules POSS sur les mouvements de ces segments de chaînes impliqués dans la transition vitreuse. Pour ces études, la RMN du solide sera la principale technique expérimentale employée.

Enfin, dans les matériaux nanocomposites, les chaînes polymères aux interfaces avec les nanocharges semblent jouer un rôle essentiel dans le renfort des propriétés mécaniques de la matrice. Aussi, dans une dernière partie (Chapitre 6), nous nous intéresserons, plus précisément, à la mobilité des segments de chaînes en phase amorphe situés au voisinage des nanoparticules POSS. Ces études reposeront sur des expériences de RMN à deux dimensions.



# **CHAPITRE 1 BIBLIOGRAPHIE**



---

# Chapitre 1 Bibliographie

## 1 Introduction

Ce chapitre présente, dans un premier temps, la matrice polymère utilisée dans les copolymères à base de POSS : le polyéthylène. Ce polymère a été largement étudié dans la littérature et nous ne présenterons qu'une partie infime de ces études. L'accent sera mis sur le caractère semi-cristallin de ce matériau et plus particulièrement sur les facteurs pouvant limiter la cristallinité. La seconde partie de ce chapitre portera sur les systèmes composites et l'intérêt d'incorporer une charge au sein de la matrice polymère. Nous nous intéresserons de manière plus approfondie aux nanocomposites hybrides organique/inorganique et nous présenterons le cas particulier de l'incorporation de nanoparticules POSS comme charge renforçante d'une matrice de polyéthylène.

## 2 Le polyéthylène

Le polyéthylène est un polymère oléfinique synthétique. Les oléfines (ou alcènes) sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés de formule générale  $H_2C=CR_1R_2$ . Les polymères correspondants,  $-(CH_2-CR_1R_2)_n$ , ne possèdent pas de groupements polaires et leur cohésion est donc étroitement dépendante des distances intermoléculaires ainsi que de leur taux de cristallinité lorsqu'ils peuvent cristalliser. Par une variation de celui-ci, il est possible d'obtenir toute une gamme de matériaux, depuis les très cohésifs (utilisables comme fibres textiles), jusqu'aux très déformables (utilisables comme élastomères).

Le sigle employé pour le polyéthylène est PE, sa formule moléculaire est  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ , et la nomenclature IUPAC est poly(méthylène). C'est le polymère de synthèse le plus important, sa production mondiale annuelle étant voisine de 54 millions de tonnes.

---

## 2.1 Les méthodes et procédés de polymérisation

Dans cette partie, nous aborderons de manière succincte les différentes voies de polymérisation du polyéthylène. Nous nous attacherons à détailler plus particulièrement la catalyse métallocène qui concerne le polyéthylène de notre étude.

La synthèse des premières polyoléfines (le PE) fut effectuée en 1937. Il s'agit d'une polymérisation radicalaire de l'éthylène, sous forte pression (1500 à 3000 bars), à haute température (entre 140 et 180°C) et en présence d'oxygène moléculaire ou de peroxyde organique qui jouent le rôle d'initiateur de polymérisation. Ce procédé conduit à l'obtention de chaînes ramifiées, les réactions de transfert étant importantes. Le taux de ramification, mesuré par le nombre de groupes méthyle pour 1000 atomes de carbones, est de l'ordre de 20 à 30 avec une nette prédominance de branches courtes (quatre à six atomes de carbone). On compte environ 2 à 8 branches longues par mille atomes de carbone. Les PE radicalaires, dont les branchements gênent la cristallisation, sont caractérisés par une faible densité, entre 0,910 et 0,935 g/cm<sup>3</sup>, selon les conditions de polymérisation, ce qui leur vaut l'appellation de PE basse densité, *PEbd*. L'indice de polymolécularité (IP) peut varier de 4 à 12, signe de la proportion importante de courtes chaînes. Ces dernières jouent un rôle plastifiant vis-à-vis des longues chaînes et déterminent la fluidité du matériau à l'état fondu. Le *PEbd* est un matériau translucide et même transparent sous faible épaisseur.

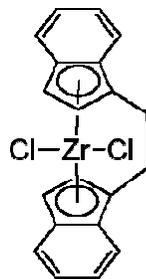
En 1955, Ziegler mit au point un nouveau procédé de polymérisation basse pression en suspension. Dans cette synthèse, le monomère  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$  vient s'intercaler entre le

catalyseur stéréospécifique ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlR}_3$ ) et le début de la chaîne. Par ce procédé, on obtient des polymères linéaires car il n'y a pas de réaction de transfert. Les chaînes cristallisent bien (cristallinité élevée de l'ordre de 70%) et les PE ainsi obtenus ont des densités élevées, comprises entre 0,955 et 0,979  $\text{g/cm}^3$ . Ce sont les PE haute densité, *PEhd*.

Les *PEhd* sont plus cohésifs que les *PEbd*, ils sont translucides mais non transparents (même en faible épaisseur) car leurs zones cristallines diffusent la lumière.

Dès les années 1970, apparut un procédé haute pression avec un catalyseur de Ziegler-Natta. Le PE obtenu est linéaire. De plus, les catalyseurs Ziegler-Natta permettent d'incorporer des comonomères butène, hexène et octène, tout en gardant le caractère linéaire des chaînes principales. La présence de ces comonomères permet de limiter la cristallinité des produits obtenus. Lorsque le taux de comonomère est de l'ordre de quelques pour cent en mole, la densité est la même que celle des *PEbd* mais les chaînes étant linéaires, la cristallisation est plus rapide : ce sont les PE basse densité linéaire, *PEbdl*. Lorsque le taux de comonomère est plus faible, les copolymères ont une densité plus élevée et ils se rapprochent des *PEhd*.

Vers 1990, de nouveaux catalyseurs apparurent : les métallocènes (catalyseurs Dow Plastics, Exxon). Il s'agit d'employer une polymérisation par complexe de coordination pour laquelle le système d'amorçage correspond aux systèmes métallocènes qui associent un halogénure de zirconium pris "en sandwich" entre deux noyaux riches en électrons  $\pi$  (cyclopentadiène par exemple) (un exemple est donné sur la figure 1) et un polymère inorganique de type aluminoxane.



**Figure 1: Représentation schématique d'un catalyseur métallocène.**

Ces catalyseurs peuvent être qualifiés de "monosite", car ils présentent un site unique de catalyse aux caractéristiques bien définies.

Comme il ne se produit pas de réaction de transfert, les chaînes sont linéaires. La distribution des masses molaires est plus étroite dans les copolymères résultant de la catalyse métallocène que dans ceux résultant de la catalyse Ziegler-Natta. De plus, l'incorporation du monomère est homogène le long des chaînes.

Il existe un type particulier de catalyse métallocène. Dans ce cas, le catalyseur employé permet de conduire, par transfert, à l'obtention de branches longues (quelques branches longues pour 10 000 carbones). La distribution des monomères le long de la chaîne reste toutefois homogène, caractéristique de ce système de catalyse à site unique.

Aujourd'hui, 1% du tonnage des polyoléfinés est synthétisé par la voie métallocène. Elle permet d'obtenir des matériaux peu cristallisés transparents et de type élastomère, ce qui n'avait pas été obtenu avec les autres polyoléfinés. Le domaine des propriétés de ces matériaux est très vaste, les températures de fusion du PE variant entre 20°C et 120°C, selon la concentration en comonomère, ce domaine de températures étant beaucoup plus grand que celui des *PEbd* (radicalaires) et des *PEhd* (Ziegler Natta).

---

## **2.2 Morphologie semi-cristalline du polyéthylène**

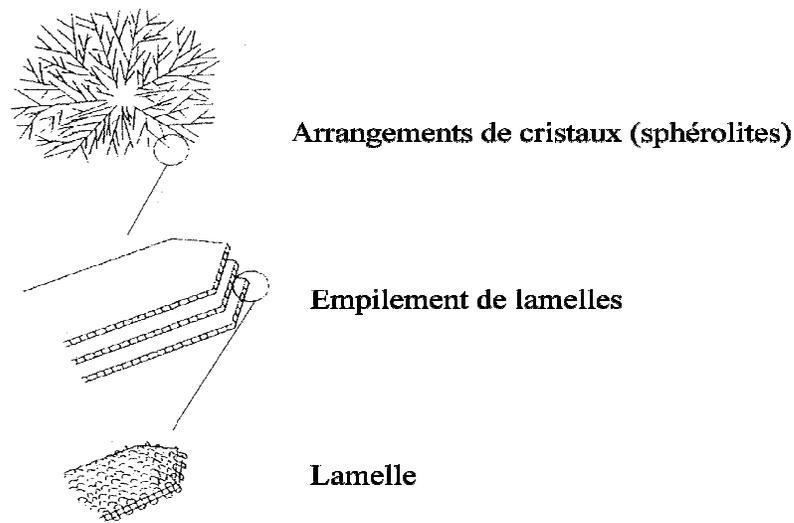
### **2.2.1 Organisation à l'état cristallin**

---

Dans les polymères synthétiques, les structures et les morphologies peuvent être décrites à plusieurs niveaux, correspondant à des ordres de grandeur différents.

Lors de la cristallisation, les chaînes des polymères semi-cristallins, tel que le PE, s'arrangent entre elles pour former des lamelles. Celles-ci croissent de manière radiale et s'organisent à une échelle supérieure pour former des structures morphologiques appelées sphérolites. L'ordre de grandeur du dixième de nanomètre correspond à la longueur de

liaison dans la chaîne macromoléculaire. Les paramètres de maille sont en général compris entre 0,1 et 1 à 2 nm. La lamelle cristalline correspond à une échelle d'une dizaine de nanomètres et le sphérolite, qui correspond à l'arrangement de cristaux, à l'échelle du micromètre. Nous pouvons par ailleurs indiquer qu'une même chaîne macromoléculaire peut participer à plusieurs domaines amorphes et cristallins successifs. La figure 2 illustre les différentes structures et morphologies rencontrées dans un sphérolite.



**Figure 2: Structures et morphologies rencontrées dans un sphérolite.**

Dans les systèmes peu cristallisés (taux de cristallinité inférieure à 10-15%), la morphologie lamellaire s'estompe au profit d'une morphologie qui peut être décrite par le modèle dit de "micelles à franges" ou de "micelles frangées". Dans ce modèle, les macromolécules participent de façon aléatoire à la phase amorphe et à la phase cristalline sous forme de cristallites de petites tailles, comme l'illustre la figure 3.

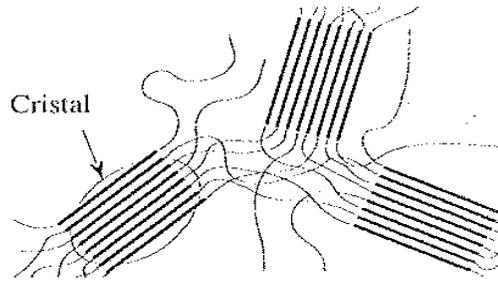


Figure 3: Modèle de micelles à franges.<sup>(1)</sup>

### 2.2.2 Importance de la semi-cristallinité

---

Le concept de semi-cristallinité est important car le PE peut être considéré comme un composite de régions cristallines et non cristallines. Une matrice uniquement cristalline aurait conduit à un matériau fragile et uniquement amorphe, à un fluide visqueux. L'arrangement des phases (amorphe, cristalline) du PE, leurs proportions relatives déterminent les propriétés des échantillons. Le degré de cristallinité est défini par la fraction en volume de la phase cristalline. Aussi, de nombreuses propriétés physiques sont corrélées à la connaissance de ce degré de cristallinité.

Plusieurs techniques sont employées afin de mettre en évidence la cristallinité. Une première est la diffraction des rayons X. Les enregistrements diffractométriques du PE présentent des pics (voir figure 4) ce qui est l'indice de l'existence d'une cristallinité dans ce matériau. Toutefois, contrairement à d'autres matériaux cristallins, les raies cristallines n'émergent pas d'un fond continu de faible intensité, mais se superposent à un "halo" très large, caractéristique de l'interaction des rayons X avec la structure amorphe.

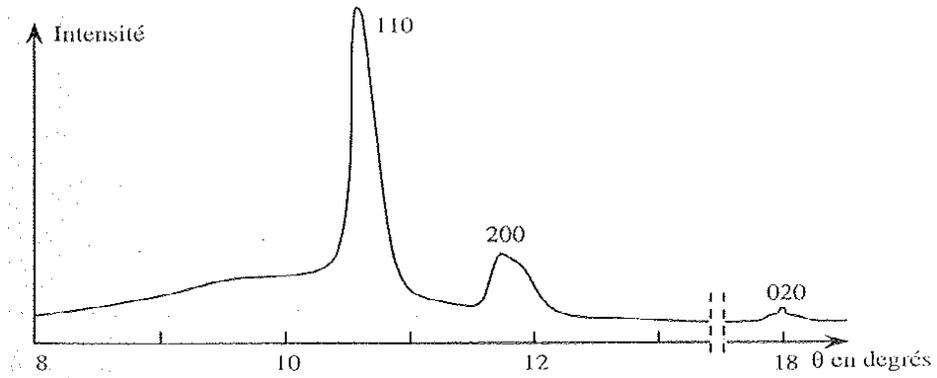


Figure 4: Diffractogramme d'un film de polyéthylène basse densité.<sup>(1)</sup>

Une autre technique est l'analyse calorimétrique différentielle ou analyse enthalpie différentielle (DSC), qui donne accès non seulement aux températures mais aussi aux enthalpies de transition. La figure 5 présente le thermogramme d'un échantillon de *PEhd* sur lequel il est possible d'observer le phénomène de fusion des zones cristallines à la température de 123°C ( $T_f$ ).

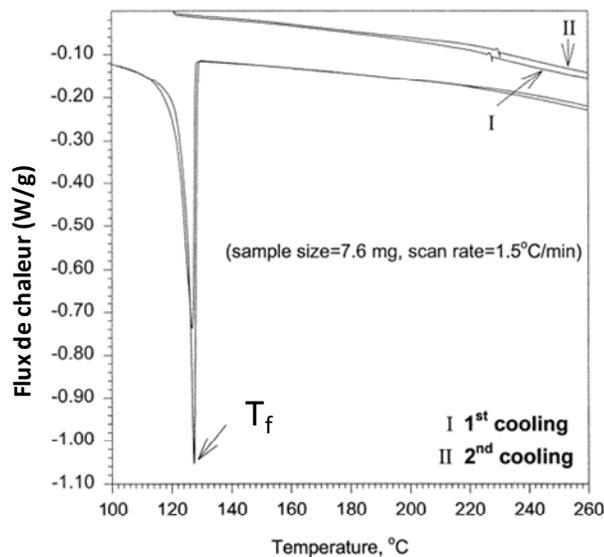


Figure 5: Thermogramme obtenu par DSC d'un échantillon de *PEhd* sur la gamme de température 100 - 260°C.<sup>(2)</sup>

### 2.2.3 La structure cristalline du polyéthylène

---

La structure cristalline du PE a été déterminée à l'aide des techniques de diffraction des rayons X: la position des raies de diffraction permet de déterminer les distances inter-réticulaires et donc de remonter à la maille du cristal. Les résultats montrent que pour le polyéthylène, trois types de maille sont rencontrés : orthorhombique, monoclinique et hexagonale.

La maille orthorhombique est de loin la plus fréquente pour le PE. Cette maille est cuboïde, chacun des axes ayant une longueur différente, tandis que les angles sont tous de  $90^\circ$ , comme l'illustre la figure 6. Elle contient deux unités éthylène. Les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la maille sont les suivants:<sup>(3)</sup>

- $a = 7,42 \text{ \AA}$
- $b = 4,95 \text{ \AA}$
- $c = 2,55 \text{ \AA}$

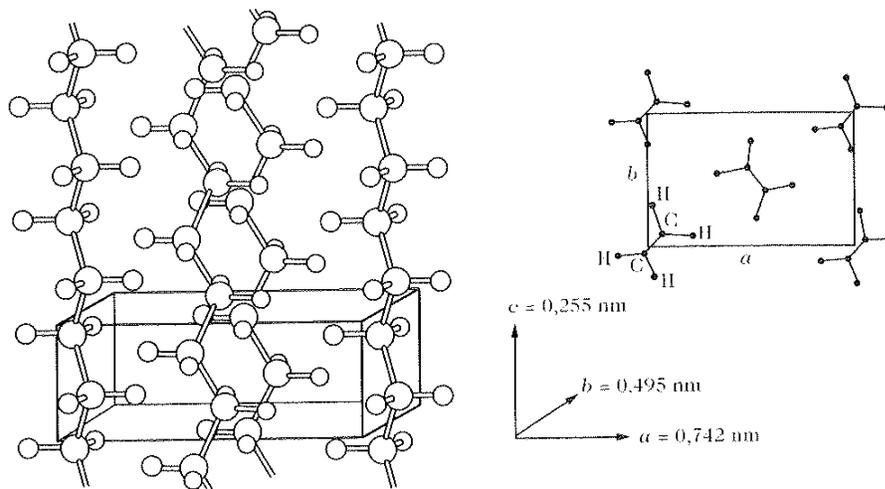


Figure 6 : Représentation de la maille orthorhombique du polyéthylène et arrangement des chaînes en zigzag planaire dans celle-ci.<sup>(4)</sup>

Les chaînes du polyéthylène, orientées parallèlement à l'axe c de la maille, adoptent une conformation en zigzag planaire, conformation stable constituée par l'enchaînement de conformères uniquement trans, comme illustré sur la figure 6.

La forme monoclinique du PE (référéncée aussi comme la forme triclinique) correspond à une forme métastable formée sous contrainte ou lors de longs recuits.<sup>(5)</sup>

Les dimensions de la maille diffèrent légèrement de celles de la maille orthorhombique :

$$a = 8,09 \text{ \AA}$$

$$b = 4,79 \text{ \AA}$$

$$c = 2,55 \text{ \AA}$$

Enfin, la forme hexagonale est une curiosité de laboratoire produite lors de la cristallisation à très haute pression (environ 3500 bars).<sup>(6)</sup>

#### 2.2.4 Les conditions de cristallisation

---

Le polyéthylène dont la structure chimique est très régulière est semi-cristallin. Son taux de cristallinité dépend de l'histoire thermique de l'échantillon, c'est à dire des conditions (durée et température) sous lesquelles l'échantillon a cristallisé.

La température de fusion  $T_f$  correspond à la fusion des zones cristallines. Les séquences amorphes, subissent quant à elles le phénomène de transition vitreuse ( $T_g$ ). Lorsque le PE en masse est maintenu à une température comprise entre sa température de fusion et sa température de transition vitreuse, il peut cristalliser.

Plusieurs types de cristallisation peuvent être mis en œuvre :

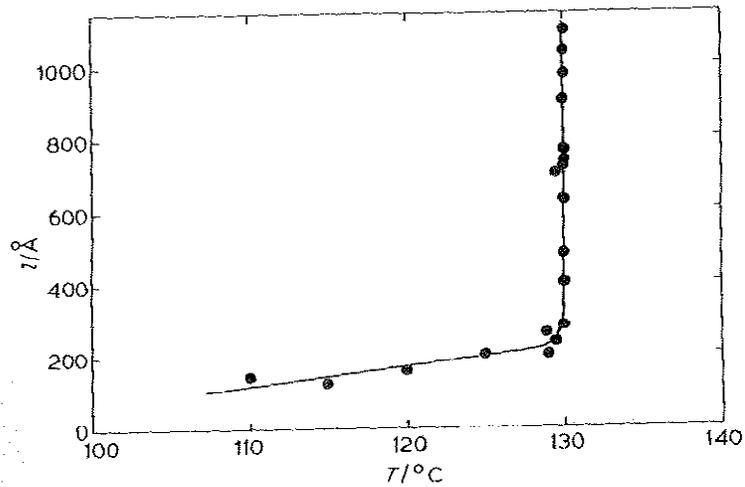
- des cristallisations isothermes, appelées aussi recuits : la cristallisation se fait à une température fixe sous la température de fusion.

- des cristallisations non isothermes, pendant lesquelles l'échantillon est refroidi, à partir d'une température supérieure à sa température de fusion, avec une vitesse de refroidissement constante.

- des cristallisations sous contrainte (étirement ou cisaillement).

Nous présenterons uniquement la description de la cristallisation isotherme, qui a fait l'objet d'une étude de cette thèse. Le polymère semi-cristallin est refroidi à partir de l'état fondu, à une certaine température sous sa température de fusion puis maintenu à cette température pendant un temps déterminé. De petits sphérolites apparaissent alors sous la forme de germes qui grossissent pendant le recuit. La cristallisation suit deux étapes : la première cristallisation, caractérisée par une croissance radiale des sphérolites puis une seconde cristallisation, liée à la formation de lamelles subsidiaires à l'intérieur du cristal et au perfectionnement du cristal. Plusieurs études ont montré que l'épaississement des lamelles cristallines induit une stabilité thermique, la température de fusion augmente et le degré de cristallinité croît de ce fait.<sup>(7, 8)</sup>

L'épaisseur des lamelles cristallines varie en fonction des conditions de cristallisation. La variable la plus importante qui contrôle l'épaississement de ces lamelles est la température de cristallisation. La variation de la l'épaisseur cristalline avec la température de cristallisation est illustrée sur la figure 7: l'épaisseur cristalline augmente à mesure que la température de cristallisation croît.



**Figure 7: Variation de l'épaisseur des lamelles cristallines en fonction de la température de cristallisation pour un polyéthylène cristallisé à partir de l'état fondu.<sup>(3)</sup>**

Ainsi, l'épaisseur des cristallites dans du *PEhd* est généralement de l'ordre de 80 à 200 Å, avec une dimension latérale de l'ordre de quelques micromètres. Les *PEbd* et *PEbdl* présentent des cristallites plus fins avec des dimensions latérales plus faibles. Les régions non cristallines séparant les cristallites peuvent varier de 50 à 300 Å.

### 2.2.5 Limitation de la cristallinité

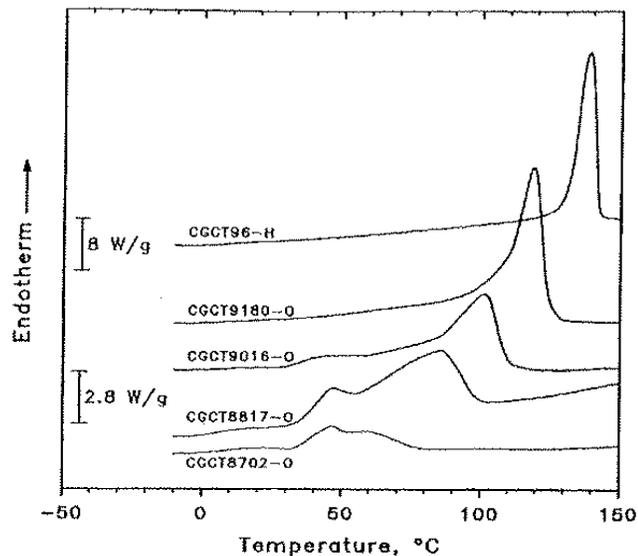
---

La cristallinité dépend aussi de la régularité de la structure chimique du polymère. Dans le polyéthylène qui possède une structure chimique très régulière, la régularité peut être perturbée par l'introduction d'un comonomère ou par l'existence de branchements, comme dans les *PEhd* obtenus par catalyse métallocène, ou par des branches à la fois courtes et longues, comme dans le PE radicalaire. Nous ne présenterons ici que le cas des copolymères éthylène-  $\alpha$ -oléfine résultant de la catalyse métallocène.

Lorsqu'on incorpore dans la chaîne de PE des comonomères tels que le propène, le butène, l'hexène ou l'octène, les groupements latéraux jouent le rôle de défauts. Ils troublent le repliement des chaînes et gênent ainsi la cristallisation.

Il a été notamment montré que lorsque la teneur en comonomère augmente, pour des copolymères éthylène-octène, l'épaisseur des lamelles diminue, à histoire thermique identique.<sup>(9)</sup> En effet, elle est de 16 nm dans l'échantillon contenant 2,8 mole% d'octène et de 13,5 nm dans l'échantillon en contenant 5,2 mole%. Parallèlement, le taux de cristallinité chute lorsque le taux de comonomère octène augmente.

Cette diminution du taux de cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines, lorsque le taux de comonomère augmente, peut être aussi mise en évidence par les thermogrammes enregistrés en DSC. Il est en effet observé une diminution de l'enthalpie de fusion et la baisse de la température de fusion, comme l'illustre la figure 8.<sup>(9)</sup>



**Figure 8: Thermogrammes enregistrés par DSC de copolymères éthylène-octène. De haut en bas, taux de comonomère : 0 ; 2,8 ; 5,2 ; 8,2 et 12,3 mole%.**

Un autre point à considérer est l'influence de la longueur des branchements. La figure 9 présente les thermogrammes de DSC obtenus sur des copolymères éthylène-octène

(O), éthylène-butène (B) et éthylène-propène(P). Par exemple, la température de cristallisation d'un copolymère (L93-P) contenant 93 branches méthyles par 1000 carbones est plus élevée que celle du copolymère L39-O contenant 39 branches hexyle par 1000 carbones.<sup>(10)</sup> Ces résultats montrent que la température de cristallisation diminue lorsque la longueur du branchement augmente. En d'autres termes, les branchements longs de type hexyle gênent davantage la cristallisation que les branches courtes de type méthyle ou éthyle.

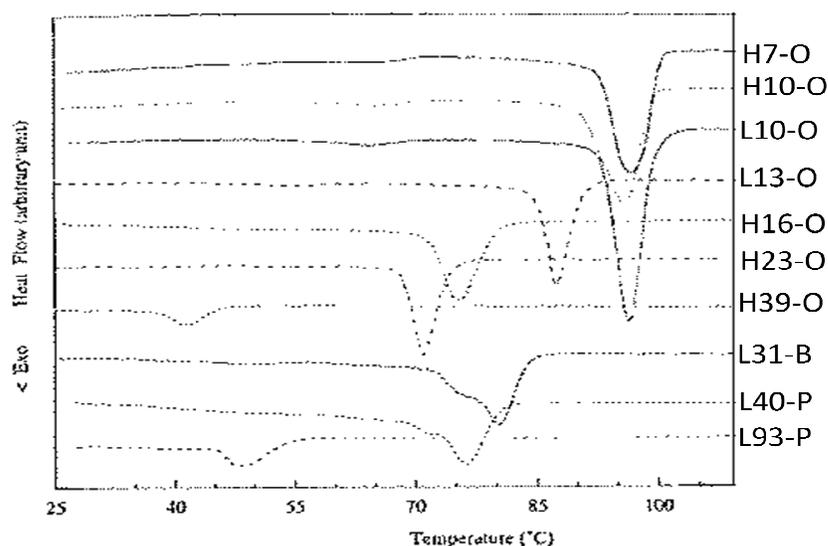


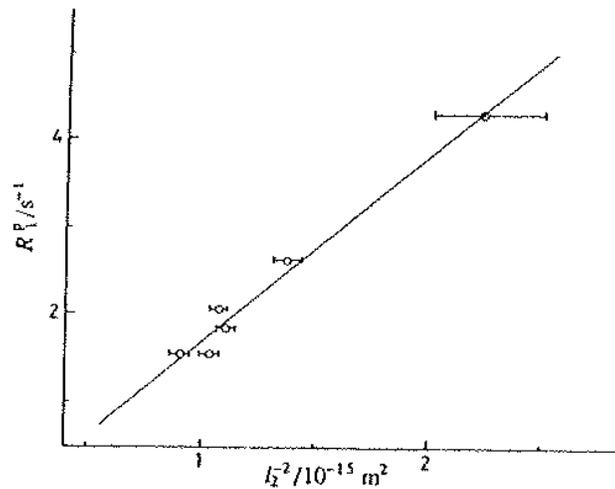
Figure 9: Thermogrammes, obtenus par DSC, de copolymères éthylène-octène (O), éthylène-butène (B) et éthylène-propène(P). les nombres indiquent la quantité de branchements par mille atomes de carbones.<sup>(10)</sup>

### 2.3 La résonance magnétique nucléaire (RMN) au service du polyéthylène

L'outil RMN a depuis longtemps servi à l'étude de l'organisation en phase solide des matériaux hétérogènes dont font partie les polymères semi-cristallins.

En particulier, l'analyse du signal de précession libre obtenu par RMN du proton a montré que le PE cristallisé à partir du fondu est composé de trois phases.<sup>(11-13)</sup> En effet, l'allure de ce signal peut être décrite mathématiquement par trois fonctions associées chacune à une phase de morphologie différente. Ces mesures de précession libre permettent de quantifier la proportion de chaque phase présente au sein de l'échantillon. Ce modèle à trois phases comprend des lamelles cristallines séparées par des régions intermédiaires et amorphes. Plus précisément, les lamelles cristallines sont entourées par une phase non cristalline comprenant une couche partiellement ordonnée adjacente aux lamelles cristallines (dite amorphe contrainte) et une zone désordonnée, dite amorphe.<sup>(1)</sup>

L'observation par RMN des différentes phases est possible grâce à l'existence de temps de relaxation distincts associés à des régions de structure différente. Notamment, la mesure du temps de relaxation spin-réseau dans le repère tournant des protons  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$  est sensible à l'organisation semi-cristalline du polyéthylène. Les trois composantes de la relaxation spin-réseau sont reliées aux trois régions physiquement distinctes du polyéthylène. En particulier, la composante longue de ce signal est attribuée à la relaxation des protons de la phase cristalline. Packer et al. ont d'ailleurs mis en évidence que la valeur de cette composante est intimement liée à la taille des régions cristallines et à leur perfection.<sup>(14)</sup> La figure 10 présente la variation de la composante longue du  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$  ( $R_{1\rho}^p$ ) en fonction de l'inverse du carré de l'épaisseur cristalline ( $l_2^{-2}$ ) pour des échantillons de polyéthylène haute densité et de taux de cristallinité élevé (environ 80%). Nous pouvons observer une augmentation quasi-linéaire de la composante longue en fonction de la taille des cristallites.



**Figure 10: Variation de la composante longue des temps de relaxation  $T_{1\rho}(\text{}^1\text{H})$  ( $R_p$ ) en fonction de l'inverse du carré de l'épaisseur cristalline ( $l_2^{-2}$ ).<sup>(14)</sup>**

La RMN du proton permet de différencier les phases présentes dans les polymères semi-cristallins grâce aux temps de relaxation mais elle n'apporte pas d'information sur la structure de ces différentes phases car les spectres ne sont pas résolus. En revanche, la RMN du  $^{13}\text{C}$  haute résolution est susceptible d'apporter des informations sur l'organisation à l'état solide du polyéthylène.

Kitamaru et al. ont vérifié par l'analyse de spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  haute résolution, l'existence des trois composantes de la matrice semi-cristalline du PE.<sup>(15)</sup> La figure 11 montre le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu par simple impulsion et entièrement relaxé.

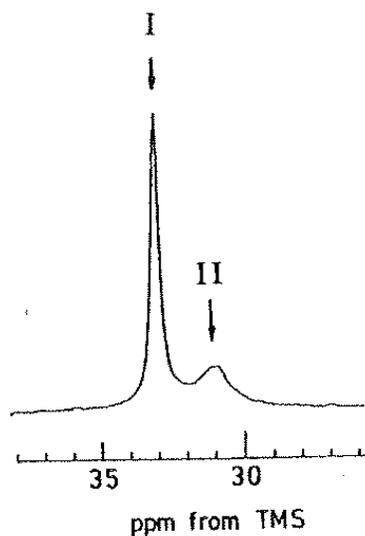
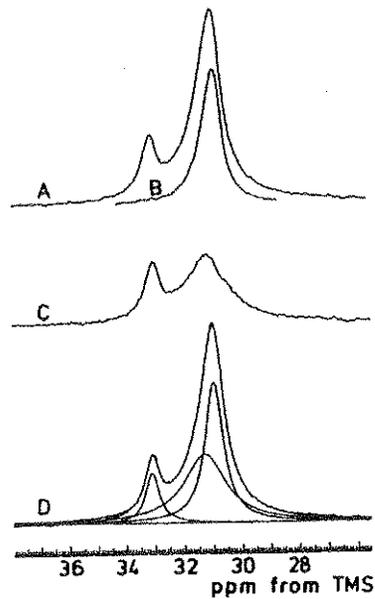


Figure 11 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  entièrement relaxé du polyéthylène à température ambiante.<sup>(15)</sup>

Le pic à 33 ppm (I) correspond aux séquences méthylène dans la configuration trans de la forme cristalline orthorhombique. La valeur de 31 ppm (II) est, quant à elle, proche de celle observée pour le polyéthylène en solution. Ces deux pics sont donc attribués respectivement à la phase cristalline et amorphe du PE. La composante correspondant à la zone intermédiaire peut être mise en évidence sur le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$ . En jouant sur les temps de relaxation spin-réseau  $T_1(^{13}\text{C})$ , différents pour les régions cristallines et amorphes, il est possible d'éliminer les contributions correspondant aux parties rigides. Le spectre A de la figure 12 représente les contributions de toutes les régions non-cristallines et une faible contribution de la région cristalline. Le spectre B représente la contribution de la partie amorphe. La soustraction des deux spectres permet de mettre en évidence un troisième pic, dont le déplacement chimique est de 31,3 ppm, correspondant aux régions intermédiaires.



**Figure 12 : Analyse du spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  partiellement relaxé. Le spectre C est la différence des spectres A et B.<sup>(15)</sup>**

Nous avons précédemment montré l'influence de la présence de comonomère (de type oléfine) sur la cristallisation du polyéthylène. Une question pouvant alors se poser est de connaître la répartition des branches au sein de la matrice semi-cristalline. La figure 13 présente le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  d'un copolymère éthylène-1-butène et d'un polyéthylène de haute densité.

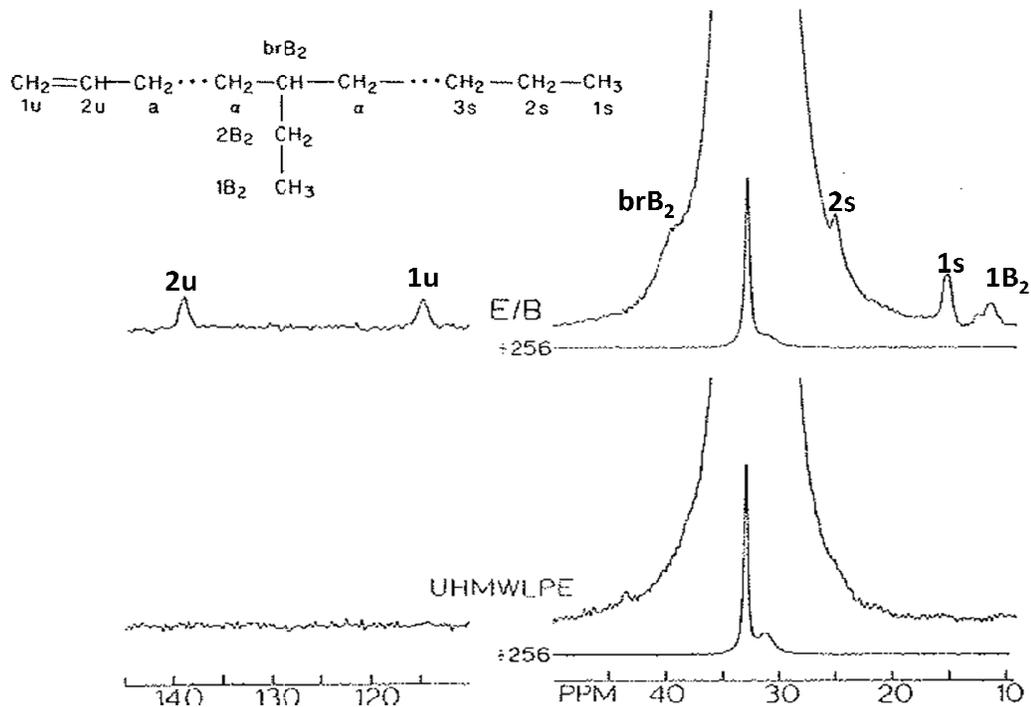
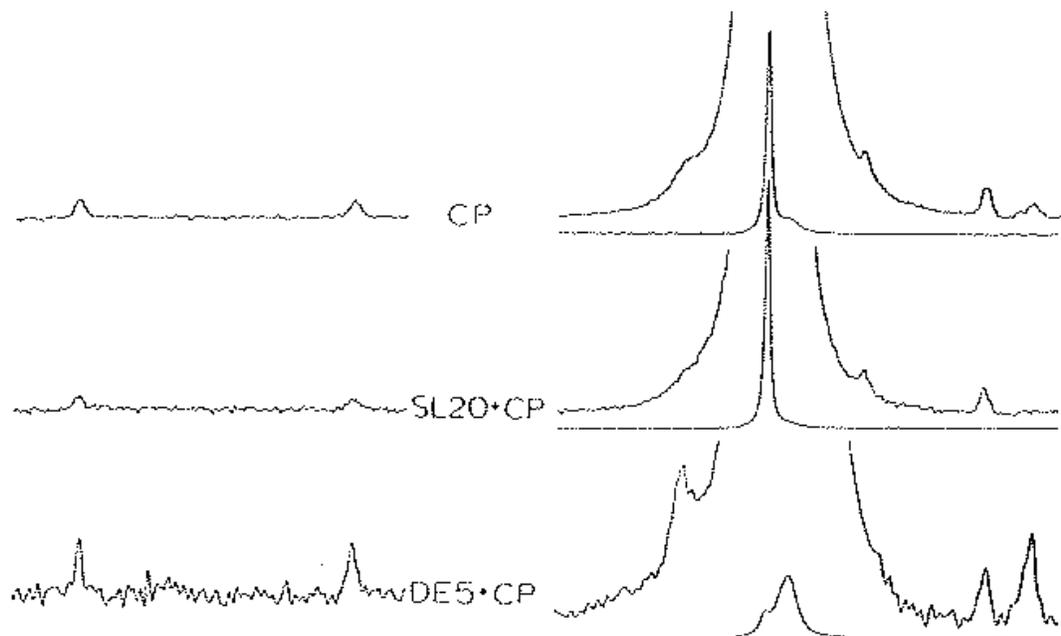


Figure 13 : Spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  de copolymères éthylène-1-butène (E/B) et de polyéthylène de haute densité (UHMWLPE).<sup>(16)</sup>

La comparaison de ces deux spectres permet d'identifier les résonances  $^{13}\text{C}$  associées aux différents types de branchements, comme illustré sur la figure 14. De ce fait, une méthode consiste à sélectionner les signaux de RMN du  $^{13}\text{C}$  correspondant à chacune des phases (cristalline, amorphe) et à identifier sur chacun des spectres résultant, les résonances associées aux branchements. Pour cela, la technique consiste à jouer sur les temps de relaxation spin-réseau des protons dans le repère tournant  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  de chacune de ces phases au cours d'une expérience de polarisation croisée  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ .<sup>(16-18)</sup> La figure 14 présente les spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  résultant des différentes sélections en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ .



**Figure 14 : Spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  des copolymères éthylène-1-butène après différentes expériences permettant de sélectionner les  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associés à chaque phase de la matrice semi-cristalline. "CP" indique le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  présentant les contributions cristalline et amorphe. "SL20+CP" correspond au spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  de la phase cristalline et "DE5+CP" à la phase amorphe.<sup>(16)</sup>**

L'analyse de ces spectres permet de montrer que les branchements de type méthyle, éthyle peuvent s'intégrer dans les parties cristallines, tandis que les branches contenant plus de deux carbones sont exclues de cette phase. De ce fait, en étant rejetées du réseau cristallin, les branches de type hexyle s'opposent à la formation de gros cristaux de polyéthylène de manière plus efficace que les branches méthyle qui peuvent éventuellement s'intégrer dans les parties cristallines.

# 3 Matériaux nanocomposites

---

## 3.1 Généralités

Un composite est un matériau polymère constitué de plusieurs composants qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nanocomposite, un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre.

En comparaison d'un objet micrométrique, introduire un objet nanométrique permet d'augmenter l'interface polymère/charge grâce à la taille nanométrique de l'objet. A fraction volumique égale, la surface développée par une particule de dimension nanométrique est très nettement supérieure à celle d'un objet micrométrique. A titre d'illustration, la surface spécifique d'une silice pyrogénée est comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g tandis que celle d'une particule de silice naturelle de 1 µm est de l'ordre de 2 m<sup>2</sup>/g.<sup>(19)</sup>

L'incorporation de nanocharges au sein de matériaux polymères permet de profondément modifier leurs propriétés. Par exemple, le polyéthylène est un polymère non polaire; cependant, l'utilisation de nanofibres de carbone est une voie utilisée pour améliorer les propriétés diélectriques de ce polymère.<sup>(20)</sup> Par ailleurs, l'incorporation de nanofibres de carbones et de nanotubes de carbone a prouvé son efficacité dans l'amélioration des propriétés mécaniques, électriques et thermiques de ce polymère.

La présence d'une nanoparticule au sein de la matrice polymère induit un encombrement stérique si bien que le nombre de conformations accessibles à une macromolécule au voisinage de la surface est plus faible que dans le polymère en masse. La structure de la matrice polymère est donc modifiée au voisinage d'une nanoparticule. De plus, le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin peut varier avec la présence d'une na-

nocharge. Petrovica et al. ont observé que le taux de cristallinité du polyamide renforcé par des nanoparticules de noir de carbone augmente de 15% pour une fraction volumique de charge de 15%.<sup>(21)</sup> Dans ce cas, les nanoparticules, vis-à-vis de la cristallisation, ont joué le rôle d'agents nucléants. Le même phénomène a été observé pour des nanocomposites *PEhd/Silicalite 1*.<sup>(22)</sup>

Afin d'obtenir la plus grande surface de contact polymère/charge possible et une bonne cohésion à l'interface, les interactions polymère/charge doivent être favorisées au détriment des interactions particule/particule. Par exemple, afin de faciliter l'intercalation des chaînes de polyéthylène, non polaires, au sein de lamelles d'argiles, il est possible de fonctionnaliser le polyéthylène par des groupements silane (vinyltriméthoxysilane ou vinyloxytriéthoxysilane).<sup>(23)</sup>

---

## 3.2 Les nanoparticules POSS

Après avoir abordé les matériaux nanocomposites sous un angle général et après avoir présenté l'intérêt d'incorporer des nanocharges renforçantes, nous allons nous intéresser au cas particulier des nanoparticules POSS.

### 3.2.1 Structures et dimensions du POSS

---

Les polysilsesquioxanes ou oligosilsesquioxanes sont des composés qui ont pour unité de répétition  $\text{RSiO}_{3/2}$ , le terme "sesqui" faisant référence au rapport demi-entier entre le silicium et l'oxygène. Ils sont obtenus à partir de l'hydrolyse-condensation de précurseurs de type  $\text{RSiX}_3$ . Suivant les conditions de synthèse, différentes architectures sont possibles, comme l'illustre la figure 15.<sup>(24)</sup> On peut en effet distinguer une structure aléatoire correspondant à un réseau tridimensionnel, une structure bidimensionnelle dite

"échelle", une structure "cage" tridimensionnelle et enfin, une structure "cage" partiellement condensée.

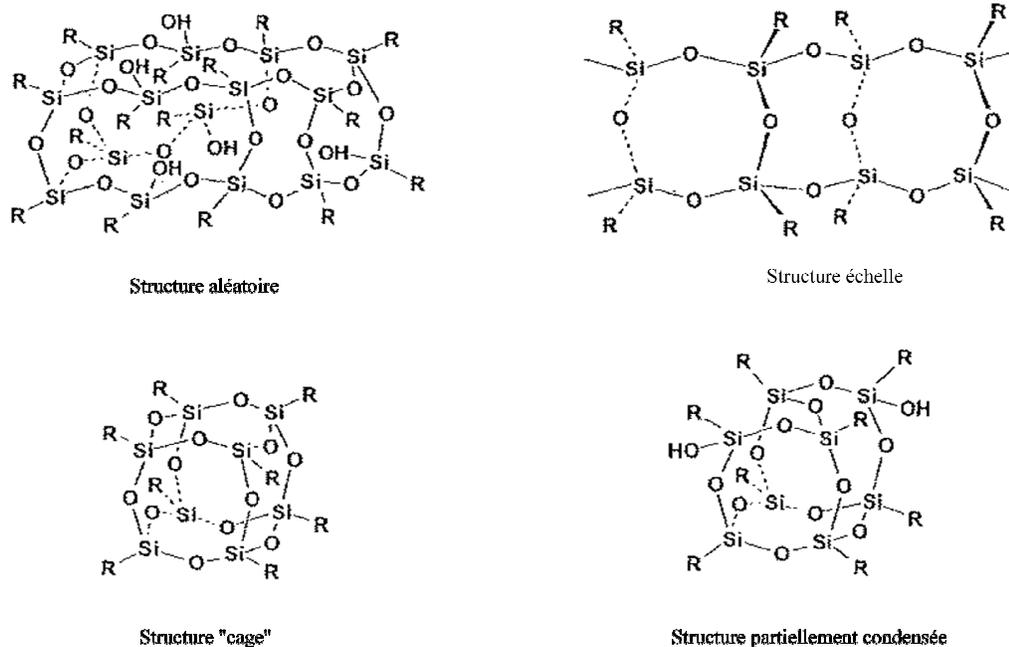


Figure 15 : Les différentes architectures des polysilsesquioxanes.<sup>(24)</sup>

Les oligosilsesquioxanes dont l'architecture est de type "cage" sont plus connus sous le nom de POSS (**P**olyhedral **O**ligomeric **Sil**sesquioxane). Ces clusters ont pour formule brute  $(\text{RSiO}_{3/2})_n$  où  $n$  varie de 6 à 18.<sup>(24)</sup> Ils sont constitués d'un cœur inorganique tridimensionnel ayant une architecture parfaitement définie, comparable à un polyèdre. Les atomes de silicium occupent les sommets de l'édifice tandis que les atomes d'oxygène se trouvent au milieu de chaque arête. Par exemple, la figure 16 présente la géométrie de POSS pour lesquels  $n = 8, 10$  et  $12$ . Le cœur inorganique est entouré de ligands liés de façon covalente aux atomes de silicium. Typiquement, ces ligands sont des atomes d'hydrogène, des groupements alkyle ou des groupements organofonctionnels.<sup>(24)</sup>

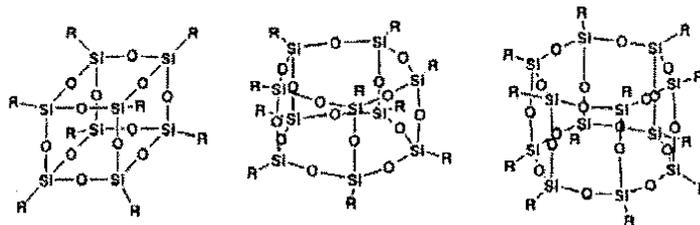
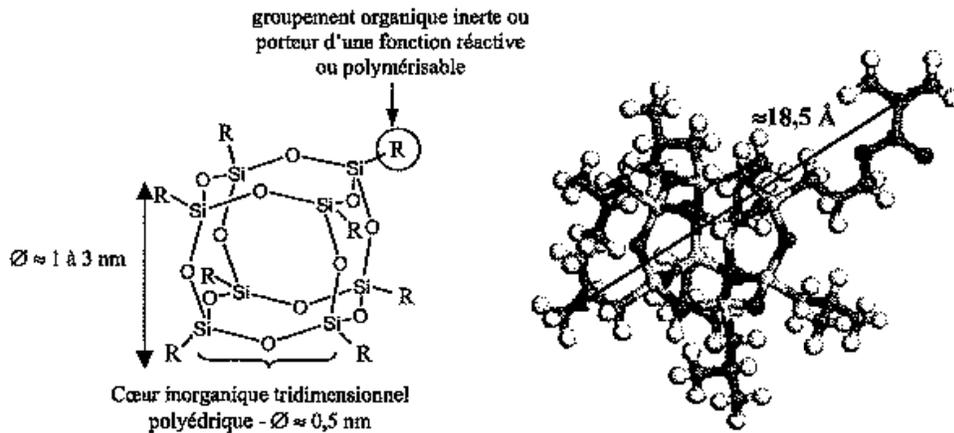


Figure 16 : Géométrie de POSS constitués de 8, 10 et 12 atomes de silicium.

Devant la diversité architecturale des POSS, une nomenclature est adoptée pour définir leur structure. Celle-ci correspond au nombre d'atomes de silicium qui constituent le POSS, c'est-à-dire des atomes de type M ( $R_3SiO$ ), T ( $RSiO_3$ ), ou Q ( $SiO_4$ ), et à leur nombre. Ainsi, un POSS constitué de n atomes de silicium de type T est désigné  $T_n$ . Dans certains cas, la nature des ligands attachés aux atomes de silicium est précisée. Par exemple, les POSS dont les huit atomes de silicium sont liés à des atomes d'hydrogène sont notés  $T_8^H$ .

Les POSS dont la structure inorganique est constituée de huit atomes de silicium sont l'objet de notre travail, c'est pourquoi nous présenterons cette famille de POSS pour en décrire la structure moléculaire.

L'architecture moléculaire d'un POSS- $T_8$  est résumée sur la figure 17. Un POSS- $T_8$  est constitué d'un cœur inorganique tridimensionnel de 0,5 nm de diamètre auquel sont attachés des ligands organiques qui déterminent le volume global du POSS (1 à 3 nm). Les groupements liés par covalence aux atomes de silicium peuvent être de diverses natures et en particulier être porteurs ou non de fonctions polymérisables. Ainsi, un POSS peut être dépourvu de fonction réactive, monofonctionnel, complètement fonctionnalisé (les 8 atomes de silicium sont porteurs de fonction polymérisables), ou enfin avoir entre 2 et 7 bras.



**Figure 17 : A gauche : architecture moléculaire d'un POSS-T<sub>8</sub>. A droite : représentation de la structure moléculaire d'un POSS monofonctionnel porteur d'un groupement méthacrylate de propyle et de 7 ligands isobutyle .<sup>(19)</sup>**

La diversité des ligands organiques en termes de nature chimique et de réactivité offre l'opportunité d'élaborer une grande variété de POSS. Actuellement, de nombreux groupements organiques peuvent être liés au cœur inorganiques, ce qui permet d'incorporer les POSS dans un large éventail de polymères, tels que les polyméthacrylates,<sup>(25)</sup> le polystyrène,<sup>(26)</sup> les polyuréthanes<sup>(27)</sup> et le polyéthylène<sup>(28)</sup> pour ne citer que quelques exemples.

En fonction du nombre de ligands réactifs liés aux atomes de silicium, les POSS sont incorporés de quatre façons différentes au sein d'un polymère, comme illustré sur la figure 18.

- POSS non fonctionnel : les POSS sont dispersés au sein de la matrice polymère. Des interactions physiques avec le polymère sont uniquement développées

- POSS monofonctionnel : un POSS porteur d'une fonction polymérisable est inclus le long de la chaîne par homopolymérisation, copolymérisation, greffage ou en position téléchélique dans une macromolécule.

- POSS multifonctionnel : il peut être introduit dans un polymère en tant que nœud de réticulation, mais peut être également le cœur de polymères hyperbranchés ou en étoile.

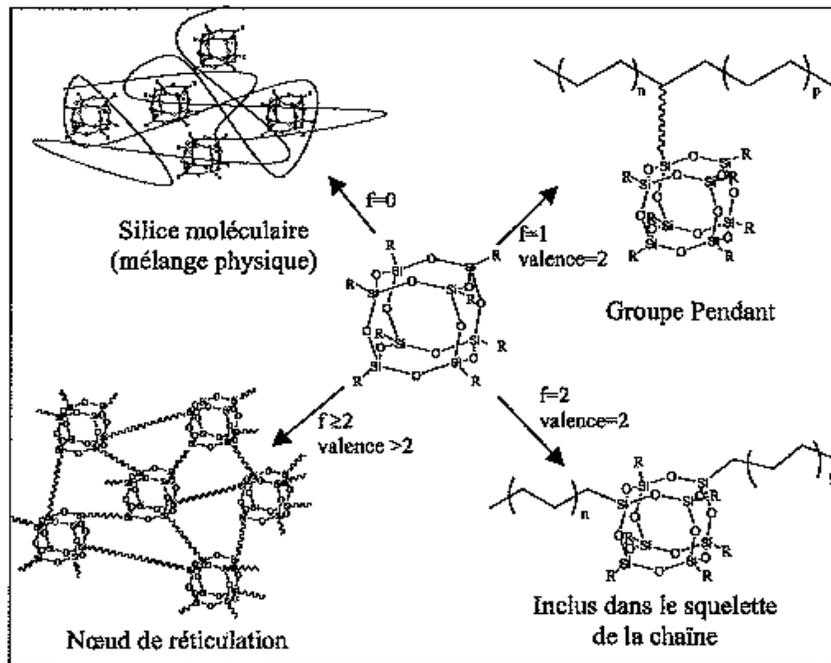


Figure 18 : Les différentes structures macromoléculaires possibles selon la fonctionnalité (nombre de fonctions réactives portées par le POSS) et la valence (nombre de liaisons développées par le POSS) des nanoparticules POSS.

Dans notre travail, nous nous intéresserons uniquement aux matériaux polymères incorporant des POSS monofonctionnels comme objets pendants le long de la chaîne de polymère.

### 3.2.2 Le POSS : une structure attractive

---

Du fait de leur dimension caractéristique de l'ordre de 1,5 nm, les nanoparticules POSS ont une taille intermédiaire entre celles d'une molécule organique conventionnelle et d'une macromolécule. De plus, en comparaison de nanocharges inorganiques classiques (silice pyrogénée, argile), les POSS présentent quelques caractéristiques spécifiques. Les POSS sont de taille plus faible qu'une particule primaire de silice (silice pyrogénée: diamètre de 7 à 40 nm). A ce titre, les nanoparticules POSS sont souvent considérées comme les plus petites particules de silice accessibles. En conséquence, si elles sont dispersées individuellement au sein d'un matériau polymère, elles peuvent intervenir à l'échelle nanométrique sur les propriétés du polymère et la dynamique des chaînes. D'autre part, contrairement à une argile, elles possèdent une géométrie et une architecture parfaitement définies.

Une particularité très importante des POSS est leur caractère hybride organique/inorganique intrinsèque. Les ligands organiques servent à compatibiliser le cœur inorganique avec le milieu organique environnant. En particulier, grâce à ces groupements, les POSS peuvent être solubilisés dans des solvants ou monomères organiques. Cette capacité intrinsèque à développer des interactions favorables avec un milieu organique (polymère, solvant) est un énorme avantage par rapport aux nanocharges conventionnelles qui nécessitent un traitement de surface pour les rendre organophiles.

## 4 Matériaux nanocomposites hybrides organique/inorganique : polyéthylène/POSS

Les matériaux hybrides, issus de la combinaison à l'échelle du nanomètre d'un polymère et d'une phase minérale, représentent une large part des matériaux nanocomposites à base de polymères. Ces matériaux suscitent un formidable intérêt, essentiellement car l'association de ces deux phases, aux propriétés antagonistes, permet d'aboutir à une gamme de matériaux ayant des propriétés nouvelles, intermédiaires entre celles des polymères et des matériaux inorganiques. De nombreuses propriétés physiques, comme la stabilité thermique ou les propriétés mécaniques, sont améliorées lorsqu'un composant inorganique est incorporé au sein d'une matrice organique polymère.

La littérature décrit majoritairement le comportement de polymères amorphes dans lesquels sont incorporées les particules POSS : on trouve ainsi le poly(méthyle méthacrylate), polystyrène, époxyde, polysiloxane et polynorbornène, mais très peu d'articles concerne les polymères semi-cristallins<sup>(27)</sup>, comme le polyéthylène.<sup>(28)</sup>

---

### 4.1 Synthèse

Les POSS monofonctionnels ont été introduits dans une large gamme de polymères thermoplastiques et thermodurcissables par les méthodes classiques de polymérisation : polymérisation radicalaire, polymérisation par polyaddition, polymérisation par coordination (métathèse, Ziegler-Natta, métallocènes), par greffage. Dans le cas de l'introduction de POSS dans le polyéthylène, la polymérisation par métathèse peut être employée.<sup>(28)</sup>

Il est aussi possible d'obtenir des copolymères polyéthylène/POSS par catalyse métallocène. Zheng et al ont eu recours à un POSS monosubstitué norbornène pour la synthèse de polyéthylène hybride.<sup>(29)</sup> La grande réactivité du groupement norbornène a per-

mis d'obtenir des polymères de haute masse molaire (masse molaire moyenne en poids,  $M_w \sim 300\,000$  g/mol) en copolymérisant le POSS-norbornène avec l'éthène catalysé par un zirconocène.

Ces deux types de polymérisations conduisent à l'obtention de copolymères statistiques.

## 4.2 Organisation cristalline des nanoparticules POSS

Les POSS peuvent cristalliser, leur empilement régulier étant facilité par leur architecture parfaitement définie et isotrope. Des études ont montré que des POSS homosubstitués par des atomes d'hydrogène ou certains groupements alkyle ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) cristallisent selon une maille hexagonale (paramètres de maille  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ).<sup>(30-32)</sup> Waddon et Coughlin ont montré que les POSS substitués par des ligands cyclopentyle pouvaient être considérés comme des sphères empilées selon une maille hexagonale avec une séquence de type ABCA.<sup>(33)</sup> La couche supérieure de POSS vient s'intercaler dans les interstices de la couche inférieure. La figure 19 en illustre l'organisation.

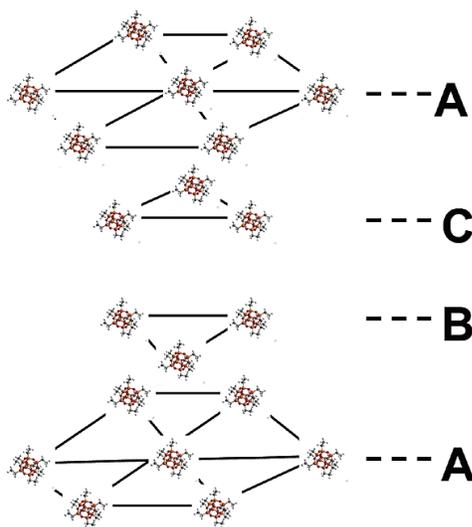
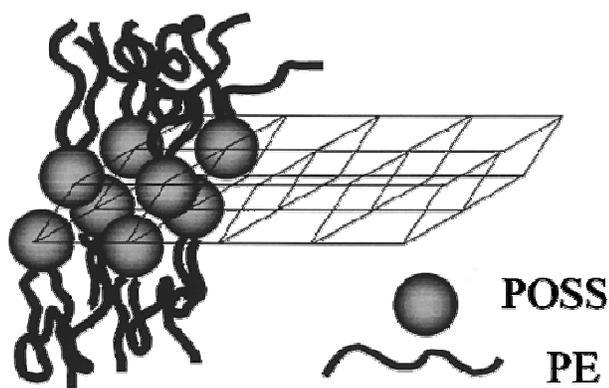


Figure 19 : Représentation schématique des molécules POSS organisées selon une maille hexagonale.<sup>(33)</sup>

Les POSS incorporés comme groupes pendants le long de la chaîne conservent leur capacité à cristalliser. Selon Coughlin et al. les nanoparticules POSS liées par covalence aux chaînes de polyéthylène ne peuvent pas s'agréger en une structure tridimensionnelle mais uniquement bidimensionnelle (lamelles) ou monodimensionnelle (cylindres), à cause des contraintes spatiales imposées par les chaînes de polymère.<sup>(34)</sup> Par ailleurs, l'analyse de la structure par diffraction des rayons X de ces copolymères polyéthylène/POSS a montré que:

- les nanoparticules POSS cristallisent au sein des copolymères
- les cristaux ont une structure semblable à celle du monomère de POSS
- les cristaux sont anisotropes

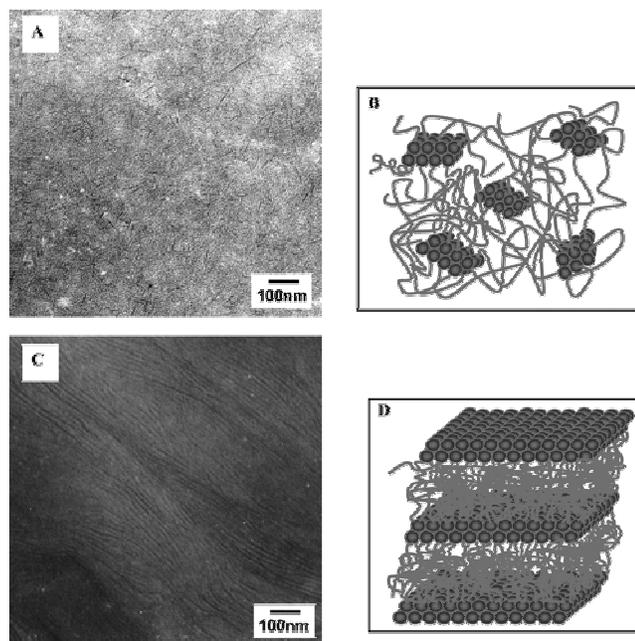
Afin d'interpréter ces résultats, Coughlin et al. ont proposé que les nanoparticules POSS s'organisent en cristaux bidimensionnels selon une maille hexagonale, semblable à celle du POSS non polymérisé, comme illustré sur la figure 20.



**Figure 20 : Schéma proposé par Coughlin et al. afin d'illustrer l'organisation des nanoparticules POSS en cristaux lamellaires au sein de copolymères avec le polyéthylène.<sup>(34)</sup>**

Le même type de morphologies lamellaires a été obtenu dans des copolymères statistiques polyimide/POSS<sup>(35)</sup> et polybutadiène/POSS. Pour les copolymères polybutadiène/POSS, des clichés de microscopie électronique à transmission ainsi que des schémas d'organisation sont présentés sur la figure 21. A des taux faibles en POSS (12% en masse) (A et B), des lamelles isolées d'une longueur de cinquante nanomètres environ

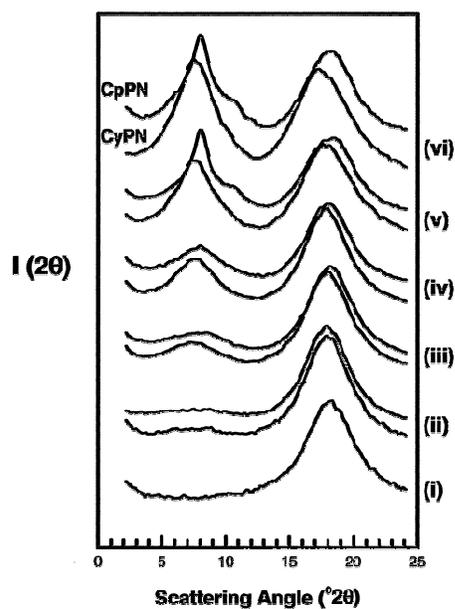
sont présentes. Leur épaisseur est d'environ 3 à 5 nm, ce qui correspond à environ deux fois le diamètre d'une nanoparticule POSS. Lorsque le taux de charge augmente (43% en masse) (C et D), les lamelles sont mieux organisées et leur dimension latérale est de l'ordre du micron.<sup>(36)</sup>



**Figure 21 : (A) Organisation lamellaire de copolymères statistiques polybutadiène/POSS contenant 12% en masse de POSS observée en microscopie électronique à transmission. Les copolymères s'organisent en lamelles isolées dont les dimensions latérales sont environ 50 nm. (B) Représentation schématique des auto-assemblages de POSS à la concentration de 12% en masse de POSS. (C) Organisation lamellaire de copolymères statistiques polybutadiène/POSS contenant 43% en masse de POSS observée en microscopie électronique à transmission. Les copolymères s'organisent en lamelles continues dont les dimensions latérales sont de l'ordre du micron. (D) Représentation schématique des auto-assemblages de POSS à la concentration de 43 % en masse de POSS.<sup>(36)</sup>**

L'organisation des POSS est différente selon la nature des ligands inertes. En effet, sur la figure 22 sont présentés les diffractogrammes de rayons X de copolymères statistiques norbornène/POSS-norbornène incorporant différentes proportions de POSS substitués par des groupements cyclopentyle ou cyclohexyle.<sup>(37)</sup> L'introduction de POSS se traduit sur les diffractogrammes par l'apparition d'un pic à  $2\theta = 8,5^\circ$  et l'allure de celui-ci

renseigne sur l'organisation des POSS au sein des copolymères. Pour une composition supérieure à 40% en masse de POSS, le pic caractéristique des copolymères dont le POSS est substitué par un groupement cyclopentyle est plus fin et mieux défini que celui des copolymères du POSS cyclohexyle. Le cyclopentyle-POSS tend en effet à se "nanostructurer" de manière cristalline au sein des copolymères. Dans le cas du cyclohexyle-POSS, la présence d'un groupement méthylène supplémentaire gêne son organisation au sein du copolymère.



**Figure 22 : Diffractogrammes WAXS de copolymères du norbornène avec des POSS substitués par des groupements cyclopentyle (Cp) ou cyclohexyle (Cy). i) polynorbornène seul, ii) 10% en masse de POSS, iii) 20% en masse de POSS, iv) 30% en masse de POSS, v) 40% en masse de POSS et vi) 50% en masse de POSS.<sup>(37)</sup>**

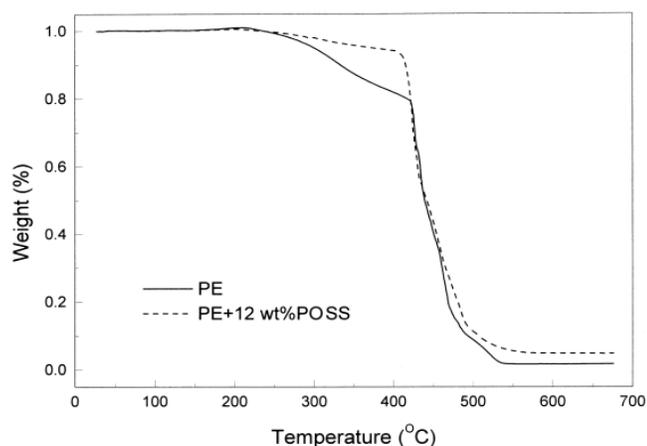
Les POSS monofonctionnels inclus comme groupes pendants modifient l'organisation de la matrice semi-cristalline et en particulier, son taux de cristallinité. Une diminution du taux de cristallinité dans les copolymères polyéthylène/POSS est rapportée par Zheng et al.<sup>(34)</sup> Les nanoparticules POSS gênent la cristallisation des chaînes de po-

lyéthylène et ceci est dû à l'encombrement stérique engendré par le volume important des nanoparticules.

### 4.3 Propriétés thermiques des copolymères polyéthylène/POSS

Outre le renfort des propriétés mécaniques qui est reporté dans la littérature, un des intérêts majeurs de l'utilisation des nanoparticules POSS est leur grande stabilité thermique. En effet, des études ont montré que dans le cas de l'octa-cyclohexyle-POSS, la température de décomposition thermique est d'environ 460°C pour la cage cubique complète.<sup>(38)</sup>

Dans les copolymères polyéthylène/POSS, l'amélioration de leur résistance thermooxydative est démontrée.<sup>(28, 29)</sup> La figure 23 présente les thermogrammes d'analyse thermogravimétrique (ATG) obtenue pour ces matériaux. La température de décomposition d'un copolymère PE/POSS contenant 12% en poids de POSS est de 368°C comparée à 298°C pour le PE seul. Une explication possible de ces résultats est la formation d'une couche de silice à la surface de l'échantillon. Cette couche agit comme une barrière, prévenant ainsi la dégradation du matériau.



**Figure 23 : Thermogramme obtenu par ATG sur le polyéthylène (trait plein) et sur un copolymère polyéthylène/POSS contenant 12% en masse de POSS (traits pointillés). L'expérience a été faite sous air.**

Une autre caractéristique est l'observation d'une diminution de la température de fusion des copolymères PE/POSS à mesure que le taux de charge augmente, comme l'illustre le tableau 1.<sup>(29)</sup>

Fraction massique de POSS (% en poids)	T <sub>f</sub> (°C)	Enthalpie de fusion ΔH (J/g)
0	136	161
19	126	112
27	125	91
37	116	65

**Tableau 1 : Caractéristiques thermiques de copolymères polyéthylène/POSS.<sup>(29)</sup>**

La figure 24 présente les spectres thermomécaniques de systèmes PE/POSS. Ces derniers permettent de fournir des informations concernant la microstructure de ces copolymères. La relaxation  $\gamma$ , qui correspond aux mouvements des chaînes amorphes du PE (transition vitreuse de l'amorphe libre), est à la même température dans les copolymères PE/POSS que dans le PE. La relaxation  $\alpha$ , qui décrit le mécanisme impliquant un saut rotationnel de 180° d'un groupement méthylène suivi d'une translation le long de l'axe cristallographique c, est décalée vers les plus basses températures en raison d'une épaisseur cristalline plus faible dans les copolymères que dans le PE. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec la diminution de la température de fusion précédemment observée. Lorsque la cristallinité des copolymères PE/POSS est plus faible, la relaxation  $\beta$  (environ -20°C), ou transition vitreuse de l'amorphe contraint, n'est pas observée lorsque la proportion de domaine amorphe est augmentée. Apparemment, cette transition est supprimée dans les copolymères PE/POSS en raison de la présence des nanoparticules POSS.

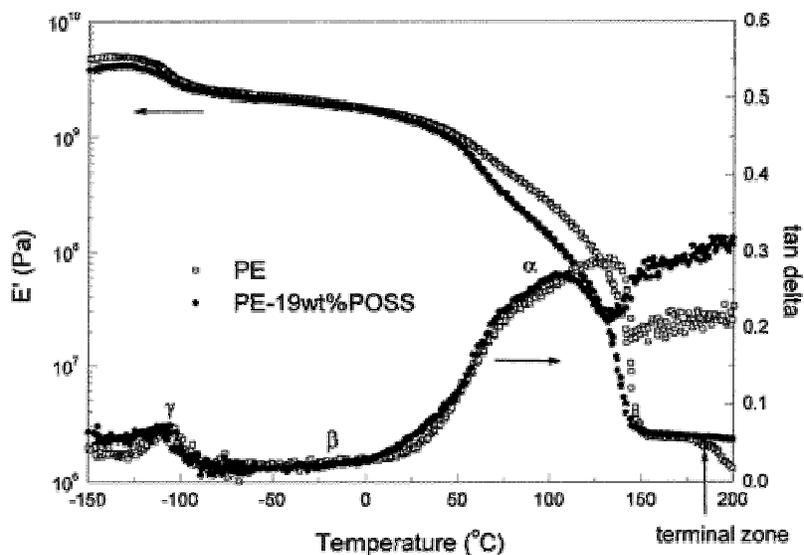


Figure 24 : Spectres thermomécaniques d'un polyéthylène et d'un copolymère polyéthylène/POSS incorporant 19% en masse de POSS substitué par des ligands cyclopentyle.<sup>(29)</sup>

#### 4.4 La RMN au service de systèmes hybrides

La RMN peut également être employée pour la caractérisation de la nanodispersion des charges dans une matrice polymère. Dans le cas de nanocomposites polymère/argile par exemple, l'étude des temps de relaxation des protons a permis de caractériser la dispersion des argiles au sein de la matrice polymère.<sup>(39-41)</sup>

Dans les nanocomposites, la surface interfaciale polymère/charge est améliorée du fait de la taille nanométrique des charges; aussi, il est attendu que la dynamique des segments de chaînes polymères soit modifiée à l'interface. L'utilisation de la RMN à deux dimensions, impliquant deux noyaux différents, a été récemment proposée par Schmidt-Rohr et al. afin de sonder la dynamique des segments de chaînes à la surface et proche de la surface de particules d'argile dans des systèmes poly(éthylène oxide) (PEO)/hectorite.<sup>(42)</sup> En particulier la technique WISE (WIdeline SEparation), impliquant les noyaux siliciums 29 de l'argile, permet de sonder la mobilité des segments de poly-

mère PEO proches des argiles. Cette expérience repose sur l'utilisation de la diffusion de spin pendant un temps dit de mélange ( $t_m$ ) suivie de la polarisation croisée protons vers siliciums 29. Sur les spectres obtenus par cette expérience, des pics fins sont observés lorsque les protons d'une phase présentant une grande mobilité sont faiblement couplés. La figure 25 présente les cartes RMN de type WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  à deux dimensions pour les systèmes PEO/hectorite pour deux temps de mélange: 1 et 10 ms. Le signal à  $\delta = 0,35$  ppm, dans la dimension proton, correspond aux protons des groupements OH de l'hectorite. A un temps de mélange très court, seuls les protons des groupements OH de la charge polarisent le silicium 29. Pour un temps de mélange d'1 ms (figure 25 (a) et (c)), nous n'observons que ce signal, la contribution des protons du PEO n'apparaît pas. Physiquement, ce résultat signifie que les segments de chaînes proches des argiles sont immobilisés. A temps de mélange plus long (10 ms) (figure 25 (b) et (d)), l'aimantation des protons des segments de chaînes de PEO plus distants de la charge contribuent au spectre.

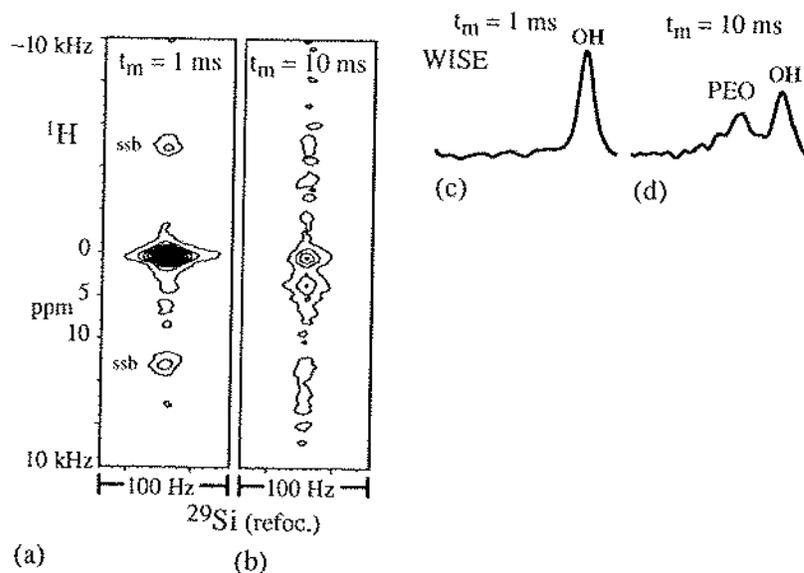


Figure 25 : Expérience WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  obtenue avec les systèmes PEO/hectorite, avec temps de mélange (a) 1 ms et (b) 10 ms.

## 5 Conclusion et objectifs de la thèse

Les nanoparticules POSS sont des nanocharges atypiques pour plusieurs raisons : leur taille nanométrique, leur architecture moléculaire parfaitement définie, leur caractère hybride intrinsèque. De ce fait, elles ont pu être incorporées comme objets pendants le long d'une chaîne dans une matrice de polyéthylène. La taille nanométrique de la charge POSS induit un renfort important de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques de la matrice polymère.

Cependant, l'origine moléculaire de ce renfort reste encore mal comprise. Le but principal de notre travail va être d'établir les effets des groupements POSS sur l'organisation en masse et la dynamique des chaînes polymères.

Dans un premier temps, nous tenterons de décrire l'organisation en masse de copolymères polyéthylène/POSS par des techniques de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et par la mesure des temps de relaxation du proton.

La seconde partie de notre travail repose sur l'étude des mouvements des chaînes amorphes du polyéthylène par RMN haute résolution dans les solides. Enfin, dans la dernière partie, la mobilité des segments de chaînes à l'interface avec les nanoparticules POSS sera étudiée par RMN à deux dimensions.

## **CHAPITRE 2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES, METHODES D'ANALYSE**



---

# Chapitre 2 Techniques expérimentales, méthodes d'analyse

Nous présenterons au cours de ce chapitre les différentes techniques utilisées au cours de notre étude.

## 1 Techniques de caractérisation

---

### 1.1 La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton ( $^1\text{H}$ ) et du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) en solution

Les mesures de RMN ont été effectuées sur un spectromètre BRUKER AVANCE 300 à la fréquence de résonance de 300,13 MHz pour le proton ( $^1\text{H}$ ), soit 75,47 MHz pour le carbone 13 ( $^{13}\text{C}$ ). Nous avons travaillé avec des tubes de 5 mm sur une sonde optimisée pour la résonance du proton et des tubes de 10 mm sur une sonde large bande  $^1\text{H-X}$  optimisée pour les noyaux X. Les solvants sont :

- L'orthodichlorobenzène deutéré (ODCB) pour le PE
- Le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) pour le POSS
- L'orthodichlorobenzène deutéré (ODCB) et le 1,1,2,2-tétrachloroéthane deutéré (TCE) pour les copolymères PE/POSS

La concentration des solutions est inférieure à 20% en masse. Le polymère n'étant pas soluble à température ambiante dans les solvants choisis, les mesures sont faites à la température de 120°C pour le PE et les nanocomposites. Les tubes sont scellés sous vide afin d'éviter la dégradation oxydative du polymère pendant le temps d'expérience à

120°C. En revanche, les mesures sont réalisées à température ambiante pour le POSS car il est soluble à cette température dans le chloroforme deutéré.

Les spectres de RMN du proton sont obtenus à l'aide d'une impulsion simple de 30°. La durée de celle-ci est de 6,7  $\mu$ s. Le temps de répétition est de 10 s et le nombre d'accumulations, de 1024.

Les spectres de RMN du carbone 13 sont obtenus par une séquence dite d'inverse gate decoupling. Nous utilisons une impulsion de 30° de durée 15  $\mu$ s sur le canal du carbone 13. Le découplage des protons est effectué avec un champ radiofréquence de 2,5 kHz. Le temps de répétition est de 4 s et le nombre d'accumulations, de 7780.

---

## 1.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Avec un calorimètre différentiel, l'échantillon et une référence sont chauffés ou refroidis à une vitesse donnée; la quantité de chaleur fournie pour que les deux cellules restent à la même température est mesurée. Les transitions observées sur les polymères sont principalement des transitions vitreuses, des fusions et des cristallisations. Un pic exothermique est observé quand une cristallisation se produit et un pic endothermique, pour une fusion.

Les thermogrammes de DSC ont été enregistrés sur un calorimètre TA 2910. On procède à une calibration de la ligne de base, de la température et du flux de chaleur. Pour la calibration de la température et du flux de chaleur, l'appareil est étalonné à partir d'un échantillon d'indium pur dont l'enthalpie et la température de fusion  $T_f$  sont connues (enthalpie de fusion = 28.57 J/g et  $T_f = 156.5^\circ\text{C}$ ). La cellule de mesure est soumise à un balayage continu d'azote afin d'éviter les problèmes de dégradation par l'oxygène de l'air qui peuvent se produire lors du chauffage des échantillons. L'échantillon est introduit dans une capsule fermée en aluminium. La masse des échantillons est de 5 mg environ et la vitesse de chauffage est de 10°C/min ou 20°C/min selon le type d'expérience. La vi-

tesse de refroidissement est de 2°C/min. La gamme de température explorée s'étend de la température ambiante à 170°C pour le PE et les nanocomposites et 400°C pour le POSS.

Les températures de fusion et cristallisation sont relevées, respectivement, à l'extrémum de l'endotherme et de l'exotherme. La ligne de base sur nos thermogrammes est supposée linéaire et l'enthalpie de fusion est mesurée via l'aire sous le pic de fusion. Le taux de cristallinité  $\chi_c$  est calculé à partir de la formule (équation 1), dans laquelle  $\Delta H_{\text{exp}}$  est l'enthalpie de fusion expérimentale et  $\Delta H_{\text{litt}}$ , la valeur de l'enthalpie de fusion de l'échantillon totalement cristallin.

$$\chi_c (\%) \equiv \frac{\Delta H_{\text{exp}}}{\Delta H_{\text{litt}}} \times 100 \quad (1)$$

- Pour le PE :  $\Delta H_{\text{litt}} = 290 \text{ J/g}$ .<sup>(43)</sup>

- Pour le POSS :  $\Delta H_{\text{litt}} = 72 \text{ J/g}$ , la vitesse de chauffe de cette expérience est de 10°C/min.

---

### 1.3 Spectrométrie Infrarouge (IR)

Les spectres IR de nos échantillons ont été enregistrés en mode ATR (Attenuated Total Reflexion) sur un spectromètre BRUKER TENSOR 27. Les acquisitions ont été effectuées sur une gamme de nombre d'onde allant de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$ . La résolution est de 4  $\text{cm}^{-1}$  et le nombre d'accumulations employées pour chaque expérience est de 32.

---

### 1.4 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

Dans un cristal parfait, une famille de plans réticulaires satisfaisant la relation de Bragg diffracte les rayons X et donne lieu à un pic de diffraction. Pour un composé

amorphe, on observe généralement un halo amorphe. La coexistence d'une phase cristalline et d'une phase amorphe donne lieu à un diffractogramme composé de raies de diffraction qui se superposent au halo amorphe. C'est ce qui se produit précisément dans les polymères semi-cristallins. La distance  $d_{hkl}$  entre les plans cristallographiques (hkl) de la structure cristalline peut être calculée par la loi de Bragg (équation 2):

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

dans laquelle  $2\theta$  désigne l'angle entre la direction des rayons incidents et des rayons diffractés;  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident et  $n$  est un nombre entier appelé ordre de diffraction, correspondant aux différentes harmoniques de diffraction.

L'acquisition des spectres de poudre de nos échantillons a été réalisée sur un diffractomètre BRUKER ADVANCE D8. Le générateur de rayons X est constitué d'une cathode et d'une anti-cathode en cuivre. Une haute tension électrique, choisie pour nos expériences à 40 kV, est établie entre les deux électrodes. On sélectionne à l'aide d'un monochromateur, la raie  $K\alpha$  du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda = 0,154$  nm. Le domaine de balayage en  $2\theta$  s'étend de  $6$  à  $60^\circ$ , avec un incrément angulaire de  $0,04^\circ$  et un temps de pose de 4 s par valeur de  $2\theta$ .

Tous les diffractogrammes  $I(2\theta)$  ont été normés par leur aire totale sur la plage de  $2\theta$  considérée, afin de pouvoir comparer, en première approche, les diffractogrammes des différents échantillons. De plus, la détermination de la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg est effectuée sans prendre en compte l'élargissement instrumental.

## 2 Technique principale : la RMN du solide

---

### 2.1 Expériences de RMN du proton large bande

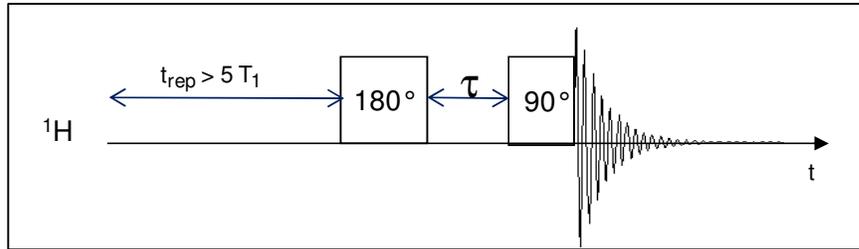
#### 2.1.1 Mesure des temps de relaxation spin-réseau des protons (observation directe)

---

##### 2.1.1.1 *Mesure du temps de relaxation spin-réseau dans le repère du laboratoire, $T_1(^1H)$*

Immédiatement après une impulsion excitatrice des spins nucléaires, l'aimantation associée au système de spins (aimantation macroscopique) quitte sa position d'équilibre d'origine, à savoir l'axe défini par la direction du champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Ce changement est lié à une modification de la population des états de spins. Le retour à l'équilibre de la composante de l'aimantation selon  $\vec{B}_0$ , nommée relaxation longitudinale, correspond à un rétablissement de l'équilibre des populations. Cette relaxation se fait sur une échelle de temps déterminée par le temps de relaxation spin-réseau ou longitudinale, noté  $T_1(^1H)$ .

L'expérience que nous avons choisie pour la mesure de ce temps  $T_1(^1H)$  est la séquence d'inversion-récupération présentée sur la figure 26.



**Figure 26 : Schéma de la séquence d'inversion-récupération employée pour la mesure du temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$ . "t<sub>rep</sub>" indique le temps de répétition entre deux accumulations successives.**

L'aimantation des protons à l'équilibre,  $\vec{M}_0$ , parallèle au champ statique de la RMN  $\vec{B}_0$ , est basculée d'un angle de  $180^\circ$ . Durant le temps  $\tau$ , l'aimantation relaxe vers sa position d'équilibre. La résolution des équations de Bloch permet de décrire le retour de l'aimantation à l'équilibre et la composante longitudinale de l'aimantation varie avec  $\tau$  selon l'équation 3:

$$M(\tau) = M_0 [1 - 2 \exp(-\tau / T_1(^1\text{H}))] \quad (3)$$

Une impulsion de  $90^\circ$  permet de ramener l'aimantation des protons, dirigée selon le champ  $\vec{B}_0$ , dans le plan de détection xOy perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  et d'en mesurer l'amplitude. Suite à cette impulsion de lecture, le signal de précession libre des protons est enregistré. La mesure suppose que le temps d'attente entre deux acquisitions successives est suffisamment long pour que l'aimantation soit revenue à l'équilibre au début de l'acquisition suivante. Ce délai de répétition doit être au moins supérieur à cinq fois la valeur la plus longue de  $T_1$ .

L'intensité  $I$  du pic obtenu après transformée de Fourier du signal de précession libre (FID) est directement proportionnelle à la valeur de  $M(\tau)$ . Ainsi, le tracé de  $[I_0 - I(\tau)] / 2I_0$  en fonction de  $\tau$ , où  $I_0$  désigne l'intensité obtenue pour une valeur de  $\tau$  supérieure à cinq fois  $T_1$ , permet de déterminer le nombre et la valeur de composantes consti-

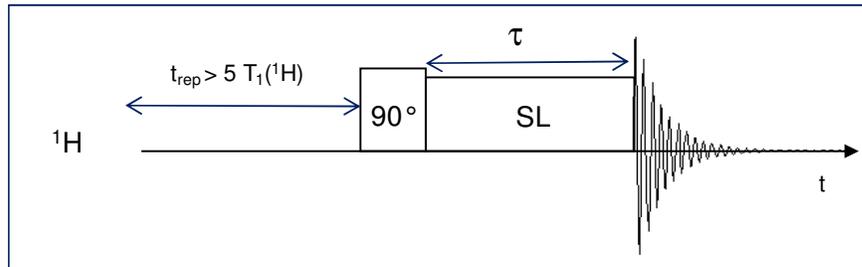
tuant le signal de relaxation en  $T_1(^1\text{H})$ . Dans le cas où un seul temps de relaxation  $T_1$  est présent au sein du système étudié, l'équation 2 peut se réécrire sous la forme (équation 4):

$$[I_0 - I(\tau)]/2I_0 \propto \exp(-\tau/T_1(^1\text{H})) \quad (4)$$

Dans le cas où plusieurs valeurs de  $T_1$  sont présentes au sein du système, nous observerons une variation non linéaire (en échelle logarithmique) de  $[I_0 - I(\tau)]/2I_0$  avec  $\tau$  et un ajustement numérique de la dépendance de  $[I_0 - I(\tau)]/2I_0$  avec  $\tau$  permet alors de déterminer les différentes composantes en  $T_1$ .

### 2.1.1.2 Mesure du temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant, $T_{1\rho}(^1\text{H})$

Pour mesurer le  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ , on utilise une séquence de verrouillage de l'aimantation (figure 27). Après une impulsion basculant de  $90^\circ$ , l'aimantation  $\vec{M}_0$  des protons à l'équilibre, un champ radiofréquence  $\vec{H}_1$  est appliqué parallèlement à l'aimantation.



**Figure 27: Schéma de la séquence de verrouillage de l'aimantation employée pour la mesure du temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ . Sur le schéma, "SL" indique la période de verrouillage de l'aimantation. " $t_{\text{rep}}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives.**

Sous l'effet de ce champ  $\vec{H}_1$ , appliqué parallèlement à la direction de l'aimantation, celle-ci conserve la même direction durant le temps  $\tau$  (verrouillage de l'aimantation). En

revanche, son amplitude décroît selon le temps de relaxation  $T_{1\rho} (^1\text{H})$  comme l'indique l'équation 5:

$$M(\tau) = M_0 \exp(-\tau / T_{1\rho} (^1\text{H})) \quad (5)$$

dans laquelle  $T_{1\rho} (^1\text{H})$  désigne le temps de relaxation des protons dans le repère tournant. Après le verrouillage de l'aimantation, on procède à l'acquisition du signal de précession libre (FID).

En pratique, la détermination du temps de relaxation  $T_{1\rho} (^1\text{H})$  se fait en utilisant la variation avec  $\tau$  de l'intensité  $I(\tau)$  du pic obtenu après transformée de Fourier du signal  $M(\tau)$ . De la même manière que pour le  $T_1 (^1\text{H})$ , l'examen, en échelle logarithmique, du signal de relaxation en  $T_{1\rho} (^1\text{H})$  permet d'accéder au nombre de composantes observées au niveau de l'échantillon. De ce fait, si plusieurs composantes en  $T_{1\rho} (^1\text{H})$  sont présentes au sein du système étudié, l'ajustement numérique de variation de  $I(\tau)$  permet d'accéder à la valeur des différentes composantes en  $T_{1\rho} (^1\text{H})$ .

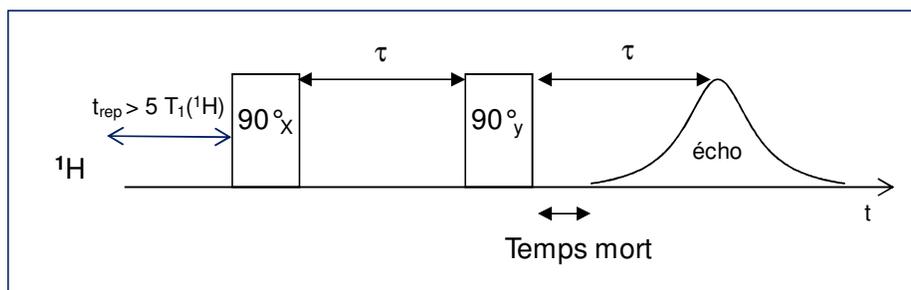
### 2.1.2 Mesure de la précession libre des protons

---

La variation en fonction du temps de la composante transverse de l'aimantation, après une impulsion radiofréquence de  $90^\circ$ , correspond au signal de précession libre (FID). Dans les solides, la décroissance de la précession libre est souvent très rapide (décroissance sur des temps de l'ordre de 10-20  $\mu\text{s}$ ) et le temps mort de la sonde peut en masquer une partie importante. Il est néanmoins possible de s'affranchir de cet effet en utilisant une séquence d'écho solide. Cette séquence permet de former après deux impulsions de  $90^\circ$  le signal de précession libre au bout d'un temps supérieur au temps mort de la sonde.

La séquence d'écho solide, comme le montre la figure 28, se compose de deux impulsions déphasées de  $90^\circ$  et séparées par un temps  $\tau$ . Il est montré que le signal enregis-

tré après la seconde impulsion est un écho dont le sommet se situe précisément à un temps  $\tau$  après cette impulsion.<sup>(44)</sup> Le signal de relaxation transverse mesuré à partir du sommet de l'écho sera celui que nous analyserons au cours de notre étude.



**Figure 28 :** Séquence d'écho solide. " $t_{rep}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives.

---

## 2.2 Expériences de RMN du carbone 13 haute résolution

### 2.2.1 Expérience de polarisation directe des carbones 13 (MAS/DD)

---

#### 2.2.1.1 *Rappels théoriques*

La RMN de l'état solide doit s'affranchir des interactions physiques telles que l'anisotropie de déplacement chimique, les couplages dipolaires homonucléaires et hétéronucléaires, responsables de l'élargissement des raies des composés organiques solides dans le cas des spins 1/2. Il est nécessaire d'avoir recours à des techniques de haute résolution afin de limiter ces élargissements, par une modulation appropriée des interactions. Nous rappellerons de manière succincte ces méthodes :

- Découplage dipolaire des protons (DD)

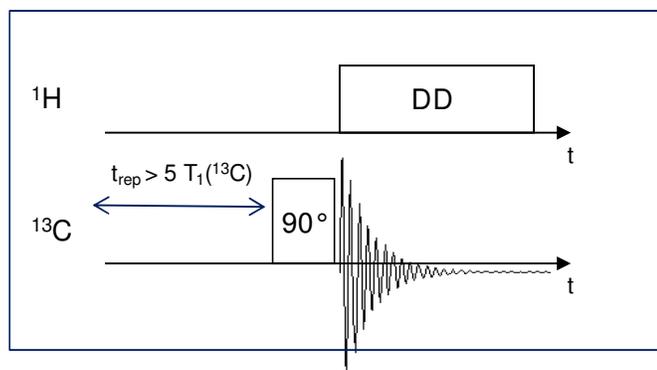
La technique de découplage dipolaire des protons (DD) permet de réduire l'interaction dipolaire carbone-proton en irradiant les protons avec un fort champ radio-fréquence  $\vec{H}_{1H}$  dont la fréquence est choisie au voisinage de leur fréquence de résonance. L'intensité du champ  $\vec{H}_{1H}$  doit être supérieure à la force de l'interaction dipolaire carbone-proton présente dans les systèmes considérés.

- Rotation rapide à l'angle magique (MAS)

La rotation à l'angle magique est nécessaire pour moyenniser l'anisotropie de déplacement chimique. La technique utilisée consiste à faire tourner rapidement l'échantillon à une vitesse angulaire  $\nu_{\text{MAS}}$  autour d'un axe incliné de  $54,7^\circ$ , l'angle magique, par rapport à la direction du champ statique  $\vec{B}_0$ .

### 2.2.1.2 Séquence de polarisation directe

La polarisation directe est un basculement des spins des carbones  $^{13}\text{C}$  de  $90^\circ$  pour enregistrer le signal de précession libre FID (cf. figure 29). Par ailleurs, le découplage dipolaire des protons est appliqué pendant l'acquisition du signal. La rotation rapide à l'angle magique (MAS) est utilisée au cours de l'expérience.



**Figure 29 : Expérience de polarisation directe des carbones 13; "DD" indique le découplage dipolaire des protons appliqué au moment de l'acquisition et "t<sub>rep</sub>" indique le temps de répétition entre deux accumulations successives**

La gamme de température employée pour nos expériences s'étend de -30°C à 40°C. Les températures ont été étalonnées à l'aide d'un échantillon de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sur la gamme qui va de -130°C à 150°C.<sup>(45)</sup> Sur cet intervalle, l'évolution du déplacement chimique de la raie de résonance du <sup>207</sup>Pb est linéaire avec la température.

## 2.2.2 Expérience de polarisation croisée proton vers carbone 13 (CP)

---

### 2.2.2.1 Rappels théoriques

Au problème de résolution, vient s'ajouter celui de la sensibilité dans l'étude par RMN des spins rares tels que le carbone 13. Il est possible de l'améliorer en utilisant la technique de polarisation croisée.

Au cours de cette expérience, une partie de l'aimantation des protons est transférée vers les carbones 13 en mettant en contact les deux systèmes de spin. Le mécanisme à la base de ce transfert d'aimantation est la diffusion de spin. Ce transfert n'est efficace que lorsque les deux spins antiparallèles ont la même vitesse de précession. Ainsi, au cours de

la polarisation croisée proton vers carbone 13, l'aimantation des protons est verrouillée selon la direction (Ox) ou (Oy), à l'aide d'un champ radiofréquence  $\overrightarrow{H_{1H}}$ , tandis qu'un champ radiofréquence  $\overrightarrow{H_{1C}}$ , de même direction, est appliqué simultanément aux carbones 13. Pour que le transfert d'aimantation proton vers carbone 13 soit efficace, l'intensité  $H_{1C}$  de ce dernier doit vérifier la relation 6:

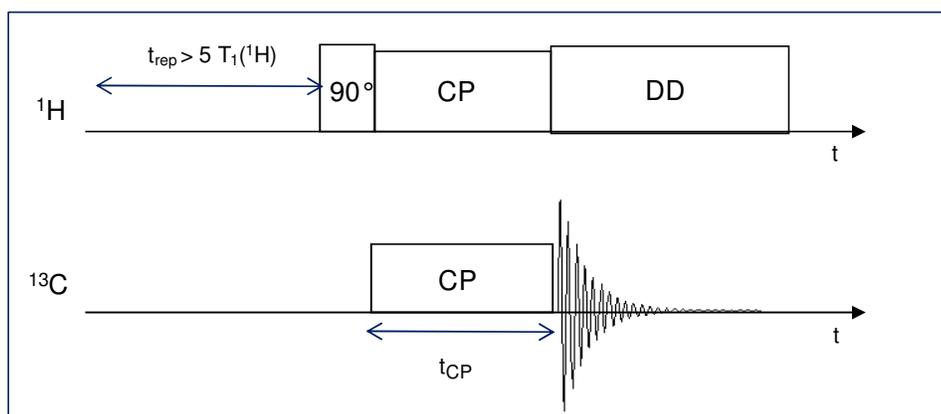
$$\gamma_H H_{1H} = \gamma_C H_{1C} \text{ appelée condition de Hartmann-Hahn} \quad (6)$$

avec  $\gamma_H$  le rapport gyromagnétique du proton et  $\gamma_C$  celui du carbone 13.

Ces expériences de polarisation croisée permettent une augmentation du rapport signal/bruit pouvant aller jusqu'à un facteur donné par  $\gamma_H/\gamma_C$ , c'est-à-dire environ 4. Elles permettent également un gain de temps puisque le délai entre deux accumulations successives est imposé par le temps de relaxation  $T_1(^1H)$ , souvent plus court que le temps  $T_1(^{13}C)$ , qui gouverne le délai de répétition au cours de l'expérience classique de polarisation directe.

La séquence de polarisation croisée avec rotation à l'angle magique et découplage dipolaire des protons (CP/MAS/DD) est présentée sur la figure 30.

Il est important de préciser que les rappels sur les expériences de RMN du carbone 13 haute résolution que nous venons de présenter sont valables pour les expériences de RMN du silicium 29, que nous aborderons aussi au cours de ce travail.



**Figure 30:** Séquence de polarisation croisée  $^1\text{H}$  vers  $^{13}\text{C}$ . "CP" indique l'étape de polarisation croisée et "DD", celle du découplage dipolaire des protons appliqué au cours de l'acquisition. " $t_{\text{rep}}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives et " $t_{\text{CP}}$ ", le temps de contact au moment de la polarisation croisée.

### 2.2.2.2 *Mesure des temps de relaxation spin-réseau des protons par observation d'un hétéronoyau*

#### 2.2.2.2.1 Mesure du $T_1(^1\text{H})$ par l'intermédiaire de la RMN du carbone 13 et du silicium 29

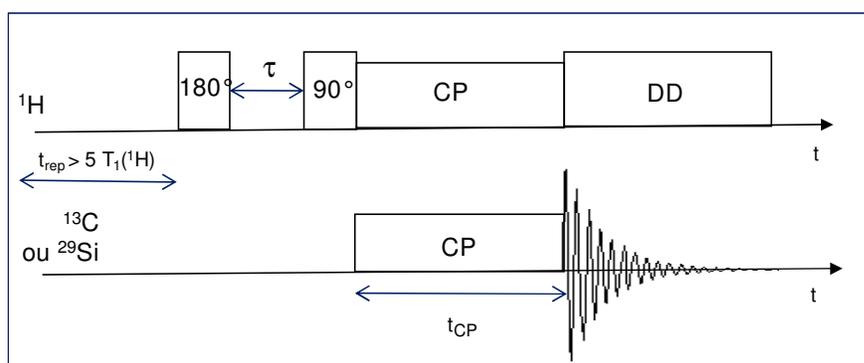
L'aimantation des protons à l'équilibre  $\vec{M}_0$ , parallèle au champ statique de la RMN  $B_0$ , est basculée d'un angle de  $180^\circ$ . Durant le temps  $\tau$ , l'aimantation relaxe vers sa position d'équilibre. Une impulsion de  $90^\circ$  ramène l'aimantation des protons dans le plan de détection xOy perpendiculaire à  $B_0$ . L'aimantation résiduelle est alors transférée vers les hétéronoyaux voisins par une étape de polarisation croisée. La séquence est présentée sur la figure 31.

Dans notre cas, il est possible de travailler avec le carbone 13 ou le silicium 29. L'intérêt de cette expérience est d'être sélective, elle permet en effet de mesurer les temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$  spécifiques des protons voisins des différents carbones 13 (ou silicium 29) magnétiquement inéquivalents du système considéré. Dans les études que nous allons présenter, le temps de contact entre protons et carbone 13 au moment de la polarisation croisée est de 100  $\mu\text{s}$  et le temps de contact entre protons et silicium 29 est de 3 ms.

Le temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$  s'obtient en suivant la variation de l'intensité des pics carbone 13 en fonction du temps  $\tau$ .

Avant d'exposer les résultats des mesures des temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$  mesurés via le carbone 13, nous présenterons l'allure des spectres de RMN du carbone 13 du PE et du PE/POSS4 obtenus par CP/MAS/DD (polarisation croisée des protons vers les carbones 13, rotation à l'angle magique, découplage dipolaire des protons). Les temps de contact proton vers carbone 13 utilisés pour l'obtention de ces spectres ont été fixés à 3,2 ms pour le PE et 500  $\mu\text{s}$  pour le PE/POSS4.

De même, pour les mesures de  $T_1(^1\text{H})$  via la RMN du  $^{29}\text{Si}$ , nous présenterons le spectre de RMN du  $^{29}\text{Si}$  obtenu sur l'échantillon PE/POSS4, par CP/MAS/DD. Le temps de contact a été fixé à 3 ms.

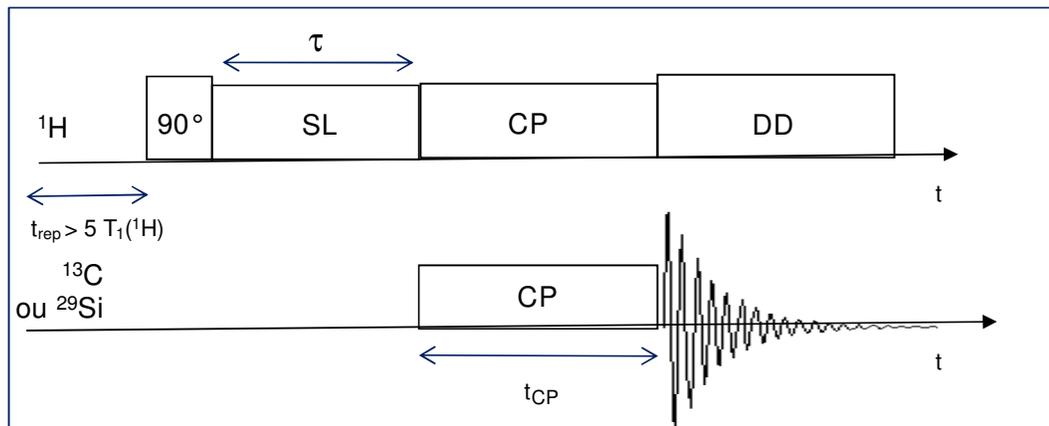


**Figure 31 : Mesure indirecte du temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$  par l'intermédiaire de la RMN du carbone 13 ou du silicium 29. "CP" indique l'étape de polarisation croisée et "DD", celle du découplage dipolaire des protons, appliqué durant l'acquisition du signal. " $t_{\text{rep}}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives et " $t_{\text{CP}}$ ", le temps de contact au moment de la polarisation croisée.**

2.2.2.2.2 Mesure du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  par l'intermédiaire de la RMN du carbone 13 et du silicium 29

La séquence dite de polarisation croisée à contact retardé (cf. figure 32), consiste à appliquer à l'aimantation des protons une impulsion de  $90^\circ$  et à verrouiller cette aimantation le long d'un champ radiofréquence  $H_1^{\rightarrow}$  pendant un temps  $\tau$ . L'aimantation résiduelle est alors transférée vers un hétéronoyau voisin par polarisation croisée. Dans notre cas, il est possible de travailler avec le carbone 13 et le silicium 29. Le temps de contact entre protons et carbone 13 au moment de la polarisation croisée est de  $100 \mu\text{s}$  et le temps de contact entre protons et silicium 29 est de 3 ms.

Le temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  s'obtient en suivant la variation de l'intensité des pics carbone 13 en fonction du temps  $\tau$ .



**Figure 32 : Séquence de polarisation croisée à contact retardé utilisée dans la mesure indirecte du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  via  $^{13}\text{C}$  ou  $^{29}\text{Si}$ . "SL" indique l'étape de verrouillage de spin, "CP" l'étape de polarisation croisée et "DD" celle du découplage dipolaire des protons appliqué au moment de l'acquisition. " $t_{\text{rep}}$ " indique le temps de répétition entre deux accumulations successives et " $t_{\text{CP}}$ ", le temps de contact au moment de la polarisation croisée.**

Ces expériences ont été appliquées aux échantillons PE/POSS2 et PE/POSS4.

Le nanocomposite PE/POSS2 est caractérisé par un taux de charge relativement faible : 1,13 % molaire. Aussi, pour cet échantillon, dans le cas de la mesure du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  par l'intermédiaire de la RMN du  $^{13}\text{C}$ , le nombre d'accumulations a été augmenté de façon à obtenir, pour toute durée de verrouillage de l'aimantation des protons inférieure à 20 ms, un rapport signal/bruit suffisant pour le pic à 27 ppm ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des groupements cyclopentyle du POSS). Néanmoins, le rapport signal/bruit pour le pic correspondant aux carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}$  des cyclopentyles des nanoparticules POSS ( $\delta = 25,0$  ppm) est relativement faible et nous ne tiendrons donc compte, dans notre analyse, que du signal à  $\delta = 27,0$  ppm correspondant aux carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des cyclopentyles du POSS.

### 2.2.2.3 *Mesure du couplage dipolaire carbone 13-proton ( $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ )*

Il est possible de déterminer la force de l'interaction dipolaire  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  au sein d'un groupement méthine ou méthylène en suivant la montée de polarisation des carbones 13 au cours du processus de transfert d'aimantation du proton vers le carbone 13 obtenu par polarisation croisée (figure 30). Les montées de polarisation sont obtenues en reportant les intensités des pics observés sur les spectres de RMN du carbone 13 en fonction du temps de contact. La mesure du couplage dipolaire carbone-proton au sein d'un groupement méthylène ou méthine passe alors par la détermination du temps  $t_{1/2}$  ou  $t_{1/4}$  qui correspondent au temps nécessaire pour obtenir la moitié ou le quart de l'aimantation maximale accessible pour un carbone donné. Lors de la détermination expérimentale du paramètre  $t_{1/2}$  ou  $t_{1/4}$ , les intensités des pics de RMN du carbone 13, obtenues pour les différentes valeurs de temps de contact  $t_{\text{cp}}$ , sont corrigées par extrapolation à temps de contact nul de la décroissance en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ . Pour cela, la valeur de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  a été obtenue en décrivant les derniers points de la montée de polarisation (de  $t_{\text{cp}} = 10$  ms à 30 ms) par une décroissance exponentielle.

Nous présenterons dans la partie théorique, précédant l'exposé des résultats expérimentaux, les formules utilisées pour la mesure du couplage dipolaire  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ .

## 2.3 Expérience WISE $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ (Wideline SEparation)<sup>(46)</sup>

La séquence d'impulsion de cette expérience est présentée sur la figure 33a. Après une impulsion de  $90^\circ$  sur le canal des protons, l'aimantation de ces derniers évolue sous l'influence du couplage dipolaire  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  pendant le temps  $t_1$ , le temps d'évolution. La polarisation croisée permet ensuite le transfert d'aimantation résiduelle des protons vers les siliciums  $^{29}\text{Si}$  voisins. L'aimantation des noyaux de silicium est mesurée pendant la période de détection,  $t_2$ . Cette étape de détection s'accompagne du découplage dipolaire des protons.

Dans la dimension directe  $f_2$  ( $^{29}\text{Si}$ ), cette expérience permet d'obtenir un spectre de RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  de haute résolution. Dans la dimension indirecte  $f_1$  ( $^1\text{H}$ ), la forme des raies des protons proches du silicium  $^{29}\text{Si}$  donne une information sur la mobilité des espèces proches des charges.

Afin de sonder les positions des espèces de différentes mobilités, la diffusion de spin est introduite au cours d'une étape de temps de mélange ( $t_m$ ). Ce temps de mélange ( $t_m$ ) est inséré avant la polarisation croisée et la séquence dans ce cas est représentée sur la figure 33b.

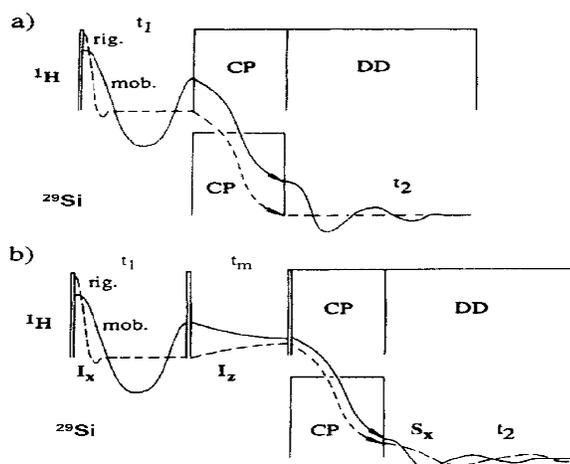


Figure 33 : Séquence d'impulsion de l'expérience WISE  $^1\text{H}$  -  $^{29}\text{Si}$ . Sur ce schéma, "CP" indique l'étape de polarisation croisée et "DD", celle du découplage dipolaire des protons appliqué pendant

**l'acquisition. Les lignes en pointillé représentent l'évolution de l'aimantation des protons et des siliciums 29 au cours de l'expérience dans le cas de protons situés dans des zones de mobilité réduite. Les lignes pleines représentent le cas de protons impliqués dans des zones de mobilité importante.**  
a) expérience WISE sans temps de mélange; b) expérience WISE avec temps de mélange.<sup>(46)</sup>

---

## 2.4 Conditions expérimentales

Les expériences de RMN du solide ont été réalisées sur un spectromètre BRUKER DSX 300 opérant à un champ  $\overline{B}_0$  de 7,05 T

- Spectres de RMN du proton

- Nous avons utilisé une sonde statique solénoïde  $^1\text{H}$  5 mm. A cette valeur du champ, la fréquence de Larmor du proton est de 300 MHz. La durée de l'impulsion à  $90^\circ$  est de 3,7  $\mu\text{s}$ , ce qui correspond à un champ radiofréquence d'intensité égale à 68 kHz.

- La détermination du temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$  des protons a permis de déduire le temps de répétition à utiliser dans le cadre de ces expériences de relaxation: 5 s.

- La mesure des temps de relaxation spin-réseau des protons dans le repère tournant  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  est effectuée à l'aide d'une expérience de verrouillage de spin. L'intensité du champ radiofréquence appliqué lors de ce verrouillage est de 42 kHz.

Nous avons utilisé une sonde CP/MAS VTN 4 mm pour les spectres de RMN de carbone 13 et du silicium 29

- Spectres de RMN du carbone 13

- La fréquence de Larmor du carbone 13 est de 75,7 MHz.

- Pour les séquences CP/MAS/DD, la durée de l'impulsion de  $90^\circ$  pour le noyau proton est de 4  $\mu\text{s}$ , ce qui correspond à un champ radiofréquence de 62 kHz.

- Pour les séquences MAS/DD, la durée de l'impulsion de  $90^\circ$  pour le noyau carbone 13 est de  $4,4 \mu\text{s}$ , ce qui correspond à un champ radiofréquence de 57 kHz.

- La condition de Hartmann-Hahn a été obtenue pour une intensité des champs  $H_{1H}$  et  $H_{1C}$  de 58 kHz.

- Le découplage des protons est effectué avec un champ radiofréquence de 75 kHz.

- La valeur du champ  $H_1$  appliqué pendant le verrouillage de spin sur les protons dans les mesures de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  via  $^{13}\text{C}$  est de 59 kHz.

- Le temps de répétition est de 1 s dans le cas des spectres MAS/DD et 5 s dans le cas des autres expériences.

- La vitesse de rotation à l'angle magique est, dans tous les cas, de 5 kHz.

- Spectres de RMN du silicium 29

- La fréquence de Larmor du silicium 29 est de 60 MHz.

- La valeur du champ  $H_1$  appliqué pendant le verrouillage de spin sur les protons dans les expériences de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  via  $^{29}\text{Si}$  est de 58 kHz.

- La condition de Hartmann-Hahn a été obtenue pour une intensité des champs  $H_{1H}$  et  $H_{1Si}$  de 80 kHz.

- Le temps de répétition est de 5 s.

- La vitesse de rotation à l'angle magique est, dans tous les cas, de 5 kHz.

Pour les spectres WISE ( $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ ), le temps de contact utilisé lors de l'étape de polarisation croisée est de 1 ms. Dans la dimension indirecte, l'incrément utilisé pour le temps  $t_1$  est de  $10 \mu\text{s}$  et le nombre d'expériences dans cette dimension est de 64. Dans la dimension directe, l'intervalle d'échantillonnage est de  $40 \mu\text{s}$  et le nombre de points, de 1024. Les temps de mélange ( $t_m$ ) employés sont de 1, 25 et 100 ms. Les expériences ont été réalisées à une vitesse de rotation  $v_{\text{MAS}}$  de 9 kHz.



# **CHAPITRE 3 PRESENTATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX**



---

# Chapitre 3 Présentation et caractérisation des matériaux

## 1 Introduction

Les systèmes que nous avons étudiés sont des copolymères statistiques constitués d'unités éthylène et d'unités éthylène fonctionnalisées par du cyclopentyle-POSS-norbornylène1-[2-(5-norbornen-2-yl)ethyl]-3,5,7,9,11,13,15-heptacyclopentylpentacyclo-[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]octasiloxane. La structure chimique de ces copolymères est présentée sur la figure 34. Les substituants R liés aux siliciums de la charge sont des groupements cyclopentyle.

Quatre échantillons avec différents taux de charge ont été préparés. Pour comparaison, l'homopolymère de polyéthylène, préparé dans les mêmes conditions opératoires, a été considéré. Nous nommerons ces échantillons PE et POSS pour le polymère et la charge considérés seuls, puis PE/POSS1 à PE/POSS4 pour les copolymères à taux de charge croissant. Ces différents échantillons seront caractérisés dans la suite de ce chapitre.

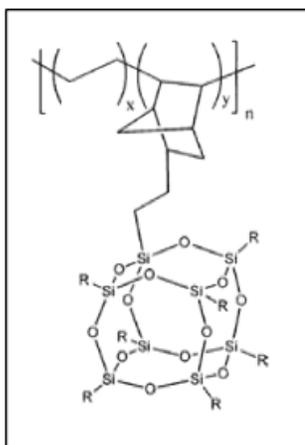


Figure 34 : Structure des copolymères PE/POSS étudiés. R= groupement cyclopentyle.

## 2 Synthèse

La synthèse des cinq échantillons utilisés au cours de notre étude a été réalisée par le Professeur E. B. Coughlin de l'Université d'Amherst (Department of Polymer Science and Engineering). Nous rappellerons ici succinctement le mode de synthèse illustré de manière schématique sur la figure 35.<sup>(29)</sup>

Le type de polymérisation employé au cours de cette synthèse est une catalyse métallocène de deuxième génération. Le catalyseur à base de zirconium (dichloro[rac-éthylènebis(indenyl)zirconium]) est présenté sur la figure 35. En principe, ce type de polymérisation conduit à un indice de polymolécularité faible, de l'ordre de deux. De plus, les chaînes ne présentent pas de branches courtes mais quelques branches longues peuvent apparaître (à la hauteur de quelques branches longues pour 10 000 carbones). Enfin, l'incorporation du monomère est homogène le long des chaînes.

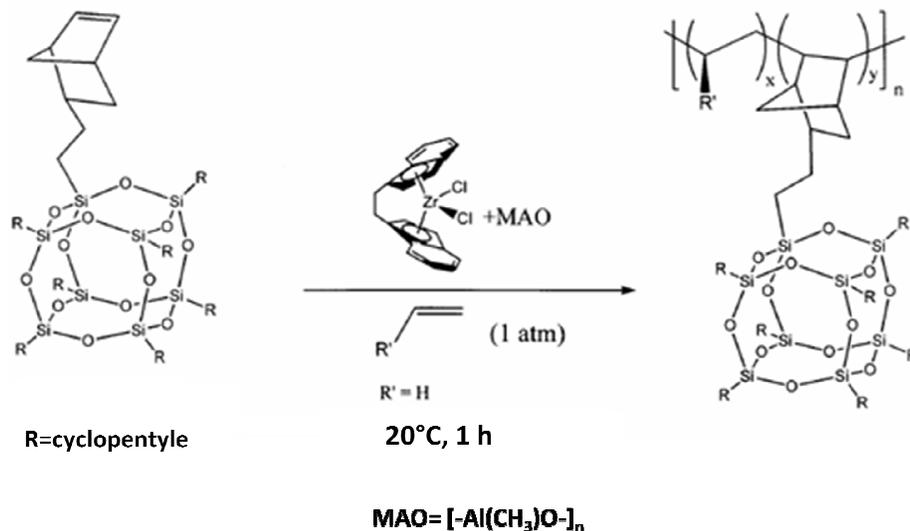


Figure 35 : Copolymérisation de l'éthylène avec le macromonomère cyclopentyle-POSS-norbornylène.<sup>(29)</sup>

En fin de réaction, les polymères sont récupérés par filtration et lavés avec de l'hexane afin d'éliminer les résidus de macromonomère cyclopentyle-POSS-norbornylène. Enfin, ils sont séchés sous vide à 60°C pendant une nuit. Cette même voie de synthèse a été appliquée en faisant varier la quantité de macromonomère afin de préparer la série d'échantillons que nous avons étudiée.

La chromatographie de perméation sur gel (GPC) couplée à un détecteur de diffusion de la lumière a été utilisée pour la caractérisation des masses molaires moyennes. Pour ces expériences, le solvant employé est le trichlorobenzène et la température est de 135°C. Le tableau 2 présente les masses molaires en nombre  $\bar{M}_n$  et l'indice de polymolécularité IP pour les quatre copolymères PE/POSS ainsi que pour l'homopolymère PE (échantillon de référence).

Echantillon	$\bar{M}_n$ (g/mol)	IP
PE	257000	2,1
PE/POSS1	243000	2,9
PE/POSS2	276000	3,6
PE/POSS3	280000	2,3
PE/POSS4	277000	1,9

**Tableau 2 : Masses molaires moyennes  $\bar{M}_n$ , indices de polymolécularité IP des différents copolymères PE/POSS.**

Nous pouvons noter que pour l'ensemble des échantillons la masse molaire  $\bar{M}_n$  est élevée (environ 250 000). D'autre part, la longueur des chaînes ainsi que l'indice de polymolécularité (IP) sont très similaires, ce qui permettra une comparaison plus aisée de leur organisation à l'état solide. Par ailleurs, l'indice de polymolécularité (IP), proche de 2 pour l'ensemble des échantillons, est en accord avec le mode de synthèse que nous avons décrit précédemment.

## 3 Caractérisation par RMN en solution

Nous commencerons par la description des spectres de RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) et du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) de chaque échantillon et l'attribution de leurs pics. Sur la base de cette attribution, nous nous intéresserons ensuite à la détermination du taux de charge des différents copolymères ainsi qu'à la quantité de POSS effectivement liée de façon covalente aux chaînes de polymère.

---

### 3.1 Caractérisation par RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) en solution

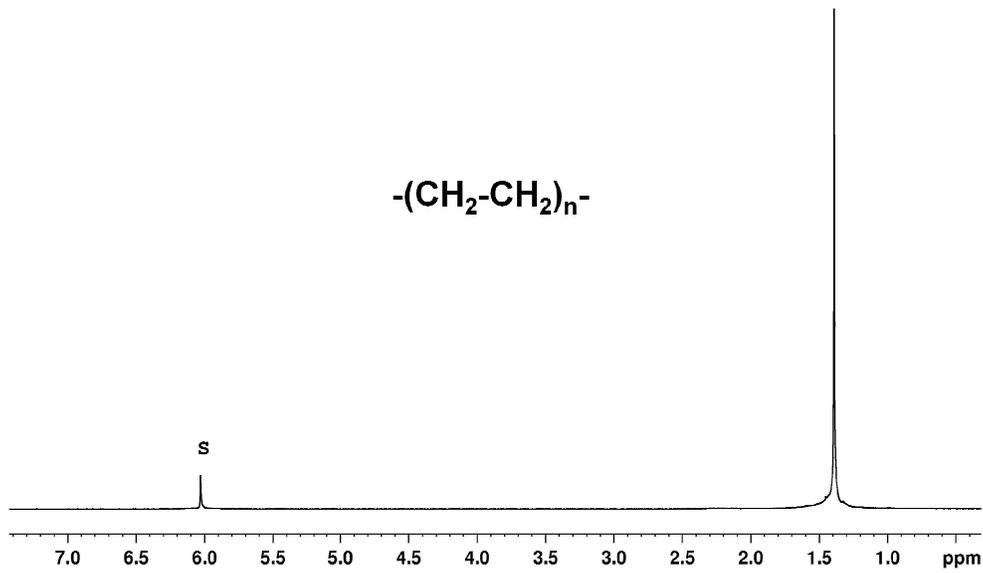
Les solvants habituellement employés pour la RMN en solution du polyéthylène sont le 1,1,2,2-tétrachloréthane deutéré (TCE), l'orthodichlorobenzène deutéré (ODCB).<sup>(47-49)</sup> Même à 120°C, la solubilité de ce polymère reste faible dans ces solvants et il est nécessaire de travailler à faible concentration ( $\leq 20\%$  en masse échantillon/solvant). Pour la charge POSS, le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) à température ambiante s'avère être un bon solvant. Il s'agit donc de trouver un compromis pour les copolymères PE/POSS. Nous présenterons dans un premier temps l'étude du polymère seul dans le 1,1,2,2-tétrachloréthane-( $\text{d}_2$ ), puis nous aborderons l'analyse des spectres de RMN du proton de la charge POSS dans différents solvants. Enfin, la caractérisation des copolymères PE/POSS sera présentée.

#### 3.1.1 Attribution des spectres

---

##### 3.1.1.1 *Le polyéthylène*

La figure 36 présente le spectre de RMN du proton obtenu à 120°C sur le polyéthylène (PE) synthétisé, en solution dans le TCE. La formule développée est rappelée sur la figure même. Le symbole S sur cette figure correspond au signal des protons résiduels du TCE.

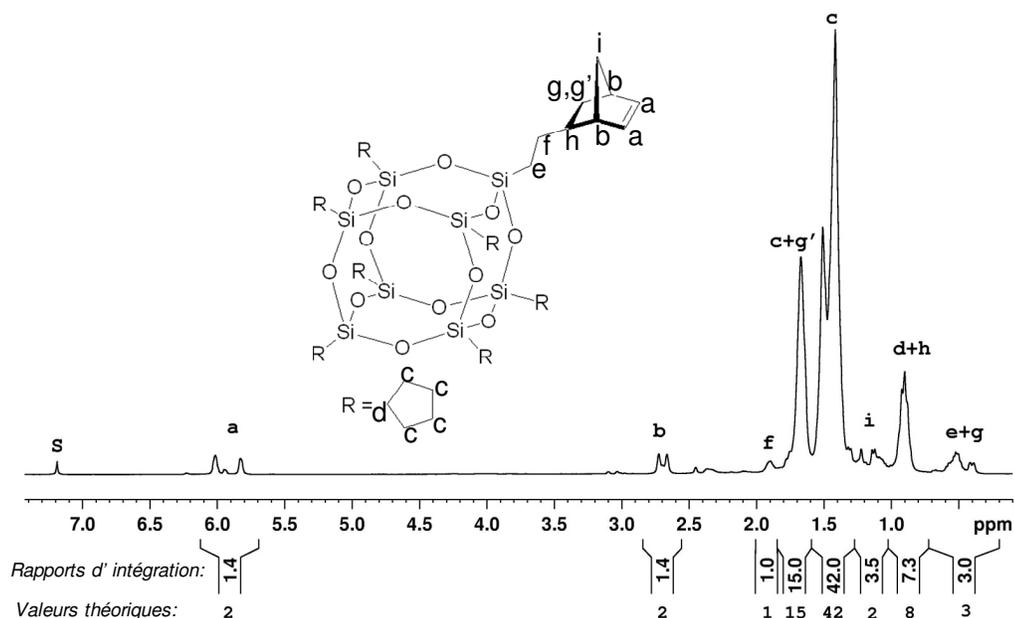


**Figure 36 : Spectre de RMN du  $^1\text{H}$  du PE à  $120^\circ\text{C}$  dans le tétrachloréthane- $(\text{d}_2)$ . "S" indique le pic relatif au solvant.**

Le spectre de RMN du proton du polyéthylène présente un pic à  $\delta=1,4$  ppm, caractéristique des protons des groupements méthylène de la chaîne. Il n'est pas possible, en revanche, de distinguer la réponse des protons en fin de chaînes, car les chaînes de polymère ont une taille trop importante (257 000 g/mol). De plus, ce spectre montre qu'il n'y a pas de résonance associée à des branchements courts, que l'on aurait pu attendre vers  $\delta = 0,8$  ppm.<sup>(50)</sup> Ce résultat est en accord avec le mode de synthèse que nous avons présenté. En effet, la polymérisation par catalyse métallocène ne conduit pas, en principe, à la présence de branches courtes le long des chaînes. En revanche, l'existence de branchements longs ne peut être rejetée, la résonance associée aux protons des  $\text{CH}_2$  de ces branchements étant confondue avec la résonance des protons de la chaîne principale. Si ces branchements longs sont en quantité suffisante pour qu'ils soient décelables, des expériences de RMN du carbone 13 permettront de les identifier.

### 3.1.1.2 *Le POSS*

La figure 37 présente le spectre de RMN du proton de la charge POSS en solution dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ), obtenu à température ambiante. La formule développée est rappelée sur la figure même. Les différents pics de ce spectre ont été attribués sur la base des travaux de Zheng et al. et Haddad et al.<sup>(28, 51)</sup>



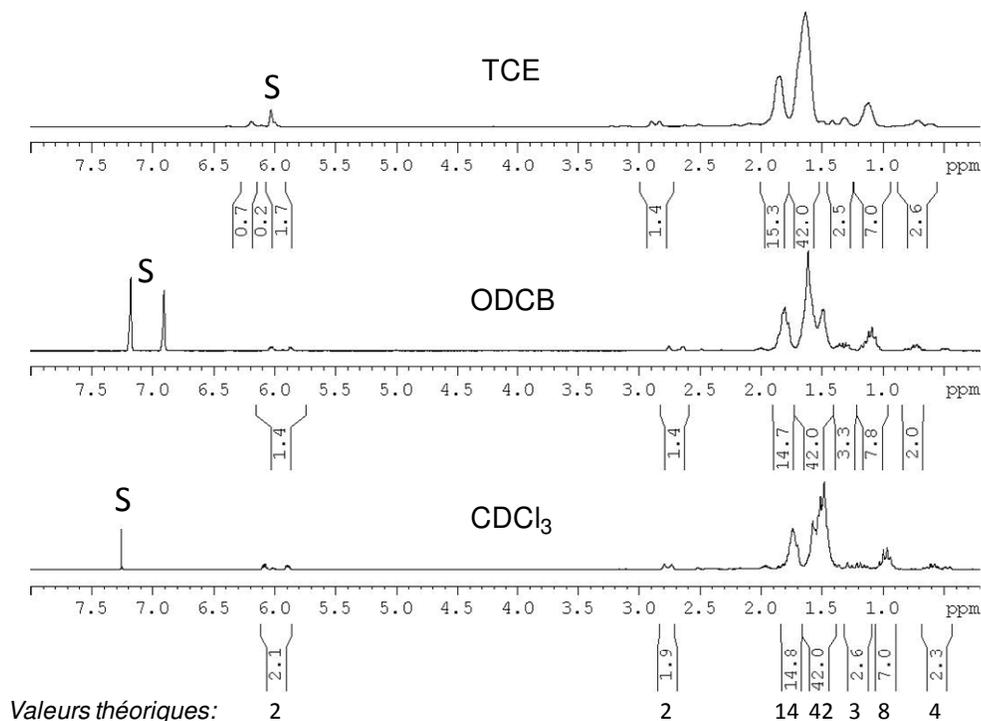
**Figure 37 : Spectre de RMN du  $^1\text{H}$  du POSS à température ambiante dans le chloroforme deutéré. Les groupements organiques R sont des cyclopentyles. "S" indique le pic relatif au solvant. Les rapports d'intégration expérimentaux et leurs valeurs théoriques, calculées à partir de la formule chimique, sont donnés sous le spectre.**

Sur cette même figure sont présentés les rapports d'intégration des massifs correspondant aux différents types de protons du POSS. Les valeurs relatives de ces intégrales sont en bon accord, dans la limite des erreurs expérimentales, avec les proportions calculées à partir de la formule chimique. En particulier, on observe un rapport de 1,4 pour les pics correspondant aux protons *a* de la double liaison du groupement norbornylène ( $\delta = 6$

ppm) et aux protons *b* de ce même groupement ( $\delta = 2,7$  ppm), qui est comparable au rapport théorique de 2. En ce qui concerne les protons des groupements cyclopentyle, on montre que le rapport de 15 pour les pics correspondant aux protons *c* des CH<sub>2</sub> des cyclopentyles et un des protons (*g'*) du groupement norbornylène ( $\delta = 1,7$  ppm), ainsi que le rapport de 42 pour les autres pics correspondant aux protons *c* ( $\delta = 1,4$  ppm), est en accord avec le rapport théorique. Le rapport de 7,3 pour les pics correspondant aux protons *d* des CH des cyclopentyles et un des protons (*h*) du groupement norbornylène ( $\delta = 0,8$  ppm) est comparable au rapport théorique de 8. Enfin, pour les autres pics de plus faible intensité, les rapports d'intégration de 1 et 3,5 correspondant aux protons *f* et *i* ( $\delta = 1,9$  et 1,1 ppm) sont comparables au rapport théorique de 1 et 2. Enfin, le rapport de 3 pour les pics correspondant aux protons *e* et *g* ( $\delta = 0,5$  ppm) est en accord avec le rapport théorique.

### 3.1.1.3 Les copolymères PE/POSS

Dans l'objectif de trouver un solvant pour les nanocomposites, nous avons comparé les spectres de RMN du proton du POSS dans différents solvants du polymère. Rappelons en effet que la mise en solution du polyéthylène présente des contraintes: solvants de type tétrachloréthane-(d<sub>2</sub>) (TCE) et orthodichlobenzène-(d<sub>4</sub>) (ODCB) à haute température. Le chloroforme deutéré employé pour la charge POSS ne peut être utilisé dans le cas du polymère car il présente une température d'ébullition basse (61°C). Aussi, nous avons choisi le tétrachloréthane-(d<sub>2</sub>) (TCE) et l'orthodichlobenzène-(d<sub>4</sub>) (ODCB) qui sont les solvants habituellement employés pour le polyéthylène. La figure 38 présente les spectres de RMN du proton du POSS dans les deux solvants cités précédemment et nous avons aussi présenté le spectre du POSS en solution dans le chloroforme à titre de comparaison.



**Figure 38 : Comparaison des spectres de RMN du <sup>1</sup>H du POSS dans les solvants TCE, ODCB, et CDCl<sub>3</sub>. L'expérience a été réalisée à 120°C pour les solvants TCE et ODCB et à température ambiante pour le CDCl<sub>3</sub>. "S" indique les pics relatifs au solvant. Les rapports d'intégration et les valeurs théoriques, calculées à partir de la formule chimique, sont donnés sous le spectre.**

Nous considérerons que les raies à  $\delta = 0,6$ ; 1,4; 2,9 et 6 ppm sont de trop faible intensité pour être considérées de manière fiable dans l'étude des rapports d'intégration, pour les différents solvants que nous présentons ici. En revanche, nous pouvons observer que le rapport des intégrations pour l'ensemble des protons des groupements cyclopentyle de la charge est très proche dans les différents solvants. Plus précisément, pour les pics correspondant aux protons *d* des groupements cyclopentyle à  $\delta = 1$  ppm, le rapport d'intégration de 7 pour le TCE, 7,8 pour l'ODCB et 7 pour le CDCl<sub>3</sub>, est très proche du rapport théorique de 8. De même, pour les pics correspondant aux protons *c* des cyclopentyles à  $\delta = 1,6$  et 1,9 ppm, les rapports d'intégration de 42 et 15,3 pour le TCE, 42 et 14,7

pour l'ODCB et 42 et 14,8 pour le  $\text{CDCl}_3$ , sont très proches des rapports théoriques de 42 et 14.

D'autre part, nous pouvons mentionner que dans le cas de l'utilisation du TCE, les raies associées à la réponse des protons des cyclopentyles (multiplets à 1,1 ppm, 1,6 et 1,9 ppm) s'élargissent. Il est possible que ce soit l'indication d'une mobilité moléculaire plus faible dans ce solvant, ce qui laisse supposer que la solubilité de la charge est moins facile dans le TCE. Nous pouvons observer, par ailleurs, que le pic relatif au solvant ( $\delta = 6$  ppm) chevauche les résonances ( $\delta = 5,8$  et  $6,1$  ppm) associées aux protons de la double liaison du groupement norbornylène lié à la cage  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$ . Or, la double liaison de ce groupement permet d'introduire des particules POSS comme groupements pendants le long de la chaîne de polymère. Aussi, nous utiliserons ces résonances afin de déterminer la quantité de POSS libre au sein des échantillons, qui n'aurait pas réagi et qui n'aurait pas été éliminé lors des lavages en fin de synthèse. Il sera donc difficile de quantifier le POSS libre avec l'emploi du TCE.

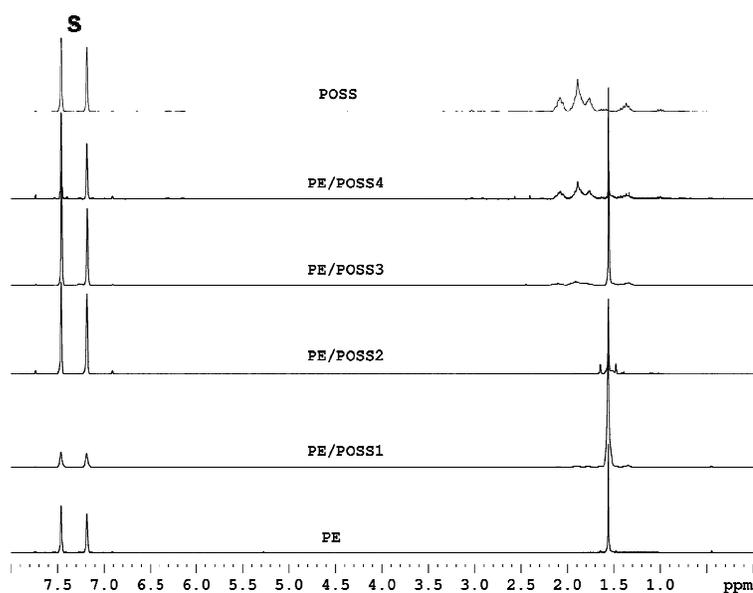
En résumé, il est possible d'utiliser les solvants TCE et ODCB pour l'étude de la charge POSS. Ces solvants sont aussi de bons solvants du polymère, ils représentent donc un bon compromis pour l'étude des copolymères. Néanmoins, nous avons choisi de travailler avec l'ODCB dans lequel les raies sont les plus fines. Nous pourrions présenter l'estimation du taux de charge et de la quantité de POSS libre à partir de l'examen des spectres de RMN du proton des copolymères dans ce solvant ODCB.

Sur la figure 39 sont présentés les spectres de RMN du proton des copolymères dans l'ODCB ainsi que ceux du PE et du POSS à titre de comparaison. Dans la zone  $\delta = 6,5$  à  $8,2$  ppm, nous pouvons identifier les pics du solvant à  $\delta = 7,2$  et  $7,5$  ppm. Les pics de faible intensité présents à  $\delta = 6,9$  ppm et  $7,7$  ppm et systématiquement observés sur tous les échantillons sont liés au solvant (satellites carbone 13). Le rapport de ces pics à ceux observés à  $7,2$  et  $7,5$  ppm est constant. Dans le cas particulier du PE/POSS2, l'origine des pics fins et intenses de part et d'autre du pic à  $1,6$  ppm correspondant aux protons des méthylènes du polymère, reste inexpliquée. Il s'avère que la présence de ces pics fins ne gêne pas l'analyse de nos spectres.

Sur les spectres des copolymères PE/POSS1, PE/POSS2 et PE/POSS3, nous retrouvons les résonances associées aux protons du POSS, excepté les protons oléfiniques. Dans le cas du PE/POSS4, nous distinguons toutes les résonances associées aux protons du POSS et en particulier, les résonances associées aux protons oléfiniques qui sont de faible intensité. C'est un point que nous étudierons plus en détail dans la suite de notre étude

Nous pouvons observer que l'intensité des pics relatifs aux protons des groupes cyclopentyle augmente lorsque la quantité de POSS introduite lors de la synthèse des copolymères augmente, comme attendu.

Nous distinguons aussi les résonances relatives aux protons des unités éthylène du copolymère associées à des séquences de type MMM (M désignant une unité  $-(CH_2-CH_2)-$ ). Dans notre cas, nous n'observons pas sur les spectres de RMN du proton les résonances associées aux unités éthylène fonctionnalisées par des nanoparticules POSS. Ce résultat est en accord avec le faible taux de charge (inférieur à 5%) des copolymères préparés par le Professeur E.B. Coughlin.



**Figure 39 : Spectres de RMN du  $^1H$  des échantillons PE, PE/POSS1 au PE/POSS4 et POSS à 120°C dans l'ODCB. "S" désigne les pics relatifs au solvant.**

### 3.1.2 Détermination du taux de charge

---

Afin de déterminer ce taux de charge, nous avons utilisé les spectres de RMN du proton des échantillons en solution dans l'ODCB. Il est possible d'estimer la fraction de POSS dans chacun des copolymères à partir des aires sous les pics relatifs à la charge et au copolymère. Les résonances que nous avons employées pour ce calcul sont celles associées aux protons des CH des groupements cyclopentyle (protons *d*,  $\delta = 0,8$  ppm) et aux protons du polymère ( $\delta = 1,6$  ppm).

Le tableau 3 présente la fraction molaire déterminée par RMN du proton ainsi que les fractions massiques calculées à partir des fractions molaires de POSS pour l'ensemble des copolymères. Nous pouvons observer que la fraction molaire de POSS dans les copolymères augmente continuellement.

Comme nous le présenterons dans la suite de notre étude, les particules POSS peuvent cristalliser dans le PE/POSS4. Aussi, la solubilisation de cet échantillon s'avère être plus difficile dans l'ODCB et le taux de charge calculé pour celui-ci (et de ce fait, la fraction massique de POSS) est donc entaché d'une erreur importante.

Pour l'ensemble des échantillons PE/POSS, on remarquera que la fraction massique de POSS est grande. En effet, la masse molaire des particules POSS est importante (environ 900 g/mol) en comparaison de celle des unités monomères du PE (28 g/mol).

Echantillon	Fraction molaire de POSS (% en moles)	Fraction massique de POSS (% en poids)
PE/POSS1	1,00±0,20	24,80±4,30
PE/POSS2	1,13±0,15	26,70±1,00
PE/POSS3	2,00±0,12	40,3±0,50
PE/POSS4	9,70±2,00	77,40±41,30

**Tableau 3 : Fraction molaire et fraction massique de POSS effectivement présent dans les échantillons.**

Les fractions molaires peuvent paraître faibles; néanmoins elles correspondent à un régime dans lequel un renfort croissant des propriétés mécaniques a été observé jusqu'à des taux de 5 à 10% molaire.<sup>(29)</sup>

### 3.1.3 Quantité de POSS liée

---

Ayant estimé le taux de charge des copolymères PE/POSS, un point additionnel qu'il nous a paru important de caractériser est la présence de particules POSS non liées de manière covalente à la matrice polymère. Comme nous l'avons expliqué au début de la section 2.1.1.3, nous utiliserons la résonance associée aux protons de la double liaison du groupement norbornylène lié à la cage  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$  de POSS. La présence de cette résonance est la manifestation de l'existence de POSS non lié. A l'aide des spectres de RMN du proton et en comparant l'aire de cette résonance, à  $\delta = 6$  ppm, à celle de la résonance à  $\delta = 1,7$  ppm (protons des méthylènes des cyclopentyles du POSS) dans les différents nanocomposites, nous pouvons estimer la proportion de POSS libre. Dans les échantillons PE/POSS1, PE/POSS2 et PE/POSS3, il n'y a pas trace de POSS libres dans la limite de détection de notre mesure. Pour le PE/POSS4, la quantité de POSS libre est estimée à moins de 2% par rapport à l'ensemble des groupements POSS, ce qui est négligeable. Dans la suite de notre étude, nous ne tiendrons donc pas compte de la présence de ces particules POSS libres dans l'interprétation de nos résultats.

---

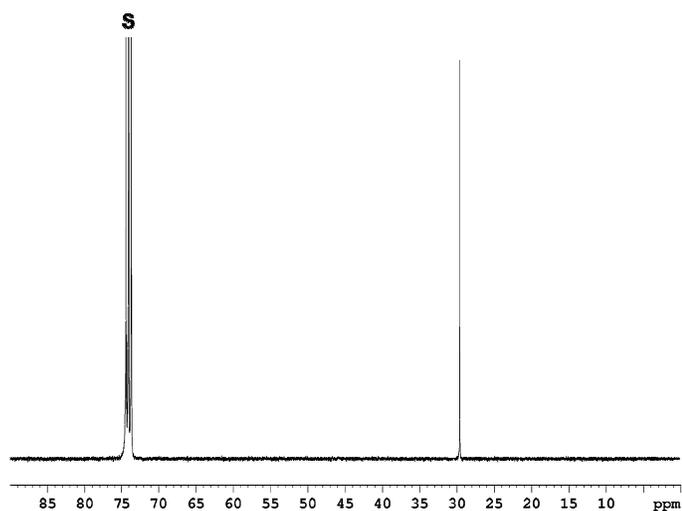
## 3.2 Caractérisation par la RMN du carbone 13 ( $^{13}\text{C}$ ) en solution

### 3.2.1 Le polyéthylène

---

La figure 40 présente le spectre de RMN du carbone 13 obtenu à 120°C sur le polyéthylène dont nous disposons, en solution dans le solvant TCE. Le symbole S sur cette

figure indique le triplet 1 :1 :1 relatif au solvant employé. Nous constatons la présence d'un pic principal à  $\delta = 29$  ppm correspondant aux carbones des unités éthylène de la chaîne. Des résonances provenant de branchements de courte longueur ne sont pas visibles sur notre spectre, résultat que nous avons aussi observé lors de l'analyse des spectres RMN du proton. Ce résultat est en accord avec le mode de synthèse par catalyse métallocène. D'autre part, l'existence de branchements longs n'est pas observée dans la limite de l'erreur expérimentale.



**Figure 40 :** Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du PE à 120°C dans le TCE. "S" indique le pic relatif au solvant.

### 3.2.2 Le POSS

---

La figure 41 présente le spectre de RMN du carbone 13 obtenu à température ambiante sur l'échantillon de POSS, en solution dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Le symbole S sur cette figure indique le triplet 1 :1 :1 relatif au solvant employé. Sur cette même figure sont indiquées les attributions des différents pics sur la base des travaux de Fu et al.<sup>(52)</sup>

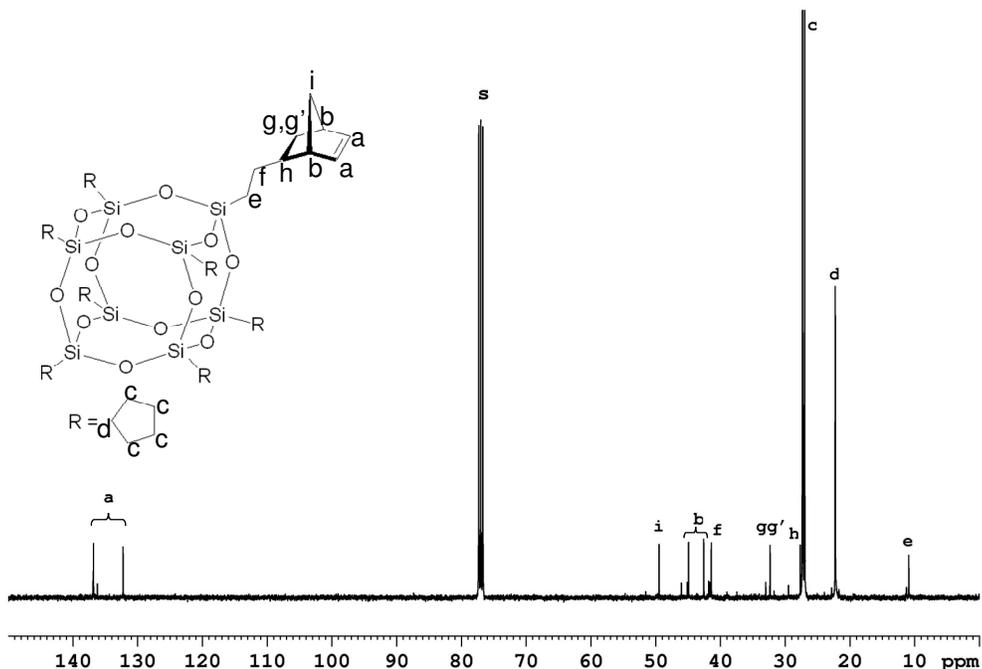


Figure 41 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du POSS dans le  $\text{CDCl}_3$  à température ambiante.

### 3.2.3 Les copolymères PE/POSS

La figure 42 présente les spectres de RMN du carbone 13 non quantitatifs des copolymères en solution dans le TCE, les spectres de RMN du carbone 13 du PE et du POSS sont ajoutés à titre de comparaison. Le symbole S indique le triplet associé au solvant employé.

Dans le cas du POSS seul, toutes les résonances que nous avons identifiées sur le spectre de RMN carbone 13 dans le  $\text{CDCl}_3$  sont de très faible intensité sur le spectre de RMN dans le TCE. En effet, nous avons travaillé à une concentration plus faible que dans le cas de l'utilisation du  $\text{CDCl}_3$ . Comme nous l'avons précisé auparavant, le polymère présente une faible solubilité intrinsèque. Aussi, afin de bien comparer les échantillons entre eux, la concentration en POSS, pour l'échantillon de POSS pur, est du même ordre

de grandeur que celle des copolymères. Sur le spectre de RMN du carbone 13 du POSS seul (haut de la figure 17), nous distinguons uniquement les pics correspondant aux CH<sub>2</sub> des cyclopentyle ( $\delta = 26,8$  et 27 ppm), aux CH des cyclopentyle ( $\delta = 22$  ppm) et aux carbones de la double liaison du groupement norbornylène ( $\delta = 120$  ppm).

Pour chaque copolymère, nous pouvons identifier la résonance associée aux carbones des chaînes de PE à  $\delta = 29$  ppm. En ce qui concerne les résonances associées aux carbones de la charge POSS, nous pouvons distinguer uniquement les pics (de faible intensité) correspondant aux carbones des méthylènes des cyclopentyles, à  $\delta = 26,8$  et 27 ppm.

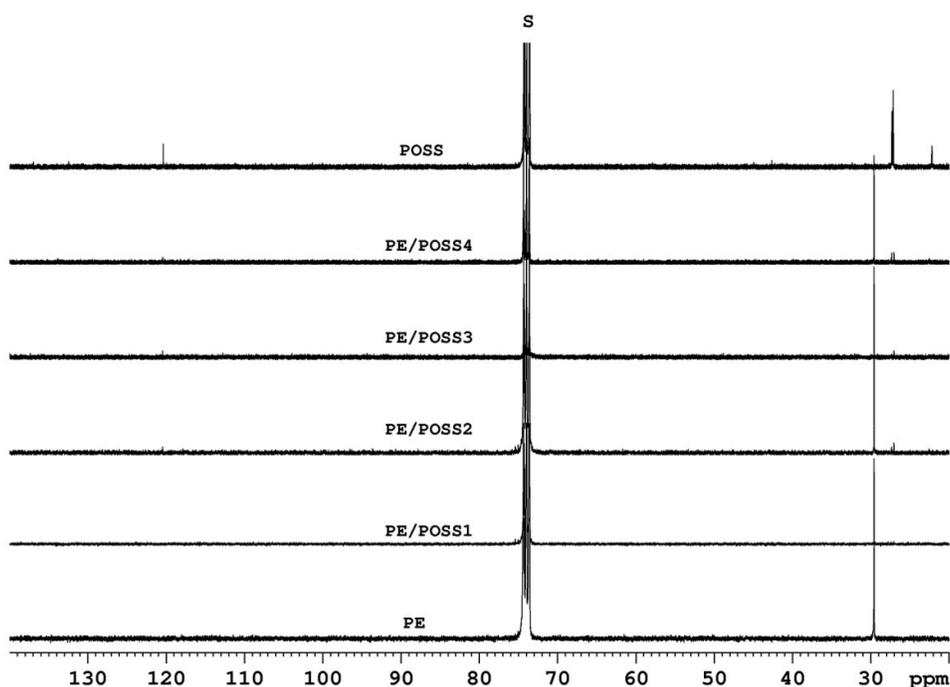


Figure 42 : Spectres de RMN du <sup>13</sup>C des échantillons PE, PE/POSS1 au PE/POSS4 et POSS à 120°C dans le TCE. "S" désigne les pics relatifs au solvant.

Les résonances associées aux carbones de la double liaison du groupement norbornylène ( $\delta = 120$  ppm) sont de trop faible intensité, notamment dans le PE/POSS4, pour nous permettre d'estimer la fraction de POSS libre.

## 4 Conclusion

Connaissant la masse molaire des chaînes, le taux de charge et ayant vérifié que le POSS est essentiellement accroché aux chaînes de polymère, nous pouvons nous interroger sur la répartition des POSS le long des chaînes de polyéthylène. Ce point concerne la microstructure de nos copolymères. Dans le cadre de notre travail, il n'a pas été possible de la déterminer par RMN du carbone 13. Nous avons donc fait l'hypothèse que les nanoparticules POSS sont régulièrement réparties le long des chaînes en accord avec le mode de synthèse utilisé et nous avons calculé le nombre moyen d'unités éthylène (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) entre deux nanoparticules POSS consécutives. Le tableau 4 présente les résultats ainsi obtenus.

Echantillon	Nombre moyen d'unités (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -) entre deux particules POSS consécutives
PE/POSS1	170
PE/POSS2	90
PE/POSS3	52
PE/POSS4	36

**Tableau 4 : Nombre moyen d'unités (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) entre deux particules POSS consécutives.**

Ces résultats seront particulièrement utiles dans l'étude de l'organisation à l'état solide des échantillons que nous présenterons au cours de ce travail.

# **CHAPITRE 4 ETUDE DE L'ORGANISATION MOLECULAIRE EN FONCTION DU TAUX DE CHARGE**



---

# Chapitre 4 Etude de l'organisation moléculaire en fonction du taux de charge

## 1 Introduction

Les structures des échantillons semi-cristallins sont fortement affectées par les procédés de mise en œuvre et présentent une "mémoire" de l'histoire thermique imposée, c'est-à-dire la vitesse de refroidissement ainsi que la température et le temps de cristallisation. Les conditions de synthèse, comme la température de réaction et le processus de cristallisation n'ayant pas été a priori rigoureusement identiques pour tous les échantillons reçus, il nous a paru essentiel, avant d'aborder l'étude de leur organisation à l'état solide, de leur imposer la même histoire thermique afin de pouvoir comparer les différents échantillons. Par ailleurs, il était nécessaire d'obtenir des structures semi-cristallines quasi-invariantes dans le temps, tout du moins pendant la durée de notre étude (trois ans). Nous avons alors appliqué un recuit à l'ensemble de nos échantillons. L'histoire thermique appliquée aux échantillons est présentée sur la figure 43.

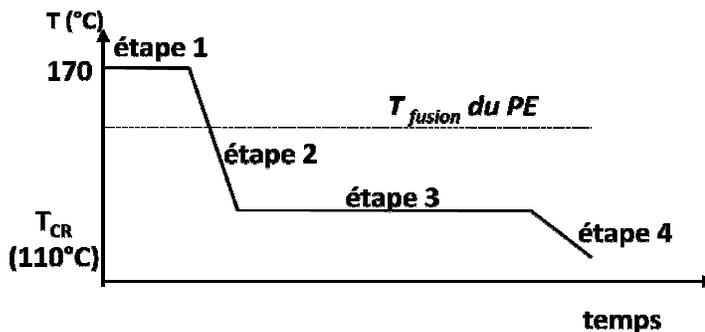


Figure 43 : Histoire thermique appliquée à tous les échantillons, PE et PE/POSS.

Les échantillons sont, dans un premier temps, fondus à une température bien supérieure à la température de fusion du polymère (étape 1) afin d'effacer leur histoire thermique. Puis, au cours de l'étape 2, les échantillons sont rapidement refroidis jusqu'à la température de cristallisation  $T_{CR}$ . L'étape 3 correspond à une phase de recuit. Les échantillons sont maintenus à cette température de cristallisation pendant un temps bien déterminé. Enfin, l'étape 4 indique le retour à la température ambiante.

L'objectif de la première partie de ce chapitre est de présenter les différentes analyses thermiques effectuées sur l'homopolymère PE et, à partir des différents résultats obtenus, de proposer des conditions optimisées du recuit à appliquer à tous les échantillons.

A l'issue de ce recuit, nous avons caractérisé l'organisation moléculaire des différents échantillons afin de déterminer les effets sur la matrice polymère d'un greffage de nanoparticules POSS. Différentes techniques ont alors été employées comme l'analyse thermique différentielle, la diffraction des rayons X aux grands angles et la RMN à l'état solide du proton, du carbone 13 et du silicium 29, afin de préciser l'organisation à l'état solide de ces matériaux hétérogènes.

## 2 Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

---

### 2.1 Protocole adapté pour la cristallisation du polyéthylène (PE)

#### 2.1.1 Température de cristallisation

---

Un premier paramètre de l'étude de la cristallisation du PE est le choix de la température de cristallisation. Il est en effet connu que la vitesse de cristallisation  $v_{CR}$  en fonc-

tion de la température de cristallisation  $T_{CR}$  est décrite de façon empirique par l'expression suivante (équation 1) :<sup>(53)</sup>

$$v_{CR} = v_{CR_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_{CR}}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT_{CR}}\right) \quad (1)$$

pour laquelle les deux composantes exponentielles sont, d'une part, une composante thermodynamique correspondant au processus de nucléation et, d'autre part, une composante cinétique correspondant à la diffusion des segments de chaînes amorphes vers l'interface avec les cristallites.  $\Delta E$  est l'énergie d'activation *apparente\** du processus de transfert de chaînes jusqu'à la surface du cristal en croissance ;  $\Delta G = 4b_0\gamma\gamma_e T_m^\circ / \Delta H_m \Delta T$  est l'énergie libre correspondant à la formation de germes de taille critique ;  $b_0$  est l'épaisseur de la lamelle cristalline ;  $\gamma$  et  $\gamma_e$  sont les énergies de surface du cristal (latérale et de repliement).  $T_m^\circ$  est la température de fusion,  $\Delta T = T_m^\circ - T_{CR}$  et  $\Delta H_m$  est l'enthalpie de fusion du cristal.

A partir de cette équation, nous pouvons donc déduire que la vitesse de cristallisation  $v_{CR}$  tend vers zéro à la température de fusion  $T_m^\circ$ , qu'elle augmente lorsque la température diminue en raison d'une diminution de  $\Delta G$ , qu'elle atteint un maximum pour une température de cristallisation critique  $T_{CRmax}$ , puis diminue en raison d'une augmentation de  $\Delta E$ .

Après avoir amené le polyéthylène à une température de 160°C, c'est-à-dire 20°C au-dessus de sa température de fusion, et après l'avoir laissé au moins 15 min à cette température afin d'effacer complètement son histoire thermique, l'échantillon est rapidement refroidi (20°C/min) jusqu'à une température de cristallisation  $T_{CR}$  de 110°C.

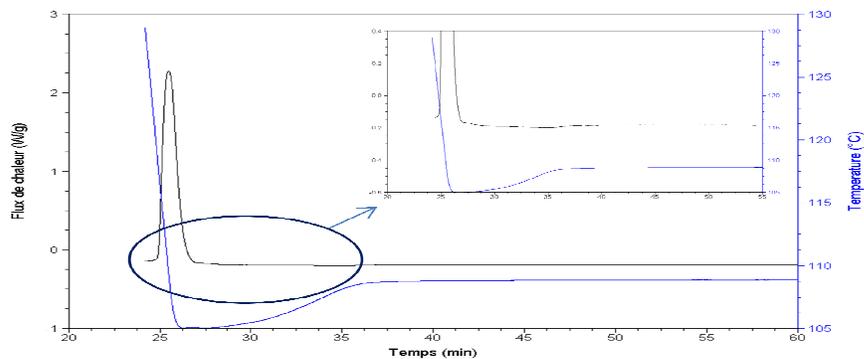
\*à  $T > T_g$ , la loi WLF est appliquée. Dans la formule (1),  $\Delta E$  est fonction de  $(T - T_g)$ .

Afin de maîtriser la cristallisation, l'échantillon est maintenu à cette température  $T_{CR}$  qui est intermédiaire entre la température de transition vitreuse et la température de fusion de notre polymère. Cette température  $T_{CR}$  est proche de la température de cristallisation  $T_{CRmax}$  pour laquelle la vitesse de cristallisation est maximum et qui est calculée à partir de la relation empirique suivante (équation 2):

$$T_{CRmax} = 0,8 \text{ à } 0,9 |T_g (\text{°C})| = 96 \text{ à } 108\text{°C} \quad (2)$$

avec  $T_g$  la température de transition vitreuse, ici environ  $-120\text{°C}$ , pour un polyéthylène ayant les mêmes caractéristiques moléculaires et la même microstructure que le polyéthylène de notre étude.<sup>(3)</sup>

Le résultat de l'expérience précédemment décrite est reporté sur la figure 44. La courbe en bleu permet de suivre la variation de la température en fonction du temps et nous pouvons observer qu'avec l'appareil utilisé au laboratoire, il existe un intervalle de temps d'une dizaine de minutes entre la rampe de descente en température et l'isotherme à  $110\text{°C}$ . En noir, nous pouvons suivre l'exotherme de cristallisation. Il s'avère que la cristallisation du PE est extrêmement rapide (deux minutes environ) et que l'essentiel de la cristallisation du PE se fait pendant la descente en température.<sup>(7)</sup> Le maximum de cristallisation se situe au moment où la température augmente pour se stabiliser à  $110\text{°C}$ .



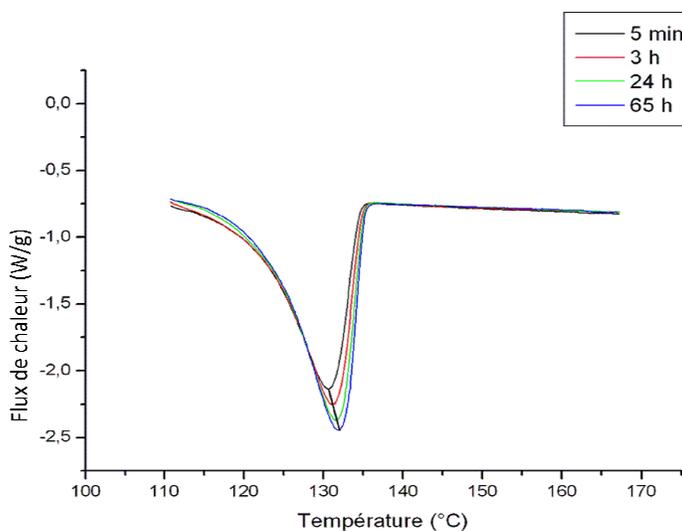
**Figure 44 : Thermogramme obtenu lors du refroidissement de l'échantillon PE depuis l'état fondu à  $110\text{°C}$  (vitesse de refroidissement de  $20\text{°C/min}$ ). En encadré, un grossissement de la zone correspondant au début de l'isotherme à la température de  $110\text{°C}$ .**

## 2.1.2 Variation de la durée de recuit

---

La cristallisation suit deux étapes : la première cristallisation, très rapide, caractérisée par une croissance radiale des sphérulites et une seconde cristallisation, au cours de laquelle les cristallites voient leur taille augmenter par intégration et mise en ordre de segments de chaînes amorphes dans ces régions cristallines. Cette seconde cristallisation est un processus lent. Aussi, afin d'obtenir une structure semi-cristalline quasi-invariante dans le temps, il est nécessaire de bien déterminer la durée du recuit.

Après avoir fait fondre l'échantillon à une température de 160°C, nous procédons à un refroidissement lent (2°C/min) jusqu'à la température de cristallisation déterminée précédemment, c'est-à-dire 110°C. Pendant l'étape de refroidissement, l'échantillon a commencé à cristalliser comme nous l'avons montré précédemment. A  $T_{CR} = 110^\circ\text{C}$  commence alors l'étape de recuit, de durée variable selon l'expérience. Il s'agit donc de mesurer l'aire du pic de fusion à l'issue de différentes durées de recuit, comme illustré sur la figure 45.



**Figure 45 : Evolution du pic de fusion de l'échantillon PE, après différentes durées de recuit à 110°C.**

Nous pouvons observer que l'aire sous le pic de fusion augmente au fur et à mesure de l'allongement de la durée de recuit, ce qui peut être interprété par un épaississement des lamelles cristallines.<sup>(7)</sup> Ce phénomène est aussi illustré par l'accroissement de la température de fusion après augmentation de la durée de cristallisation (figure 46).

Notons aussi la présence d'un faible épaulement vers 115°C sur les pics de fusion correspondant à 5 min et 3 h de recuit. On peut penser qu'il s'agit de la présence de cristallites plus petits, présentant donc une température de fusion plus faible. A mesure que le temps de recuit augmente, cet épaulement se décale vers les plus hautes températures, ce qui correspond à un épaississement des lamelles cristallines, et ces cristaux fondent alors à des températures supérieures. Il est possible que le phénomène de fusion-recristallisation intervienne pendant cette mesure. Il est généralement rencontré pour le polyéthylène<sup>(54)</sup> et il se manifeste par une fusion partielle de l'échantillon accompagné simultanément d'une recristallisation pendant le chauffage. Aussi, les petits cristallites fondent progressivement et, simultanément, de nouveaux cristallites de plus en plus gros et/ou réguliers sont formés, fondant alors à une température plus élevée. La présence de l'épaulement sur les endothermes correspond à la fusion de ces petits cristallites et l'extremum de l'endotherme à la fusion de cristaux plus gros formés pendant le chauffage.

Enfin, il faut préciser que la cristallisation semble pratiquement achevée entre 24h et 65h de recuit à 110°C. Ce paramètre sera pris en compte dans la détermination des conditions de recuit.

### 2.1.3 Détermination du taux de cristallinité $\chi_c$

---

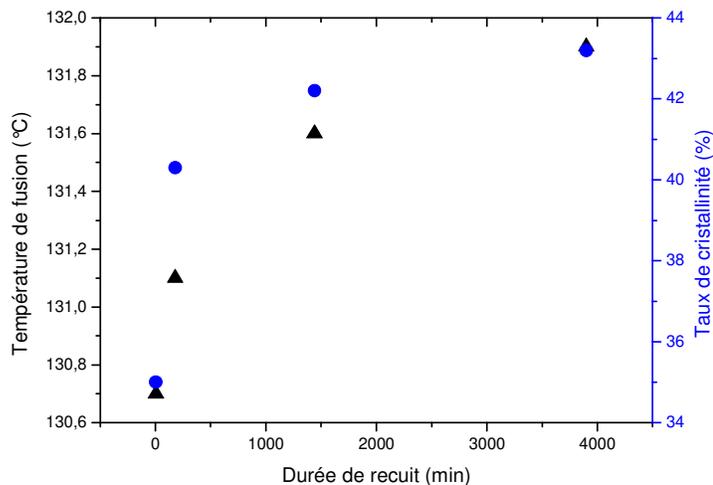
A l'issue du recuit, il est important de s'assurer que le processus de cristallisation est pratiquement achevé. Ceci se traduit, d'une part, par le fait que les lamelles cristallines se sont épaissies et, d'autre part, par un taux de cristallinité maximal. Le procédé habituel de calcul du taux de cristallinité par DSC implique le tracé d'une ligne de base

entre le début et la fin du pic de fusion, puis la détermination de l'enthalpie de fusion à partir de l'aire sous cet endotherme. L'équation 3 permet de déduire le taux de cristallinité  $\chi_c$ :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{f_{\text{exp}}}}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (3)$$

avec  $\Delta H_{f_{\text{exp}}}$  l'enthalpie de fusion expérimentale et  $\Delta H_f^\circ$  l'enthalpie de fusion d'un cristal de taille infinie, ici  $\Delta H_f^\circ = 289 \text{ J/g}$ .<sup>(3)</sup>

La figure 46 présente la variation du taux de cristallinité et de la température de fusion en fonction de la durée du recuit. Ces deux paramètres augmentent avec la durée de recuit pour tendre vers un maximum. En accord avec les données de la littérature<sup>(55)</sup>, ce résultat signifie qu'au-delà de 65 h de recuit à 110°C, la structure semi-cristalline obtenue pour le PE n'évolue plus de façon sensible avec le temps.



**Figure 46 : Variation de la température de fusion (▲) et du taux de cristallinité (●) en fonction de la durée de recuit pour l'échantillon PE.**

---

## 2.2 Etude de la fusion du POSS

Le thermogramme de la figure 47 présente le pic de fusion du POSS pur. L'extrémum de ce pic se trouve à 313.7°C. Ce résultat montre qu'il existe la possibilité pour les particules POSS de cristalliser, paramètre dont nous tiendrons compte dans la description de l'organisation à l'état solide des copolymères PE/POSS. D'autre part, les cristaux formés par ces molécules de POSS sont caractérisés par une température de fusion élevée. Au-delà de la température de fusion la dégradation de ce produit commence, en accord avec une étude de la perte de masse lors d'analyses thermogravimétriques faite par E.B.Coughlin et al.<sup>(29)</sup> Plus précisément, ce sont les groupements organiques de type cyclopentyle liés à la cage de POSS qui se dégradent.

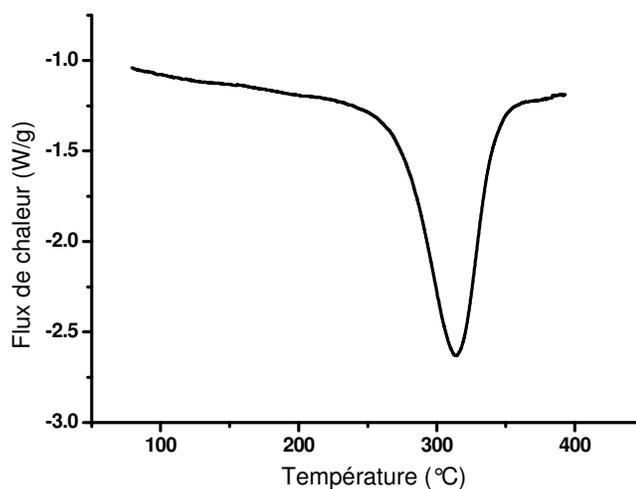


Figure 47 : Pic de fusion de l'échantillon POSS.

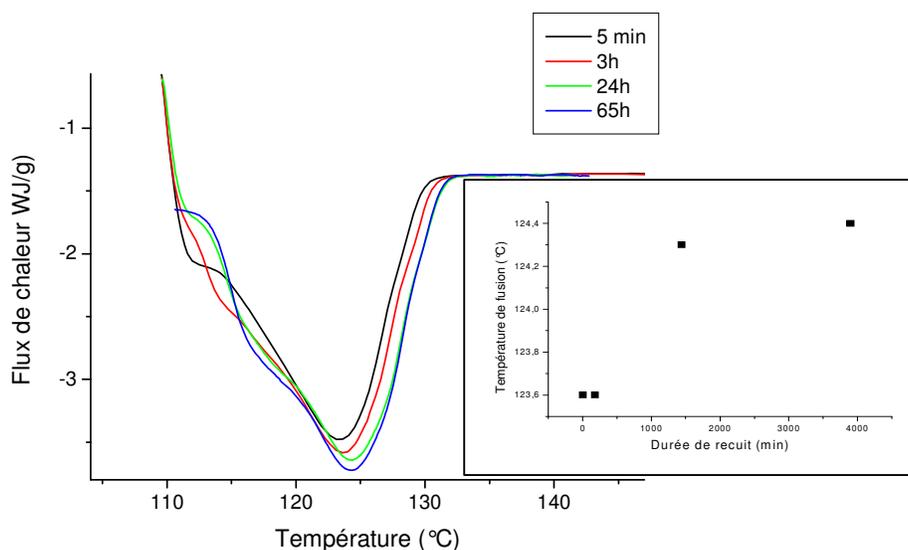
---

## 2.3 Etude de la cristallisation et de la fusion du PE/POSS4

Après avoir exposé les différentes analyses thermiques que nous avons effectuées sur le PE, il nous a paru intéressant d'appliquer les mêmes conditions expérimentales que

celles utilisées pour le PE au copolymère le plus chargé: le PE/POSS4. Nous avons choisi de travailler avec cet échantillon afin de vérifier que le protocole thermique mis en place pour le polymère seul est encore valable pour le copolymère le plus chargé. Il est nécessaire de vérifier que pour les copolymères PE/POSS également, le taux de cristallinité et la température de fusion ne varient plus au-delà de 65 h de recuit à une température de 110°C.

Nous avons appliqué les mêmes durées de recuit que celles employées pour le PE. La figure 48 présente les endothermes de fusion du PE/POSS4 mesurés après les différentes durées de recuit.



**Figure 48 : Evolution du pic de fusion de l'échantillon PE/POSS4 après différentes durées de recuit. En encadré, variation de la température de fusion en fonction de ces mêmes durées.**

Nous pouvons observer que l'aire sous le pic de fusion augmente au fur et à mesure de l'allongement de la durée de recuit. De plus, lorsque que le temps de recuit augmente, l'endotherme se décale vers les hautes températures, ce qui se traduit par une augmentation de la température de fusion (voir graphique en encadré de la figure 48). Ces résultats si-

gnifient que le recuit a permis d'augmenter l'épaisseur des lamelles cristallines du polymère dans le copolymère PE/POSS4.

De plus, nous pouvons distinguer sur chaque endotherme un épaulement : vers 110°C pour 5 min de recuit, vers 113°C pour 3 h de recuit et vers 117°C pour 24 h et 65 h de recuit. Au fur et à mesure que le temps de recuit augmente, cet épaulement se décale donc vers les hautes températures. Ce phénomène signifie que, pour de faibles temps de recuit, des cristaux de petites tailles sont présents et qu'ils fondent à des températures plus basses. En revanche, lorsque le temps de recuit augmente, les cristaux même petits se sont épaissis et ils fondent à des températures supérieures. Le phénomène de fusion-recristallisation, que nous avons précédemment évoqué pour la matrice de polymère seule, permet de justifier la présence de ces différentes populations de cristaux.

Dès 24 h de recuit, la forme de l'endotherme ne varie sensiblement plus ainsi que la température de fusion. Le protocole thermique mis en place pour le PE dans le but d'obtenir des structures quasi-invariantes dans le temps est donc encore valable pour les composites à base de POSS.

Un dernier point à souligner est que la fusion se produit à une température plus faible (123°C) que celle du polyéthylène seul (131°C). Ce phénomène s'explique par une perturbation de la cristallisation du PE provoquée par l'introduction de la charge POSS au sein de la matrice polymère. Nous étudierons plus en détail ce phénomène dans la suite de notre travail.

---

## **2.4 Protocole de préparation des échantillons**

A partir des différentes analyses thermiques décrites précédemment, nous pouvons définir un protocole à appliquer à tous les échantillons, comme illustré sur la figure 49. Il est nécessaire de préciser que le traitement thermique proposé a été mis au point sur de petites quantités d'échantillons, de l'ordre de 10 mg, et qu'il a été transposé à plus grande échelle, c'est-à-dire sur une plus grande quantité d'échantillon (environ 200 mg) pour

permettre, par la suite, l'étude par RMN du solide notamment. De ce fait, nous avons utilisé des temps d'isotherme bien plus longs que ceux obtenus préalablement par DSC.

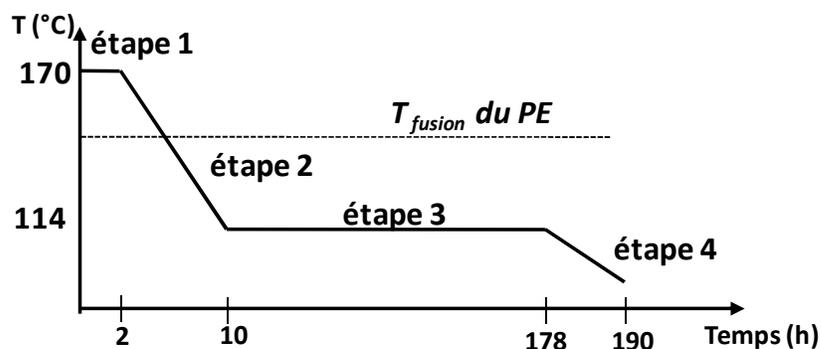


Figure 49 : Histoire thermique appliquée à tous les échantillons, PE et PE/POSS.

Les échantillons sont recuits simultanément dans une étuve sous vide. L'ensemble est chauffé à une température de 170°C et maintenu à cette température pendant 2 h afin d'effacer l'histoire thermique. La température est ensuite diminuée à une vitesse lente, estimée à 0,5°C/min, pour atteindre la température de recuit de 114°C. La température est finalement maintenue pendant une semaine afin que le recuit soit bien optimisé sur une quantité d'échantillon plus importante que pour les expériences DSC. Le retour à la température ambiante est ensuite lent, la vitesse de refroidissement étant estimée à 0,5°C/min.

Nous nous sommes assurés à l'issue du recuit que les échantillons n'avaient pas subi de dégradation. Une première indication est que les échantillons n'ont pas subi de changement de couleur. De plus, la spectroscopie infra-rouge a permis de vérifier que le polyéthylène n'avait pas été altéré par le chauffage, comme le montre l'absence des bandes associées aux groupements carbonyle et hydroxyle (zone des 1700  $\text{cm}^{-1}$  et 3400  $\text{cm}^{-1}$  respectivement).

---

## 2.5 Evolution des propriétés thermiques en fonction du taux de charge

Après avoir fait subir une histoire thermique identique à l'ensemble des échantillons, nous pouvons nous intéresser à la variation des propriétés thermiques des échantillons recuits en fonction du taux de charge. La DSC est la technique que nous avons employée pour cette étude.

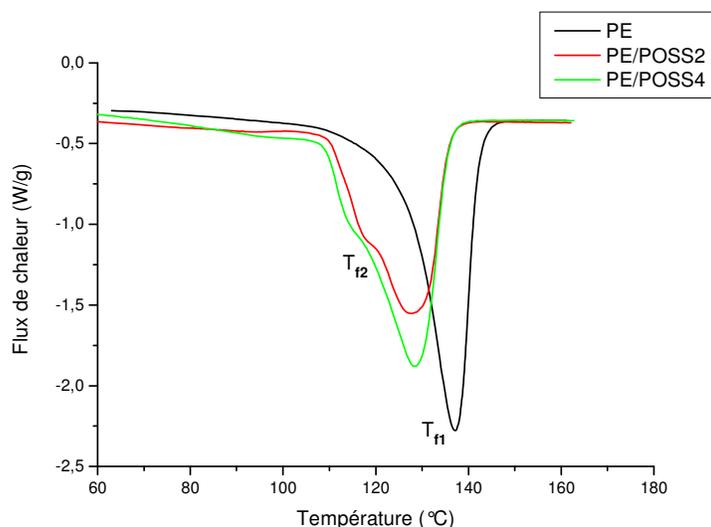
Il s'avère que la température de transition vitreuse du polymère n'a pas pu être observée, même sur le PE/POSS4. Nous présenterons donc uniquement les études relatives à la fusion des cristallites de la matrice polymère. Il est alors possible, à partir du pic de fusion, d'estimer l'épaisseur des lamelles cristallines,  $L_c$ , des copolymères PE/POSS.

### *Détermination de l'épaisseur des lamelles cristalline $L_c$*

Les thermogrammes considérés pour cette étude correspondent à la première rampe de température, qui va de la température ambiante jusqu'à 160°C. Il s'agit en effet d'observer la fusion des cristallites de la matrice polymère juste après recuit. La figure 50 présente l'évolution du pic de fusion après cette première rampe de température pour les échantillons PE, PE/POSS2 et PE/POSS4. Nous pouvons remarquer que la forme des endothermes est différente entre chaque échantillon. Soit  $T_{f1}$  la température de fusion relevée à l'extremum de chacun des endothermes et  $T_{f2}$ , la température de fusion des épaulements que l'on peut distinguer sur chacun des endothermes sauf sur celui du PE. Le tableau 5 présente les différentes valeurs de ces températures.

Nous pouvons remarquer que l'amplitude des endothermes des copolymères PE/POSS2 et PE/POSS4 est plus faible que celle du polymère seul, ce qui traduit un taux de cristallinité plus faible dans les copolymères que dans le polymère seul. Cependant, nous ne présenterons pas l'estimation du taux de cristallinité des copolymères à partir des expériences de DSC, car les mesures sont faussées par le phénomène de fusion-recristallisation. Les mesures de diffraction des rayons X, que nous exposerons au cours

de notre travail, permettront de calculer précisément ce taux en fonction de la concentration en nanoparticules POSS.



**Figure 50 : Evolution du pic de fusion des échantillons PE, PE/POSS2 et PE/POSS4, après recuit.**

	$T_{f1}$ (°C)	$\sigma_e$ (J/m <sup>2</sup> )	$L_{c1}$ (Å)
PE	137	0,048 <sup>(53)</sup>	270
PE/POSS2	128	0,066 <sup>(43)</sup>	150
PE/POSS4	128	0,066 <sup>(43)</sup>	150
	$T_{f2}$ (°C)	$\sigma_e$ (J/m <sup>2</sup> )	$L_{c2}$ (nm)
PE/POSS2	117	0,075 <sup>(43)</sup>	90
PE/POSS4	114	0,075 <sup>(43)</sup>	80

**Tableau 5 : Valeurs de  $T_{f1}$  et  $T_{f2}$  pour les échantillons PE, PE/POSS2 et PE/POSS4 ainsi que les épaisseurs cristallines  $L_c$  calculées pour chacune des températures de fusion. Les valeurs des énergies de surface de repliement  $\sigma_e$  sont tirées de la littérature.<sup>(43)</sup>**

Un premier point à souligner est que le PE après recuit présente une température de fusion  $T_{f1}$  plus élevée qu'avant recuit : 134°C avant recuit et 137°C après recuit, ce qui est significatif de l'efficacité de notre recuit. D'autre part, nous remarquons que la tempé-

rature de fusion  $T_{f1}$  des copolymères est plus faible que celle du polymère seul. Coughlin et al. ont aussi observé cet effet dans des copolymères PE/POSS pour lesquels les taux de charge étaient du même ordre de grandeur que ceux de nos échantillons.<sup>(29)</sup> Nous pouvons aussi souligner que les températures de fusion  $T_{f1}$  des échantillons PE/POSS2 et PE/POSS4 sont identiques, phénomène que nous pouvons attribuer à la fusion-recristallisation.

Les épaulements aux températures  $T_{f2}$ , pour les copolymères présentés, résultent de l'existence de lamelles cristallines d'épaisseur plus faible. Il n'est pas à exclure que le phénomène de fusion-recristallisation joue un rôle dans la forme exacte des épaulements.

A partir de ce pic de fusion, il est possible de calculer l'épaisseur cristalline  $L_c$  du polymère pour les différentes populations de cristaux présentes : soit  $L_{c1}$  l'épaisseur des cristallites fondant à la température de fusion  $T_{f1}$  et  $L_{c2}$ , l'épaisseur des cristallites fondant à la température de fusion  $T_{f2}$ .  $L_c$  est estimée à partir de la relation de Gibbs-Thomson (équation 4).<sup>(56)</sup>

$$T_f = T_f^\circ \left(1 - \frac{2\sigma_e}{L_c \cdot \rho_c \cdot \Delta H^\circ}\right) \quad (4)$$

avec  $\sigma_e$ , l'énergie de surface des repliements de chaînes du PE dont la valeur varie en fonction de la température de fusion (voir tableau 5).<sup>(43)</sup>  $\rho_c$  est la densité de la phase cristalline que l'on prendra ici égale à  $1 \text{ g/cm}^3$  et  $\Delta H^\circ_f$ , l'enthalpie de fusion d'un cristal de PE de dimensions infinies, égale à  $295 \text{ J/g}$  à  $T_f^\circ = 142^\circ\text{C}$ .<sup>(53)</sup> Le tableau 5 présente les résultats pour  $L_{c1}$  et  $L_{c2}$  du PE, PE/POSS2 et PE/POSS4.

Notons que la valeur de  $L_{c1}$  déterminée pour le PE seul est en bon accord avec les données de la littérature pour des conditions de recuit similaires aux nôtres.<sup>(4,41)</sup> D'autre part, ces résultats montrent que les épaisseurs cristallines  $L_{c1}$  et  $L_{c2}$  sont plus faibles dans les copolymères que dans le polymère seul. Les nanoparticules POSS peuvent être considérées comme des défauts introduits le long de la chaîne de polyéthylène, qui gênent la cristallisation du polymère. De ce fait, nous pouvons supposer que la présence de petits

cristallites dans ces copolymères favorise le phénomène de fusion-recristallisation intervenant pendant la rampe en température. Nos échantillons peuvent être comparés à des copolymères éthylène- $\alpha$ -oléfines pour lesquels on observe une décroissance de l'épaisseur des lamelles, lorsque la teneur en comonomère augmente.<sup>(9)</sup>

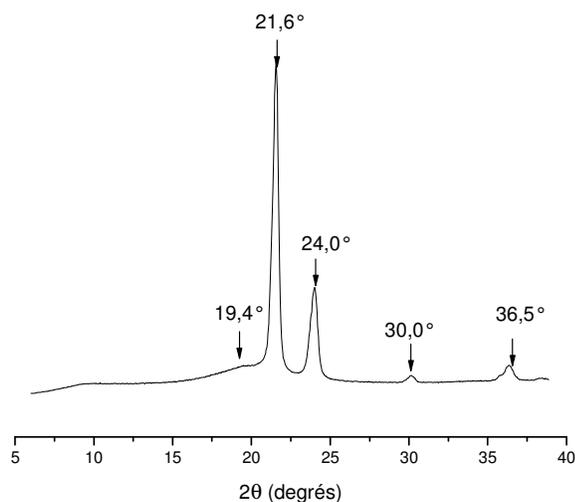
### 3 Etude par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

L'étude expérimentale de la cristallinité peut aussi être faite par la technique de diffraction des rayons X aux grands angles. Contrairement à la DSC, les expériences de WAXS se font à température ambiante, ce qui permet d'éviter des modifications structurales induites par un balayage en température. De plus, les expériences de WAXS fournissent des informations concernant l'arrangement des chaînes dans le cristal et permettent de définir les paramètres cristallographiques de nos systèmes. Enfin, nous pourrions aussi déduire de nos expériences le taux de cristallinité et les dimensions des cristallites dans les différents échantillons.

---

#### 3.1 Etude de la structure cristalline du PE

Le diffractogramme du PE recuit est présenté sur la figure 51. Nous observons cinq pics fins localisés à  $2\theta = 19,4^\circ$ ,  $21,6^\circ$ ,  $24,0^\circ$ ,  $30,0^\circ$  et  $36,5^\circ$ , surmontant un halo centré autour de  $2\theta = 19^\circ$ . Les réflexions de plus faible intensité ne seront pas considérées ici. Les pics fins sont caractéristiques de la phase cristalline et le halo est caractéristique de la phase amorphe.



**Figure 51 : Diffractogramme du PE recuit.**

Les distances inter réticulaires ( $d_{hkl}$ ) ont été calculées à partir de la formule de Bragg qui relie l'angle de diffraction  $2\theta$  aux distances  $d_{hkl}$  entre les plans (hkl) successifs du réseau cristallin et à la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement incident :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

avec  $n$ , entier non nul correspondant soit au premier ordre ( $n=1$ ) soit aux ordres supérieurs ( $n>1$ ) et  $\lambda = 0.154$  nm, correspondant à la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre.

L'indexation des différents pics de Bragg a été faite à partir des travaux de Russel et al.<sup>(5)</sup> et Zheng et al.<sup>(34)</sup>, les résultats sont présentés dans le tableau 6.

2θ (deg)	d (Å)	hkl	Réseau cristallin
19,4	4,5	001	Monoclinique
21,6	4,1	110	Orthorhombique
24,0	3,7	200	Orthorhombique
30,0	2,9	210	Orthorhombique
36,5	2,4	020	Orthorhombique

**Tableau 6 : Indexation des réflexions du PE, d'après Russel et al.<sup>(5)</sup> et Zheng et al.<sup>(34)</sup>.**

Les études sur le PE montrent que ce polymère peut cristalliser sous deux formes cristallines, la forme monoclinique et la forme orthorhombique.<sup>(5)</sup> Lorsque le polymère est soumis à une contrainte ou même lors d'un recuit long, il est observé qu'une modification de la structure orthorhombique entraîne la formation d'une autre forme cristalline, moins stable, la phase monoclinique. Pour chacune de ces morphologies cristallines, les chaînes de polymère sont sous la forme de zig-zag planaires (conformations trans). Ce qui diffère d'une forme cristalline à l'autre est l'arrangement des chaînes dans la maille cristalline.

Dans notre cas, nous identifions, pour la forme orthorhombique, quatre réflexions à  $2\theta = 21,6^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $30,0^\circ$  et  $36,5^\circ$ . Pour la forme monoclinique, nous distinguons un pic de faible intensité à  $2\theta = 19,4^\circ$ , mais il existe un pic supplémentaire à  $2\theta = 23,1^\circ$  qui est confondu avec un pic correspondant à la forme orthorhombique à  $2\theta = 24^\circ$ .

Le tableau 7 reporte la largeur à mi-hauteur de chaque pic. Précisons que dans le cas de la réflexion à  $2\theta = 19,4^\circ$ , nous ne pouvons pas estimer sa largeur à mi-hauteur, le pic étant superposé avec le halo amorphe.

$2\theta$ (deg)	Largeur à mi-hauteur (deg)
21,6	0.53
24,0	0.63
30,0	0.62
36,5	0.78

**Tableau 7 : Largeurs à mi-hauteur en degrés de chaque pic de Bragg du PE.**

À partir des réflexions à  $2\theta = 21,6^\circ$ ,  $2\theta = 24^\circ$  et  $2\theta = 30^\circ$ , il est possible de calculer les paramètres de la maille orthorhombique a, b et c en utilisant la formule 2 ci-dessous :

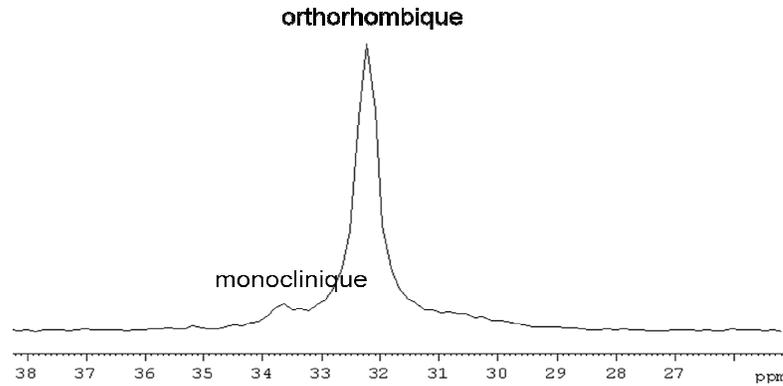
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} h^2 + \frac{1}{b^2} k^2 + \frac{1}{c^2} l^2 \quad (2)$$

Les valeurs des paramètres calculés sont présentées dans le tableau 8. Les résultats sont en accord avec ceux de la littérature.<sup>(3)</sup> En ce qui concerne la phase monoclinique, les valeurs des paramètres de cette maille que nous présentons sont celles de la littérature.<sup>(3)</sup>

Système cristallin	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Orthorhombique	7,4	4,9	2,5
Monoclinique <sup>(4)</sup>	8,0	4,7	2,5

**Tableau 8 : Paramètres de maille des différentes formes cristallines du PE.**

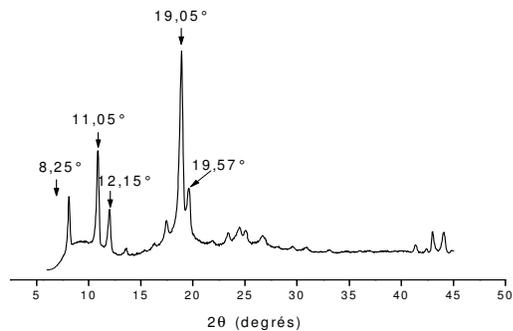
Il est intéressant d'estimer la proportion de la phase monoclinique par rapport à la phase orthorhombique. Sur le diffractogramme que nous avons présenté (figure 52), le pic correspondant à la phase monoclinique à  $2\theta = 19,4^\circ$  est peu intense et surmonte le halo amorphe ; de plus, l'autre réflexion relative à la forme monoclinique est confondue avec une réflexion correspondant à la forme orthorhombique. Il ne nous est donc pas possible, à partir de ce diffractogramme, d'estimer de façon précise la proportion d'une phase par rapport à l'autre. Qualitativement, la phase monoclinique représente quelques pourcents. Pour une estimation plus précise, une expérience de RMN à l'état solide (RMN du carbone 13) utilisant une séquence de polarisation croisée proton vers carbone 13, à temps de contact très court (20  $\mu$ s), est utilisée. Cette expérience permet d'isoler les phases cristallines monoclinique et orthorhombique. Le spectre de RMN du carbone 13 obtenu (figure 26) présente les pics relatifs à la phase cristalline orthorhombique ( $\delta = 32,2$  ppm) et monoclinique ( $\delta = 33,7$  ppm). Nous supposons que la force des couplages carbone – proton est du même ordre de grandeur dans les deux phases au moment de la polarisation croisée. Aussi, le rapport des aires relatives à chaque pic nous permet de déterminer que la phase monoclinique représente 6% de l'échantillon.



**Figure 52 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  CP/MAS/DD du polyéthylène, à temps de contact court = 20  $\mu\text{s}$ .  
Sur cette figure, les pics relatifs à la phase monoclinique et orthorhombique sont indiqués.**

### 3.2 Etude de la structure cristalline du POSS

La figure 53 présente le diffractogramme de poudre du POSS.



**Figure 53 : Diffractogramme du POSS.**

Nous observons cinq réflexions principales à  $2\theta = 8,25^\circ$ ,  $11,05^\circ$ ,  $12,15^\circ$ ,  $19,05^\circ$  et  $19,57^\circ$ , les autres réflexions d'intensité plus faible ne seront pas considérées ici. Tous les pics correspondant à ces réflexions sont fins: la largeur à mi-hauteur est d'environ  $0,3^\circ$ , ce qui correspond à des cristaux de taille importante.

Les distances inter réticulaires  $d_{hkl}$  ont été calculées à partir de la formule de Bragg. L'indexation des pics de Bragg est faite à partir des travaux de Waddon et al.<sup>(33)</sup>, excepté celui à  $2\theta = 19,57^\circ$  dont nous ne présenterons pas l'indexation. Les résultats sont présentés dans le tableau 9.

$2\theta$ (deg)	$d_{hkl}$ (Å)	hkl
8,25	10,7	101, $\bar{1}11$
11,05	7,99	110, $2\bar{1}0$ , $\bar{2}10$
12,15	7,2	$\bar{1}02$ , 012
19,05	4,65	113, $\bar{2}13$ , $\bar{1}23$ , 300, 333

**Tableau 9 : Indexation de différentes réflexions du POSS**

Ce diffractogramme peut être interprété comme résultant d'un réseau hexagonal dont les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont calculés à partir de la formule 3 suivante :

$$\frac{2\sin\theta}{\lambda} = \sqrt{\frac{l^2}{c^2} + \frac{4}{3a^2} \times (h^2 + k^2 + hk)} \quad (3)$$

En utilisant les réflexions à  $2\theta = 8.2^\circ$  pour  $hkl = 101$  et  $2\theta = 19^\circ$  pour  $hkl = 300$ , les paramètres  $a = 16,1 \text{ \AA}$ , et  $c = 17,1 \text{ \AA}$  sont déterminés. Ces résultats sont en accord avec ceux d'E.B. Coughlin, obtenus pour une charge POSS possédant les mêmes groupements organiques que la nôtre.<sup>(33)</sup> La figure 28 illustre l'organisation cristalline de ces particules. Le nombre de motifs par maille hexagonale est de trois molécules de POSS. On peut aussi la décrire à l'aide d'une maille rhomboédrique (voir figure 54) et dans ce cas, le nombre de POSS par maille est de un.

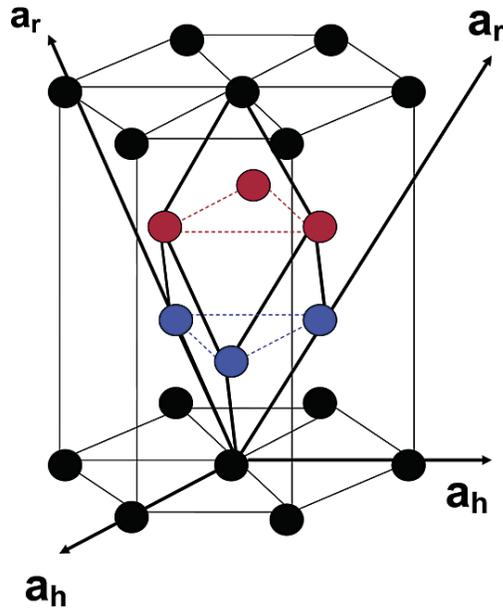
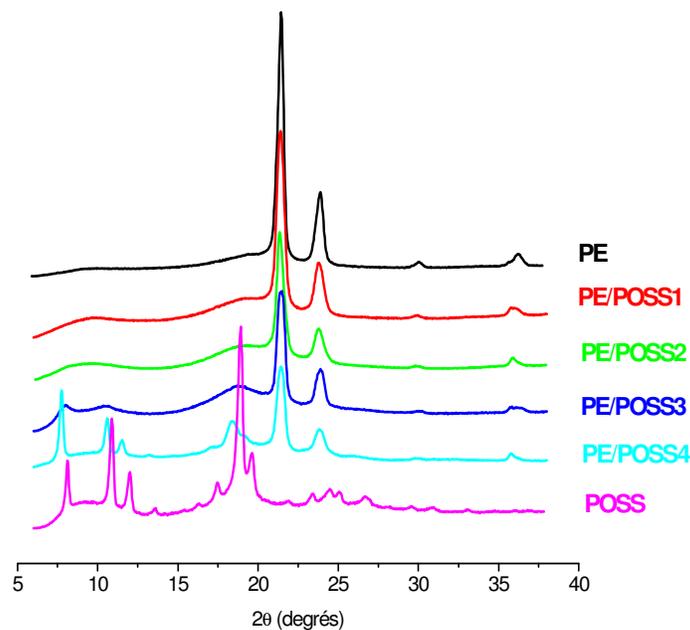


Figure 54 : Schéma d'une maille hexagonale de POSS et relation avec la maille rhomboédrique (points rouges et bleus).<sup>(33)</sup>

---

### 3.3 Etude des propriétés cristallines des copolymères PE/POSS

Après avoir présenté les caractéristiques des structures cristallines du polymère et de la charge, nous allons étudier les propriétés cristallines des copolymères. Les diffractogrammes des différents échantillons en fonction du taux de charge sont présentés sur la figure 55. Pour comparaison, les diffractogrammes du PE et du macromonomère POSS sont aussi présentés.



**Figure 55 : Diffractogrammes des différents copolymères en fonction du taux de charge.**

Un premier point à souligner est que le PE est cristallin dans tous les échantillons.

Pour les échantillons les moins chargés, le PE/POSS1 et le PE/POSS2, seuls les pics de Bragg relatifs aux cristallites de PE sont observés. Dans le PE/POSS3, les pics de Bragg les plus intenses du POSS commencent à apparaître. Enfin pour l'échantillon le plus chargé en POSS, le PE/POSS4, les pics de Bragg relatifs aux cristallites du POSS sont bien visibles. Ces résultats mettent en évidence que lorsque le taux de charge augmente, il y a formation de structures cristallines de POSS. Une étude plus détaillée de ces résultats sera présentée dans la section consacrée au calcul de la taille des cristallites de POSS.

Notons également que la position des pics du PE reste constante dans les copolymères PE/POSS, ce qui indique que les dimensions de la maille cristalline du polymère ne sont pas affectées par l'introduction de la charge. La taille de la charge POSS ne permet

pas son insertion dans le cristal de PE : elle est nettement supérieure à la distance entre chaînes de PE (15 Å contre 7,4 Å).

D'autre part, nous remarquons que lorsque le taux de charge augmente, les réflexions associées au PE diminuent en intensité. Ce résultat signifie que le taux de cristallinité du PE diminue à mesure que le taux de charge augmente. Nous reverrons ce point ultérieurement dans cette section.

D'autre part, nous observons que la largeur de ces raies augmente. Ainsi, pour la réflexion la plus intense du PE à  $2\theta = 21,6^\circ$ , la largeur à mi-hauteur est de  $0,58^\circ$  pour le PE/POSS2 et  $0,64^\circ$  pour le PE/POSS4. Ce phénomène s'explique par une diminution de la taille apparente ( $L_{hkl}$ ) des cristallites dans les copolymères, point que nous aborderons aussi dans notre travail.

En revanche, les réflexions correspondant au POSS augmentent en intensité et la largeur de ces raies diminue lorsque le taux de charge augmente. Par exemple, pour le pic à  $2\theta = 8,2^\circ$ , la largeur à mi-hauteur pour le PE/POSS3 est d'environ  $0,60^\circ$  et, pour le PE/POSS4, elle est d'environ  $0,25^\circ$ . Ce dernier résultat signifie que lorsque le taux de charge augmente, la taille apparente ( $L_{hkl}$ ) des cristallites de POSS croit.

### 3.3.1 Détermination de la taille apparente des cristaux $L_{hkl}$ en fonction du taux de charge

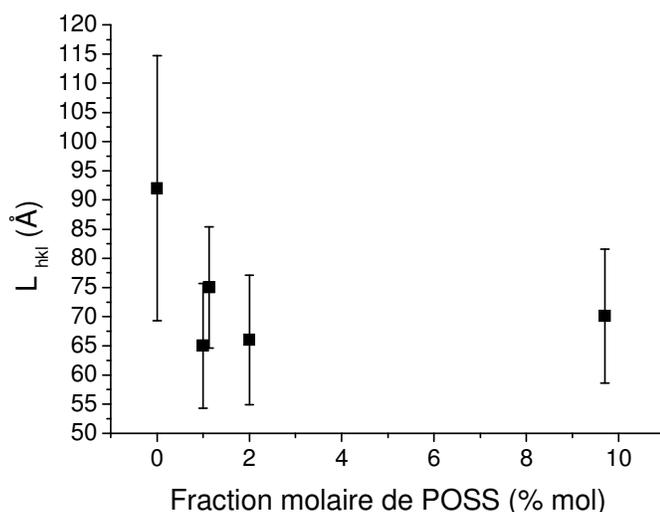
---

#### 3.3.1.1 *Taille des cristallites du polyéthylène*

La formule de Scherrer permet de déterminer la dimension  $L_{hkl}$  des cristaux dans la direction normale aux plans réticulaires (hkl), à partir de la largeur à mi-hauteur de la réflexion hkl: <sup>(4)</sup>

$$L_{hkl} = \frac{F\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

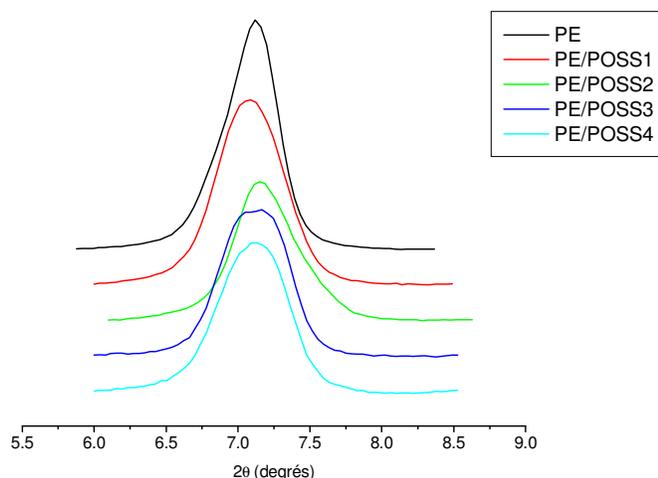
Dans cette relation,  $F$  est un facteur de structure, 0,9 en général pour les polymères ;  $\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg considéré et  $\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau incident. Dans nos expériences il s'agit de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre pour laquelle  $\lambda=1,54\text{\AA}$ . Nous avons choisi de travailler avec la réflexion la plus intense du PE, c'est-à-dire celle à  $2\theta = 21,6^{\circ}$ , attribuée aux plans réticulaires 110. En effet, elle correspond à la forme orthorhombique majoritaire dans notre PE et elle n'est pas entachée par une réflexion correspondant à la forme monoclinique, comme c'est le cas pour le pic à  $2\theta = 24^{\circ}$ . La figure 56 illustre la variation de  $L_{110}$  en fonction de la fraction molaire de POSS.



**Figure 56 : Variation de  $L_{110}$  en fonction de la fraction molaire de POSS.**

D'après cette figure, la taille apparente des cristallites de polymère est plus faible dans les copolymères que dans le polymère seul. Ce résultat signifie que la présence de la charge POSS a comme effet immédiat d'entraîner la formation de plus petites lamelles dans les copolymères que dans le polymère seul. D'autre part, nous pouvons observer que dans les copolymères, il n'y a pas de variation sensible de la taille de cristallites à mesure que le taux de charge augmente. Afin de discuter ce dernier résultat, nous avons comparé

la forme de la raie à  $2\theta = 21,6^\circ$  en tenant compte du taux de cristallinité pour chacun des copolymères, comme le montre la figure 57. Nous observons que l'allure de cette raie est différente pour le PE et pour les copolymères et de plus en plus différente au fur et à mesure que la fraction molaire de POSS augmente. Ce résultat peut s'interpréter en considérant qu'il s'agit d'une raie composite, ce qui signifie que ces échantillons présentent une distribution de la taille des cristallites. D'autre part, nous pouvons indiquer que le sommet de la raie du PE/POSS3 et du PE/POSS4 montre une forme arrondie, ce qui n'est pas le cas des autres échantillons (PE, PE/POSS1 et PE/POSS2). Cette forme arrondie signifie qu'il existe une proportion plus importante d'espèces à raie large. Aussi, nous pouvons expliquer ce résultat par le fait que les copolymères PE/POSS3 et PE/POSS4 présentent une population importante de petits cristaux, comme nous l'avons aussi observé en DSC.



**Figure 57 : Evolution de la forme de raie à  $2\theta = 21,6^\circ$  en fonction de la fraction molaire de POSS et du taux de cristallinité.**

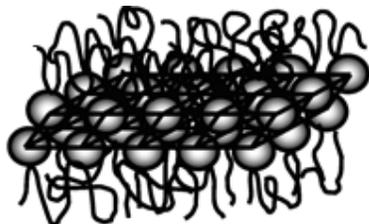
Les différentes études que nous venons d'exposer permettent de montrer que la taille  $L_{110}$  que nous avons calculée n'est pas représentative de l'évolution de la taille des cristallites lorsque le taux de charge augmente. Néanmoins, nous pouvons souligner que cette taille diminue sensiblement du PE aux copolymères.

### 3.3.1.2 Taille des cristallites de POSS

La croissance de l'intensité des pics du POSS et la diminution de leur largeur signifient que la quantité de cristallites de POSS augmente et que leur taille est plus importante à mesure que le taux de charge augmente. Dans le PE/POSS4, le pic de Bragg à  $2\theta=11^\circ$ , attribué aux plans réticulaires (110), est fin mais tout de même plus large que le pic observé dans le POSS seul. En appliquant la formule de Scherrer,  $L_{110}$  est calculée pour le PE/POSS4 :  $L_{110}=108\text{\AA}$ . Cette réflexion a été choisie car elle la plus intense parmi les réflexions associées aux régions cristallines de POSS. Dans les autres composites, cette taille apparente ne sera pas déterminée car ce pic de Bragg est de faible intensité et sa largeur à mi-hauteur, difficile à déterminer. Ces résultats sont en accord avec des travaux de Zheng et al. qui portent sur l'étude de systèmes PE/POSS très similaires aux nôtres.<sup>(34)</sup>

Rappelons que, dans nos copolymères, la charge POSS est liée de façon covalente à la chaîne de PE. L'agrégation et la cristallisation du POSS sont donc limitées par la topologie de la chaîne "hôte". Il existe des contraintes spatiales imposées à la formation des cristallites de POSS. Il paraît évident que le développement en trois dimensions des cristallites de POSS est impossible et, selon Zheng et al., les cristaux de POSS ne peuvent alors former qu'une structure colonnaire (à une dimension) ou au mieux une structure lamellaire (à deux dimensions).<sup>(36)</sup> Dans le schéma bidimensionnel, les POSS sont auto-assemblés et les chaînes de polymère sont ancrées aux plaquettes. La figure 58 illustre l'organisation en plaquettes formées par l'assemblage de nanoparticules de POSS. Des clichés de microscopie électronique à transmission pour des copolymères polybutadiène/POSS ont montré qu'à fort taux de charge, des morphologies lamellaires de POSS ont effectivement été observés. Dans le cas du PE/POSS4, nous avons observé que les diffractogrammes (figure 55) présentent clairement des pics de Bragg relatifs aux cristallites de POSS. Si nous supposons que ce composite le plus chargé est décrit lui aussi par une organisation en plaquettes, nous pouvons estimer le nombre de particules POSS impliqués dans cette structure.

Les charges POSS étant liées de manière covalente aux chaînes de polymères, l'épaisseur de ces plaquettes ne peut compter que deux particules POSS. La dimension latérale de cette bicouche est associée à la taille apparente  $L_{110}$ , précédemment calculée, qui est de 108 Å. Connaissant le paramètre de la maille rhomboédrique du POSS (10,8 Å), nous pouvons en déduire que le nombre de POSS alignés dans la dimension latérale de la plaquette est de l'ordre de dix particules pour le PE/POSS4.



**Figure 58 : Représentation schématique de la structure à deux dimensions des POSS dans les copolymères PE/POSS "fortement" chargés.<sup>(34)</sup>**

Dans les échantillons PE/POSS1 et PE/POSS2, les réflexions associées aux POSS ne sont pas visibles. Dans le PE/POSS3, elles sont de très faible intensité. Le schéma d'organisation du POSS est alors bien différent de celui du PE/POSS4. Lorsque le taux de charge est faible, comme pour le PE/POSS1 et le PE/POSS2, nous pouvons supposer que les particules POSS sont dispersées dans la phase amorphe. Il est possible que des structures désordonnées sous forme d'agrégats soient aussi présentes. Dans l'échantillon PE/POSS3, pour lequel le diffractogramme présente des pics de Bragg relatifs aux cristallites de POSS qui sont de faible intensité et larges, nous pouvons supposer qu'il y a formation de petits cristallites de POSS ou d'objets de petite taille (quelques nanomètres) appelés micelles frangées.<sup>(1)</sup> Il est important de souligner, dans le cas du PE/POSS3 et du PE/POSS4, que la présence supplémentaire d'agrégats de POSS ou la dispersion de particules "isolées" au sein de la phase amorphe du polyéthylène, n'est pas à exclure.

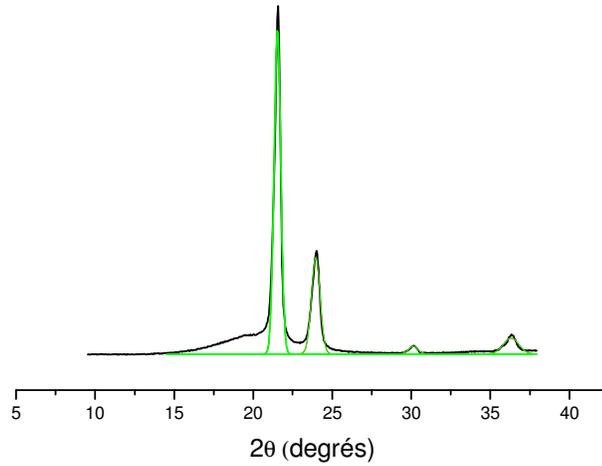
### 3.3.2 Calcul du taux de cristallinité $\chi_c$ du PE dans les copolymères PE/POSS

---

Le taux de cristallinité permet de quantifier la proportion de phase cristalline dans le PE. Nous supposons que cet échantillon comporte une phase cristalline et une phase amorphe (modèle à deux phases), c'est-à-dire que la phase amorphe contrainte sera négligée. A partir des aires sous les pics cristallins ( $A_c$ ) et sous le halo amorphe ( $A_a$ ) relatifs aux chaînes de polyéthylène, il est possible de déterminer le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) en appliquant la formule :

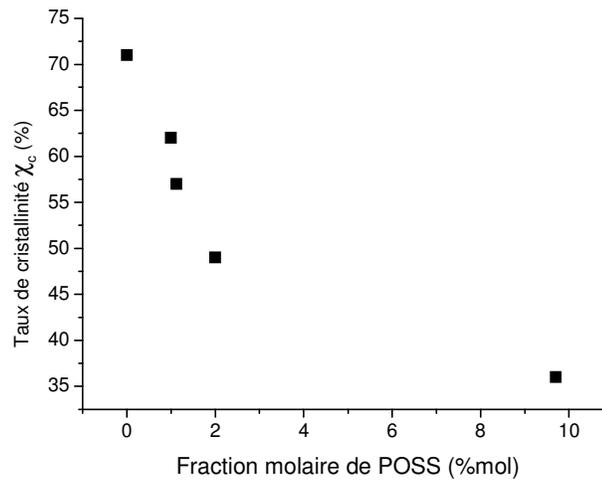
$$\chi_c = \frac{A_c}{(A_a + A_c)} \times 100 \quad (5)$$

Pour déterminer  $A_c$ , le diffractogramme est décomposé selon différents pics de Bragg liés aux domaines cristallins (voir figure 59). En première approche, on choisira des pics de forme gaussienne. En pratique, on considère quatre pics: un pic pour la réflexion à  $2\theta = 21^\circ$ , un autre pic pour la réflexion à  $2\theta = 24^\circ$  un autre pic pour la réflexion à  $2\theta = 30^\circ$  et un dernier pic à  $2\theta = 36^\circ$ . Le principe reste le même pour tous les échantillons. La somme ( $A_c + A_a$ ) correspond à l'aire totale de ce diffractogramme compris entre  $2\theta = 14^\circ$  et  $38^\circ$ . Pour les échantillons PE/POSS3 et le PE/POSS4, nous intégrons la contribution du pic de Bragg lié au POSS à  $2\theta = 19,05^\circ$ , surmontant le halo amorphe, dans le calcul de l'aire totale. Aussi, est-il nécessaire de préciser que le taux de cristallinité calculé pour ces deux échantillons peut être sous-estimé et ceci plus particulièrement dans le cas du PE/POSS4 pour lequel la contribution de ce pic à  $2\theta = 19,05^\circ$  est plus importante.



**Figure 59 : Décomposition du diffractogramme de l'échantillon PE selon différentes contributions cristallines, supposées de formes gaussiennes.**

A partir des différentes aires, nous pouvons en déduire le taux de cristallinité. La figure 60 illustre la variation de ce taux de cristallinité en fonction de la fraction molaire de POSS.



**Figure 60 : Variation du taux de cristallinité, déduit des expériences de diffraction des rayons X, en fonction de la fraction molaire de POSS.**

Nous pouvons noter que le taux de cristallinité des nanocomposites est plus faible que celui du polymère seul, il diminue continûment lorsque le taux de charge augmente. Ces résultats ont aussi été observés pour des copolymères éthylène- $\alpha$ -oléfines synthétisés par catalyse métallocène, pour lesquels un taux de cristallinité décroissant est observé lorsque la teneur en copolymère augmente.<sup>(9)</sup>

## 4 Etude par RMN du proton de l'organisation à l'état solide

Les expériences réalisées par RMN du proton basse résolution ont pour objectif de mesurer les temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel du laboratoire ( $T_1(^1\text{H})$ ) et dans le repère tournant ( $T_{1\rho}(^1\text{H})$ ). Cette première approche permet de préciser l'organisation semi-cristalline des nanocomposites PE/POSS, à des échelles de longueur plus ou moins grandes selon le type de relaxation considéré.

Nous compléterons notre étude par des mesures de  $T_1(^1\text{H})$  et  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  effectuées par l'intermédiaire de la RMN du carbone 13 et du silicium 29 haute résolution afin de bénéficier de la sélectivité de ces techniques.

---

### 4.1 Temps de relaxation spin-réseau des protons

#### 4.1.1 Partie théorique

---

Dans les polymères, la relaxation spin-réseau est dominée par l'interaction dipôle-dipôle. La force de cette interaction dépend à la fois des noyaux impliqués, de la distance entre eux et des mouvements moléculaires.

Dans un milieu hétérogène, comme un polymère semi-cristallin, le phénomène de diffusion de spin intervient dans le mécanisme de la relaxation en  $T_1$  des protons. Il se

traduit par des échanges mutuels d'état de spin entre noyaux ayant même fréquence de précession et des spins antiparallèles. La probabilité de ces échanges croît avec l'intensité des interactions dipolaires. Elle est particulièrement élevée dans les milieux rigides et riches en protons. Sur un plan fondamental, il s'agit du même mécanisme que celui qui préside aux phénomènes de polarisation croisée entre protons et carbones 13, que nous présenterons aussi au cours de notre étude.

La conséquence de la diffusion de spin entre protons est qu'une information sur la taille des domaines amorphes et cristallins d'un matériau semi-cristallin peut être recueillie. La distance sur laquelle opère la diffusion de spin,  $L$ , représente la distance sur laquelle peut s'effectuer le transfert d'aimantation entre protons dans un matériau semi-cristallin pendant un temps  $t$  donné.  $L$  est donné par l'équation 1 :

$$L = (6D_s t)^{1/2} \quad (1)$$

où  $D_s$  désigne le coefficient de diffusion de spin du milieu considéré. Dans les polymères,  $D_s$  est de l'ordre de  $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ .<sup>(44)</sup> Il est plus aisé de l'exprimer en  $\text{nm}^2/\text{ms}$  ( $1 \text{ nm}^2/\text{ms} = 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ) pour la présentation et la discussion de nos résultats.

Pour calculer  $L$ , il est nécessaire de considérer le coefficient de diffusion de spin,  $D_s$ , du matériau étudié. Chacune des phases (amorphes et cristallines) de la matrice semi-cristalline est caractérisée par son propre coefficient de diffusion de spin. Une approche possible pour estimer le coefficient de diffusion de spin de ce milieu hétérogène serait de considérer une loi de mélange. Néanmoins, nous avons choisi, dans le cas de ces expériences de  $T_1(^1\text{H})$ , de considérer la valeur la plus élevée du coefficient de diffusion de spin des différentes composantes de la matrice polymère, qui correspond à celui des régions cristallines. Dans les domaines amorphes, à une température supérieure à la température de transition vitreuse, le coefficient de spin est plus faible, du fait des mouvements moléculaires. Nous pourrions donc ainsi calculer la limite supérieure de la taille des domaines amorphes et cristallins. De façon plus précise, pour une valeur de  $T_1(^1\text{H})$  d'environ 1 s et un coefficient de diffusion de spin  $D_s$  de  $0,62 \text{ nm}^2/\text{ms}$ , valeur établie pour la phase cristalline de PE, on calcule une longueur  $L$  de  $60 \text{ nm}$ .<sup>(44)</sup>

De même que pour la mesure du  $T_1(^1\text{H})$ , le phénomène de diffusion de spin intervient au cours de l'expérience de verrouillage de spin, qui permet la mesure du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ .

Les valeurs de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  sont typiquement de l'ordre de plusieurs millisecondes, nous pouvons donc déduire de l'équation 1 que la mesure du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  permet d'étudier l'organisation à l'état solide sur des échelles de longueur d'environ 1 nm.

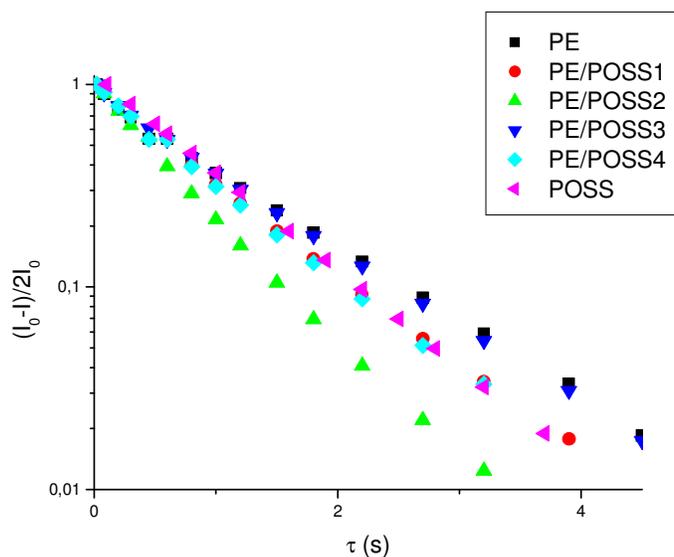
En revanche, la précession libre des protons opère sur un temps suffisamment court (inférieur à 100  $\mu\text{s}$ ) pour pouvoir considérer que les effets de la diffusion de spin entre protons sont négligeables.

#### 4.1.2 Etude des temps de relaxation spin-réseau des protons dans le repère du laboratoire: $T_1(^1\text{H})$

---

##### 4.1.2.1 *Mesure directe des temps de relaxation spin-réseau des protons dans le repère du laboratoire*

Pour accéder aux temps de relaxation spin-réseau des protons, nous employons la séquence d'inversion-récupération décrite dans le chapitre II. Les signaux de relaxation spin-réseau dans le repère du laboratoire  $T_1(^1\text{H})$ , obtenus sur l'ensemble des échantillons de cette étude, sont reportés sur la figure 61.



**Figure 61 : Signal de relaxation en  $T_1(^1\text{H})$ ,  $(I_0 - I)/2I_0$ , des échantillons PE, PE/POSS et POSS.**

Le polyéthylène présente une décroissance monoexponentielle de  $[I_0 - I(\tau)]/2I_0$  avec  $\tau$  et peut donc être décrit par une seule valeur de  $T_1(^1\text{H})$ . La valeur de ce  $T_1(^1\text{H})$  est indiquée dans le tableau 9. Elle est de l'ordre de la seconde, ce qui est en bon accord avec les données de la littérature pour un PE présentant une organisation semi-cristalline proche de celle du PE après recuit.<sup>(14)</sup>

Nous avons choisi de décrire la matrice de PE par un modèle à deux phases: domaines amorphes et domaines cristallins. Nous aurions pu nous attendre à une décroissance biexponentielle de  $[I_0 - I(\tau)]/2I_0$  avec  $\tau$ , caractérisée par deux valeurs de  $T_1(^1\text{H})$  correspondant à chacune des deux régions. Ces différentes régions ont des valeurs de  $T_1(^1\text{H})$  intrinsèques différentes, mais elles sont de suffisamment petite taille, à l'échelle de 60 nm, pour permettre à la diffusion de spin entre protons de les coupler et d'homogénéiser la relaxation dans celles-ci. Aussi, une valeur unique de  $T_1(^1\text{H})$  est observée.

Sur la figure 61, nous observons, pour tous les échantillons PE/POSS une décroissance monoexponentielle de  $[I_0 - I(\tau)]/2I_0$  avec  $\tau$ , qui peut donc être décrite à l'aide d'une

seule valeur de  $T_1(^1\text{H})$ . Les valeurs de  $T_1(^1\text{H})$  propres à chaque échantillon sont présentées dans le tableau 10.

	PE	PE/PO SS1	PE/PO SS2	PE/PO SS3	PE/PO SS4	POSS
$T_1(^1\text{H})$ (s)	1,01±0. 12	0,89±0. 10	0,76±0. 10	1,00±0. 11	0,86±0. 09	0,89±0. 03

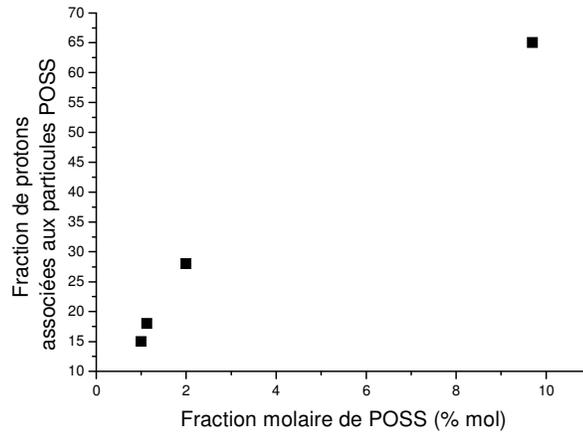
**Tableau 10 : Variation des valeurs de  $T_1(^1\text{H})$  pour le PE, les copolymères PE/POSS et le POSS seul.**

Une seule valeur de  $T_1(^1\text{H})$  indique que dans tous ces échantillons, la relaxation est homogène sur un domaine. Aussi la, taille des domaines amorphes et cristallins du PE est plus petite qu'une soixantaine de nanomètres.

Nous pouvons indiquer que tous les  $T_1(^1\text{H})$  sont très voisins. Par ailleurs, il est important de préciser que ces mesures sont reproductibles, notamment dans le cas de recuits différents. Néanmoins, nous pouvons tenter d'analyser plus finement leur variation en fonction du taux de charge POSS.

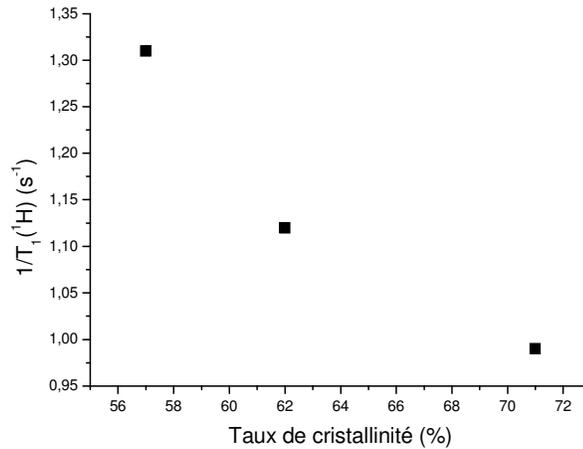
Dans un premier temps, il s'agit de s'intéresser à la valeur du  $T_1(^1\text{H})$  et à son évolution dans les échantillons PE/POSS1 et PE/POSS2. Nous avons montré, pour ces deux échantillons, que les nanoparticules POSS sont dispersées dans la phase amorphe du PE et qu'il n'y a pas cristallisation de celles-ci.

Nous pouvons montrer que la fraction de protons introduite par la charge POSS est assez faible dans ces échantillons (15 et 18% pour le PE/POSS1 et le PE/POSS2 respectivement, voir figure 62), ce qui suggère que la relaxation en  $T_1(^1\text{H})$  dans ces copolymères est principalement gouvernée par la matrice de PE et son organisation semi-cristalline.



**Figure 62 : Fraction de protons associée aux particules POSS en fonction de la concentration en POSS pour les échantillons PE/POSS.**

Lorsque nous comparons les valeurs de  $T_1(^1\text{H})$  du PE, PE/POSS1 et PE/POSS2, nous observons qu'elles diminuent lorsque le taux de charge augmente. Il est alors possible de corréler ces valeurs de  $T_1(^1\text{H})$  au taux de cristallinité obtenu par WAXS.<sup>(57)</sup> La figure 63 présente la variation de  $1/T_1(^1\text{H})$  en fonction du taux de cristallinité pour les échantillons PE, PE/POSS1 et PE/POSS2.



**Figure 63 : Inverse du temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$ ,  $1/T_1(^1\text{H})$ , en fonction du taux de cristallinité déterminé par WAXS, pour les échantillons PE, PE/POSS1 et PE/POSS2.**

Cette figure montre que la relation entre le taux de cristallinité et l'inverse du temps de relaxation  $1/T_1(^1\text{H})$  est linéaire pour ces trois échantillons, en accord avec le fait que la relaxation en  $T_1(^1\text{H})$  est essentiellement gouvernée par les protons du PE dans le PE/POSS1 et PE/POSS2.

Sur la figure 61, nous observons que les échantillons PE/POSS3 et PE/POSS4 peuvent aussi être décrits à l'aide d'une seule valeur de  $T_1(^1\text{H})$  (décroissance monoexponentielle de  $[I_0 - I(\tau)]/2I_0$  avec  $\tau$ ). Les valeurs de  $T_1(^1\text{H})$  propres à chaque échantillon sont présentées dans le tableau 10.

Dans le cas du PE/POSS3, il existe des cristallites de POSS de très petites tailles. Pour le PE/POSS4, nous avons montré qu'il y a auto-assemblage de nanoparticules POSS, pour former de petites cristallites de dimension latérale de l'ordre de 10 nm. De même que les régions amorphes et cristallines du PE, les domaines de POSS sont suffisamment petits, à l'échelle de 60 nm, pour que la diffusion de spin homogénéise la relaxation sur tout l'échantillon et que l'on n'observe qu'un  $T_1(^1\text{H})$ .

Nous avons montré, pour les échantillons PE, PE/POSS1 et PE/POSS2, que le taux de cristallinité diminue lorsque le taux de charge augmente, ce qui entraîne une diminution de la valeur de  $1/T_1(^1\text{H})$ . On pourrait donc s'attendre à ce que  $1/T_1(^1\text{H})$  continue de diminuer pour le PE/POSS3 puis le PE/POSS4, ce qui n'est pas le cas. Pour ces deux derniers nanocomposites, la description à l'état solide tient compte de trois phases : deux phases liées à l'organisation semi-cristalline du PE et une phase liée aux nanoparticules POSS. Par ailleurs, les protons de la charge ne sont plus en quantité négligeable : la fraction de protons introduits par la charge POSS (voir figure 59) est en effet de 28% pour le PE/POSS3 et de 65% pour le PE/POSS4. D'autre part, nous pouvons observer que la valeur du  $T_1(^1\text{H})$  du POSS est intrinsèquement élevée (0.89 s). Aussi, nous pouvons supposer que la relaxation en  $T_1(^1\text{H})$  du PE/POSS3 et du PE/POSS4 est un mélange de ces différentes contributions, ce qui pourrait expliquer la variation non continue de  $1/T_1(^1\text{H})$  en fonction du taux de charge.

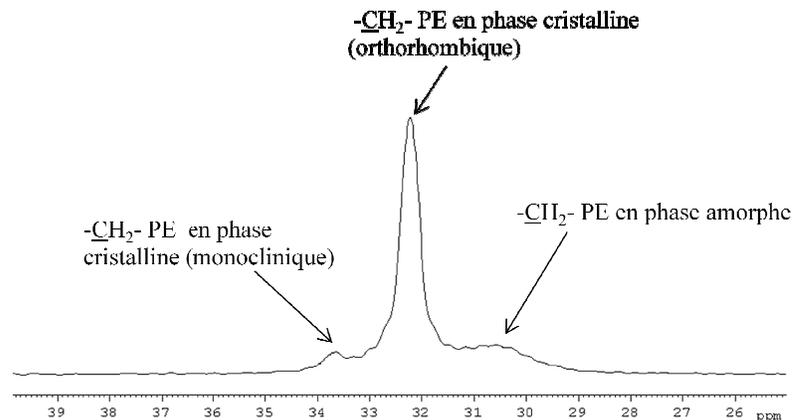
#### 4.1.2.2 *Mesure du $T_1(^1H)$ par l'intermédiaire de la RMN du carbone 13*

---

##### 4.1.2.2.1 *Partie théorique*

L'idée de coupler une séquence de mesure du  $T_1(^1H)$  aux techniques de haute résolution dans les solides (carbone 13, silicium 29), est de profiter de la sélectivité de la RMN du carbone 13 ou du silicium 29. Dans les études que nous allons présenter, le temps de contact entre protons et carbone 13 au moment de la polarisation croisée a été choisi relativement faible (100  $\mu$ s) afin d'éviter le phénomène de diffusion de spin.

Avant d'aborder l'étude des temps de relaxation  $T_1(^1H)$  mesurés via le carbone 13, il est nécessaire de présenter l'allure des spectres de RMN du carbone 13 du polyéthylène et des nanocomposites PE/POSS. La figure 64 montre le spectre de RMN du carbone 13 du polymère pur obtenu par CP/MAS/DD (polarisation croisée des protons vers les carbones 13, rotation à l'angle magique, découplage dipolaire des protons). Le spectre présente une résonance à 32,2 ppm correspondant aux carbones des portions de chaînes formant les cristallites en phase orthorhombique et un pic à 30,5 ppm pour les carbones des unités  $-(CH_2-CH_2)-$  impliquées dans la phase amorphe. Par ailleurs, nous observons aussi une résonance supplémentaire à 33,7 ppm, de faible amplitude, dont l'origine est la présence de cristallites organisés en maille monoclinique.<sup>(5,58)</sup> Nous avons, en effet, déjà évoqué la présence d'une faible quantité de cristallites présentant un arrangement monoclinique, lors de l'étude, par diffraction des rayons X aux grands angles, de l'organisation en masse du polyéthylène après recuit.



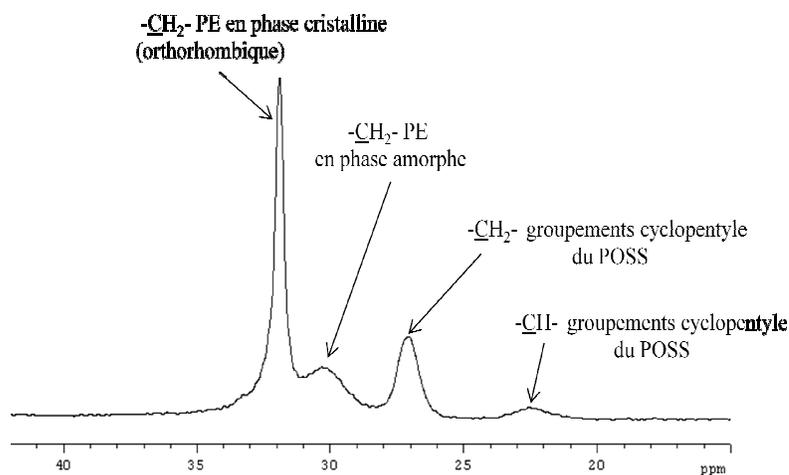
**Figure 64 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon PE, obtenu par CP/MAS/DD,  $\nu_{\text{MAS}} = 5 \text{ kHz}$  (temps de contact : 3,2 ms).**

La différence de déplacement chimique entre les résonances des carbones des portions de chaînes formant les cristallites et ceux des unités  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$  impliqués dans la phase amorphe est le résultat de différences conformationnelles entre les phases cristallines et amorphes. Dans le cristal, toutes les chaînes adoptent des conformations en zig-zag plane. Par opposition, il existe dans la phase amorphe un échange rapide entre conformations trans et gauche. Quand un carbone, séparé par trois liaisons d'un autre carbone, est dans une conformation gauche plutôt qu'en conformation trans, sa résonance est associée à une valeur de déplacement chimique plus faible. C'est ainsi que cet effet, appelé  $\gamma$ -gauche, déplace la résonance associée aux carbone en phase amorphe vers les hauts champs, en comparaison des pics associés aux carbones en phase cristalline.<sup>(59)</sup>

Une autre différence sur le spectre de la figure 61 se manifeste au niveau des largeurs de raie. La largeur de raie de la composante amorphe du PE est plus importante (plus de 100 Hz) que pour le signal du pic à 32,2 ppm (33 Hz). Ce phénomène est attribué à l'échange rapide des segments de chaînes entre conformations trans et gauche.

Dans un nanocomposite PE/POSS, le PE/POSS4 par exemple, le spectre de RMN du carbone 13 (figure 65) possède, outre les pics relatifs au polymère, deux pics supplémentaires à 27,0 ppm et 23,0 ppm, qui correspondent, respectivement, aux carbones des

$\underline{\text{C}}\text{H}_2$  et  $\underline{\text{C}}\text{H}$  des groupements cyclopentyle liés de façon covalente au silicium de la cage  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$ . Dans les nanocomposites peu chargés (PE/POSS1 à PE/POSS3), la résonance associée au CH est plus difficile à détecter, phénomène en partie dû à la faible concentration en nanoparticules POSS.



**Figure 65 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon PE/POSS4, obtenu par CP/MAS/DD,  $\nu_{\text{MAS}} = 5\text{kHz}$  (temps de contact: 500  $\mu\text{s}$ ).**

Nous pouvons aussi indiquer que dans les nanocomposites PE/POSS, nous n'observons pas de variation de la largeur de raie du pic à 32,2 ppm (phase orthorhombique) par rapport au PE seul (30 Hz environ). Ce n'est, en revanche, pas le cas pour la composante amorphe du PE et les pics relatifs au POSS. Une étude plus approfondie de ces largeurs de raie sera présentée dans une autre section de ce travail.

Enfin, nous pouvons ajouter que nous retrouvons, pour tous les copolymères PE/POSS, un facteur 1:4 lorsqu'on compare les intégrales relatives aux pics carbone 13 des  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  et  $\underline{\text{C}}\text{H}$  des groupements cyclopentyle. Ce résultat est en accord avec la formule chimique d'une nanoparticule POSS que nous avons présentée dans la section 1 du chapitre 3 "Présentation et caractérisation des matériaux".

#### 4.1.2.2.2 Résultats

Dans cette étude nous avons choisi d'appliquer l'expérience du  $T_1(^1\text{H})$  via  $^{13}\text{C}$  à l'échantillon de PE/POSS2 (taux de charge = 1,13% mol) et à l'échantillon le plus chargé: PE/POSS4. Il est important de mentionner que ces fonctions de relaxation ont été obtenues sur la base des intensités des différents pics carbone 13.

La figure 66 présente l'évolution du signal de relaxation longitudinale des protons mesuré pour ces deux échantillons à partir des différents pics du spectre de RMN de carbone 13. Dans l'échantillon le plus chargé en POSS, il est possible de travailler, outre les résonances associées aux carbones du polymère, avec les résonances des carbones des  $\text{CH}_2$  et des  $\text{CH}$  des groupements cyclopentyle du POSS. En revanche, pour le nanocomposite PE/POSS2, le pic correspondant aux  $\text{CH}$  des cyclopentyles est d'intensité trop faible pour qu'elle puisse être mesurée.

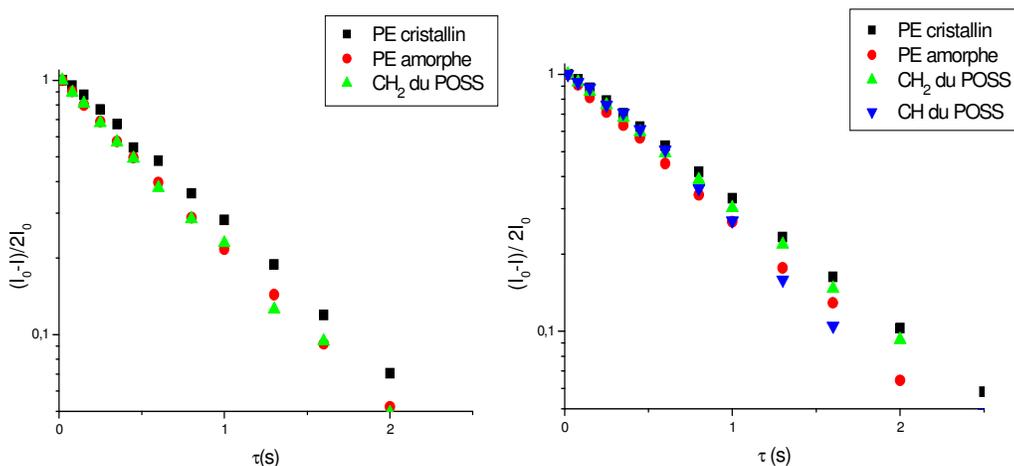


Figure 66 : Evolution de  $(I_0 - I) / 2I_0$  au cours d'une mesure de  $T_1(^1\text{H})$  via  $^{13}\text{C}$  réalisés sur les échantillons PE/POSS2 (a) et PE/POSS4 (b) ; Signal obtenu à l'aide du pic des carbones 13: de PE cristallin (phase orthorhombique) (■), de PE amorphe (●), des  $\text{CH}_2$  (▲) et des  $\text{CH}$  (▼) des groupements cyclopentyle du POSS (temps de contact: 100  $\mu\text{s}$ ).

Pour chaque carbone de chaque échantillon, la décroissance de  $[I_0 - I(\tau)]/2I_0$  avec  $\tau$  est monoexponentielle, une seule valeur de  $T_1(^1\text{H})$  est donc mesurée. Les valeurs sont présentées dans le tableau 11.

$T_1(^1\text{H})$ (s)	Pic $^{13}\text{C}$ du PE cris- tallin	Pic $^{13}\text{C}$ du PE amorphe	Pic $^{13}\text{C}$ du $\text{CH}_2$ du POSS	Pic $^{13}\text{C}$ du $\text{CH}$ du POSS
PE/POSS2	$0,75 \pm 0,05$	$0,63 \pm 0,05$	$0,62 \pm 0,05$	
PE/POSS4	$0,87 \pm 0,05$	$0,74 \pm 0,05$	$0,82 \pm 0,04$	$0,76 \pm 0,06$

**Tableau 11: Valeurs des temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$  via  $^{13}\text{C}$  pour chaque carbone 13 des échantillons PE/POSS2 et PE/POSS4.**

Les valeurs de  $T_1(^1\text{H})$  obtenues sur les différents pics carbone 13 sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues par mesures directes. Néanmoins, de manière plus fine, nous pouvons indiquer que les différentes régions amorphes et cristallines ne semblent pas complètement équilibrées par la diffusion de spin, car la valeur du  $T_1(^1\text{H})$  déduite du signal de relaxation du PE cristallin est systématiquement supérieure aux autres valeurs (PE amorphe et  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  et  $\underline{\text{C}}\text{H}$  du POSS).

#### 4.1.2.3 *Mesure du $T_1(^1\text{H})$ par l'intermédiaire de la RMN du silicium 29*

Avec nos échantillons, il est possible de travailler avec différents noyaux comme le proton et le carbone 13 que nous avons déjà présentés, mais aussi avec le silicium 29 qui participe uniquement aux nanoparticules POSS. Dans l'étude que nous allons présenter, il s'agit d'appliquer l'expérience de  $T_1(^1\text{H})$  via le noyau silicium 29 afin de mesurer les temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$  spécifiques des protons proches des siliciums 29.

Le spectre de RMN du silicium 29, comme illustré sur la figure 67 pour le PE/POSS4, présente un pic unique à  $\delta = -68$  ppm. Nous ne distinguons pas de différences

de déplacement chimique des différents noyaux de la cage, selon leur éloignement par rapport au silicium directement lié au groupement norbornène.

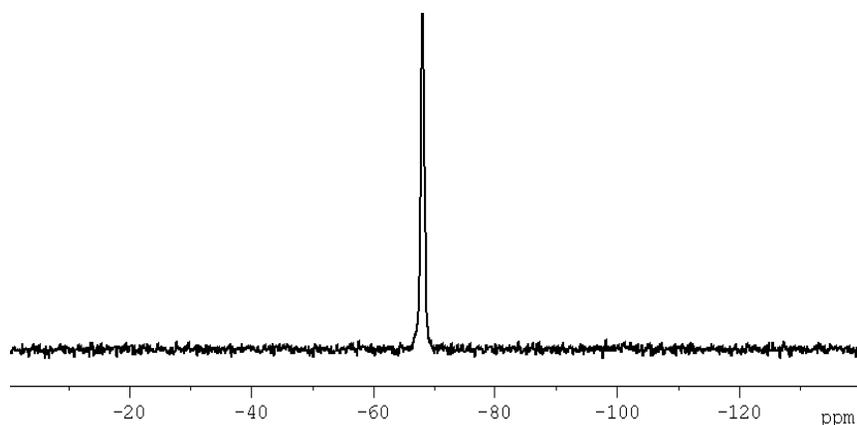


Figure 67 : Spectre de RMN du  $^{29}\text{Si}$  obtenu sur l'échantillon PE/POSS4, par CP/MAS/DD,  $\nu_{\text{MAS}}=5\text{kHz}$  (temps de contact: 3 ms).

Comme pour la mesure du  $T_1(^1\text{H})$  via  $^{13}\text{C}$ , nous avons choisi de travailler avec le PE/POSS2, composite moyennement chargé et le PE/POSS4, nanocomposite le plus chargé. La figure 68 présente l'évolution du signal de relaxation longitudinale des protons pour le PE/POSS2 et le PE/POSS4 au cours d'une mesure de  $T_1(^1\text{H})$  via  $^{29}\text{Si}$ .

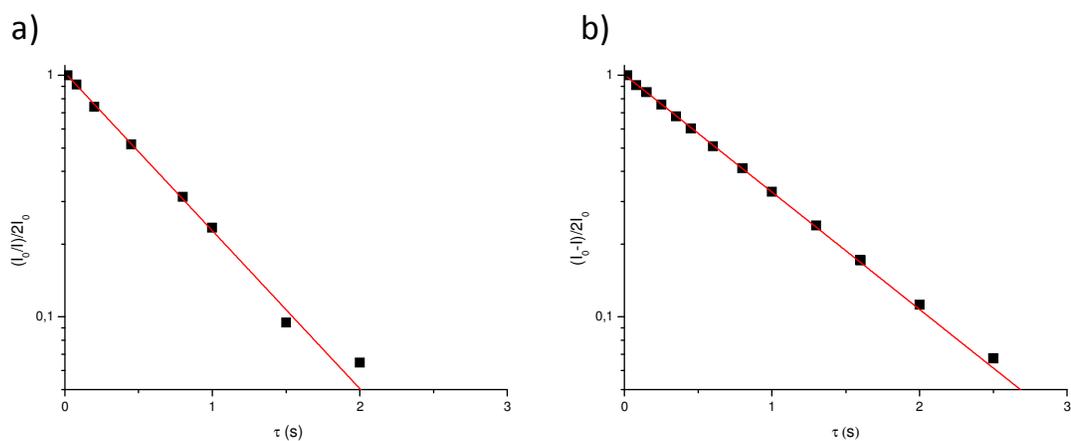


Figure 68 : Evolution de  $(I_0 - I)/2I_0$  pour les échantillons PE/POSS2 (a) et PE/POSS4 (b) au cours d'une mesure de  $T_1(^1\text{H})$  via  $^{29}\text{Si}$  (temps de contact: 3 ms).

Une seule valeur de  $T_1(^1\text{H})$  permet de décrire la décroissance de  $[I_0 - I(\tau)]/2I_0$  avec  $\tau$  pour ces deux échantillons. Les valeurs obtenues de  $T_1(^1\text{H})$  sont présentées dans le tableau 12; pour ces mêmes échantillons, les valeurs de  $T_1(^1\text{H})$  obtenues sur les signaux de relaxation déduits des pics  $^{13}\text{C}$  à 32,2 ppm (PE cristallin), 30,5 ppm (PE amorphe), 27,0 ppm ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ , POSS) et 23,0 ppm ( $\underline{\text{C}}\text{H}$  du POSS) au cours des mesures indirectes via  $^{13}\text{C}$ , sont ajoutées à titre de comparaison.

$T_1(^1\text{H})$ (s)	Pic $^{29}\text{Si}$ (cage $\text{Si}_8\text{O}_{12}$ des particules POSS)	Pic $^{13}\text{C}$ du PE cristallin	Pic $^{13}\text{C}$ du PE amorphe	Pic $^{13}\text{C}$ du $\text{CH}_2$ du POSS	Pic $^{13}\text{C}$ du $\text{CH}$ du POSS
PE/POSS2	0,66±0,09	0,75±0,05	0,63±0,05	0,62±0,05	
PE/POSS4	0,89±0,06	0,87±0,05	0,74±0,05	0,82±0,04	0,76±0,06

**Tableau 12 : Valeurs des temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$  via  $^{29}\text{Si}$  des échantillons PE/POSS2 et PE/POSS4. Les valeurs de  $T_1(^1\text{H})$  obtenues sur les signaux de relaxation déduits des pics  $^{13}\text{C}$  à 32,2 ppm (PE cristallin), 30,5 ppm (PE amorphe), 27,0 ppm ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ , POSS) et 23,0 ppm ( $\underline{\text{C}}\text{H}$  du POSS) sont ajoutées à titre de comparaison.**

Dans le cas du PE/POSS2, la valeur du  $T_1(^1\text{H})$  est du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les signaux de relaxation déduits des pics  $^{13}\text{C}$  à 30,5 ppm (PE amorphe) et 27,0 ppm ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ , POSS) au cours des mesures indirectes via  $^{13}\text{C}$ . Ce résultat indique que l'aimantation des protons du POSS est équilibrée par diffusion de spin avec celle des protons des domaines amorphes. Dans le cas du PE/POSS4, la valeur du  $T_1(^1\text{H})$  obtenue sur le signal de relaxation au cours de la mesure indirecte via  $^{29}\text{Si}$  est très proche de celle du POSS, obtenue par mesure directe du  $T_1(^1\text{H})$  (0,89 s). D'autre part, elle est bien supérieure à celle déduite du signal de relaxation du PE amorphe, obtenue par mesure indirecte via  $^{13}\text{C}$  (0,74 s). Ces résultats signifient qu'il y a présence de domaines de POSS de taille relativement importante.

### 4.1.3 Etude des temps de relaxation spin-réseau des protons dans le repère tournant: $T_{1\rho}({}^1\text{H})$

---

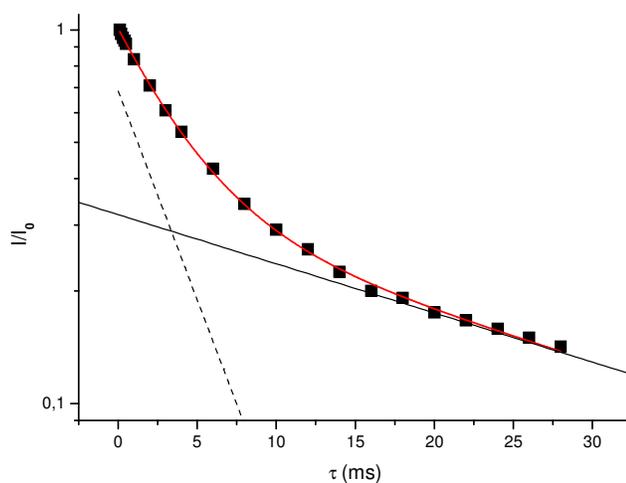
#### 4.1.3.1 *Mesure directe des temps de relaxation spin-réseau des protons dans le repère tournant*

Considérons maintenant l'organisation en masse à une plus petite échelle de longueur que celle associée au  $T_1({}^1\text{H})$ . Un outil bien adapté pour ce type d'études est la mesure du temps de relaxation spin-réseau dans le repère tournant  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ .

---

##### 4.1.3.1.1 Signal de relaxation en $T_{1\rho}({}^1\text{H})$ du polyéthylène

La figure 69 représente le signal de relaxation en  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$  des protons du polyéthylène, mesuré à température ambiante.



**Figure 69 : Signal de relaxation en  $T_{1\rho}({}^1\text{H})$  mesuré sur le polyéthylène.**

Contrairement à la mesure du temps de relaxation  $T_1(^1\text{H})$ , le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  est cette fois non monoexponentiel. L'échelle de longueur sur laquelle opère la diffusion de spin entre protons est à l'origine de cette différence. En effet, elle homogénéise sur une distance d'autant plus courte qu'elle opère sur un temps plus court.

D'après la littérature, la description des données de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenues sur le polyéthylène peut être faite, selon les approches, par la somme de deux, trois ou même quatre composantes exponentielles.<sup>(14, 57)</sup> Dans notre cas, la description des données de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  est possible à l'aide de deux composantes exponentielles et nous avons choisi de nous limiter à ce type d'approche. A température ambiante, nous pouvons attribuer, en première approche, la composante courte du signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  aux protons des régions amorphes et la composante longue, aux protons localisés dans les régions cristallines.<sup>(60)</sup> Il convient ici de noter qu'il n'y a pas une correspondance exacte entre composantes du signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  et régions morphologiquement distinctes. De fait, il faut souligner que les protons associés à la composante longue du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  sont majoritairement les protons de la phase cristalline, mais pas exclusivement. Les valeurs des temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associées à chacune des composantes sont reportées dans le tableau 13.

	Composante courte	Composante longue
$T_{1\rho}(^1\text{H})$ (ms)	3,9±0,5	32,8±0,5

**Tableau 13 : Temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  des deux composantes utilisées pour décrire le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  mesuré sur le polyéthylène à température ambiante.**

Nous pouvons noter que les valeurs de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenues sur l'échantillon de polyéthylène sont en accord avec les données de la littérature pour un polyéthylène de microstructure et d'organisation semi-cristalline très proches.<sup>(14)</sup>

Enfin, précisons que les protons de la phase amorphe contrainte contribuent également au signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ . En revanche, comme nous le verrons dans la suite de notre travail avec les mesures du signal de relaxation transverse des protons au

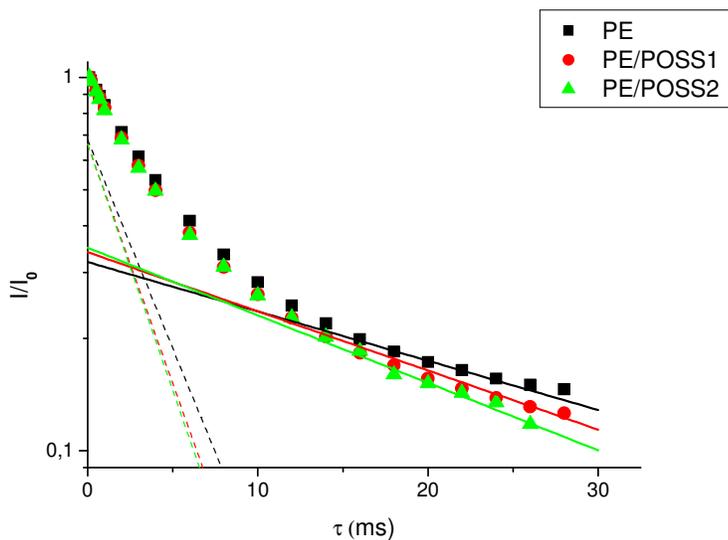
cours de laquelle la diffusion de spin est essentiellement inefficace, cette troisième phase sera clairement observée. Les protons de cette phase, située à l'interface entre régions cristallines et régions amorphes, contribuent très certainement à l'une ou à l'autre, voire aux deux composantes détectées sur la figure 69.

---

#### 4.1.3.1.2 Signal de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ des copolymères PE/POSS

- Cas du PE/POSS1 et du PE/POSS2

La figure 70 présente les signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenus avec les nanocomposites PE/POSS1 et PE/POSS2. Le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  du PE est présenté à titre de comparaison.



**Figure 70 : Signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  mesurés sur le PE/POSS1 et PE/POSS2. Le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenu avec la matrice de PE est rappelé à titre de comparaison.**

Les signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenus avec les nanocomposites PE/POSS1 et PE/POSS2 peuvent être décrits, comme pour le PE, à l'aide de deux composantes exponentielles. Les valeurs des temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  sont indiquées dans le tableau 14.

Echantillon	Composante courte	Composante longue
	$T_{1\rho}(^1\text{H})$ (ms)	$T_{1\rho}(^1\text{H})$ (ms)
PE/POSS1	$3\pm 0,5$	$27\pm 0,5$
PE/POSS2	$3\pm 0,6$	$24\pm 0,6$

**Tableau 14 : Valeurs des temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  et des amplitudes relatives des deux composantes décrivant le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  mesuré pour les échantillons PE/POSS1 et PE/POSS2, à température ambiante.**

Nous observons que la valeur de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associée à la composante courte du signal de relaxation reste très similaire, pour les copolymères PE/POSS1 et PE/POSS2, à la valeur obtenue pour le PE seul. En revanche, la valeur de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  correspondant à la composante longue diminue de façon régulière à mesure que le taux de charge augmente. D'autre part, l'amplitude de la composante courte augmente entre le PE/POSS1 et le PE/POSS2.

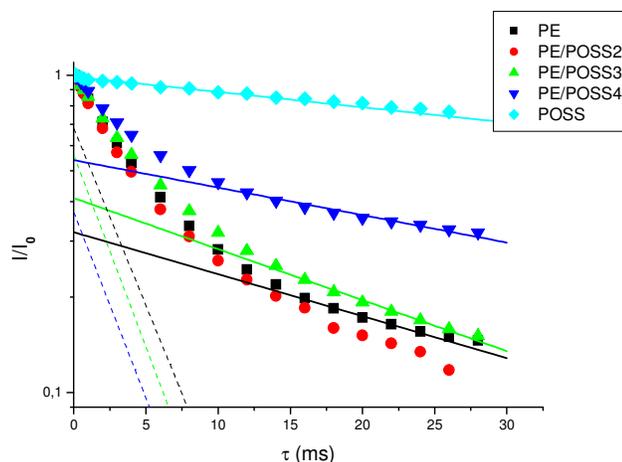
Dans ces deux copolymères, les nanoparticules POSS sont isolées dans les domaines amorphes de la matrice de PE. Aussi, il devrait y avoir équilibre, par diffusion de spin, entre les protons des segments de chaînes en phase amorphe et ceux des nanoparticules POSS. L'ensemble de ces protons (unités monomère en phase amorphe et nanoparticules POSS) devrait majoritairement contribuer à la composante courte du signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ . La composante longue reste majoritairement associée aux protons des cristallites de PE. L'augmentation du pourcentage de protons associés aux particules

POSS, lorsque l'on passe du PE au PE/POSS1 puis au PE/POSS2, augmente (0, 10 et 18% de l'ensemble des protons du système), conjuguée à la diminution du taux de cristallinité (71, 62 et 57 %) peuvent permettre de rendre compte, qualitativement, de l'augmentation de l'amplitude de la composante courte.

Packer et al. ont montré, pour le polyéthylène, que la valeur de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associée à la composante longue est étroitement liée à la taille des régions cristallines.<sup>(57)</sup> Un comportement similaire a été observé pour le polypropylène isotactique.<sup>(61)</sup> La diminution du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associé à la composante longue, observée lorsque le taux de charge augmente jusqu'à 1,13% molaire, est compatible avec la diminution de la taille des cristallites de PE, mise en évidence par DSC.

- Cas du PE/POSS3 et du PE/POSS4

La figure 71 présente les signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  des copolymères PE/POSS3 et PE/POSS4, les signaux du PE, du PE/POSS2 et du POSS sont présentés à titre de comparaison.



**Figure 71 : Signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  mesurés pour les échantillons PE/POSS3, PE/POSS4 et POSS. Les signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenus pour PE et PE/POSS2 sont ajoutés à titre de comparaison.**

Même s'il est toujours possible de les décrire par deux composantes exponentielles, l'allure des signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  mesurés avec les échantillons PE/POSS3 et PE/POSS4 diffère qualitativement, de celle obtenue sur les nanocomposites "faiblement" chargés (PE/POSS1 et PE/POSS2). La valeur du temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associée à chacune des composantes sont reportées dans le tableau 15.

Echantillon	Composante courte	Composante longue
PE/POSS3	$T_{1\rho}(^1\text{H})$ (ms)	$T_{1\rho}(^1\text{H})$ (ms)
	4±0,5	29±0,5
PE/POSS4	4±0,6	69±0,6

**Tableau 15 : Valeurs du temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  des deux composantes décrivant le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenu avec les échantillons PE/POSS3 et PE/POSS4, à température ambiante.**

Dans les échantillons PE/POSS3 et PE/POSS4, le taux de cristallinité de la matrice de PE est plus faible que dans le PE/POSS2; de plus, ce taux de cristallinité diminue entre le PE/POSS3 et le PE/POSS4. On pourrait donc s'attendre, en première approche, à une diminution de l'amplitude associée à la composante longue du signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ . D'autre part, nous avons montré que la taille des cristallites diminuait à mesure que l'on augmente le taux de charge; de fait, on aurait pu s'attendre à une diminution de la valeur de la composante longue du signal en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ . Expérimentalement, nous observons que l'amplitude de la composante courte augmente du PE/POSS3 au PE/POSS4 et nous pouvons noter que la pente de la composante longue augmente lorsque le taux de charge augmente. Nous pouvons indiquer aussi que la valeur de la composante longue du signal en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  se rapproche de plus en plus de celle que l'on obtient sur le POSS seul (80 ms), quand on passe du PE/POSS3 au PE/POSS4. Par ailleurs, nous avons montré que

dans les échantillons PE/POSS3 et PE/POSS4, les particules POSS ont cristallisé et que les cristallites sont de taille plus importante dans l'échantillon PE/POSS4 que dans celui de PE/POSS3. Enfin, nous pouvons préciser qu'en passant des échantillons PE/POSS2 au PE/POSS3, puis au PE/POSS4, la fraction de protons associés aux particules de POSS augmente considérablement: 18% à 28%, à 65%. Nous savons, en outre, que dans les nanocomposites "fortement" chargés, la cristallisation des particules POSS conduit à de petits domaines de taille égale à environ cent angströms. Nous pouvons alors proposer l'explication suivante: les protons de ces domaines contenant les cristallites de POSS ne s'équilibrent plus complètement avec l'ensemble des protons des domaines amorphes de PE. Ce mécanisme explique l'augmentation de l'amplitude associée à la composante longue du signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  et le fait que la valeur de la composante longue du signal en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  ne diminue pas, mais augmente et tend vers la valeur unique observée sur le POSS pur (80 ms). Ce mécanisme explique aussi le fait aussi que la composante courte du signal en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  reste toujours sensiblement identique pour l'ensemble des échantillons: cette composante est toujours associée, majoritairement, à des protons des domaines amorphes (zones peu concentrées, localement, en nanoparticules POSS). Ces résultats ont en accord avec la taille des cristallites de POSS que nous avons estimé par diffraction des rayons X aux grands angles.

#### 4.1.3.2 *Mesure du $T_{1\rho}(^1\text{H})$ par l'intermédiaire de la RMN du carbone 13*

---

##### 4.1.3.2.1 Signal de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ du polyéthylène

La figure 72 présente le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  (CP/MAS/DD) du PE obtenu avec un temps de contact  $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$  de 100  $\mu\text{s}$ . Les attributions des différents pics sont rappelées sur la figure.

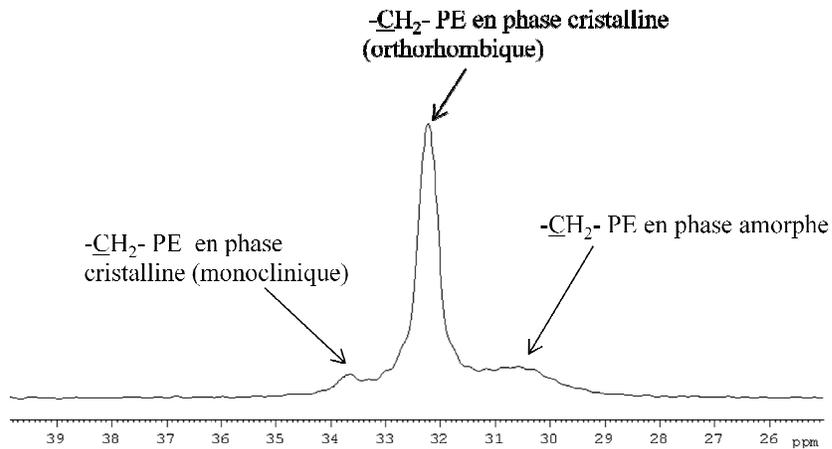


Figure 72 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du PE obtenu par CP/MAS/DD (temps de contact = 100  $\mu\text{s}$ ).

La faible intensité du pic des carbones des unités monomère dans les domaines amorphes est liée à la faible valeur du temps de contact et aux couplages dipolaire  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , très faibles dans la phase amorphe.

La figure 73 présente l'évolution de l'intensité des pics à  $\delta = 30,5$  et  $32,2$  ppm en fonction du temps de verrouillage de l'aimantation des protons  $\tau$  dans la séquence de polarisation croisée à contact retardé.

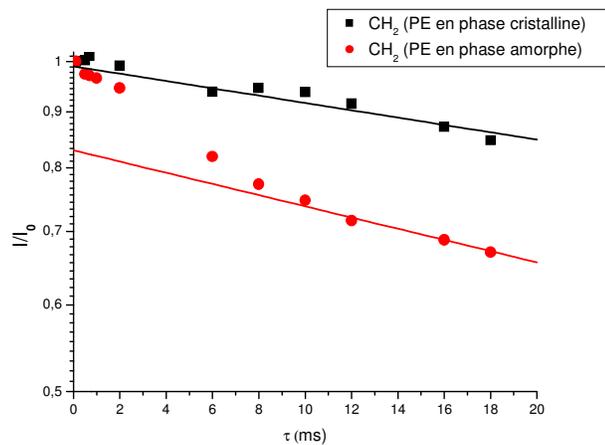


Figure 73 : Echantillon de polyéthylène: signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduits des pics à 30,5 ppm (unités  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  en phase amorphe) et à 32,2 ppm (unités  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  en phase cristalline).

Les valeurs des temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenues à partir des fonctions de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  présentées à la figure 73 sont reportées dans le tableau 16. Le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduit du pic à 32,2 ppm (PE cristallin) peut-être décrit par une seule composante exponentielle et la valeur du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  est de 116 ms.

Le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduit du pic à  $\delta = 30,5$  ppm (PE amorphe) présente deux composantes en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ . Ce résultat peut être attribué à deux effets conjoints. D'une part, cette fonction de relaxation a été tracée à partir de l'intensité du pic à 30,5 ppm; or, ce pic de faible intensité se superpose, en partie, au pic intense à 32,2 ppm. De ce fait, nous retrouvons une composante longue de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  aux temps longs correspondant au signal de relaxation déterminé à 32,2 ppm ( $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associé aux protons de la phase cristalline). D'autre part, un autre effet est celui de la diffusion de spin de la phase cristalline vers la phase amorphe durant le verrouillage de l'aimantation des protons.

	CH <sub>2</sub> (phase cristalline du PE)	CH <sub>2</sub> (phase amorphe du PE)
$T_{1\rho}(^1\text{H})$ (ms)	116,3±0,5	*116 6,5±0,5

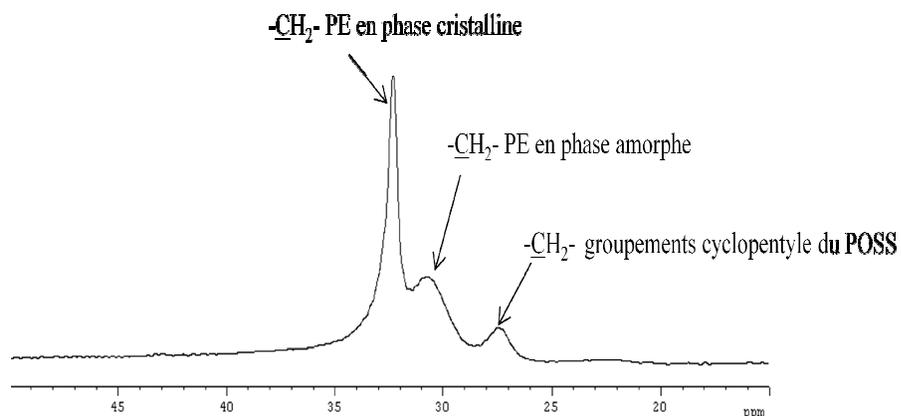
**Tableau 16 : Echantillon de polyéthylène: valeurs des temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenues à partir des fonctions de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  présentées à la figure 73. \*La valeur de 116 ms correspond au  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associé à la composante longue du signal de relaxation déterminé à 32,2 ppm; cette valeur a été imposée lors de l'ajustement numérique d signal de relaxation obtenu à 32,2 ppm.**

Notons, qu'aux incertitudes de mesure, les valeurs de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduites des mesures indirectes (via  $^{13}\text{C}$ ) sont en accord avec celles obtenues à partir du signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ , établi par observation directe des protons.

#### 4.1.3.2.2 Signal de relaxation en $T_{1\rho}(^1\text{H})$ des copolymères PE/POSS

- Nanocomposite "faiblement" chargé: PE/POSS2:

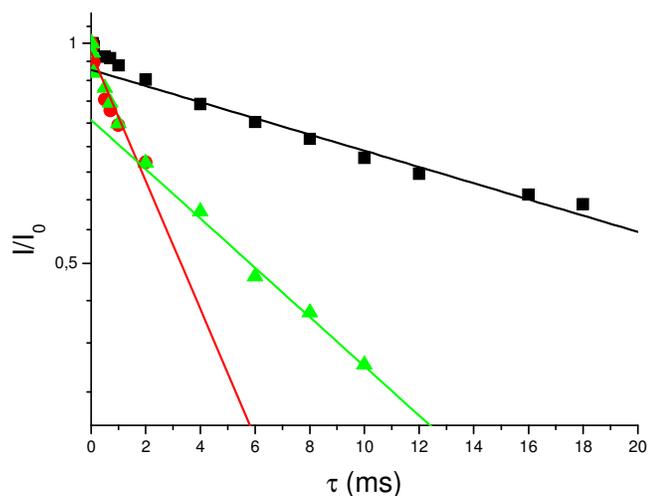
La figure 74 présente le spectre RMN du  $^{13}\text{C}$  (CP/MAS/DD) du PE/POSS2 obtenu avec un temps de contact  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  de 100  $\mu\text{s}$ . Les attributions des différents pics sont rapelées sur la figure.



**Figure 74 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du nanocomposite PE/POSS2 obtenu en CP/MAS/DD (temps de contact = 100  $\mu\text{s}$ ).**

En plus des pics associés aux carbones du polyéthylène, nous observons une résonance à 27,0 ppm des carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des groupements cyclopentyle du POSS.

Les signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduits de l'intensité des pics à  $\delta = 32,2$ ; 30,5 et 27,0 ppm sont reportés sur la figure 75.



**Figure 75 : Echantillon PE/POSS2: signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenus par mesure indirecte (via  $^{13}\text{C}$ ) à l'aide des pics à 32,2 ppm (carbones des unités monomère en phase orthorhombique , 30,5 ppm (carbones des unités monomère en phase amorphe) et 27,0 ppm (carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des cyclopentyles du POSS) ( ■ PE cristallin, ● PE amorphe, ▲  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des cyclopentyles du POSS)**

Le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduit du pic à 32,2 ppm (PE cristallin) est essentiellement monoexponentiel. Le faible écart au comportement monoexponentiel (composante aux temps courts, d'amplitude égal à 9 %) peut être attribué à la contribution du pic amorphe à l'intensité mesurée à  $\delta = 32,2$  ppm, plus forte dans le PE/POSS2. La diminution du taux de cristallinité entre les échantillons PE et PE/POSS2 devrait en effet induire une diminution de l'intensité du pic à 32,2 ppm, en regard de celui à 30,5 ppm: cette réduction pourrait expliquer que cet effet soit plus marqué que pour le polyéthylène seul. Enfin, nous retrouvons comme lors des mesures par observation directe des protons, que valeur du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déterminée sur le signal de relaxation déduit du pic à  $\delta = 32,2$  ppm (39 ms) est plus faible que pour le PE seul (116 ms). Ce résultat est en accord avec la diminution de la taille des cristallites de PE quand la concentration en charge de POSS augmente.

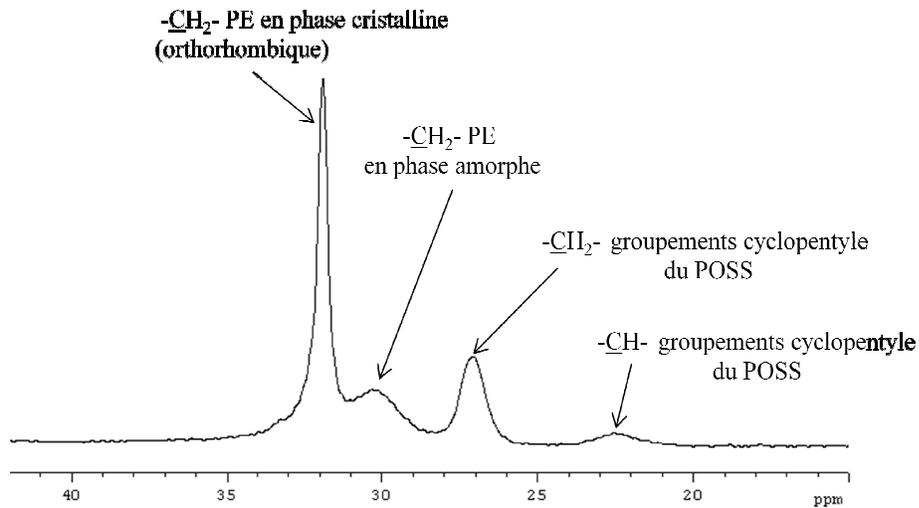
Le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenu sur le pic à 30,5 ppm (PE amorphe) est limité aux faibles temps de verrouillage inférieurs à 2 ms de l'aimantation des protons. Au-delà, la relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  des protons des cristallites de PE étant bien plus lente que celle des protons en phase amorphe, l'intensité du pic à 30,5 ppm devient, en valeur relative, trop faible devant celle du pic à 32,2 ppm. La valeur du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associé aux protons des domaines amorphes, déterminée aux temps courts par cette mesure (4 ms), est très voisine de la valeur associée à la composante courte observée au cours des mesures directes (3 ms).

D'autre part, le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenu sur le pic à 30,5 ppm présente un écart à un comportement monoexponentiel. Cet écart résulte des mêmes effets que ceux mentionnés pour le polyéthylène seul

Enfin, le pic à 27,0 ppm ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des cyclopentyles du POSS) conduit à un signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  superposable à celui obtenu sur le pic à  $\delta = 30,5$  ppm, du moins jusqu'à un temps de verrouillage de l'aimantation des protons de 2 ms. Ce résultat confirme, comme nous l'avions supposé lors de l'analyse des mesures par observation directe, qu'il y a équilibre, par diffusion de spin entre protons des segments de chaînes en phase amorphe et protons des particules POSS.

- Nanocomposites fortement chargés: cas du PE/POSS4

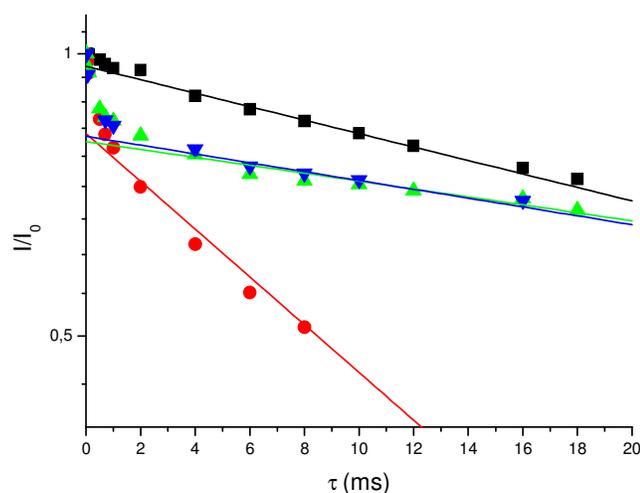
La figure 76 présente le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  (CP/MAS/DD) du PE/POSS4 obtenu avec un temps de contact  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  de 100  $\mu\text{s}$ . Les attributions des différents pics sont rappelées sur la figure.



**Figure 76 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du nanocomposite PE/POSS4 obtenu en CP/MAS/DD (temps de contact: 100  $\mu\text{s}$ ).**

Nous observons les mêmes pics sur les spectres de RMN du carbone 13 obtenus avec le nanocomposite PE/POSS4 qu'avec l'échantillon PE/POSS2. En revanche, du fait du taux de charge plus élevé, nous pouvons cette fois obtenir, avec une bonne précision, le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduit des carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}$  des cyclopentyles du POSS.

Les fonctions de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduites de l'intensité des pics à  $\delta = 32,2$ , 30,5, 27,0 ppm et 23,0 ppm sont présentées sur la figure 77.



**Figure 77 : Echantillon PE/POSS4: signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenus par mesure indirecte (via  $^{13}\text{C}$ ) à l'aide des pics à 32,2 ppm (carbones des unités monomère en phase orthorhombique , 30,5 ppm (carbones des unités monomère en phase amorphe), 27,0 ppm (carbones  $\text{CH}_2$  des cyclopentyles du POSS).et 23,0 ppm (carbones  $\text{CH}$  des cyclopentyles du POSS) (■ PE cristallin, ● PE amorphe, ▲  $\text{CH}_2$  des cyclopentyles du POSS, ▼  $\text{CH}$  des cyclopentyles du POSS).**

Le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduit du pic à 32,2 ppm (PE cristallin) est essentiellement monoexponentiel. La valeur du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associée est très similaire à celle obtenue sur le pic à 32,2 ppm de l'échantillon PE/POSS2. Ce résultat est compatible avec une taille de cristallites similaire entre les deux échantillons (90 Å et 80 Å pour PE/POSS2 et PE/POSS4, respectivement), résultat déduit des mesures de DSC.

Les signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduits des deux pics relatifs aux groupements cyclopentyles des particules POSS ( $\delta = 27,0$  et  $23,0$  ppm) sont identiques, comme attendu. Ces signaux de relaxation peuvent être décrits par deux composantes exponentielles. La composante courte est très similaire à celle observée sur la fonction de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduite du pic à 30,5 ppm. Ce résultat suggère que l'aimantation d'une fraction des particules POSS est équilibrée, par diffusion de spin, à l'aimantation des protons des domaines amorphes. La composante longue du signal de relaxation obtenu avec les pics à 27,0 et 23,0 ppm pourrait résulter de la diffusion de spin des protons des cristallites de PE vers les protons des nanoparticules POSS, au cours du verrouillage de l'aimantation. Ce-

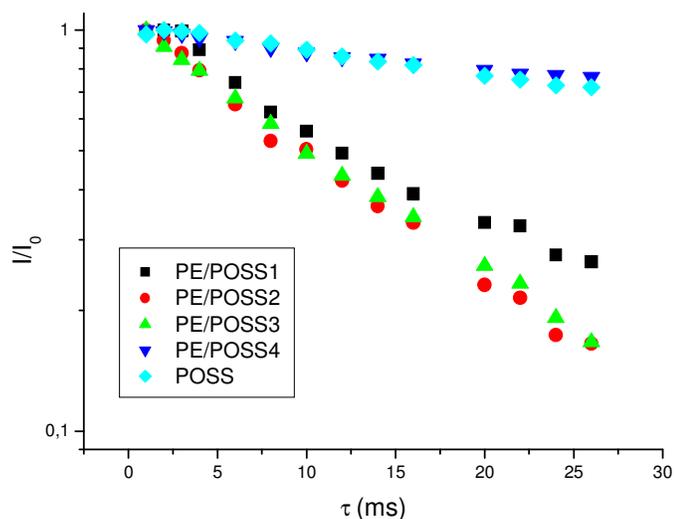
pendant, la relaxation aux temps longs apparaît bien plus lente sur le signal déduit du pic à 27,0 (ou 23,0) ppm que sur le signal à 32,2 ppm. Ce résultat indique que la composante longue du signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduit des pics associés aux particules POSS est une composante "intrinsèque", que l'on peut attribuer, principalement, aux protons des cristallites de POSS. Cette interprétation est d'ailleurs confirmée par la proximité des valeurs de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  de cette composante et de celle obtenue sur le POSS seul.

Enfin, ces expériences montrent clairement que le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  mesuré par observation directe est essentiellement gouverné, aux temps longs, par les protons des cristallites de POSS.

#### 4.1.3.3 *Mesure du $T_{1\rho}(^1\text{H})$ par l'intermédiaire de la RMN du silicium 29*

L'intérêt d'utiliser le silicium 29 pour la mesure indirecte des fonctions de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  des protons est d'observer, sélectivement, la relaxation des protons proches des particules POSS.

La figure 78 présente les signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenus à l'aide de ces mesures, pour les différents nanocomposites PE/POSS ainsi que pour le POSS seul. Ces fonctions de relaxation ont été déduites de l'intensité du pic unique observé sur les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  (silicium des particules POSS).



**Figure 78 : Signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  pour l'ensemble des nanocomposites ainsi que pour le POSS seul. Ces différents signaux ont été obtenus, de façon indirecte, par observation du silicium  $^{29}\text{Si}$ .**

Pour l'ensemble des échantillons, les signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  présentent une décroissance très voisine d'une monoexponentielle.

Dans le cas du PE/POSS2, le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  est bien superposable au signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduit du pic des carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des groupements cyclopentyle du POSS par la mesure indirecte via  $^{13}\text{C}$ .

En revanche pour le nanocomposite PE/POSS4, le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  déduit du pic  $^{29}\text{Si}$  et celui déduit du pic des carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  du POSS diffèrent: la composante courte n'apparaît plus au niveau du signal de relaxation déduit du pic  $^{29}\text{Si}$ . Nous expliquons cette différence par les valeurs du temps de contact utilisé lors des expériences en RMN via  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  : 3 ms en RMN  $^{29}\text{Si}$  et 100  $\mu\text{s}$  en RMN  $^{13}\text{C}$ . Au cours du transfert d'aimantation  $^1\text{H} \rightarrow \text{X}$  ( $^{13}\text{C}$  ou  $^{29}\text{Si}$ ), la relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  de l'aimantation des protons se poursuit. Le temps de contact  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  étant du même ordre de grandeur que la valeur de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associée à la composante courte du signal de relaxation déduit des pics  $^{13}\text{C}$  du POSS, cette composante n'apparaît plus sur le signal de relaxation via  $^{29}\text{Si}$  (de façon aussi

apparente qu'en RMN  $^{13}\text{C}$  du moins). Par contre, l'évolution aux temps longs des signaux de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  via  $^{13}\text{C}$  et via  $^{29}\text{Si}$  sont tout à fait similaires.

Considérons maintenant l'évolution du signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  (obtenu via RMN  $^{29}\text{Si}$ ) avec la concentration en POSS. Les valeurs de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenues pour les échantillons PE/POSS1 et PE/POSS2 sont très proches et proches également de la valeur de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associée aux protons des domaines amorphes de PE. Ce résultat, en accord avec les mesures indirectes via  $^{13}\text{C}$ , est compatible avec un schéma d'organisation en masse dans lequel les particules POSS sont dispersées et isolées au sein des domaines amorphes.

A l'inverse, le signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  obtenu par RMN du  $^{29}\text{Si}$  avec l'échantillon PE/POSS4 présente un comportement bien distinct de celui des échantillons "faiblement" chargés (PE/POSS1, PE/POSS2) et très similaire à celui déterminé, dans les mêmes conditions, avec la charge POSS seule. Bien que les plaquettes de POSS soient localisées dans les domaines amorphes de PE, ces données confirment que les protons des cristallites de POSS relaxent (en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ ) de manière indépendante de la majorité des protons des domaines amorphes de PE. Cette composante supplémentaire au signal de relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  est en accord avec la taille estimée (une centaine d'angströms), par diffraction des rayons X, pour les assemblages cristallins de POSS de cet échantillon.

Enfin, pour le composite PE/POSS3, la mesure de  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  via  $^{29}\text{Si}$  s'avère très proche de celles obtenues avec les systèmes PE/POSS1 et PE/POSS2. Ce résultat suggère que, dans cet échantillon, la proportion de particules POSS assemblées sous forme de plaquettes est relativement limitée. De petits cristallites de POSS sont néanmoins présents dans la phase amorphe de ce nanocomposite, comme l'ont montré les mesures de diffraction des rayons X aux grands angles.

En résumé, l'ensemble des résultats des mesures de  $T_1(^1\text{H})$  et  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  présentés sont en accord avec les mesures de DSC et de diffraction des rayons X aux grands angles. De plus, la connaissance précise de la relaxation des protons sera très utile pour la détermination des conditions expérimentales des expériences de RMN à deux dimensions que nous présenterons dans le dernier chapitre de ce travail.

## 5 Conclusion

Notre étude a porté sur l'organisation en masse de copolymères PE/POSS. Le polyéthylène (PE) et le POSS ayant tous deux tendance à cristalliser, les copolymères PE/POSS présentent des organisations à l'état solide relativement complexes. L'utilisation combinée de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), de la diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) et de la résonance magnétique nucléaire (RMN, mesure des temps de relaxation des protons) a permis d'étudier l'évolution de la structure formée par les copolymères PE/POSS lorsque la concentration en POSS augmente.

L'introduction des nanoparticules POSS au sein de la matrice de polyéthylène affecte son organisation semi-cristalline, en conduisant notamment à une diminution du taux de cristallinité et de la taille des cristallites lorsque le taux de charge augmente. Plus précisément, nous avons montré qu'il existe une distribution importante de la taille des cristallites et que les composites les plus chargés (PE/POSS3 et PE/POSS4) sont caractérisés par une population significative de petits cristaux de polyéthylène. Ces comportements sont, qualitativement du moins, similaires à celui observé sur des structures plus classiques de type polyéthylène branché, pour lesquels une chute du taux de cristallinité et de la taille de cristallites est mis en évidence à mesure que le taux de comonomère augmente. En revanche, dans les copolymères PE/POSS, il existe une transition structurale gouvernée par le taux de charge. Aux faibles concentrations en POSS (PE/POSS1 et PE/POSS2), les nanoparticules POSS sont isolées et dispersées au sein de la phase amorphe de la matrice. En revanche, au-delà d'une concentration critique en POSS, les interactions POSS-POSS deviennent dominantes et conduisent à leur auto-assemblage sous forme d'entités de géométrie plaquettaire. La taille des cristallites de POSS est d'une centaine d'angströms. Il est nécessaire de préciser que la présence d'assemblages non cristallins de particules POSS (agrégats) n'est pas à exclure dans le cas des composites dont le taux de charge est supérieur à la concentration critique. Dans le cas présent, le taux de charge critique  $\phi_c$  se situe autour de 1,13 % molaire. Sur la base de ces résultats, il est possible de proposer des schémas d'organisation structurale pour les différents nanocomposites, comme illustré sur la figure 79.

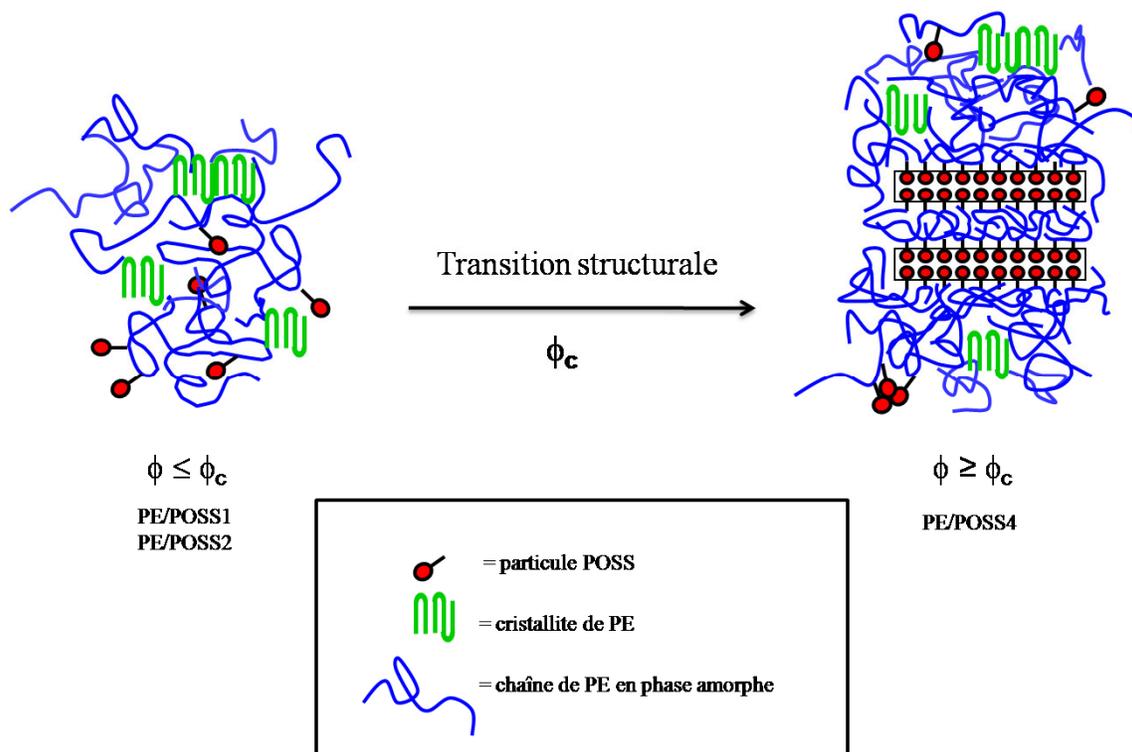


Figure 79 : Représentation schématique de l'organisation à l'état solide de nanocomposites PE/POSS en fonction du taux de charge en POSS.

**CHAPITRE 5 ETUDE DE LA DYNAMIQUE  
DES CHAINES DE POLYETHYLENE EN  
PHASE AMORPHE**



---

# Chapitre 5 Etude de la dynamique des chaînes de PE en phase amorphe

## 1 Introduction

L'étude de l'organisation à l'état solide des nanocomposites PE/POSS nous a permis de mettre en évidence deux types d'organisation :

- Dans le cas des nanocomposites faiblement chargés (PE/POSS1 et PE/POSS2), les nanoparticules POSS sont dispersées dans la phase amorphe de la matrice de PE.

- Dans le cas de l'échantillon PE/POSS3, de petits cristallites apparaissent et dans le cas du PE/POSS4, les nanoparticules POSS sont auto-assemblées sous forme d'entités plus grosses.

Dans ce chapitre, il s'agit de s'intéresser à la dynamique des portions de chaînes de polyéthylène en phase amorphe et, en particulier, d'étudier par RMN du solide l'influence des nanoparticules POSS sur les mouvements moléculaires des segments de ces chaînes amorphes.

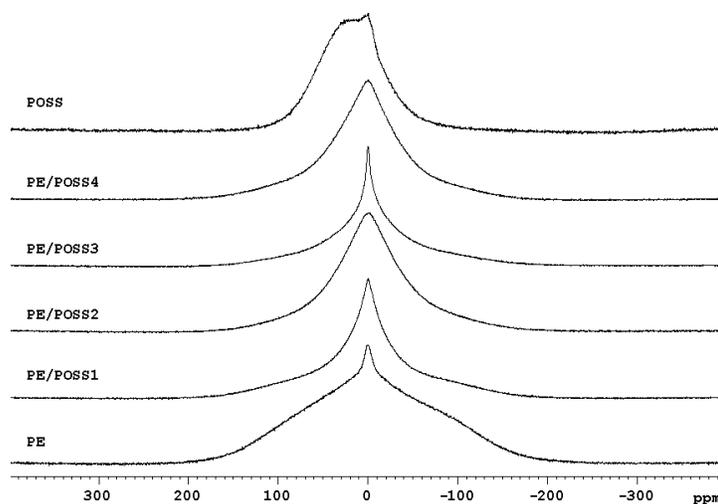
Les paramètres spectraux sensibles aux mouvements moléculaires sont nombreux en RMN du solide : déplacements chimiques et forme des pics de RMN du carbone 13 ou allure des pics de RMN du proton, temps de relaxation, interactions dipolaires carbone-proton et anisotropies de déplacement chimique, sont susceptibles d'apporter de nombreux renseignements sur la dynamique des chaînes polymères.

Nous présenterons dans un premier temps les spectres de RMN du proton des copolymères PE/POSS. Puis, nous exposerons différents types d'expériences, en particulier la mesure des temps de relaxation transverse des protons et des carbones de la phase amorphe en fonction de la température. Nous compléterons ces études par des mesures du

couplage dipolaire  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  à température ambiante. Les données obtenues sur les différents nanocomposites, ainsi que sur le polyéthylène, seront comparées entre elles.

## 2 Spectres de RMN du proton des copolymères PE/POSS

La figure 80 présente les spectres de RMN du proton en conditions statiques (absence de rotation de l'échantillon à l'angle magique) de nos différents échantillons, obtenus par la séquence d'impulsion simple. Ces expériences ont été réalisées à température ambiante.



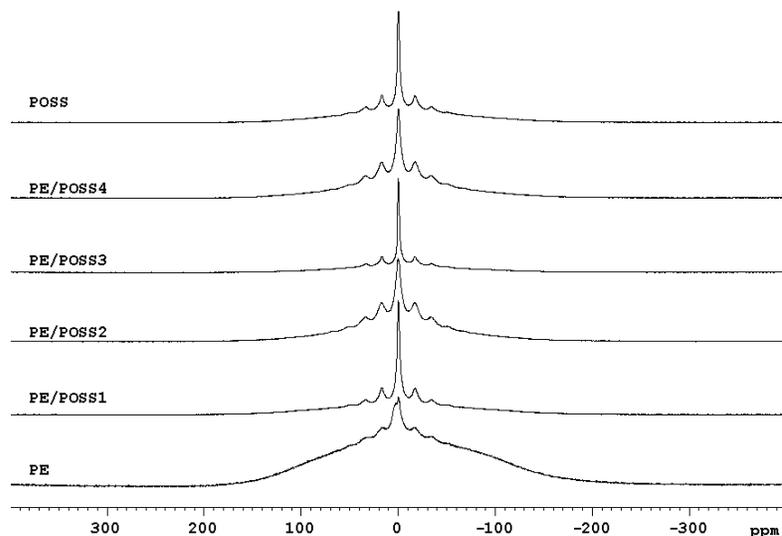
**Figure 80 : Spectres de RMN du  $^1\text{H}$  du PE, du POSS et des différents nanocomposites PE/POSS obtenus à température ambiante, en conditions statiques.**

La forme du spectre de RMN du proton est révélatrice de la mobilité des portions de chaînes impliquées dans les différents domaines formés par les polymères semi-cristallins. Le spectre de RMN du proton du polyéthylène est en effet constitué d'une raie large (l'étendue spectrale est d'une centaine de kilohertz) surmontée d'une composante

étroite et de relativement faible amplitude. Les portions de chaînes présentant une grande mobilité (celles des domaines amorphes, à température ambiante) contribuent au pic étroit et celles participant aux domaines cristallins contribuent au pic très large. Il intervient aussi une troisième phase, située à l'interface des cristallites et des régions amorphes: la phase amorphe contrainte. La mobilité des segments de chaînes au sein de cette phase est plus faible que celle des segments des régions amorphes libres. Il n'est pas possible de distinguer, facilement, la contribution de cette phase sur les spectres de RMN du proton; c'est en revanche beaucoup plus facile de la distinguer sur le signal de relaxation transverse, comme nous le présenterons dans la suite de notre travail.

Du fait de son amplitude relativement faible (dans certains nanocomposites PE/POSS1, PE/POSS3 en particulier) et de la superposition avec la composante cristalline, il est difficile d'estimer la largeur à mi-hauteur de la composante fine. Aussi, pour faciliter la mesure de la largeur de cette contribution en vue de la comparaison entre échantillons, nous avons choisi de présenter le spectre de RMN du proton du PE, ainsi que ceux des nanocomposites PE/POSS obtenus, à une vitesse de rotation de 5 kHz. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre "Techniques expérimentales, méthodes d'analyse", la rotation de l'échantillon autour de l'angle magique permet d'affiner les raies, à condition que la force de l'interaction dipolaire soit inférieure à la vitesse de rotation de l'échantillon et dans notre cas, il devient alors plus aisé de mesurer la largeur à mi-hauteur de la composante amorphe.

La figure 81 présente les spectres de RMN du proton du PE, des différents nanocomposites PE/POSS et du POSS à une vitesse de rotation de 5 kHz. Pour le PE, même à une vitesse de rotation de 5 kHz, il est difficile de mesurer la largeur à mi-hauteur de la contribution fine; cette vitesse permet d'affiner la contribution liée à l'amorphe libre, mais elle n'est pas suffisante pour rétrécir la composante cristalline. Aussi, pour cet échantillon, nous lisons plutôt la largeur aux trois quarts de hauteur: environ 3 kHz. Cette contribution surmonte la raie large, d'une centaine de kilohertz, provenant des protons des domaines cristallins.



**Figure 81: Spectres de RMN du  $^1\text{H}$  obtenus à  $\nu_{\text{MAS}} = 5 \text{ kHz}$  du PE, du POSS et des différents nanocomposites PE/POSS, à température ambiante.**

Dans les copolymères, nous retrouvons les contributions déjà observées pour le PE. Nous pouvons observer que l'amplitude de la composante cristalline diminue à mesure que le taux de charge augmente, ce qui est la manifestation d'une baisse du taux de cristallinité que nous avons déjà évoquée. Par ailleurs, dans les copolymères, cette composante large garde sensiblement la même largeur que dans le PE seul (une centaine de kilohertz), comme attendu.

En comparaison avec le PE, nous observons que la largeur de la composante fine, liée à la phase amorphe, varie en fonction du taux de charge; une étude plus approfondie de ces largeurs de raie sera présentée dans ce chapitre.

# 3 Etude de la dynamique des chaînes de PE en phase amorphe par RMN du proton

---

## 3.1 Partie théorique

La RMN du proton permet d'étudier l'hétérogénéité des mouvements dans les polymères semi-cristallins, à température supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la phase amorphe et la mobilité est directement reliée aux propriétés physiques (propriétés mécaniques notamment). L'analyse de la précession libre des protons (FID) permet d'étudier les mouvements présents dans les polymères. La précession libre des protons correspond au retour à l'équilibre de l'aimantation transversale des protons après une impulsion de  $90^\circ$ . Cette décroissance de l'aimantation transversale en fonction du temps vers une valeur nulle est caractérisée par le temps de relaxation  $T_2(^1\text{H})$ .

L'allure de la décroissance dans le temps des protons d'un échantillon est gouvernée par les interactions dipolaires homonucléaires. Pour les protons impliqués dans une phase cristalline ou pour une phase amorphe à l'état vitreux à une température  $T < T_g$ , l'absence de mouvements moléculaires conduit à une relaxation en  $T_2(^1\text{H})$  des protons selon leurs couplages dipolaires statiques ; par conséquent, la relaxation est très rapide (de l'ordre d'une vingtaine de microsecondes). A l'inverse, dans le cas d'une phase amorphe à  $T > T_g$ , il existe un effet de moyenne (partielle) sur les couplages dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$ , la relaxation se fait d'autant plus lentement que les mouvements locaux sont rapides. Enfin, dans le cas d'un polymère semi-cristallin, à une température  $T$  telle que  $T_g \leq T \leq T_f$  (avec  $T_f$ , température de fusion), l'allure de la décroissance dans le temps des protons d'un échantillon peut être décrite par la superposition de plusieurs composantes associées à des régions de mobilité différente qui moyennent plus ou moins les interactions dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$ .

Dans cette section, nous présenterons une comparaison de la précession libre et des temps de relaxation des protons  $T_2(^1\text{H})$  de la phase amorphe ( $T_{2,i}(^1\text{H})$ ) des différents échantillons, à différentes températures. Cette étude constitue une première approche rapide pour suivre l'évolution de la mobilité des segments de chaînes dans la phase amorphe des nanocomposites, en fonction de la concentration en POSS.

---

## 3.2 Résultats

### 3.2.1 Signal de relaxation transverse des protons de la matrice de PE

---

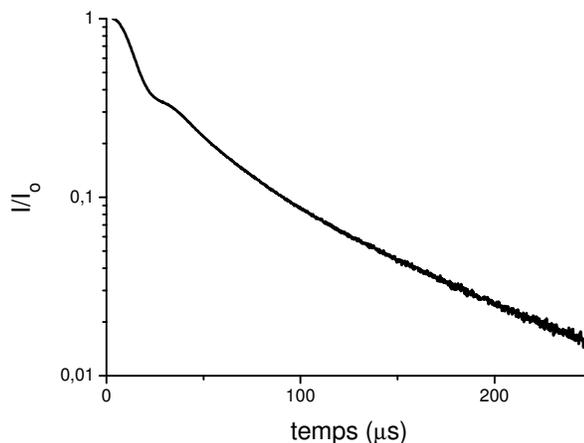
Le signal de relaxation transverse des protons du PE obtenu par la séquence d'écho solide à température ambiante est reporté sur la figure 82. Ce signal présente une allure complexe et en première approximation, nous pouvons distinguer trois régimes :

- une décroissance rapide (jusqu'à environ  $20\mu\text{s}$ ), associée à une grande partie (68%) des protons du PE.
- une décroissance intermédiaire qui se manifeste entre 20 et environ  $100\mu\text{s}$ .
- la fin de la précession libre présente une décroissance lente et correspond à un pourcentage relativement faible de protons (de l'ordre de 17%).

Ce comportement assez complexe résulte, schématiquement, de la superposition de trois types de signaux de relaxation en  $T_2(^1\text{H})$ , chacun étant lié à une phase de la matrice semi-cristalline. Le premier régime est attribué à la contribution des protons de la phase cristalline; le second, à la phase amorphe contrainte et le dernier, à la phase amorphe libre.<sup>(62)</sup>

La différence de mobilité des segments de chaînes au sein de ces trois phases, qui existe à température ambiante, se traduit par une relaxation en  $T_2(^1\text{H})$  plus ou moins rapide: rapide pour les protons de la phase cristalline, les couplages dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$  n'étant pas moyennés par les mouvements, et lente pour la phase amorphe libre. En effet,

à une température supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g \sim -120^\circ\text{C}$ ), il existe des mouvements rapides de réorientation des segments de chaîne qui permettent de moyennner, en partie, les couplages dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$ .



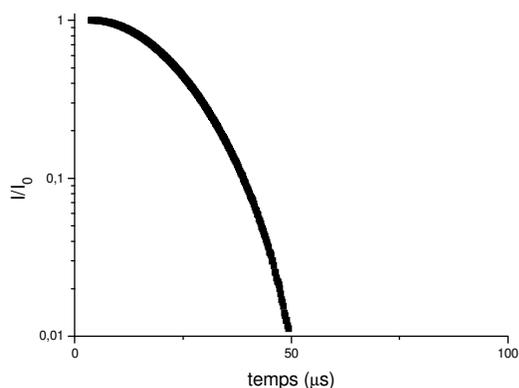
**Figure 82 : Signal de précession libre des protons du polyéthylène à température ambiante.**

Dans cette section, nous nous intéressons à la mobilité des chaînes de PE au sein de la phase amorphe; à ce titre, il s'agit d'étudier le troisième régime du signal de relaxation transverse (aux temps longs). Aussi, en se plaçant aux temps suffisamment longs, nous pouvons accéder à la valeur du  $T_2(^1\text{H})$  associée à cette composante. De ce fait, nous ne ferons pas appel à une description mathématique précise des deux autres composantes (cristalline et amorphe contraint).

### 3.2.2 Signal de relaxation transverse des protons du POSS

---

Le signal de précession libre des protons du POSS seul est présenté sur la figure 83. La relaxation transverse de ces protons est très rapide; le signal associé chute en effet de deux décades sur un temps de l'ordre de  $50 \mu\text{s}$ .



**Figure 83 : Signal de précession libre des protons du POSS à température ambiante.**

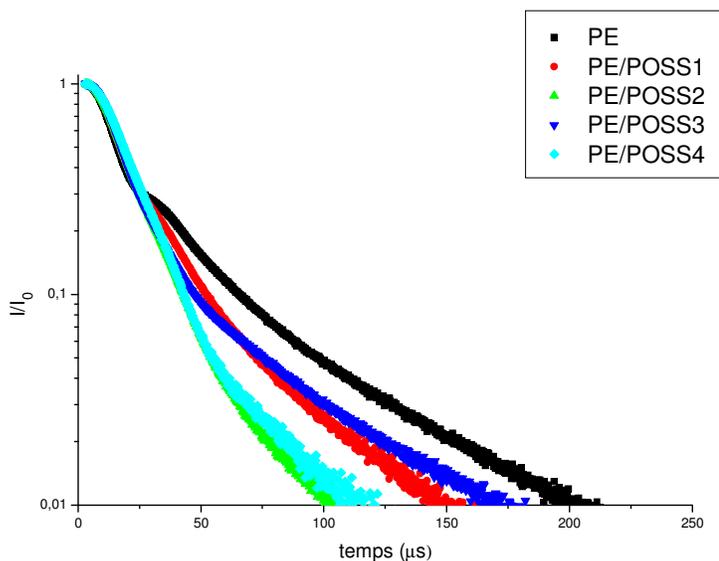
Le signal de relaxation mesuré dans le POSS est dominé par la réponse des protons des groupements méthylène des cyclopentyles liés à la cage  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$  qui représentent 70 % de l'ensemble des protons de la charge.

A partir de ce signal de relaxation transverse, il est possible de déterminer le temps de relaxation  $T_2(^1\text{H})$  associé à cette dernière : 25  $\mu\text{s}$ . Si on compare cette valeur à celle associée à la relaxation transverse des protons de la phase cristalline du PE (environ 14,5  $\mu\text{s}$ ), nous pouvons supposer qu'il existe des mouvements des protons des groupements cyclopentyle suffisants pour avoir des couplages  $^1\text{H}-^1\text{H}$  résiduels plus faibles que la valeur statique. Néanmoins, cette valeur de 25  $\mu\text{s}$  reste faible et nous pouvons présumer que ces mouvements sont de faible amplitude.

### 3.2.3 Evolution du signal de relaxation transverse des protons dans les nanocomposites PE/POSS

---

La figure 82 présente l'évolution du signal de relaxation transverse des protons en fonction du taux de charge, mesuré à la température ambiante.



**Figure 84: Evolution du signal de relaxation transverse des protons mesuré pour les nanocomposites PE/POSS à la température ambiante. Les résultats obtenus sur le PE sont rappelés, pour comparaison.**

Nous pouvons observer que les nanocomposites PE/POSS1, PE/POSS2 et PE/POSS3 présentent un signal de relaxation transverse qui peut être décrit à l'aide de trois composantes, comme pour le polyéthylène seul. Qualitativement, l'allure de ce signal reste la même pour ces trois échantillons. Quantitativement, il existe une différence au niveau des pourcentages des protons des trois phases et également sur la valeur de  $T_2(^1\text{H})$  associée à la composante amorphe libre, que nous évoquerons dans la suite de cette section.

En revanche, pour le PE/POSS4, nous observons une forme un peu différente du signal de relaxation transverse des protons, aux temps courts principalement. En effet, on ne distingue plus aussi facilement que dans le polyéthylène les phases cristalline et amorphe contrainte. Une des raisons de cette différence est la diminution du taux de cristallinité et de la taille des cristallites. Une autre raison, qui paraît essentielle, est qu'à ce taux de charge, le nombre de protons du POSS, par rapport à l'ensemble des protons du copolymère, est en quantité relativement importante (35%). Or, nous avons précédem-

ment montré que le signal de relaxation transverse du POSS est rapide (de l'ordre de 50 $\mu$ s) ; aussi, aux temps courts, le signal de relaxation transverse mesuré sur l'échantillon PE/POSS4 est affecté par les protons du POSS.

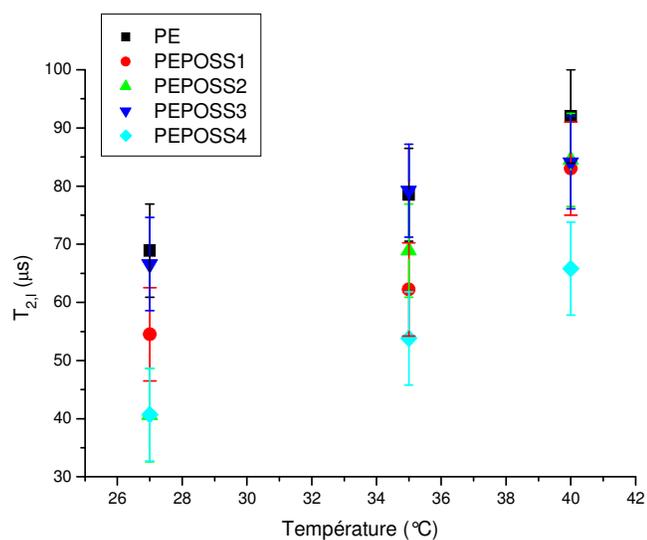
Afin d'observer la mobilité de la phase amorphe libre, il est nécessaire de travailler à des températures supérieures à la température de transition vitreuse de la matrice ( $T_g$ )\*. De plus, la température utilisée pour ces expériences ne doit pas être trop élevée afin d'éviter la fusion des cristallites de la matrice présentant les plus petites tailles caractéristiques.

Sur la base des études effectuées par DSC sur les différents échantillons (section 2 du chapitre 4), nous avons choisi de travailler à température ambiante, 35°C et 40°C. Ces mesures du signal de relaxation transverse à différentes températures permettront de comparer, en première approche, le comportement des chaînes en phase amorphe en fonction du taux de charge. Les signaux de relaxation transverse des protons du PE et des nanocomposites en fonction de la température sont présentés en annexes. Leur analyse montre que la composante rapide associée aux protons de la phase cristalline ne varie pas en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons, en accord avec les températures choisies inférieures à la température de fusion. D'autre part, les composantes intermédiaires et longues évoluent en fonction de la température: leur amplitude ainsi que la valeur du  $T_2(^1\text{H})$  associée à chacune de ces phases varie.

A partir du signal de relaxation transverse des différents échantillons et plus précisément, en isolant la composante longue correspondant à la phase amorphe libre, il est possible de déterminer le temps de relaxation  $T_{2,1}(^1\text{H})$  associé à cette dernière.

*\*Dans le cas de notre polymère,  $T_g$  est attendue à environ -120°C (par DSC), valeur obtenue pour un polyéthylène présentant des caractéristiques moléculaires, une microstructure ainsi qu'une histoire thermique très proches du polyéthylène de notre étude.<sup>(3)</sup>*

Nous suivrons la variation de la valeur du  $T_{2,1}(^1\text{H})$  en fonction du taux de charge et de la température ; ceci nous permettra d'étudier l'évolution de la mobilité des segments de chaîne de PE en phase amorphe. Il est important de préciser que nous ne considérerons pas dans ce travail la phase amorphe contrainte. La figure 85 présente la variation de ce temps de relaxation  $T_{2,1}(^1\text{H})$  en fonction de la température du PE et de l'ensemble des échantillons PE/POSS.



**Figure 85 : Variation du temps de relaxation  $T_{2,1}(^1\text{H})$  en fonction de la fraction molaire de POSS et de la température.**

A température ambiante, le temps de relaxation  $T_{2,1}(^1\text{H})$ , associé à la composante longue du signal de relaxation transverse, mesuré sur les nanocomposites est inférieur à celui mesuré sur la phase amorphe du PE seul. Nous pouvons par ailleurs noter que la variation entre échantillons est faible.

Lorsqu'on augmente la température de l'ambiante à 35°C, chaque échantillon voit sa valeur de  $T_{2,1}(^1\text{H})$  augmenter. Cette évolution est liée à une moyenne supplémentaire des couplages dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$  par les mouvements moléculaires des protons des  $\text{CH}_2$  des segments de chaîne en phase amorphe. Même si le temps de relaxation  $T_{2,1}(^1\text{H})$  du

PE/POSS4 est systématiquement plus court que celui du PE/POSS1, ce qui indique une diminution de la mobilité de la matrice en présence de nanoparticules POSS, il est difficile à partir de ces données de classer les copolymères PE/POSS en fonction de leur mobilité, les différences observées entre échantillons étant trop faibles pour être significatives. Aussi, un examen plus précis et plus fin de la dynamique de chaînes en phase amorphe au sein de ces nanocomposites est présenté dans la section suivante, à l'aide de mesures sélectives des temps de relaxation transverse des carbones 13.

## 4 Etude de la dynamique des chaînes de PE en phase amorphe par RMN du carbone 13

Nous présenterons, dans cette partie, la dépendance en température des largeurs de raie pour les carbones des segments de chaînes de PE en phase amorphe. L'influence du taux de charge sur leur dynamique locale sera en particulier considérée. Cette section sera complétée par des mesures du couplage dipolaire hétéronucléaire  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  associé aux groupements  $\text{CH}_2$  des particules POSS.

---

### 4.1 Variation avec la température des largeurs de raie en RMN du carbone 13

La méthode que nous allons utiliser pour l'étude des mouvements en phase amorphe repose sur l'élargissement des raies avec la température. Avant de présenter les résultats obtenus sur les nanocomposites PE/POSS, nous rappellerons, de manière succincte, quelques notions théoriques relatives à ces expériences.

### 4.1.1 Partie théorique

---

Les causes d'élargissement des résonances en RMN du carbone 13 ont été étudiées en détail par Vanderhart.<sup>(63)</sup> Elles comprennent des contributions statiques: il s'agit d'élargissements de pics induits par des distributions de déplacement chimique ainsi que par des variations de la susceptibilité magnétique au sein de l'échantillon, ou encore de la distorsion des liaisons et des inéquivalences conformationnelles. Il existe aussi des élargissements d'origine dynamique. Ces derniers proviennent de la modulation par les mouvements moléculaires de l'anisotropie de déplacement chimique ou de la modulation par le mouvement du couplage dipolaire  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ . Ainsi, la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  du pic d'un type de carbone 13 donné peut s'exprimer sous la forme générale (équation 1):

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*} = \frac{1}{\pi T_{2\text{res}}} + \frac{1}{\pi T_{2m}} + \frac{1}{\pi T_{2\sigma}} \quad (1)$$

dans laquelle  $T_2^*$  désigne le temps de relaxation transverse apparent,  $(\pi T_{2\text{res}})^{-1}$  décrit l'élargissement induit par les différentes contributions d'origine statique, décrites précédemment.

Dans cette équation (1), le terme  $(1/\pi T_{2\sigma})$  est lié à la relaxation du carbone 13 induite par la modulation, par les mouvements moléculaires, de l'anisotropie de déplacement chimique associée au carbone que l'on considère. La modulation de l'anisotropie de déplacement chimique par des mouvements moléculaires impliquant des fréquences comparables à la vitesse de rotation de l'échantillon (dans notre cas, 5 kHz) peut donner lieu, pour des carbones ayant une grande anisotropie de déplacement chimique, à une contribution efficace à la relaxation du carbone correspondant et donc, des élargissements de raie en  $1/\pi T_{2\sigma}$ .

La contribution  $(1/\pi T_{2m})$  figurant dans l'équation (1) est liée à la modulation, par les mouvements moléculaires, de l'interaction dipolaire  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ . Ce mécanisme de relaxation concerne donc les carbones protonés, caractérisés par un couplage dipolaire hétéro-

nucléaire fort. Cette contribution à la relaxation du carbone 13 est d'autant plus efficace que la fréquence des mouvements moléculaires se rapproche de l'intensité du champ d'irradiation utilisé pour le découplage des protons, exprimée en kilohertz (dans notre cas, 75 kHz). Dans notre étude, la contribution en  $(1/\pi T_{2\sigma})$  à la largeur à mi-hauteur  $\Delta_{v1/2}$  est plus faible que la contribution en  $(1/\pi T_{2m})$ ; l'anisotropie de déplacement chimique est de l'ordre de 40 ppm (environ 3 kHz) pour un groupement méthylène CH<sub>2</sub>.<sup>(44)</sup> Ce résultat est valable pour l'ensemble des échantillons.

Dans des conditions expérimentales données, la variation de la largeur de raie est essentiellement due à une variation de la fréquence des mouvements moléculaires. C'est à ce type de variation que nous allons nous intéresser.

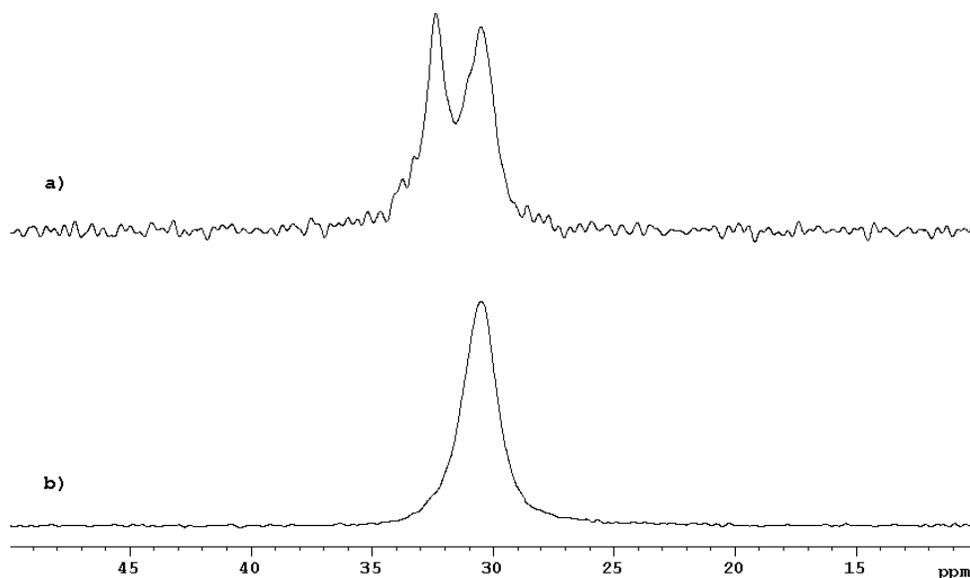
#### 4.1.2 Résultats

---

Pour notre étude, nous employons une séquence de polarisation directe des carbones <sup>13</sup> (MAS/DD). Nous avons travaillé à l'aide des spectres de RMN <sup>13</sup>C obtenus, de façon sélective, sur la phase amorphe du PE et des nanocomposites. Pour cela, nous avons joué sur la différence des valeurs de  $T_1(^{13}\text{C})$  des carbones des phases amorphe et cristalline du PE. Il s'avère que la valeur du  $T_1(^{13}\text{C})$  associée à la partie cristalline est bien supérieure à celle de la composante amorphe. En effet, pour une taille de cristallites de PE de l'ordre de 200Å, la valeur du  $T_1(^{13}\text{C})$  de la composante cristalline est d'environ 500s (pour un champ magnétique  $\vec{B}_0$  standard<sup>(64)</sup>) et de 175 ms pour la composante amorphe.<sup>(65)</sup>

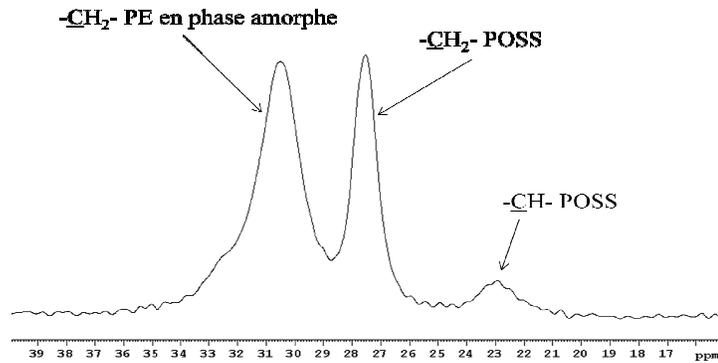
Si on compare un spectre de RMN du <sup>13</sup>C obtenu avec un délai de répétition de 500 s (cas a)) avec un autre spectre de RMN du <sup>13</sup>C obtenu avec un délai de répétition plus court (0,7s, cas b)), comme l'illustre la figure 86, nous pouvons observer que la composante cristalline, observée dans le premier cas à  $\delta = 32,2$  ppm (cas a)), disparaît dans le deuxième cas (cas b)). En utilisant un délai de répétition court (0,7 s), nous pouvons ob-

tenir sur le polyéthylène, un spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  présentant un pic unique à 30,5 ppm qui correspond à la réponse des carbones 13 de la phase amorphe.



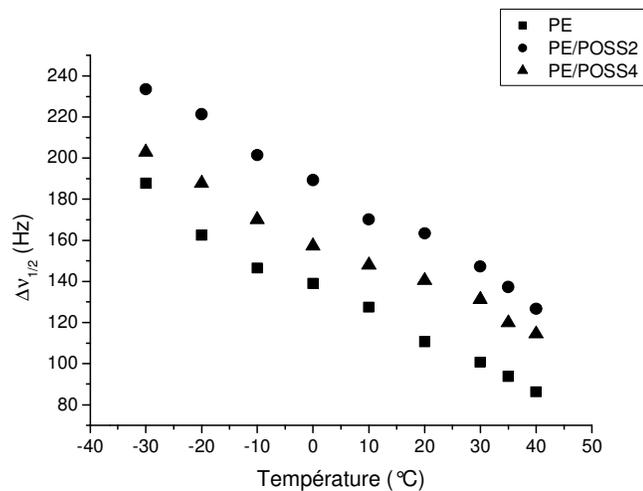
**Figure 86 :** Spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenus par polarisation directe (MAS/DD), sur le PE. En a), le temps de répétition utilisé est de 500 s, en b) il est de 0,7 s.

Un exemple de spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu dans les mêmes conditions, sur les nanocomposites PE/POSS, est présenté sur la figure 87. Nous distinguons bien sur ce spectre le pic correspondant à la phase amorphe du PE ( $\delta = 30,5$  ppm) ainsi que les pics correspondant aux carbones des groupements cyclopentyle de la charge POSS ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  à  $\delta = 27,0$  ppm et  $\underline{\text{C}}\text{H}$  à  $\delta = 23,80$  ppm).



**Figure 87 :** Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu en polarisation directe (MAS/DD), sur l'échantillon PE/POSS4. Le temps de répétition a été volontairement choisi à une valeur courte, de 0,7 s.

Les spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenus en polarisation directe (MAS/DD) avec un temps de répétition court (spectres de la phase amorphe) sur une gamme de température assez étendue ( $-30^{\circ}\text{C}$  à  $40^{\circ}\text{C}$ ) ont été enregistrés pour les échantillons de PE, PE/POSS2 et PE/POSS4. La figure 88 présente la variation avec la température de la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  mesurée sur le pic correspondant aux carbones de la phase amorphe pour les trois échantillons précédemment cités.



**Figure 88 :** Evolution avec la température de la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  du pic associé aux carbones des segments de chaînes de PE en phase amorphe: (■) pour le PE, (●) pour le PE/POSS2 et (▲) pour le PE/POSS4.

Nous pouvons constater, pour l'ensemble des échantillons, que la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  augmente lorsque la température diminue. Pour des raisons expérimentales (difficultés à stabiliser de façon concomitante la température et la vitesse de rotation de l'échantillon), il n'a pas été possible d'explorer le comportement de nos échantillons à plus basse température.

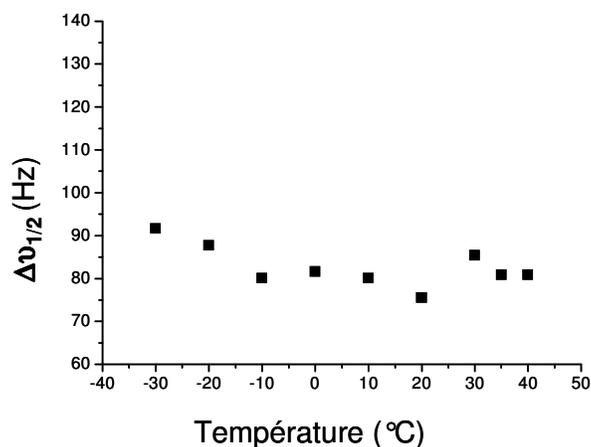
Cet élargissement est induit par la modulation du couplage dipolaire  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  des groupements  $\text{CH}_2$  des segments de chaînes en phase amorphe par les mouvements moléculaires.

Les mouvements moléculaires à l'origine de cet élargissement sont ceux impliqués dans la transition vitreuse du polyéthylène.<sup>(64)</sup> Le maximum de cet élargissement par le mouvement est observé lorsque la fréquence des mouvements moléculaires est égale à l'intensité (exprimée en unités de fréquence) du champ d'irradiation des protons (75 kHz dans notre étude). Dans notre cas, nous n'observons pas ce maximum entre  $-30^\circ\text{C}$  et  $+40^\circ\text{C}$ , mais la partie de la courbe que nous présentons montre l'élargissement de la raie des carbones de la phase amorphe, par le mouvement.

Afin de bien comparer les trois échantillons PE, PE/POSS2 et PE/POSS4, il est nécessaire de supposer que le terme  $(\pi T_{2\text{res}})^{-1}$  dans la formule (1) est le même dans chacun des échantillons pour la raie des carbones de la phase amorphe.

Lorsqu'on compare les trois courbes de la figure 88, nous pouvons observer qu'elles présentent une allure très similaire, mais avec un décalage en température entre échantillons. Ce résultat montre qu'il est nécessaire d'augmenter la température pour les échantillons PE/POSS2 et PE/POSS4 par rapport au PE, afin d'amener les mouvements moléculaires de l'ensemble des segments de chaînes de la phase amorphe de ces échantillons à la même fréquence que ceux de la phase amorphe du PE pur. En d'autres termes, si nous raisonnons à température fixe, les segments de chaîne du PE/POSS2 et du PE/POSS4 présentent des mouvements bien plus lents que ceux observés dans le PE.

Dans le cas du PE/POSS4, il est possible de s'intéresser à la mobilité des groupements de POSS. Pour cela, nous utilisons l'expérience de MAS/DD précédente afin d'observer l'évolution avec la température de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant aux carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des groupements cyclopentyle du POSS. La figure 89 illustre la variation de la largeur à mi-hauteur avec la température, pour le pic associé aux carbones des  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des groupements cyclopentyle, dans le cas de l'échantillon de PE/POSS4.



**Figure 89 :** Evolution avec la température de la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  du pic associé aux carbones des  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des cyclopentyles liés à la cage  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$  du POSS, pour le nanocomposite PE/POSS4.

Nous pouvons noter que la largeur à mi-hauteur n'évolue sensiblement pas en fonction de la température. Des expériences d'analyse mécanique dynamique en fonction de la température ont montré, pour un poly(cyclopentyle méthacrylate), que la relaxation  $\gamma$ , attribuée aux mouvements du cycle, apparaît vers  $-180^\circ\text{C}$  (à 180 Hz).<sup>(66)</sup> Afin d'expliquer ces résultats, nous pouvons proposer deux hypothèses. D'une part, nous pouvons supposer que, dans la gamme de température explorée au cours de cette expérience, les groupements cyclopentyle du POSS présentent, comme dans le poly(cyclopentyle méthacrylate), des mouvements d'inversion du cycle cyclopentyle très rapides, de fréquence trop élevée (supérieure à la dizaine de kilohertz) pour pouvoir entraîner un élargissement de la largeur de raie. D'autre part, il est possible qu'il n'existe pas de mouvements de ces cycles, en raison de l'auto-assemblage des particules POSS. La mesure du temps  $t_{1/4}$  que nous présentons dans la section suivante permettra de préciser les résultats.

# 5 Mesure des couplages dipolaires carbone 13-proton ( $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ )

---

## 5.1 Partie théorique

Soit  $\langle b^2 \rangle$ , la moyenne de poudre du carré de l'interaction dipolaire  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ :

$$\langle b^2 \rangle \approx \left\langle \frac{1}{4} \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{r_{CH}^3} \right\rangle \quad (1)$$

où  $r_{CH}$  désigne la longueur du vecteur internucléaire C-H et  $\theta$  l'angle fait par ce vecteur avec le champ statique  $B_0$ . Le couplage dipolaire dépend à la fois de la distance entre les deux noyaux couplés (via le terme en  $r_{CH}^3$ ) et de la mobilité de la liaison C-H (via le terme en  $3\cos^2 - 1$ ).

Il est possible de déterminer la force de l'interaction dipolaire  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  en suivant la montée de polarisation des carbones au cours du processus de transfert d'aimantation des protons vers le carbone considéré.<sup>(67)</sup> Ces montées de polarisation  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  sont déterminées en reportant l'intensité des pics des spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  obtenus en CP/MAS/DD, pour différentes valeurs du temps de contact  $t_{CP}$ . Ces courbes présentent généralement plusieurs régimes:

- un transfert d'énergie cohérent aux temps de contact courts (premières dizaines de microsecondes), gouverné par l'interaction dipolaire  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ . Plus précisément, ce sont les protons directement liés au carbone considéré ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  ou  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) qui participent à ce mécanisme.
- puis un transfert incohérent avec le réservoir de protons sous l'influence des flip-flops des spins: transfert entre de nombreux protons et un carbone 13.
- enfin une relaxation spin-réseau en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  pour les temps de contact les plus longs.

$\langle b^2 \rangle$  peut être estimé en mesurant le temps de contact  $t_{1/2}$  nécessaire pour obtenir la moitié de l'aimantation maximale  $M(\infty)$  potentiellement atteinte par un carbone donné:

$$\sqrt{\langle b^2 \rangle} = \frac{\pi}{\sqrt{n} \cdot t_{1/2}} \quad (3)$$

Ce temps  $t_{1/2}$  se situe, pour les nanocomposites PE/POSS, au niveau du régime de transfert incohérent dans lequel les flip-flops des spins entre protons contribuent au mécanisme de polarisation d'un carbone donné. Afin de nous affranchir le plus possible de cet effet, nous avons mesuré la valeur du temps de contact nécessaire pour atteindre le quart de l'aimantation maximale potentiellement atteinte par un carbone donné. Nous notons ce temps de contact  $t_{1/4}$ . Cette valeur de  $t_{1/4}$  s'exprime simplement en fonction de  $t_{1/2}$  puisque d'après l'équation (2) : <sup>(68)</sup>

$$t_{1/4} = 2/3 t_{1/2} \quad (4)$$

En supposant une distance  $r_{CH}$  de 1,09 Å pour la liaison C-H d'un groupement méthylène, nous pouvons déduire de l'équation (3), pour  $n = 2$ ,  $t_{1/4} = 11 \mu s$  en l'absence de mouvement moléculaire. Des valeurs expérimentales plus longues indiquent une modulation de l'interaction dipolaire  $^{13}C-^1H$  par des mouvements de fréquence de l'ordre de ou supérieure à  $10^5$  Hz environ.

---

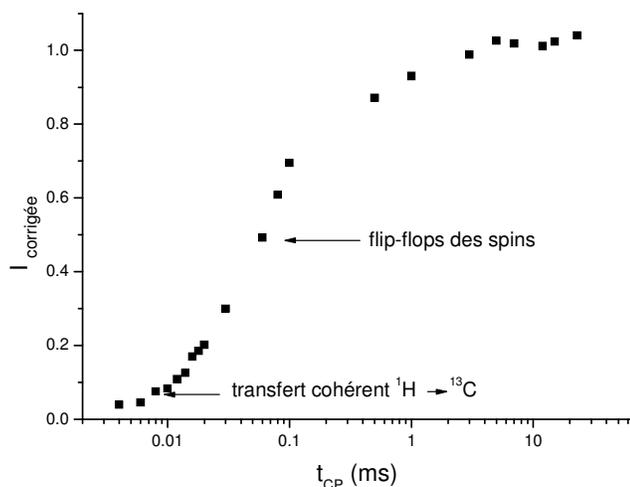
## 5.2 Résultats

Dans cette section, nous suivrons la mobilité en phase amorphe à l'aide de la détermination des couplages dipolaires  $^{13}C-^1H$ . Ces couplages hétéronucléaires  $^{13}C-^1H$  ont été déterminés sur la base d'expériences de montée de polarisation. Plus précisément, une première approche a consisté à analyser l'évolution de l'intensité du pic à 30,5 ppm avec le temps de contact  $t_{CP}$ . Cependant, rappelons que pour le polyéthylène comme pour les

nanocomposites PE/POSS, le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu par polarisation croisée (CP/MAS/DD) présente un pic intense à  $\delta = 32,2$  ppm correspondant aux carbones des segments de chaînes en phase cristalline et un pic de plus faible intensité et relativement large à  $\delta = 30,5$  ppm (phase amorphe). Ce dernier présente une superposition importante avec le pic de la phase cristalline. Aussi, il s'avère difficile de mesurer l'intensité du pic correspondant à la phase amorphe au cours d'expériences de montée de polarisation. En effet, à temps de contact court, les couplages dipolaires  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  les plus forts sont ceux correspondant aux  $\text{CH}_2$  des chaînes en phase cristalline, le pic de la phase cristalline est donc intense et masque celui de l'amorphe. A temps de contact plus longs, nous sommes à nouveau gênés par la présence de ce pic, le temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associé étant bien plus élevé que celui de la phase amorphe.

Nous avons alors choisi de suivre, de manière indirecte, la mobilité des segments de chaînes de PE en phase amorphe au moyen du couplage dipolaire  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  associés aux  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des groupements cyclopentyle, pour tous les échantillons PE/POSS. En revanche, pour l'échantillon PE/POSS4, pour lequel les particules POSS sont auto-assemblées, cette mesure n'apportera pas d'information sur la mobilité de chaînes en phase amorphe. Les nanoparticules POSS sont liées de façon covalente aux chaînes de PE en phase amorphe. Plus précisément, les nanoparticules POSS peuvent être assimilées à des "sondes" de la mobilité des segments de chaînes proches de celles-ci

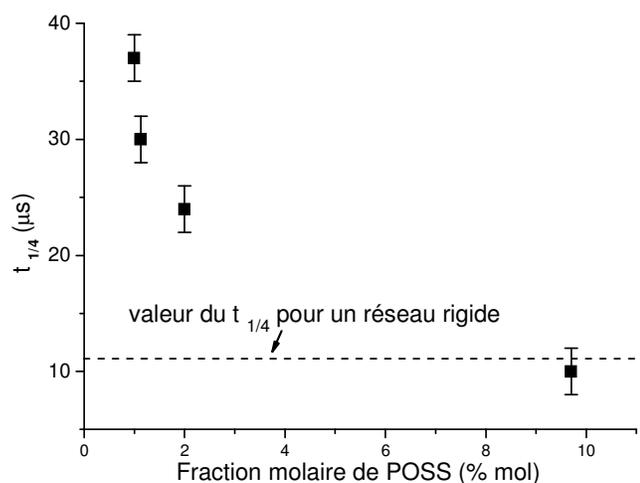
La figure 90 présente, à titre d'exemple, la montée de polarisation des carbones des  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des groupements cyclopentyle du POSS, obtenue avec le nanocomposite PE/POSS2.



**Figure 90 : Montée de polarisation  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  déterminée pour les carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des groupements cyclopentyle du POSS, dans le cas de l'échantillon PE/POSS2. La mesure a été faite à température ambiante. Les données ont été corrigées pour prendre en compte l'effet de la relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ .**

Sur la courbe de la figure 90, nous retrouvons les différents régimes décrits dans la partie théorique: le régime de transfert cohérent à temps de contact court (premières dizaines de microsecondes), puis celui pour lequel les flip-flops des spins se manifestent. Le plateau observé aux temps de contact élevés ( $I_{corrige} = 1$ ) définit le domaine où domine l'effet de la relaxation en  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ .

A partir du régime de transfert cohérent, il est possible de déterminer le temps  $t_{1/4}$  correspondant au quart de l'aimantation maximale potentiellement atteinte par les carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des groupements cyclopentyle. Cette mesure a été réalisée sur les autres nanocomposites et nous avons reporté, sur la figure 91, l'évolution de ce temps  $t_{1/4}$  en fonction de la fraction molaire de POSS.



**Figure 91 : Evolution du temps  $t_{1/4}$  en fonction de la fraction molaire de POSS.  $t_{1/4}$  a été déterminé pour les carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des nanoparticules POSS.**

Les valeurs de  $t_{1/4}$  diminuent progressivement à mesure que le taux de charge augmente. Pour le dernier nanocomposite, PE/POSS4, la valeur de  $t_{1/4}$  est très proche de celle calculée pour un  $\text{CH}_2$  en réseau rigide, en accord avec la cristallisation des nanoparticules POSS observée dans cet échantillon. Il est d'ailleurs important de préciser que la valeur du  $t_{1/4}$  mesuré sur le POSS seul, non reportée sur cette figure, est identique à celle d'un  $\text{CH}_2$  en réseau rigide. Dans le cas du PE/POSS4, afin d'expliquer ce résultat, nous pouvons proposer deux hypothèses: soit il n'existe pas de mouvements des carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des particules POSS, soit il n'existe pas de mouvements d'amplitude suffisante de ces carbones dans la fenêtre de fréquence considérée. Des valeurs de  $t_{1/4}$  plus élevées que 11  $\mu\text{s}$  observées pour les autres nanocomposites sont l'indication de mouvements moléculaires, de fréquence supérieure ou égale à quelques dizaines de kilohertz et d'amplitude suffisante, affectant les vecteurs internucléaires  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ .

## 6 Discussion

L'ensemble des expériences que nous venons de présenter a permis de mettre en évidence une évolution de la mobilité des segments de chaînes polymère en phase amorphe en fonction du taux de charge.

Nous allons maintenant discuter ces résultats et analyser l'effet des nanoparticules sur les propriétés dynamiques des segments de chaînes de polyéthylène sur la base, en particulier, des informations relatives à l'organisation à l'état solide des nanocomposites PE/POSS. Par ailleurs, précisons que nous discuterons uniquement la mobilité des segments de chaînes en phase amorphe libre, la phase amorphe contrainte n'étant pas considérée dans cette section.

Nous distinguerons deux cas au cours de cette discussion: le premier concerne les nanocomposites faiblement chargés (PE/POSS1 et PE/POSS2), dans lesquels les nanoparticules POSS sont isolées et dispersées au sein de la phase amorphe; le second cas regroupe les échantillons PE/POSS3 et PE/POSS4, dans lesquels des cristallites de POSS ont été mis en évidence.

Plusieurs effets des nanoparticules POSS sur la mobilité des segments de chaînes en phase amorphe peuvent être considérés. Plus précisément, nous prendrons en compte deux facteurs pour interpréter nos résultats: un effet des nanoparticules POSS sur les mouvements de réorientation des segments de chaînes dans les domaines amorphes d'une part, effet que nous nommerons par la suite "effet direct"; un effet des nanoparticules POSS sur l'organisation semi-cristalline de la matrice de PE d'autre part, effet que nous appellerons "effet indirect". Pour ce qui est de ces effets indirects, rappelons que des changements de l'organisation à l'état solide d'un polymère semi-cristallin affectent significativement la mobilité des chaînes en phase amorphe.

Pour les échantillons faiblement chargés (nanocomposites PE/POSS1 et PE/POSS2), les mesures du temps  $t_{1/4}$  montrent une diminution de la mobilité des liaisons

C-H des groupements liés aux nanoparticules POSS, ce qui suggère une diminution de la mobilité des segments de chaînes portant ces particules POSS (et, éventuellement, de leurs premiers voisins). Cet effet est de plus en plus marqué lorsqu'on passe du PE/POSS1 au PE/POSS2. Les mesures de largeurs de raie en RMN du carbone 13 indiquent qu'un certain nombre de segments de chaînes de PE en phase amorphe présentent des mouvements plus lents, en comparaison des domaines amorphes de PE seul.

Pour rendre compte de ces mouvements ralentis, en particulier, pour les segments liés aux particules POSS (ou aux premiers voisins), il est raisonnable de penser que ce ralentissement de la mobilité résulte de l'effet direct des nanoparticules POSS, liées de manière covalente aux chaînes en phase amorphe. Les nanoparticules POSS sont des objets "lourds" et volumineux comparés aux monomères organiques conventionnels : la taille d'un monomère de PE est environ 2,5 Å en comparaison de la taille d'une nanoparticule POSS qui est d'environ 1,5 nm, de même la masse molaire des particules POSS est importante (environ 900 g/mol) en comparaison de celle des unités monomères du PE (28 g/mol). De ce fait, l'effet d'inertie imposé par le POSS devrait ralentir la mobilité des segments de chaînes les plus proches des nanoparticules POSS. Aussi, nous pouvons nous demander si l'effet direct des nanoparticules POSS sur la dynamique des segments de chaînes en phase amorphe est le seul effet à prendre en compte pour interpréter les résultats.

Pour répondre à cette question, nous pouvons, pour l'échantillon PE/POSS2, mentionner que son taux de charge est a priori peu élevé (1,13 % molaire). Néanmoins, nous pouvons indiquer que dans ces nanocomposites faiblement chargés, les particules POSS sont localisées dans les domaines amorphes. Aussi, pour vraiment discuter de l'amplitude de l'effet direct, ce qui compte plutôt est le nombre d'unités monomères séparant deux particules POSS *en phase amorphe*. On dénombre environ un motif  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$  auquel est attachée une nanoparticule POSS tous les 37 unités  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$ , ce qui conduit à un taux de charge "effectif" de 2,7% molaire. Ce chiffre de 37 est sensiblement supérieur au nombre de motifs impliqués dans la transition vitreuse du polyéthylène.<sup>(69)</sup>

Les considérations précédentes peuvent donc laisser supposer que l'effet "direct" des nanoparticules POSS n'est pas le seul à intervenir. Un autre effet qu'il convient de prendre en compte est celui de l'organisation semi-cristalline. Pour les deux nanocomposites PE/POSS1 et PE/POSS2, le taux de cristallinité est de plus en plus faible, passant de 71% pour le polyéthylène seul à 57% pour le PE/POSS2. Les cristallites sont de taille similaire dans ces deux nanocomposites et plus petits que dans la matrice de PE seule. La diminution de mobilité d'une partie des segments de chaînes amorphes en passant du PE au PE/POSS2 pourrait résulter d'un effet de relaxation de contrainte des chaînes en phase amorphe, observé dans des élastomères chargés par du noir de carbone.<sup>(70)</sup> En effet, ce phénomène correspond à une diminution de mobilité des chaînes en phase amorphe lorsque la cristallinité diminue.<sup>(71)</sup> En résumé, dans le cas de ces échantillons nanocomposites, l'effet "direct" des particules POSS ne semble pas être l'unique facteur à l'origine de la diminution de mobilité d'une fraction des segments de chaînes en phase amorphe du PE. Il est probable qu'un second facteur soit à considérer pour expliquer cette diminution de mobilité: l'effet indirect du POSS sur l'organisation à l'état solide de la matrice de PE pourrait contribuer à ce ralentissement dynamique, via l'effet de relaxation de contraintes.

Considérons maintenant le cas du nanocomposite PE/POSS4. Cet échantillon présente des cristallites de POSS dispersés au sein de la phase amorphe. Il n'est pas à exclure que quelques particules POSS soient "isolées" au sein de cette phase. Nous supposons dans cette discussion que la proportion de ces particules non assemblées dans ce nanocomposite est négligeable. En effet, les mesures de temps de relaxation spin-réseau  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  via  $^{29}\text{Si}$  permettent de confirmer cette hypothèse.

Contrairement aux autres échantillons, la mesure du  $t_{1/4}$  ne renseigne plus sur la mobilité des segments de chaînes liés ou au voisinage proche des nanoparticules POSS; seul le résultat des mesures de largeurs de raie en RMN du carbone 13 est à prendre en compte. En effet, il a été montré qu'une proportion non négligeable de segments de chaînes amorphes présente des mouvements plus lents que ceux observés pour la matrice de PE seule.

Considérons tout d'abord, l'organisation semi-cristalline de la matrice de PE dans le PE/POSS4, en comparaison du PE seul. Nous pouvons montrer que la taille des domaines amorphes est comparable dans les deux échantillons. Aussi, nous pourrions supposer, qu'en ne considérant pas l'effet des nanoparticules POSS, la mobilité des segments de chaîne en phase amorphe est très proche dans ces deux échantillons. Or, dans le nanocomposite PE/POSS4, des cristallites de POSS sont présents dans la phase amorphe. Les chaînes polymères sont ancrées aux cristallites de POSS et de ce point de vue, les cristallites de POSS peuvent jouer un rôle similaire aux cristallites de PE, en tant qu'objet rigide qui contraint les mouvements de réorientation des chaînes de PE. Dans ce contexte, l'effet de relaxation de contrainte devrait conduire à une mobilité globalement plus grande dans ce nanocomposite en comparaison du PE. Néanmoins, expérimentalement, nous observons globalement qu'une proportion non négligeable de segments de chaînes amorphes présente des mouvements plus lents que ceux observés pour la matrice de PE seule. L'effet de relaxation de contrainte ne semble alors pas rendre compte de ce que nous observons.

Afin de rendre compte des mouvements plus lents observés dans le PE/POSS4 en comparaison du PE, il est nécessaire d'évoquer l'effet direct des nanoparticules POSS auto-assemblées en plaquettes. Nous pouvons penser que la dynamique des segments de chaînes au voisinage des cristallites de POSS dans ce nanocomposite est ralentie du fait de la présence de ces plaquettes de POSS. Cette situation est, d'un certain point de vue, assez similaire à celle des polymères en brosse. Des travaux menés par RMN du deutérium sur des brosses de polymère, pour un polymère à l'état fondu, ont montré que pour des densités de greffage supérieures aux nôtres (17 Å contre environ 10 Å), la dynamique des segments de chaînes était profondément affectée, avec, en particulier, un ralentissement de leur mobilité.<sup>(72)</sup>

Il s'agit maintenant de comparer les échantillons PE/POSS2 et PE/POSS4. Nous avons montré, dans le cas de ce premier échantillon, que les effets "directs" et "indirects" du POSS sont à considérer pour expliquer la variation de la mobilité en phase amorphe, en comparaison avec la matrice seule. Dans le cas du PE/POSS4, les mouvements plus lents développés par un certain nombre de segments de chaînes amorphes ont été attribués

aux contraintes exercées par les plaquettes de POSS sur les unités monomères situées en leur voisinage.

Expérimentalement, nous avons observé que les mouvements les plus lents observés dans les domaines amorphes du nanocomposite PE/POSS4 sont comparativement moins lents que ceux détectés dans le PE/POSS2.

Enfin, dans le cas du nanocomposite PE/POSS3, les résultats de diffraction des rayons X ont montré que de petits cristallites de POSS sont présents. Nous aurions donc pu nous attendre à obtenir une valeur de  $t_{1/4}$  très proche de celle du PE/POSS4 dans lequel les nanoparticules POSS ont aussi cristallisé. Néanmoins, nous observons une valeur de  $t_{1/4}$  supérieure à la valeur statique. Nous pouvons suggérer que le PE/POSS3 possède un comportement intermédiaire aux échantillons PE/POSS2 et PE/POSS4, dû à la présence concomitante de nanoparticules POSS dispersées et cristallisées au sein de la phase amorphe, la valeur du  $t_{1/4}$  mesurée pour le PE/POSS3 étant alors une moyenne.

## 7 Conclusion

En résumé, ces résultats ont permis de mettre en évidence une variation significative de la mobilité des segments de chaînes en phase amorphe en fonction du taux de charge. Dans le cas des échantillons "faiblement" chargés ( $\phi \leq \phi_c$ ), le ralentissement dynamique observé pour une partie des segments de chaînes a été attribué à deux effets. Les particules POSS induisent, de par leur taille, des mouvements de réorientation plus lents pour les segments de chaînes auxquels elles sont liées ainsi que les segments premiers voisins le long des chaînes. A cet effet, doit s'ajouter l'effet de relaxation de contrainte: ce facteur est induit par la diminution du taux de cristallinité de la matrice de PE, cette distribution résultant de l'introduction de particules POSS dans le système. En revanche, pour les échantillons "fortement" chargés ( $\phi \geq \phi_c$ ), les particules POSS cristallisent et, du point de vue de la dynamique de segments de chaînes en phase amorphe, ces cristallites jouent un rôle similaire à celui des cristallites de la matrice de PE. De plus, la proportion de particules POSS isolées au sein des domaines amorphes devrait être relativement né-

gligeable dans l'échantillon le plus chargé. Pour toutes ces raisons, la mobilité des segments de chaînes amorphes pourrait être plus grande que dans l'échantillon PE/POSS2. Néanmoins, dans le PE/POSS4, des mouvements plus lents que dans la matrice de PE seule sont détectés dans les domaines amorphes: ce ralentissement est attribué aux segments de chaînes au voisinage des cristallites de POSS. Ce point sera approfondi au cours du chapitre suivant.



# **CHAPITRE 6 DYNAMIQUE DES CHAINES AU VOISINAGE DES NANOPARTICULES POSS**



---

# Chapitre 6 Dynamique des chaînes au voisinage des nanoparticules POSS

## 1 Introduction

Après avoir étudié la dynamique de *l'ensemble* des segments de chaînes en phase amorphe des nanocomposites, nous allons nous intéresser à la dynamique des segments de chaînes proches de la charge inorganique. En effet, dans les nanocomposites, la surface de contact polymère/charge est considérablement augmentée du fait des charges utilisées. La modification du comportement des chaînes au voisinage des charges est généralement considérée comme un mécanisme important, contribuant au renfort des propriétés mécaniques de la matrice polymère. Il apparaît donc très important d'observer la mobilité des chaînes au voisinage des charges.

Dans le cas des échantillons faiblement chargés, les mesures de couplages dipolaires  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  sur les carbones des particules POSS ont permis d'appréhender la mobilité des segments de chaînes liées aux particules POSS ou aux premiers voisins le long de la chaîne. En revanche, pour le PE/POSS4, ce n'est pas le cas. Nous avons donc choisi d'étudier le nanocomposite le plus chargé, pour lequel l'auto-assemblage de POSS sous forme de plaquettes a été mis en évidence. En effet, l'organisation en plaquettes des POSS peut faire penser aux nanocomposites à base d'argiles (silicates en feuillets) pour lesquels une modification de la mobilité des chaînes proches de ces charges a été observée.

La réponse des segments de chaînes proches des nanoparticules POSS est contenue dans la réponse "globale" mesurée dans les expériences de RMN à une dimension (RMN  $^{13}\text{C}$ ) décrites au chapitre précédent (évolution avec la température du profil du pic  $^{13}\text{C}$  des carbones dans les domaines amorphes). Néanmoins, ces expériences n'ont pas permis d'isoler la contribution des chaînes polymères aux interfaces avec les plaquettes de POSS.

Aussi, il s'agit de présenter, dans cette section, les expériences que nous allons utiliser pour caractériser la mobilité des segments de chaînes amorphes proches des plaquettes de POSS. Dans un second temps, nous présenterons l'interprétation et la discussion des résultats obtenus.

## 2 Expériences WISE $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$

Après avoir rappelé de manière succincte quelques notions théoriques relatives au principe de cette expérience, nous présenterons les résultats obtenus pour le POSS et le nanocomposite PE/POSS4. L'échantillon de POSS seul est présenté ici à titre de référence.

---

### 2.1 Présentation

Dans le nanocomposite PE/POSS4, les particules POSS sont auto-assemblées sous forme de plaquettes et le silicium 29 est un noyau présent uniquement au niveau des cages  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$  des particules POSS. Pour observer la mobilité des segments de chaînes en phase amorphe proches des plaquettes, il s'agit donc de corréler le silicium 29 aux protons voisins, parmi lesquels figurent ceux des segments de chaînes de PE. Nous utiliserons donc une expérience de RMN à deux dimensions, impliquant dans une dimension le silicium 29 des plaquettes de POSS et dans l'autre, le proton. Dans l'échantillon PE/POSS4, les protons des groupements des groupements cyclopentyle des particules POSS et les protons des unités monomère de PE présentent une très faible différence de déplacement chimique  $\delta(^1\text{H})$ . De plus, plus que la nature des protons au voisinage des plaquettes POSS, nous souhaitons caractériser la mobilité des segments de chaînes proches du POSS. Une grandeur intéressante à ce titre est le couplage dipolaire  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  et pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser l'expérience WISE  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ . La séquence d'impulsions relative à cette ex-

périence est rappelée dans la section 2 du chapitre 2 intitulé "Techniques Expérimentales, méthodes d'analyse".<sup>(46)</sup>

Les largeurs de raies en RMN du proton sont gouvernées par les couplages dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$ . Leur analyse permet d'obtenir des informations sur la dynamique des chaînes polymères, par exemple. En effet, des couplages dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$  statiques ou très faiblement moyennés par les mouvements moléculaires conduisent à un spectre de RMN du proton constitué d'une raie large. Des mouvements des segments de chaînes d'amplitude suffisamment grande et à des fréquences supérieures à quelques dizaines de kilohertz conduisent à moyennner ces couplages et la largeur de raie observée est alors réduite. Dans le cas de systèmes présentant une hétérogénéité structurale associée à une forte hétérogénéité dynamique (cas des polymères semi-cristallins par exemple), les spectres de RMN du proton peuvent résulter de la superposition de différentes composantes, larges et étroites, liées à différentes mobilités des segments de chaînes. Il s'avère alors difficile d'isoler ces différentes contributions. L'expérience WISE permet précisément de pallier cette difficulté. En effet, elle permet de corrélérer mobilité et structure dans les solides organiques.

Pendant le temps d'évolution  $t_1$  de la séquence WISE, l'aimantation des protons évolue sous l'effet du déplacement chimique et, surtout, des couplages dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$ . Les spectres de RMN du proton obtenus selon la dimension indirecte sont donc gouvernés par ces deux interactions. Aussi, pour chaque hétéronoyau observé selon la dimension directe, seuls les protons participant au transfert d'aimantation  $^1\text{H} \rightarrow \text{X}$  contribuent au spectre RMN du proton selon la dimension indirecte. Ainsi, dans le cas du nanocomposite PE/POSS4, une carte RMN 2D de type WISE  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$  nous permettra d'accéder au spectre RMN  $^1\text{H}$  des protons suffisamment proches du silicium des particules POSS pour pouvoir participer au transfert d'aimantation  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ . Le profil de raie observé selon la dimension indirecte (proton) nous renseignera sur la mobilité de ces protons "proches" du silicium.

Afin d'observer la dynamique des segments de chaînes en phase amorphe à proximité de la charge, nous tirerons avantage de la diffusion de spin entre protons des ces

segments de chaînes et protons des particules POSS. Le schéma de la séquence d'impulsions associée à l'expérience WISE, complété par le temps de mélange  $t_m$  pendant lequel la diffusion de spin, entre protons du POSS et protons des espèces voisines des plaquettes de POSS, opère, est présentée dans la section 1.2.3 du chapitre 1 intitulé "Techniques Expérimentales".

Au total, ces expériences WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  vont nous permettre d'obtenir le spectre RMN  $^1\text{H}$  des espèces situées dans un volume centré autour des plaquettes de POSS. Ce volume peut être modulé par la valeur du temps de mélange  $t_m$  indiqué sur la figure 33 de la séquence. Du profil de raie observé sur ces spectres RMN  $^1\text{H}$ , nous pourrions tenter de caractériser la mobilité des segments de chaînes au voisinage des cristallites de POSS, de façon *sélective*.

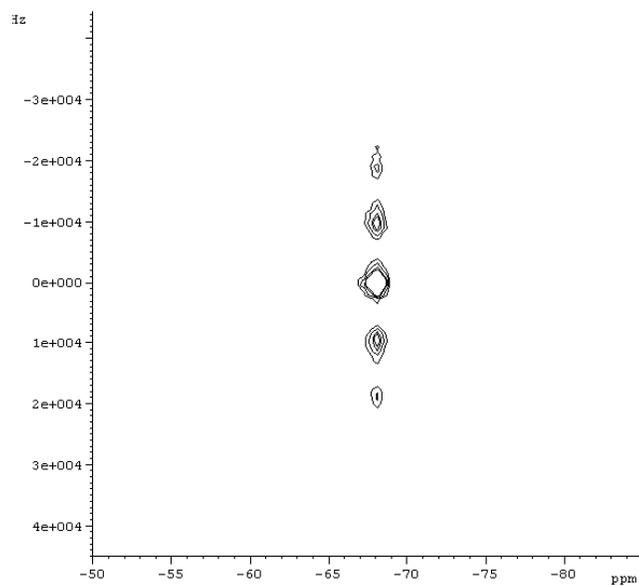
---

## 2.2 Résultats

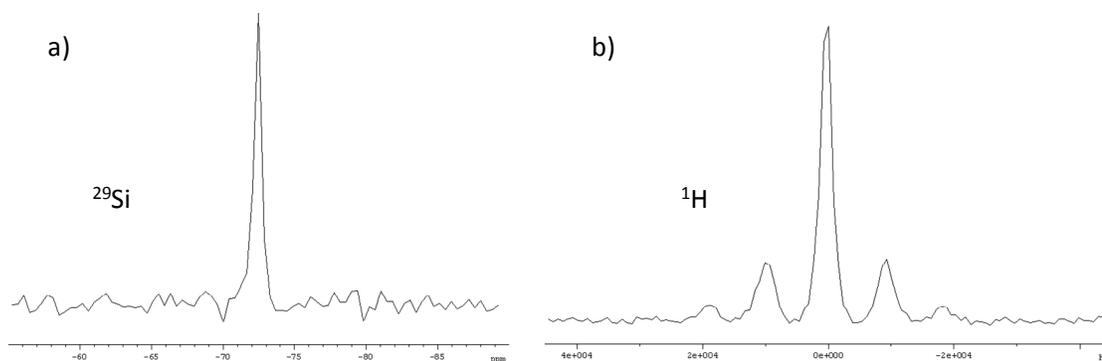
### 2.2.1 Résultats des expériences WISE $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ sur le POSS seul

---

La figure 92 présente la carte RMN 2D WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  obtenue avec le POSS seul à température ambiante, sans temps de mélange. La figure 93 (a) montre la projection selon la dimension directe ( $^{29}\text{Si}$ ) déduite de cette carte, tandis que la figure 93 (b) présente la coupe selon la dimension indirecte ( $^1\text{H}$ ), prise à  $\delta(^{29}\text{Si}) = -68$  ppm.



**Figure 92 : Expérience WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  obtenue avec l'échantillon POSS, sans temps de mélange. Pour cette expérience, la vitesse de rotation a été choisie égale à 9 kHz.**



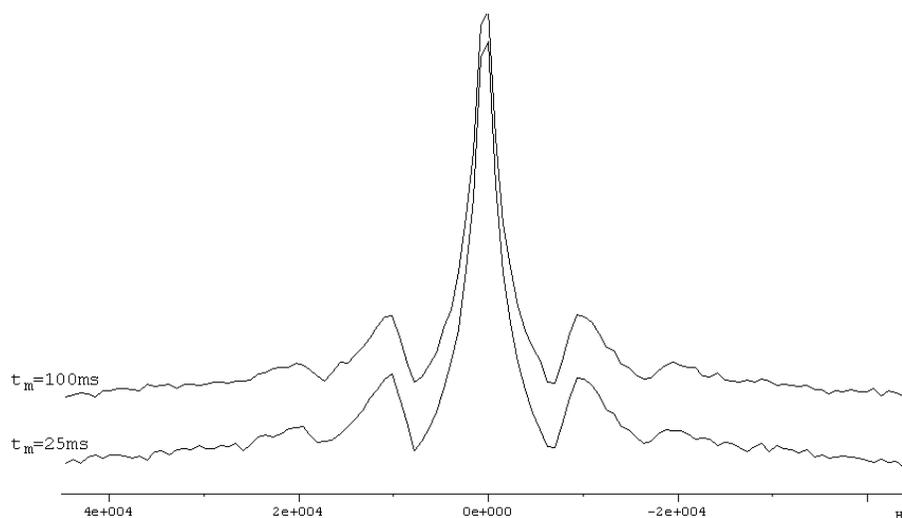
**Figure 93 : (a) Projection selon la dimension directe ( $^{29}\text{Si}$ ); (b) Section selon la dimension indirecte, prise à  $\delta(^{29}\text{Si}) = -68$  ppm. Ces coupes ont été déduites de la carte RMN 2D de la figure 92.**

Sur la carte RMN 2D ainsi que sur la figure 93 (a), un seul pic est observé selon la dimension directe, comme attendu. Ce pic est associé à un déplacement chimique de  $-68$  ppm que nous avons précédemment attribué au silicium des nanoparticules POSS.

La section représentée sur la figure 93 (b) correspond au spectre des protons impliqués dans le transfert de polarisation  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ . Notons la présence, sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la figure 93 (b), des bandes de rotation d'origine dipolaire d'ordre  $\pm 1$  et  $\pm 2$ ...

La comparaison de cette section avec le spectre de RMN MAS  $^1\text{H}$  du POSS à la même vitesse de rotation que celle utilisée pour l'expérience WISE  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$  (9 kHz) montre que les profils de raie sont similaires et que les largeurs à mi-hauteur, tout à fait comparables (de l'ordre de 3 kHz).

Introduisons alors un temps de mélange  $t_m$  (voir séquence section 2 du Chapitre 2, intitulé "Techniques Expérimentales, méthodes d'analyse") entre le temps d'évolution et l'étape de polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ . Des expériences WISE  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$  ont été réalisées pour différents temps de mélange. La figure 94 présente la superposition de sections obtenues selon la dimension indirecte, prises à  $\delta(^{29}\text{Si}) = -68$  ppm, pour des temps de mélange de 25 et 100 ms.



**Figure 94 : Sections obtenues selon la dimension indirecte, prises à  $\delta(^{29}\text{Si}) = -68$  ppm. Ces coupes sont déduites des expériences WISE  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$  obtenues sur l'échantillon POSS pour différents temps de mélange:  $t_m = 25$  ms et  $100$  ms.**

Nous n'observons pas de variation, avec le temps de mélange, du profil de raie des protons observés sur ces différentes coupes. En particulier, la largeur à mi-hauteur reste

toujours similaire, de l'ordre de 3 kHz. Ces différentes coupes sont également superposables à celle obtenue sans temps de mélange (voir figure 93 (b)).

Le POSS est un composé très cristallin et homogène. Les seuls protons présents dans ce composé sont ceux des groupements organiques et de ce fait, aucune variation du spectre RMN des protons situés au voisinage du silicium n'est attendue en augmentant le temps de mélange.

### 2.2.2 Résultats des expériences WISE $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ sur le PE/POSS4

---

Nous avons montré, au cours des études précédentes, que les nanoparticules POSS cristallisent pour former des plaquettes, auxquelles une fraction des segments de chaînes en phase amorphe est nécessairement ancrée. A la surface de ces plaquettes, la mobilité des segments de chaînes est vraisemblablement restreinte, en accord avec les résultats des expériences de RMN  $^{13}\text{C}$  réalisées pour différentes températures ainsi que des mesures de couplages dipolaires  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ . Pour étayer ces conclusions, nous allons étudier, sélectivement, la mobilité des segments de chaînes au voisinage des plaquettes de POSS, en utilisant l'expérience WISE  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ .

La figure 95 présente le résultat de l'expérience WISE  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  obtenu avec l'échantillon PE/POSS4 à température ambiante, sans temps de mélange, à une vitesse de rotation  $\nu_{\text{MAS}}$  de 9 kHz. Comme précédemment, le temps de contact  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  employé est de 1,1 ms. La figure 96 (a) montre la projection selon la dimension directe ( $^{29}\text{Si}$ ) de la carte présentée précédemment et la figure 96 (b), la section selon la dimension indirecte ( $^1\text{H}$ ), prise à  $\delta(^{29}\text{Si}) = -68$  ppm.

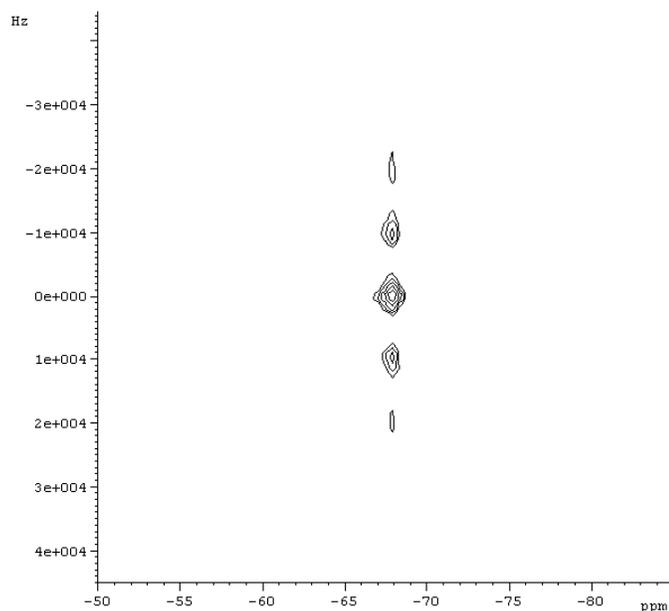


Figure 95 : Expérience WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  obtenue avec l'échantillon PE/POSS4, sans temps de mélange.

Pour cette expérience, la vitesse de rotation a été fixée à  $v_{\text{MAS}} = 9$  kHz.

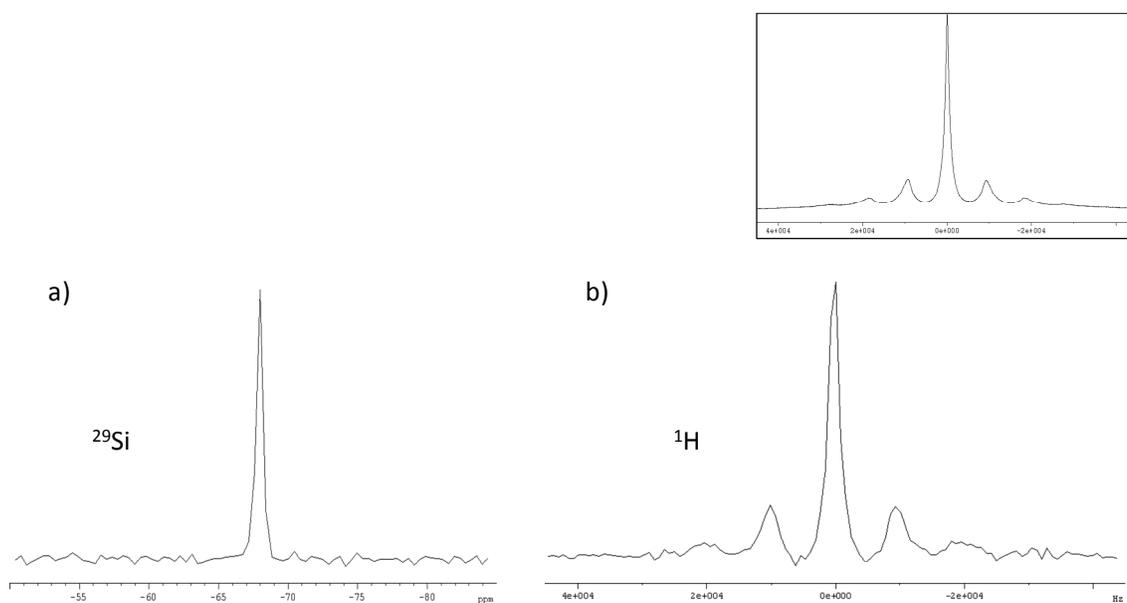
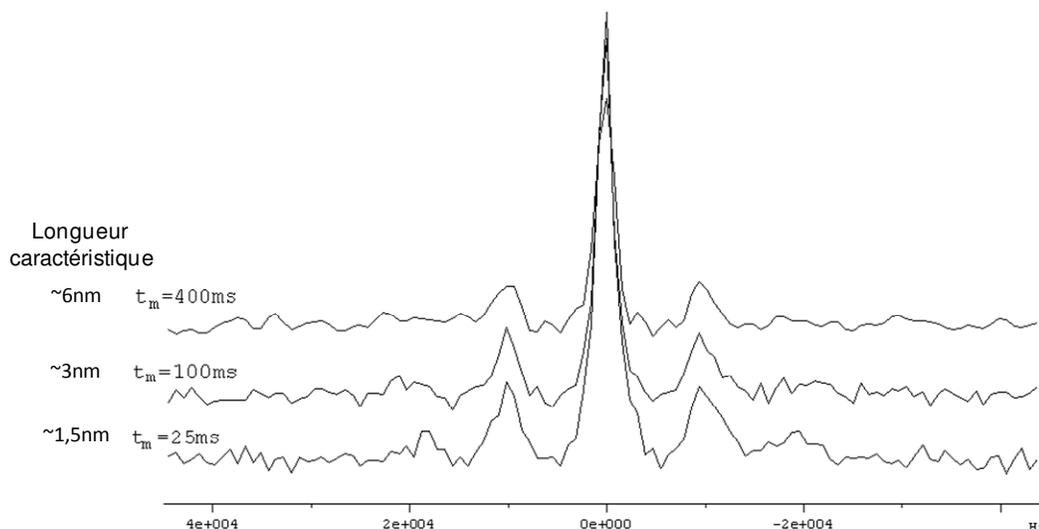


Figure 96 : (a) Projection ( $^{29}\text{Si}$ ) ; (b) Coupe ( $^1\text{H}$ ) de l'échantillon PE/POSS4, sans temps de mélange.

En encadré, à titre de comparaison, spectre de RMN MAS  $^1\text{H}$  de cet échantillon.

Considérons, plus précisément, le spectre RMN  $^1\text{H}$  des protons impliqués dans le transfert de polarisation  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$  vers le silicium des particules POSS. Contrairement au cas du POSS seul, la section présentée sur la figure 96 (b) diffère très significativement du spectre MAS  $^1\text{H}$ , obtenu à la même vitesse de rotation (voir figure 96) que celle utilisée pour l'expérience WISE  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ . En effet, le spectre de RMN obtenu en MAS présente la réponse de l'ensemble des protons de l'échantillon (matrice semi-cristalline de PE et particules POSS). En revanche, dans le cas de la section obtenue à la suite de l'expérience WISE sans temps de mélange, seuls sont représentés les protons des groupes cyclopentyle du POSS. Par ailleurs, remarquons que le profil de raie, la largeur à mi-hauteur en particulier, de la section prise à  $\delta(^{29}\text{Si}) = -68$  ppm est tout à fait comparable pour le nanocomposite PE/POSS4 et le POSS seul, toutes conditions identiques par ailleurs. Il semble donc que les protons des segments de chaînes à proximité des plaquettes de POSS ne participent pas à la polarisation du silicium des cages  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$ .

Afin de caractériser la mobilité des segments de chaînes amorphes à l'interface avec les plaquettes de POSS, nous avons donc introduit un temps de mélange  $t_m$  entre le temps d'évolution et l'étape de polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ , afin de permettre la diffusion de spin entre protons des nanoparticules POSS et ceux des segments de chaînes de PE en phase amorphe. Différentes expériences WISE  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$  ont été réalisées pour différentes valeurs du temps de mélange  $t_m$  et la figure 97 présente la superposition des coupes  $^1\text{H}$  pris à  $\delta(^{29}\text{Si}) = -68$  ppm pour  $t_m = 25, 100$  et  $400$  ms.



**Figure 97 : Coupes  $^1\text{H}$  déduites des expériences WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  réalisées avec l'échantillon PE/POSS4 pour différents temps de mélange :  $t_m = 25$  ms, 100 ms et 400 ms,  $\nu_{\text{MAS}} = 9$  kHz.**

La figure 97 montre qu'il n'y a pas de variation sensible de la forme du pic, en particulier de la largeur à mi-hauteur, avec le temps de mélange, même pour les temps les plus longs ( $t_m = 400$  ms). Précisons que la gamme de valeurs accessibles pour les temps de mélange est limitée aux valeurs supérieures, par le temps de relaxation spin-réseau  $T_1(^1\text{H})$  des protons de l'échantillon, c'est-à-dire  $T_1(^1\text{H}) = 0,86$  s.

Plusieurs interprétations de ces résultats peuvent être envisagées. En premier lieu, nous pouvons nous demander si le temps de mélange le plus long que nous avons choisi est suffisant pour permettre à l'aimantation des protons des plaquettes de POSS et celle des segments de chaînes de PE située à proximité de s'équilibrer, par diffusion de spin. Il s'avère que c'est le cas; en effet, la valeur du temps de mélange de 400 ms conduit à une longueur caractéristique d'environ 6 nm qui est bien supérieure au diamètre d'une nanoparticule de POSS (1,5 nm). Par conséquent, l'absence de contributions supplémentaires induites par les segments de chaînes à proximité des cristallites de POSS (absence de contributions clairement détectables) au niveau de la figure 97 pourrait s'interpréter de deux façons. Une très forte réduction de la mobilité des segments de chaînes amorphes proches des plaquettes devrait conduire à une contribution très large et peu intense, se superposant

à la composante relativement étroite et intense des protons des particules POSS. Une telle composante pourrait donc s'avérer difficile à détecter dans nos expériences WISE  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ . Une autre possibilité consiste à considérer que l'ancrage aux plaquettes de POSS ralentit les mouvements des segments de chaînes à proximité, mais qu'à température ambiante, ces derniers continuent à moyenner de façon significative les couplages dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$ . Ainsi, à la contribution des protons du POSS pourrait se superposer une contribution plus fine résultant des ces segments de chaînes, d'autant que ce derniers présentent un déplacement chimique similaire de celui des protons du POSS. Enfin, la présence de bandes de rotation dipolaire de plus faible intensité ( $t_m = 400$  ms) pourrait laisser supposer l'existence d'espèces de polyéthylène possédant un certain mouvement. Au cours de la section suivante, nous tenterons de répondre à ces questions au moyen d'un autre type d'expériences de RMN.

### 3 Une autre approche pour étudier la mobilité locale au voisinage des cristallites de POSS

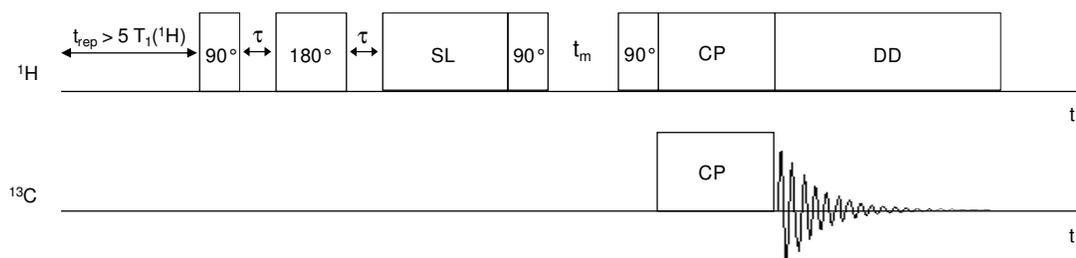
---

#### 3.1 Partie théorique

L'objectif de cette expérience est d'obtenir le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  des segments de chaînes au voisinage des plaquettes de POSS. Pour cela, nous considérerons une expérience de type Goldman-Shen. Plus précisément, il s'agit de ne garder, initialement, que l'aimantation des protons associée aux particules POSS assemblées en plaquettes.

Expérimentalement, nous avons utilisé une succession d'éléments classiquement utilisés en RMN du solide: écho de Hahn, verrouillage de l'aimantation, afin de sélectionner l'aimantation des protons des particules POSS. Un temps de mélange  $t_m$  est alors in-

troduit de façon à permettre, par diffusion de spin  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , le transfert de leur aimantation aux protons des segments de chaînes de PE proches des plaquettes de POSS. Puis, un transfert d'aimantation  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ , avec un temps de contact suffisamment court, permettra alors d'obtenir le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  des espèces au voisinage proche des cristallites de POSS. La largeur de raie des carbones des segments proches des plaquettes de POSS nous renseignera sur la mobilité de ces derniers. Le schéma de la séquence d'impulsions utilisée est présenté sur la figure 98.



**Figure 98 : Schéma de la séquence d'impulsions utilisée. "SL" indique l'étape de verrouillage de l'aimantation des protons ; "CP" l'étape de polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  et "DD", celle du découplage dipolaire des protons appliqué durant l'acquisition. " $t_m$ " indique le temps de mélange et " $t_{\text{rep}}$ " le temps de répétition entre deux accumulations successives.**

En jouant sur la différence des valeurs des temps de relaxation associés à chacune des phases des copolymères PE/POSS (matrice semi-cristalline de PE et nanoparticules POSS), il est possible de sélectionner l'aimantation des protons des particules POSS.

Le nanocomposite PE/POSS4 est un matériau hétérogène, il comprend des domaines cristallins et amorphes liés à la matrice semi-cristalline de PE ainsi que des nanoparticules POSS assemblées sous forme de plaquettes. Chacune de ces composantes est caractérisée par des temps de relaxation  $T_2(^1\text{H})$  et  $T_{1\rho}(^1\text{H})$ . Le tableau 17 regroupe les différentes valeurs de ces temps, obtenues pour les échantillons POSS et PE/POSS4\*.

\* Valeurs obtenues en conditions statiques

Dans le nanocomposite PE/POSS4, il est délicat d'isoler la valeur du temps de relaxation  $T_2(^1\text{H})$  associée à la composante cristalline ( $T_{2\text{court}}(^1\text{H})$ ). En effet, dans cet échantillon, la fraction de protons des particules POSS est non négligeable et celles-ci ayant cristallisé, le signal de relaxation transverse de leurs protons décroît assez vite:  $T_2(^1\text{H})$  est de l'ordre de 25,0  $\mu\text{s}$ . Par contre, dans les autres échantillons (PE, PE/POSS1, et PE/POSS2), la valeur associée à la composante cristalline de PE est de l'ordre de 19  $\mu\text{s}$ . Nous utiliserons donc cette valeur comme référence de  $T_2(^1\text{H})$  associée aux cristallites de PE dans la suite de notre travail.

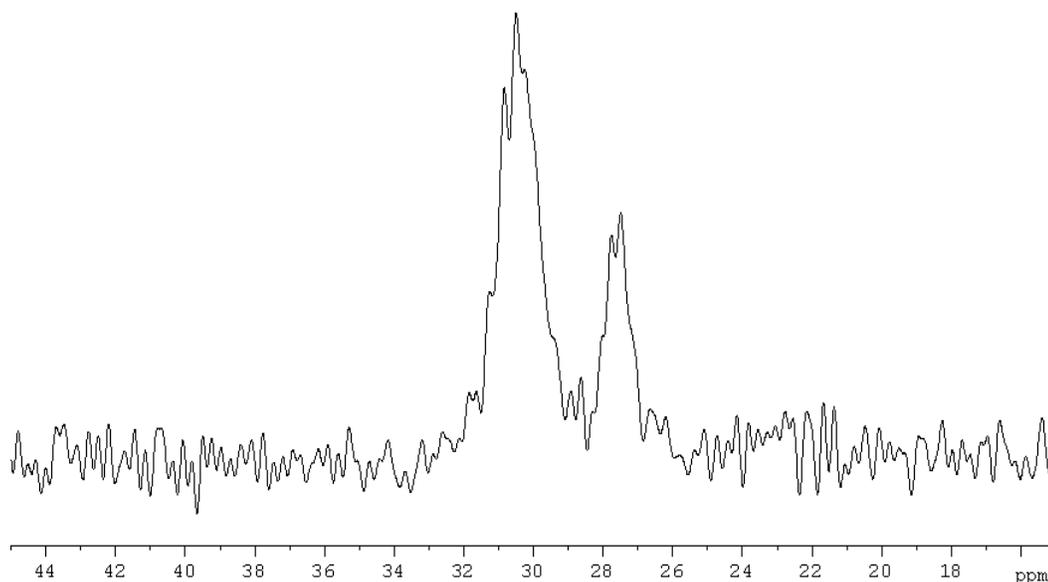
Le terme  $T_{2\text{long}}(^1\text{H})$  est relatif au temps de relaxation transverse des protons de la phase amorphe de la matrice de PE. Le terme  $T_{1\text{p court}}(^1\text{H})$  est associé à la composante courte du signal de relaxation spin-réseau des protons dans le repère tournant que l'on peut, majoritairement, associer aux protons de la phase amorphe. Le temps de relaxation  $T_{1\text{p long}}(^1\text{H})$  est quant à lui, majoritairement, associé aux protons de la phase cristalline du PE ainsi qu'aux protons des cristallites de POSS.

	$T_{2\text{court}}(^1\text{H})$ ( $\mu\text{s}$ )	$T_{2\text{long}}(^1\text{H})$ ( $\mu\text{s}$ )	$T_{1\text{p court}}(^1\text{H})$ (ms)	$T_{1\text{p long}}(^1\text{H})$ (ms)
POSS	25			80
PE/POSS4	24	40	4	69
PE	19			

**Tableau 17 : Valeurs des différents temps de relaxation  $T_{2\text{court}}(^1\text{H})$ ,  $T_{2\text{long}}(^1\text{H})$ ,  $T_{1\text{p court}}(^1\text{H})$  et  $T_{1\text{p long}}(^1\text{H})$  obtenues pour l'échantillon PE/POSS4. Les valeurs obtenues sur le POSS et le PE sont également reportées.**

Dans un premier temps, il s'agit d'éliminer la contribution des protons des domaines cristallins de la matrice de PE de l'échantillon PE/POSS4. Nous pouvons remarquer que le temps de relaxation  $T_2(^1\text{H})$  associé à ces protons est bien inférieur aux temps  $T_2(^1\text{H})$  des composantes amorphe libre et amorphe contrainte du PE et un peu inférieur à celui des protons des cristallites de POSS. En pratique, en retardant l'acquisition du signal des protons suite à une impulsion de  $90^\circ$ , il est possible de laisser relaxer les protons

appartenant aux domaines cristallins de la matrice de PE. Pour cela, le délai séparant l'impulsion de  $90^\circ$  et l'acquisition du signal des protons doit être plus grand que la valeur du  $T_2(^1\text{H})$  associé aux cristallites de PE, mais plus petit que la valeur du  $T_2(^1\text{H})$  associé aux phases amorphes (libre et contrainte) ainsi qu'aux cristallites de POSS. Le temps que nous avons choisi est égal à  $45 \mu\text{s}$ . La figure 99 présente un spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu en CP/MAS/DD à la suite de cette première étape de sélection des protons. Nous pouvons observer la présence de deux résonances: la première, à  $\delta = 30,5 \text{ ppm}$ , correspond aux carbones de la phase amorphe du PE et la seconde, à  $\delta = 27,0 \text{ ppm}$ , aux carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des cyclopentyles des nanoparticules POSS. Nous remarquons que nous n'observons pas de pic associé aux carbones des domaines cristallins du PE, attendu vers  $\delta = 32,2 \text{ ppm}$ . Ce résultat indique que le délai de  $45 \mu\text{s}$ , placé après la première impulsion de  $90^\circ(^1\text{H})$ , permet effectivement de ne conserver que l'aimantation des protons des domaines amorphes du PE et des nanoparticules POSS.

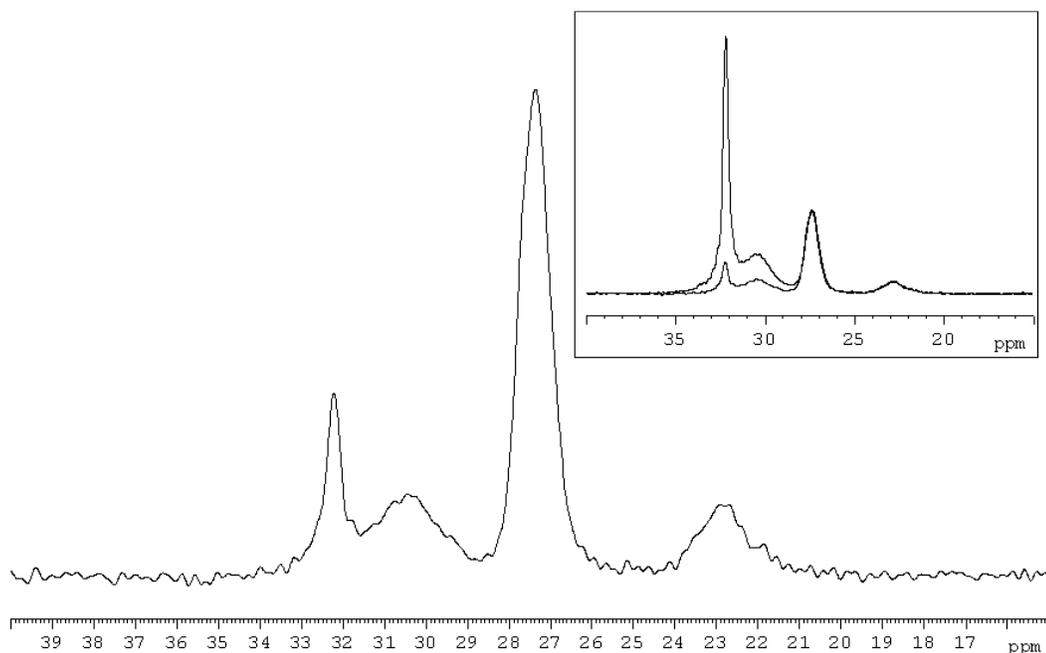


**Figure 99 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  CP/MAS/DD obtenu avec le nanocomposite PE/POSS4, à la suite de la première étape de sélection des protons. La vitesse de rotation a été fixée à  $\nu_{\text{MAS}} = 5 \text{ kHz}$ . Le temps de contact CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  est de  $600 \mu\text{s}$  et le délai entre l'impulsion de  $90^\circ(^1\text{H})$  et la CP est de  $45 \mu\text{s}$ .**

Dans un second temps, nous tentons d'éliminer l'aimantation des protons de la phase amorphe, tout en conservant celle des protons du POSS. Pour cela, nous utilisons la différence significative des temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associés à la composante amorphe d'une part et aux cristallites de POSS d'autre part, ce dernier étant bien plus long que celui de la phase amorphe (80 ms contre 4 ms). Notons que nous pouvons utiliser le temps de relaxation  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  mesuré par observation du silicium 29 dans l'échantillon PE/POSS4 comme ordre de grandeur du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associé, majoritairement, aux protons des cristallites de POSS. Ainsi, en appliquant un verrouillage de l'aimantation des protons associés aux domaines amorphes de PE et aux cristallites de POSS, il est possible, à priori, d'éliminer le signal des protons de la phase amorphe du PE. Pour cela, il faut choisir un temps de verrouillage de l'aimantation suffisamment grand devant la valeur du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  associée aux domaines amorphes de PE et suffisamment court devant la valeur du  $T_{1\rho}(^1\text{H})$  des protons des cristallites de POSS. Nous avons donc choisi une durée de verrouillage de l'aimantation des protons de 18 ms.

Par ailleurs, afin d'augmenter le rapport signal/bruit associé au signal des protons après les deux étapes de filtre décrites ci-dessus, nous avons choisi d'utiliser un écho de Hahn au cours de la première étape de sélection. Pendant le temps  $\tau$  choisi égal à 45  $\mu\text{s}$  divisé par deux suivant l'impulsion de  $180^\circ$  (voir séquence de la figure 98), il y a reformation de l'aimantation des protons associés aux domaines amorphes de PE ainsi qu'aux plaquettes de POSS.

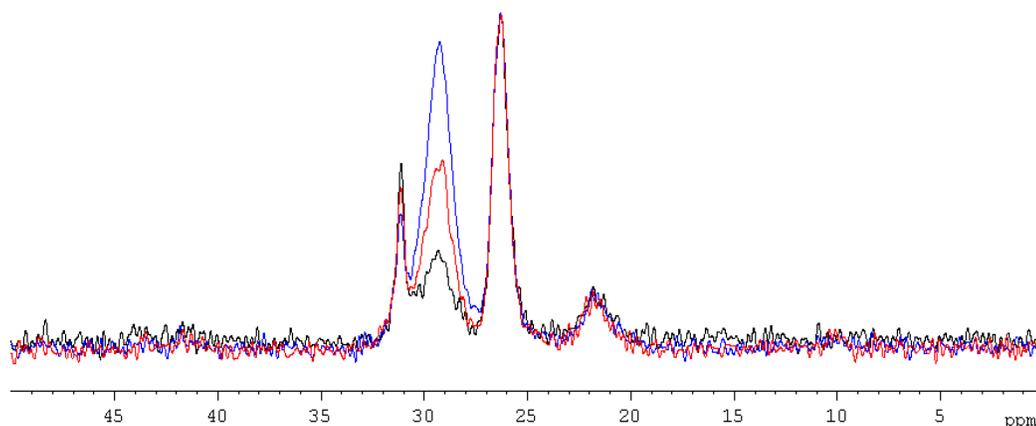
Au total, à l'issue de cette seconde étape, il est possible de ne conserver une aimantation locale non nulle que pour les protons des particules POSS. La figure 100 présente un spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu par CP/MAS/DD à la suite des deux premières étapes de sélection des protons décrites précédemment.



**Figure 100:** Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  CP/MAS/DD obtenu avec le nanocomposite PE/POSS4 à la suite des deux premières étapes de sélection des protons,  $\nu_{\text{MAS}} = 5$  kHz. Le temps  $\tau$  utilisé pour l'écho de Hahn est  $45 \mu\text{s}$ , celui du verrouillage de l'aimantation est de  $18$  ms et le temps de contact CP  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  est de  $5$  ms. En encadré, superposition de ce spectre avec un spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  CP/MAS/DD obtenu en l'absence de filtres, pour un même temps de contact ( $5$  ms). L'intensité du pic à  $27,0$  ppm a été ramenée au même niveau dans les deux cas, afin de faciliter la comparaison entre ces deux spectres.

Nous pouvons observer sur ce spectre la présence d'un pic intense à  $\delta = 27,3$  ppm, ainsi que trois autres pics de plus faible intensité à  $\delta = 22,8$ ,  $30,5$  et  $32,2$  ppm. Le pic à  $\delta = 27,0$  ppm correspond aux carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des cyclopentyles du POSS, celui à  $22,8$  ppm aux carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}$  des cyclopentyles. Le pic à  $32,2$  ppm correspond aux carbones des domaines cristallins et celui à  $30,5$  ppm à des carbones des domaines amorphes. En comparant ce spectre à celui obtenu sur le même échantillon en CP/MAS/DD avec un temps de contact  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  identique mais en l'absence de filtres du signal des protons (voir encadré figure 100), nous pouvons observer que la contribution relative des pics liés à des carbones des domaines amorphes et cristallins est très faible. Les pics à  $32,2$  et  $30,5$  ppm

sont très probablement liés à la diffusion de spin entre protons, opérant durant les 18 ms de verrouillage de leur aimantation. Pour vérifier ce dernier point, nous avons varié le temps de verrouillage de l'aimantation des protons de 1 ms à 18 ms. La figure 101 présente les spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  du PE/POSS4 obtenus à la suite des deux étapes de sélection, pour des temps de verrouillage de l'aimantation de 1, 7 et 18 ms.



**Figure 101 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  CP/MAS/DD obtenu avec l'échantillon PE/POSS4 à la suite des deux premières étapes de sélection des protons et des temps de verrouillage de l'aimantation des protons de 1 ms (en bleu), 7 ms (en rouge) et 18 ms (en noir),  $\nu_{\text{MAS}} = 5 \text{ kHz}$  (temps de contact = 5 ms).**

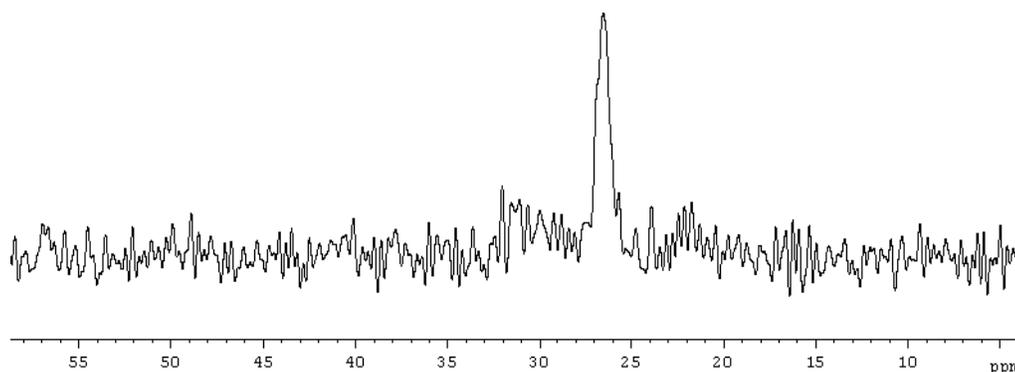
Nous remarquons sur ce spectre la présence des pics associées aux domaines cristallins ( $\delta = 32,2 \text{ ppm}$ , peu intense) et domaines amorphes ( $\delta = 30,5 \text{ ppm}$ , intense) en plus des pics associée au POSS ( $\delta = 27,0$  et  $23,0 \text{ ppm}$ ). D'autre part, nous observons, comme attendu, que l'intensité de la contribution de la phase amorphe diminue à mesure que le temps de verrouillage de l'aimantation augmente. La présence du pic associé aux domaines cristallins suggère que la diffusion de spin entre protons des domaines cristallins de la matrice et les autres opère pendant la période de verrouillage de spin et permet de polariser les carbones des domaines cristallins. Néanmoins, à 18 ms, comme nous l'avons précédemment montré, les contributions liées aux domaines amorphes et cristallins sont relativement faibles.

Au cours de la troisième étape de l'expérience présentée sur la figure 98, il s'agit de laisser opérer la diffusion des protons des particules POSS vers ceux de la phase amorphe du polyéthylène. Si le temps de mélange  $t_m$  est suffisamment court, seuls les protons des segments de chaînes au voisinage des plaquettes de POSS sont affectés par la diffusion de spin. Enfin, la dernière étape, celle de polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ , permet d'obtenir le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  des espèces au voisinage des plaquettes de POSS, c'est-à-dire, en particulier, les segments de chaînes amorphes du PE. La mesure de la largeur de raie du pic de RMN du  $^{13}\text{C}$  associés à ces segments permettra d'obtenir des informations concernant leur mobilité.

---

## 3.2 Résultats

La figure 102 présente le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu avec le nanocomposite PE/POSS4 à l'issue de l'expérience précédemment décrite, tout d'abord sans temps de mélange.

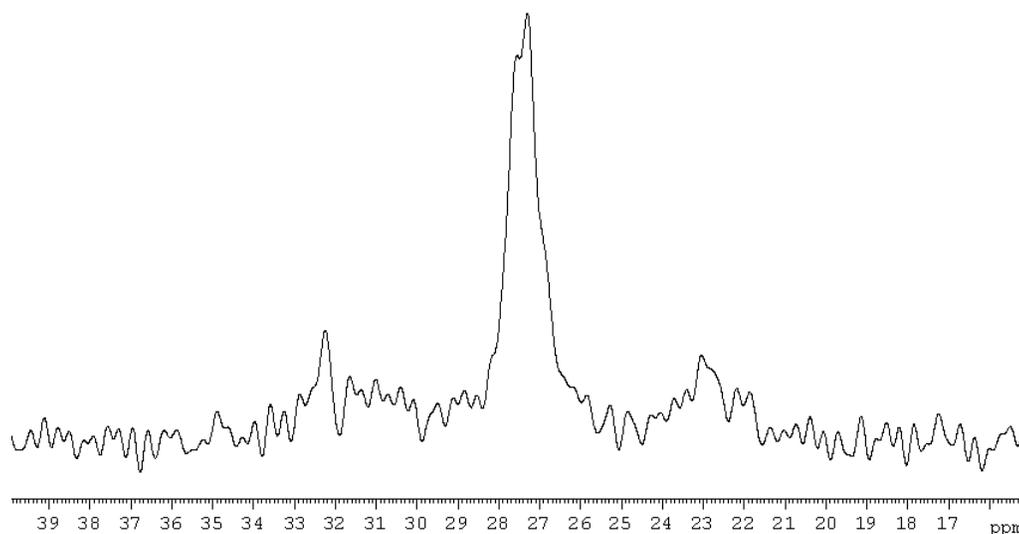


**Figure 102 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu avec le nanocomposite PE/POSS4 selon l'expérience décrite en section 2.1, réalisée à température ambiante et à  $\nu_{\text{MAS}} = 5$  kHz.**

Comme attendu, nous observons un pic de relativement forte intensité à  $\delta = 27,0$  ppm, correspondant aux  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  des groupements cyclopentyle du POSS, ainsi qu'un pic de

bien plus faible intensité à  $\delta = 23,0$  ppm, correspondant aux carbones  $\underline{\text{C}}\text{H}$  de ces mêmes particules.

Si nous souhaitons maintenant observer la dynamique des segments de chaînes amorphes proches des plaquettes de POSS, nous introduisons un temps de mélange préalablement à l'étape de polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  (voir figure 98). La figure 103 présente le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu pour un temps de mélange de 16 ms.

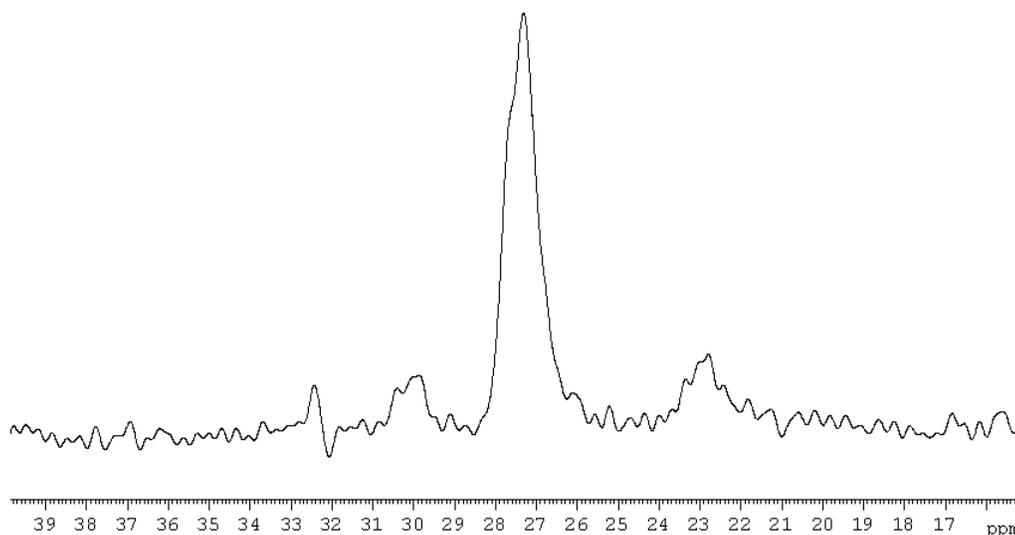


**Figure 103 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu avec le nanocomposite PE/POSS4 à l'issue de l'expérience décrite en section 2.1, pour un temps de mélange de 16 ms. Les autres conditions expérimentales sont toutes identiques à celles de l'expérience présentée en figure 102.**

Ce spectre est tout à fait similaire à celui obtenu en l'absence de temps de mélange (figure 102). En particulier, il reste difficile d'observer l'éventuelle présence du pic de RMN du  $^{13}\text{C}$  lié à la contribution amorphe, attendu vers  $\delta = 30,5$  ppm.

Au regard des résultats obtenus pour les expériences WISE  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ , nous pouvons penser que la contribution des segments de chaînes amorphes ancrés aux plaquettes de POSS est fortement élargie, en raison de mouvements très ralentis (par rapport à la fréquence associée à l'amplitude du champ radiofréquence utilisé pour le découplage dipolaire des protons, environ 80 KHz). Afin de tester cette hypothèse, nous avons tenté

d'activer les mouvements des segments de chaînes amorphes, ceux au voisinage des cristallites de POSS en particulier, en répétant l'expérience précédente à plus haute température. Nous avons choisi de travailler à 70°C, sur la base des expériences de DSC au cours desquelles nous avons observé la fusion des cristallites de PE au sein de ce nanocomposite PE/POSS4 recuit dès 80°C. A 70°C, nous nous affranchissons donc de tout risque de fusion des cristallites les plus petits de PE. La figure 104 présente le résultat de cette expérience.



**Figure 104 : Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu pour le nanocomposite PE/POSS4. Les autres conditions d'expérience sont identiques à celles de la figure 103.**

Nous retrouvons à nouveau les pics de RMN du  $^{13}\text{C}$  précédemment décrits. De plus, de façon intéressante, nous observons la présence supplémentaire d'une contribution de la phase amorphe aux environs de 30,5 ppm. Ce résultat indique qu'à 70°C, le temps de corrélation des mouvements des segments de chaînes amorphes, situés près des plaquettes de POSS, a été suffisamment diminué pour permettre un rétrécissement significatif de la contribution de ces segments au spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$ , permettant alors leur observation.

La largeur à mi-hauteur de cette contribution est d'environ 180 Hz. Il est important de préciser que la mesure de cette largeur ne tient pas compte de la base large de la raie

que l'on ne peut pas observer. Si nous comparons cette valeur à celles présentées au cours de l'étude de l'évolution avec la température de la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  du pic associé aux carbones des segments de chaînes en phase amorphe, pour le même échantillon, (section 4 du chapitre 5), nous mesurons un décalage de 80°C. En d'autres termes, ce résultat signifie qu'il est nécessaire de chauffer d'au moins 80°C supplémentaires afin d'amener les mouvements des segments de chaînes proches des particules POSS à la même fréquence que ceux du cœur de la phase amorphe de PE.

## 4 Conclusion

En conclusion, à l'issue des expériences WISE  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ , deux hypothèses avaient été formulées pour rendre compte de l'absence de variation du spectre de RMN du  $^1\text{H}$  des espèces au voisinage du silicium des particules POSS. En particulier, nous avons évoqué la possibilité que les segments de chaînes amorphes proches des cristallites de POSS présentent des mouvements ralentis, en raison de l'ancrage aux plaquettes, tout en gardant une mobilité suffisante pour moyenner de manière significative les couplages dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$  à température ambiante. Cependant, les expériences de RMN du carbone 13 qui viennent d'être exposées permettent d'infirmer cette hypothèse. En revanche, ces expériences semblent en accord avec l'autre hypothèse émise pour rendre compte des résultats obtenus à l'issue des expériences WISE  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ . Il semblerait que dans le cas de cet échantillon, les segments de chaînes amorphes au voisinage proche des plaquettes de POSS présentent une très forte réduction de mobilité à température ambiante, du fait de l'ancrage à ces plaquettes notamment. De ce fait, les couplages dipolaires  $^1\text{H}-^1\text{H}$  associés à ces segments sont très élevés et donc, difficilement observables avec les expériences WISE  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$  effectuées à température ambiante.



## **CONCLUSION GENERALE**



---

## Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à des copolymères PE/POSS caractérisés par une fraction de nanoparticules POSS variable (entre 1,0 et 9,7 % molaire). Le principal objectif de ce travail était de contribuer à une meilleure compréhension du renfort des propriétés mécaniques d'une matrice polymère semi-cristalline par des nanoparticules POSS. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser une approche nous plaçant à l'échelle moléculaire. En effet, il est bien établi que, de manière générale, dans les polymères, il existe un lien entre les propriétés mécaniques (propriétés macroscopiques) et la mobilité des chaînes (propriétés dynamiques locales). De plus, dans le cas de polymères semi-cristallins, la mobilité est elle-même fortement influencée par l'organisation à l'état solide de la matrice. Aussi, au cours de cette thèse, nous avons tout d'abord cherché à caractériser l'organisation à l'état solide de ces nanocomposites PE/POSS. L'étude de l'évolution de l'organisation en masse des nanocomposites avec le taux de charge s'est appuyée sur l'utilisation combinée de la calorimétrie différentielle à balayage, de la diffraction des rayons X aux grands angles et de la RMN du solide. Dans un second temps, et sur la base de ces données structurales, nous avons étudié la mobilité des segments de chaînes des domaines amorphes de la matrice de polyéthylène. Plus précisément, nous nous sommes attachés à décrire l'effet des nanoparticules POSS sur les mouvements de réorientation des segments de chaînes impliqués dans la transition vitreuse. La technique principalement utilisée pour ces études de dynamique locale des chaînes polymères est la RMN du solide.

L'organisation semi-cristalline du polyéthylène (PE) a été étudiée en fonction de la concentration en nanoparticules POSS dans les copolymères PE/POSS. L'introduction des nanoparticules POSS au sein de la matrice affecte la cristallisation du polyéthylène avec, en particulier, une diminution du taux de cristallinité et de la taille des cristallites de PE à mesure que le taux de charge augmente. De ce point de vue, les nanoparticules POSS induisent, qualitativement, le même type de comportement que celui de branchements de type alkyle couramment introduits le long de chaînes de polyéthylène. Cependant, une

spécificité des particules POSS réside dans leur tendance à cristalliser. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence une transition structurale en fonction du taux de charge. Aux faibles concentrations en POSS, les nanoparticules POSS sont dispersées et isolées au sein des domaines amorphes de polyéthylène. En revanche, au-delà d'une concentration critique en POSS, ces dernières s'auto-assemblent sous forme de cristallites de forme plaquettaire. Dans le cas présent, le taux de charge critique  $\phi_c$  se situe autour de 1,13 % molaire.

Sur la base de ces différents types d'organisation à l'état solide, nous nous sommes intéressés à la mobilité des chaînes polymères en phase amorphe dans ces nanocomposites et, plus précisément, aux mouvements de réorientation impliqués dans la transition vitreuse. Les mesures des temps de relaxation transverse des carbones 13 en fonction de la température ainsi que l'évolution des couplages  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  mesurés sur les différents nanocomposites ont permis d'établir que la dynamique des segments de chaînes en phase amorphe est fortement affectée lors de l'introduction des nanoparticules POSS. En particulier, tant que le taux de charge est inférieur à  $\phi_c$ , une fraction des segments de chaînes de polyéthylène présente une mobilité bien plus faible que dans le polyéthylène seul. Cette réduction de mobilité semble de plus en plus marquée à mesure que le nombre de nanoparticules POSS introduites le long des chaînes de polyéthylène augmente. Cette évolution de la mobilité semblerait principalement résulter de deux effets induits par la présence de nanoparticules POSS. Ces nanocharges relativement volumineuses et massives, introduites comme groupements pendants le long des chaînes de polyéthylène, ralentissent les mouvements de réorientation des unités monomères auxquelles elles sont liées, ainsi que des unités proches le long des chaînes ou au travers de l'espace. Le second effet est une conséquence de la modification de l'organisation semi-cristalline de la matrice de polyéthylène induite par les particules POSS. La diminution du taux de cristallinité et de la taille des cristallites de polyéthylène pourrait se traduire par une réduction de mobilité en phase amorphe, selon le mécanisme de relaxation de contraintes.

Lorsque le taux de charge est supérieur à  $\phi_c$ , en particulier dans le composite le plus chargé (9,7 % molaire), des mouvements plus lents sont également détectés, en comparaison du polyéthylène seul. Cette réduction de mobilité a été attribuée aux segments de

chaînes ancrés aux cristallites de POSS ou situés au proche voisinage. De façon surprenante, le ralentissement des mouvements d'une partie des segments de chaînes des domaines amorphes est moins prononcé lorsque les particules POSS ont cristallisé que lorsque ces particules sont introduites en plus faible quantité, mais restent isolées en phase amorphe. Les nanoparticules POSS perdent alors une partie de leur efficacité en terme de renfort.

Dans une dernière partie, nous avons étudié sélectivement la dynamique des segments de chaînes de polyéthylène situés au voisinage de la charge. Cette étude a été menée avec le nanocomposite le plus chargé. Le comportement des chaînes aux interfaces avec la charge inorganique est en effet un point essentiel pour la compréhension du renfort des propriétés mécaniques de la matrice de polyéthylène. Pour cela, des expériences de RMN à deux dimensions de type WISE  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  ont été effectuées, afin d'étudier les spectres de RMN du  $^1\text{H}$  des espèces situées à des distances variables des plaquettes. Ces expériences, couplées à d'autres expériences de RMN du carbone 13, ont permis de mettre en évidence une mobilité très fortement restreinte des segments de chaînes proches des plaquettes de POSS.

L'ensemble des données obtenues au cours de cette thèse (structure des nanocomposites, mobilité de l'ensemble des segments de chaînes au sein de ces structures et mobilité au voisinage des charges inorganiques) devrait permettre une meilleure compréhension du renfort des propriétés mécaniques de la matrice de polyéthylène à laquelle des nanoparticules hybrides organique/inorganique ont été liées de manière covalente. Au vu de ces résultats acquis et de la connaissance que nous avons maintenant de ces systèmes, ce travail pourrait être complété par une étude plus approfondie de la dynamique des segments de chaînes au voisinage des nanoparticules en fonction de la température, dans le cas du nanocomposite le plus chargé (PE/POSS4). Les mouvements des segments de chaînes au voisinage des plaquettes semblent très fortement ralentis à température ambiante. Cependant, les expériences RMN utilisées sont sensibles à la mobilité dans une gamme de fréquences de mouvements de l'ordre de quelques dizaines de kilohertz. Il serait donc intéressant de caractériser plus finement ces mouvements lents. Des expériences

RMN de type Codex, sensibles aux fréquences de mouvements comprises entre l'hertz et le kilohertz, pourraient en particulier être envisagées.

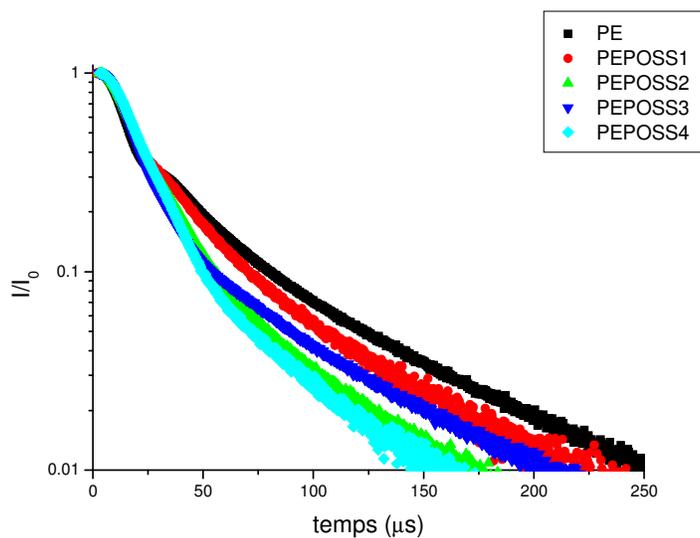
# **ANNEXES**



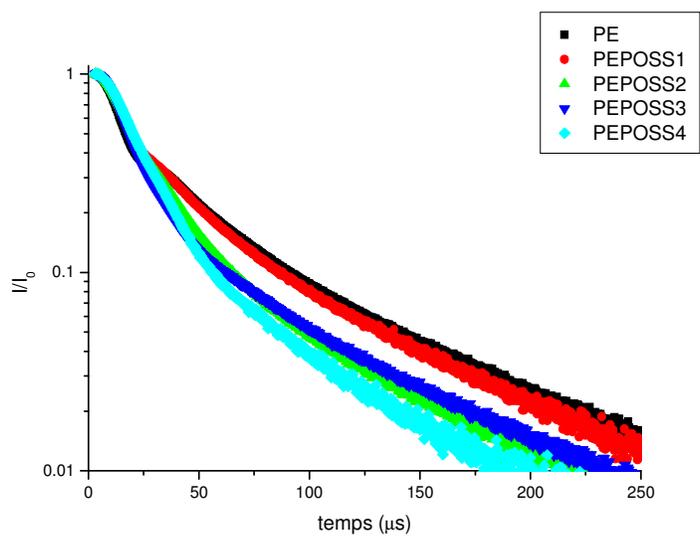
---

# Annexes

Evolution du signal de relaxation transverse des protons dans les copolymères PE/POSS aux températures de 35°C( figure 100) et 40°C (figure 101).



**Figure 105 : Evolution du signal de relaxation transverse des protons mesuré pour les nanocomposites PE/POSS à la température de 35°C. Les résultats obtenus sur le PE sont rappelés, pour comparaison.**



**Figure 106 : Evolution du signal de relaxation transverse des protons mesuré pour les nanocomposites PE/POSS à la température de 40°C. Les résultats obtenus sur le PE sont rappelés, pour comparaison.**

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



---

## Références bibliographiques

1- HAUDIN J.-M. and MONASSE B., "*Cristallisation des polymères*", in *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire*, Groupe Français des Polymères (1996), Vol. 10, 229-284

2- HUSSEIN I.A. and WILLIAMS M.C., "DSC evidence for microstructure and phase transitions in polyethylene melts at high temperatures", *Macromolecules*, 33 (2000) 520-522

3- YOUNG R.J. and LOVELL P.A., "*Introduction to polymers*", published by Chapman & Hall (1981)

4- HALARY J.-L. and LAUPRETRE F., "*De la macromolécule au matériau polymère*", published by Belin (2006)

5- RUSSELL K.E., HUNTER B.K. and HEYDING R.D., "*Monoclinic polyethylene revisited*", *Polymer*, 38 n°6 (1997) 1409-1414

6- DE LANGEN M. and PRINS K.O., "NMR investigation of phase transitions in polyethylene in the vicinity of the hexagonal high pressure phase", *Polymer*, 41 (2000) 1175-1182

7- MARAND H. and HUANG Z., "Isothermal lamellar thickening in linear polyethylene : correlation between the evolution of the degree of crystallinity and the melting temperature", *Macromolecules*, 37 (2004) 6492-6497

8- TIEMPRATEEB S., HEMACHANDRA K. and SUWANPRATEEB J., "A comparison of degree of properties enhancement produced by thermal annealing between

polyethylene and calcium carbonate-polyethylene composites", *Polymer testing*, 19 (2000) 329-339

9- BENSASON S., MINICK J., MOET A., CHUM S., HILTNER A. and BAER E., "*Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content*", *J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics*, 34 (1996) 1301-1315

10- KIM M.-H. and PHILLIPS P.J., "Nonisothermal melting and crystallization studies of homogeneous ethylene/ $\alpha$ -olefin random copolymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 70 (1998) 1893-1905

11- HANSEN E.W., KRISTIANSEN P.E. and PEDERSEN B., "*Crystallinity of polyethylene derived from solid-state proton NMR free induction decay*", *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 5444-5450

12- KRISTIANSEN P.E., HANSEN E.W. and PEDERSEN B., "Phase distribution in polyethylene versus temperature probed by solid-state proton NMR free induction decay", *Polymer*, 41 (2000) 311-321

13- KRISTIANSEN P.E., HANSEN E.W. and PEDERSEN B., "Phase distribution during isothermal crystallization of polyethylene probed by solid-state proton NMR free induction decay", *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 3552-3558

14- PACKER K.J., POPE J.M., YEUNG R.R. and CUDBY M.E.A., "*The effects of morphology on  $^1\text{H}$  NMR spectra and relaxation in semicrystalline polyolefins*", *J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics*, 22 (1984) 589-616

15- KITAMARU R., HORII F. and MURAYAMA K., "Phase structure of lamellar crystalline polyethylene by solid state high resolution  $^{13}\text{C}$  NMR : detection of the crystalline-amorphous interphase", *Macromolecules*, 19 (1986) 636-643

16- VANDERHART D.L. and PEREZ E., "A  $^{13}\text{C}$  NMR method for determining the partitioning of end groups and side branches between the crystalline and noncrystalline regions in polyethylene", *Macromolecules*, 19 (1986) 1902-1909

17- PEREZ E., VANDERHART D.L., CRIST JR B. and HOWARD P.R., "Morphological partitioning of ethyl branches in polyethylene by  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance", *Macromolecules*, 20 (1987) 78-87

18- LAUPRETRE F., MONNERIE L., BARTHELEMY L., VAIRON J.-P., SAUZEAU A. and ROUSSEL D., "Influence of crystallization conditions on the location of side-chain branches in ethylene copolymers as studied by high-resolution solid state  $^{13}\text{C}$  NMR", *Polymer Bulletin*, 15 (1986) 159-164

19- BIZET S., "Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS) avec des monomères méthacrylate", Thèse de l'Université INSA de Lyon, 2004

20- BENITEZ R., FUENTES A. and LOZANO K., "Effects of microwave assisted heating of carbon nanofiber reinforced high density polyethylene", *J. Mat. Process. Tech.*, 190 (2007) 324-331

21- PETROVICOVA E., KNIGHT R., SCHADLER L.S. and TWARDOWSKI T.E., "*Nylon 11/silica nanocomposite coatings applied by the HVOF process. I. Microstructure and morphology*", *J. Appl. Polym. Sci.*, 77 (2000) 1684-1699

22- CHAE D.W., KIM K.J. and KIM B.C., "Effects of silicalite-1 nanoparticles on rheological and physical properties of HDPE", *Polymer*, 47 (2006) 3609-3615

23- LU H., HU Y., LI M., CHEN Z. and FAN W., "Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion", *Composites Sci. and Tech.*, 66 (2006) 3035-3039

24- LI G., WANG L., NI H. and PITTMAN JR C.U., "*Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers : A review*", *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 11 n°3 (2001) 123-154

25- PYUN J., MATYJASZEWSKI K., WU J., KIM G.-M., CHUN S.B. and MATHER P.T., "ABA triblock copolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane pendant groups : synthesis and unique properties", *Polymer*, 44 (2003) 2739-2750

26- ROMO-URIBE A., MATHER P.T., HADDAD T.S. and LICHTENHAN J.D., "*Viscoelastic and morphological behavior of hybrid styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) copolymers*", *J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics*, 36 (1998) 1857-1872

27- FU B.X., HSIAO B.S., PAGOLA S., STEPHENS P., WHITE H., RAFAILOVICH M., SOKOLOV J., MATHER P.T., JEON H.G., PHILLIPS S., LICHTENHAN J. and SCHWAB J., "*Structural development during deformation of polyurethane containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) molecules*", *Polymer*, 42 (2001) 599-611

28- ZHENG L., FARRIS R.J. and COUGHLIN E.B., "Synthesis of polyethylene hybrid copolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane prepared with ring-opening metathesis copolymerization", *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 39 (2001) 2920-2928

29- ZHENG L., FARRIS R.J. and COUGHLIN E.B., "Novel polyolefin nanocomposites : synthesis and characterizations of metallocene-catalyzed polyolefin polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers", *Macromolecules*, **34** (2001) 8034-8039

30- LARSSON K., "The crystal structure of octa-(methyilsilsesquioxane)  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_8$ ", *Arkiv for kemi*, **16** n°15 (1960) 203-208

31- LARSSON K., "A crystal structure investigation of substituted octa-(silsesquioxanes)  $(\text{RSiO}_{1.5})_8$  and  $(\text{ArsiO}_{1.5})_8$ ", *Arkiv for kemi*, **16** n°16 (1960) 209-214

32- LARSSON K., "The crystal structure of octa-(silsesquioxane)  $(\text{HSiO}_{1.5})_8$ ", *Arkiv for kemi*, **16** n°17 (1960) 215-219

33- WADDON A.J. and COUGHLIN E.B., "Crystal structure of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nano-materials : a study by X-ray diffraction and electron microscopy", *Chem. Mater.*, **15** (2003) 4555-4561

34- ZHENG L., WADDON A.J., FARRIS R.J. and COUGHLIN E.B., "*X-ray characterizations of polyethylene polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers*", *Macromolecules*, **35** (2002) 2375-2379

35- LEU C.M., CHANG Y.T. and WEI K.H., "Synthesis and dielectric properties of polyimide-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites via POSS-diamine", *Macromolecules*, **36** n°9122-9127 (2003)

36- ZHENG L., HONG S., CARDOEN G., BURGHAZ E., GIDO S.P. and COUGHLIN E.B., "*Polymer nanocomposites through controlled self-assembly of cubic silsesquioxane scaffolds*", *Macromolecules*, **37** (2004) 8606-8611

37- MATHER P.T., JEON H.G. and ROMO-URIBE A., "*Mechanical relaxation and microstructure of poly(norbornyl-POSS) copolymers*", *Macromolecules*, 32 (1999) 1194-1203

38- MANTZ R.A., JONES P.F., CHAFFEE K.P., LICHTENHAN J.D. and GILMAN J.W., "*Thermolysis of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) macromers and POSS-siloxane copolymers*", *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1250-1259

39- VANDERHART D.L., ASANO A. and GILMAN J.W., "NMR measurements related to clay-dispersion quality and organic-modifier stability in nylon-6/clay nanocomposites", *Macromolecules*, 34 (2001) 3819-3822

40- VANDERHART D.L., ASANO A. and GILMAN J.W., "Solid-state NMR investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. 2. Measurement of clay dispersion, crystal stratification, and stability of organic modifiers", *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3796-3809

41- BOURBIGOT S., VANDERHART D.L., GILMAN J.W., AWAD W.H., DAVIS R.D., MORGAN A.B. and WILKIE C.A., "*Investigation of nanodispersion in polystyrene-montmorillonite nanocomposites by solid-state NMR*", *J. Polym. Sc., Part B : Polymer Physics*, 41 (2003) 3188-3213

42- HOU S.S., BEYER F.L. and SCHMIDT-ROHR K., "High-sensitivity multinuclear NMR spectroscopy of a smectite clay and of clay-intercalated polymer", *Solid State NMR*, 22 (2002) 110-127

43- GAUCHER-MIRI V., ELKOUN S. and SEGUELA R., "On the plastic behavior of homogeneous ethylene copolymers compared with heterogeneous copolymers", *Polym. Engin. Sci.*, 37 (1997) 1672-1683

44- MIRAU P.A., *"A practice guide to understanding the NMR of polymers"*, published by Wiley Interscience (2004)

45- BIELECKI A. and BURUM D.P., "Temperature dependence of  $^{207}\text{Pb}$  MAS spectra of solid lead nitrate. An accurate, sensitive thermometer for variable-temperature MAS", *J. Magn. Reson.*, 116 (1995) 215-220

46- SCHMIDT-ROHR K., CLAUSS J. and SPIESS H.W., "Correlation of structure, mobility and morphological information in heterogeneous polymer materials by two-dimensional wideline-separation NMR spectroscopy", *Macromolecules*, 25 (1992) 3273-3277

47- USAMI T. and TAKAYAMA S., "Fine-branching structure in high-pressure, low-density polyethylenes by 50.10MHz  $^{13}\text{C}$  NMR analysis", *Macromolecules*, 17 (1984) 1756-1761

48- BUGADA D.C. and RUDIN A., "Long chain branching indices of low density polyethylenes from size exclusion chromatography and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy", *Eur. Polym. J.*, 23 (1987) 847-850

49- KAJI A., AKITOMO Y. and MURANO M., *"NMR study of microstructure of ultra high-molecular weight polyethylene"*, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 29 (1991) 1987-1990

50- BRANDOLINI A.J. and HILLS D.D., *"NMR spectra of polymers and polymer additives"*, published by Marcel Dekker (2000)

51- HADDAD T.S. and LICHTENHAN J.D., "Hybrid organic-inorganic thermoplastics : styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers", *Macromolecules*, 29 (1996) 7302-7304

52- FU B.X., LEE A. and HADDAD T.S., "Styrene-butadiene-styrene triblock copolymers modified with polyhedral oligomeric silsesquioxanes", *Macromolecules*, 37 (2004) 5211-5218

53- BERSHTEIN V. and EGOROV V., "Differential Scanning Calorimetry of polymers : Physics, chemistry, analysis, technology", published by Ellis Horwood (1994)

54- MATHOT V.B.F., SCHERRENBURG R.L. and PIJPERS T.F.J., "*Metastability and order in linear, branched and copolymerized polyethylenes*", *Polymer*, 39 (1998) 4541-4559

55- CHENG J., FONE M., REDDY V.N., SCHWARTZ K.B., FISHER H.P. and WUNDERLICH B., "*Identification and quantitative analysis of the intermediate phase in a linear high-density polyethylene*", *J. Polym. Sc., Part B : Polymer Physics*, 32 (1994) 2683-2693

56- BASSETT D.C., "*Principles of polymer morphology*", published by Cambridge University Press (1981)

57- PACKER K.J., POPLETT I.J.F. and TAYLOR M.J., "*<sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance and spin-lattice relaxation in solid, high-density polyethylene*", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84 n°11 (1988) 3851-3863

58- VANDERHART D.L. and KHOURY F., "Quantitative determination of the monoclinic crystalline phase content in polyethylene by <sup>13</sup>C NMR", *Polymer*, 25 (1984) 1589-1599

59- ROBERTSON M.B., KLEIN P.G., WARD I.M. and PACKER K.J., "NMR study of the energy difference and population of the gauche and trans conformations in solid polyethylene", *Polymer*, 42 (2001) 1261-1264

60- KIMURA T., NEKI K., TAMURA N., HORII F., NAKAGAWA M. and ODANI H., "High-resolution solid-state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance study of the combined process of  $^1\text{H}$  spin diffusion and  $^1\text{H}$  spin-lattice relaxation in semicrystalline polymers", *Polymer*, 33 n°3 (1992) 493-497

61- DUWELTZ D., "Etude de l'organisation en masse du polypropylène isotactique par RMN du solide", Thèse de l'Université Paris XII-Val de Marne, 2002

62- HEDESIU C., DEMCO D.E., KLEPPINGER R., BUDA A.A., BLUMICH B., REMERIE K. and LITVINOV V.M., "The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene", *Polymer*, 48 (2007) 763-777

63- VANDERHART D.L., EARL W.L. and GARROWAY A.N., "Resolution in  $^{13}\text{C}$  NMR of organic solids using high-power proton decoupling and magic-angle sample spinning", *J. Magn. Reson.*, 44 (1981) 361-401

64- KOMOROSKI R.A., "High resolution NMR spectroscopy of synthetic polymers in bulk ", published by VCH Publishers (1986)

65- EARL W.L. and VANDERHART D.L., "Observations in solid polyethylenes by carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance with magic angle spinning", *Macromolecules*, 12 (1979) 762-767

66- MONNERIE L., LAUPRETRE F. and HALARY J.-L., "Investigation of solid-state transitions in linear and crosslinked amorphous polymers", *Adv. Polym. Sci.*, 187 (2005) 35-213

67- LAUPRETRE F., MONNERIE L. and VIRLET J., "Magic-angle carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance study of local motions in solid poly(alkyl methacrylates)", *Macromolecules*, 17 (1984) 1397-1405

68- HEUX L., "Etude par analyse mécanique dynamique et RMN de l'antiplastification de réseaux époxy modèles", Thèse de l'Université Paris VI, 1995

69- BAHAR I., ERMAN B. and MONNERIE L., "Effect of molecular structure on local chain dynamics : analytical approaches and computational methods", *Adv. Polym. Sci.*, 116 (1994) 145-206

70- RAULT J., MARCHAL J., JUDEINSTEIN P. and ALBOUY P.A., "*Chain orientation in natural rubber, Part II :  $^2H$  NMR study*", *Eur. Phys. J. E*, 21 (2006) 243-261

71- ROBELIN-SOUFFACHE E. and RAULT J., "Origin of the long period and crystallinity in quenched semicrystalline polymers. 1", *Macromolecules*, 22 (1989) 3581-3594

72- ZEGHAL M., DELOCHE B. and AUROY P., "Chain segment ordering in swollen polymer brushes : deuterium NMR investigations", *Macromolecules*, 32 (1999) 4947-4955





Liées de façon covalente à des chaînes polymères, les nanoparticules POSS (polysilsesquioxanes polyédriques) permettent l'obtention de matériaux nanocomposites hybrides organique/inorganique. Ces nanoparticules présentent deux intérêts majeurs: des dimensions bien définies (cœur inorganique: 0.5 nm), ainsi que leur caractère hybride (groupements organiques entourant les cages inorganiques). Les nanocomposites polymère/POSS peuvent présenter un renfort important des propriétés mécaniques et de la stabilité thermique de la matrice polymère. Cependant, l'origine moléculaire de ce renfort reste mal comprise. Aussi, afin de mieux comprendre le renfort des propriétés mécaniques de la matrice, nous avons étudié l'effet des particules POSS sur l'organisation à l'état solide et la dynamique des chaînes polymères au sein d'une matrice semi-cristalline. Pour cela, nous avons considéré une série de copolymères polyéthylène-POSS, caractérisés par une large gamme de concentration en POSS. Le polyéthylène et le POSS ayant intrinsèquement tendance à cristalliser, les copolymères présentent des organisations à l'état solide complexes que nous avons caractérisés par l'utilisation combinée de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), de la diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) et de la résonance magnétique nucléaire en phase solide (RMN). Dans un second volet de cette étude, nous nous sommes intéressés à la dynamique des chaînes de polyéthylène en phase amorphe et à l'évolution de celle-ci avec le taux de charge des nanocomposites. Enfin, nous avons également étudié, de façon sélective, la dynamique des segments de chaînes de polyéthylène situés au voisinage de la charge.

Mots clés: nanocomposites, polyéthylène, nanoparticules POSS (polysilsesquioxanes polyédriques), organisation à l'état solide, dynamique des chaînes, RMN de l'état solide.

Grafting polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) to polymer chains offers a novel avenue to prepare hybrid organic/inorganic nanocomposites. The great advantage of such an approach holds in the very well-defined dimensions of the filler particles (inorganic core: 0.5 nm), in contrast with polymer/clay systems. Polymer/POSS nanocomposites display attractive properties such as significant mechanical reinforcement and increased thermal stability. However, the molecular origins of these enhancements are still an open question. The aim of this work is to describe both bulk organization and molecular motions of the polymer chains within these materials: these molecular properties should lead to a deeper knowledge of the enhancement of the polymer-POSS mechanical properties. The systems investigated are polyethylene (PE)-POSS copolymers with various POSS contents. The (semi-)crystalline behaviour of both PE and POSS particles induces complex bulk organization of these hybrid materials. The combined use of NMR, DSC and X-ray scattering experiments enabled to monitor the variation of the solid-state organization with the filler loading.

In the second part of this work, the PE chain dynamics was investigated in the amorphous phase and its variation with the filler content was considered. Lastly, selective NMR experiments were used to probe the PE chain segment mobility close to the POSS nanoparticles.

Key words: nanocomposites, polyethylene, POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxanes) nanoparticules, solid-state organization, molecular motions, solid-state NMR.