



HAL
open science

Synthèse de nanoparticules hybrides asymétriques et étude de leur effet compatibilisant dans des mélanges de polymères

Thibault Parpaite

► **To cite this version:**

Thibault Parpaite. Synthèse de nanoparticules hybrides asymétriques et étude de leur effet compatibilisant dans des mélanges de polymères. Polymères. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20103 . tel-01513214

HAL Id: tel-01513214

<https://theses.hal.science/tel-01513214>

Submitted on 24 Apr 2017

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**Université de Montpellier 2**
Sciences et Techniques du Languedoc

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques
Et de l'unité de recherche C2MA-Ecole des Mines d'Alès

Spécialité : **Chimie et Physicochimie des Matériaux**

Présentée par **Thibault PARPAITE**
Ingénieur ISPA Alençon

**Synthèse de nanoparticules hybrides
asymétriques et étude de leur effet
compatibilisant dans des mélanges de
polymères**

Soutenue le 2 décembre 2014 devant le jury composé de

Mme. C. DELAITE, Professeur, Université Haute-Alsace	Rapporteur
Mme. E. PEUVREL-DISDIER, Chargée de recherche, Mines ParisTech	Rapporteur
M. J.-M. LOPEZ-CUESTA, Professeur, Ecole des Mines d'Alès	Directeur
Mme. A.-S. CARO, Maître assistant, Ecole des Mines d'Alès	Examineur
M. Ph. CASSAGNAU, Professeur, Université Lyon 1	Examineur
M. J.-F. HOICHEPIED, Chargé de recherche, Mines ParisTech	Examineur
M. H. MUTIN, Directeur de recherche, Université Montpellier II	Président
M. B. OTAZAGHINE, Maître assistant, Ecole des Mines d'Alès	Examineur
Mme. E. BOURGEAT-LAMI, Directrice de recherche, CPE Lyon	Invitée
M. L. CAURET, Responsable de la recherche, ISPA	Invité
M. F. SOSSON, Responsable formulation, SMAC	Invité
Mme. A. TAGUET, Maître assistant, Ecole des Mines d'Alès	Invitée

Remerciements

Ce manuscrit décrit les résultats obtenus dans le cadre d'un travail de thèse réalisé au Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA). Ce dernier a été entièrement supporté financièrement par l'Ecole des Mines d'Alès. De la genèse du sujet jusqu'à la soutenance finale, les résultats de ces trois années de travail sont le reflet d'un travail d'équipe. Je tiens donc ici à remercier les nombreuses personnes qui ont participé d'une manière ou d'une autre à ce travail.

Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur José-Marie Lopez-Cuesta d'avoir accepté de diriger ces travaux, malgré un planning de directeur de laboratoire très chargé vous avez toujours su écouter et répondre aux points durs que j'ai rencontré ce qui m'a permis d'avancer rapidement.

Je remercie sincèrement l'ensemble des membres du jury de m'avoir donné le plaisir et l'honneur de participer à ma soutenance.

Un grand merci également à mes encadrants de « proximité », Belkacem Otazaghine, Aurélie Taguet et Anne-Sophie Caro. J'ai particulièrement apprécié votre disponibilité et votre soutien. Sans nul doute, nos « pauses café scientifiques » vont me manquer. Belka, au-delà de ton précieux savoir-faire en chimie sans lequel rien n'aurait été possible, je tiens à souligner ici tes qualités humaines, valeurs et principes ! Tu es pour moi un exemple...

Merci à toutes les personnes rencontrées lors des conférences et autres réunions avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger des idées. Je pense notamment aux partenaires du Groupe Nanomines, Jean-François Hochepped et Edith Peuvrel-Disdier, ou encore à Elodie Bourgeat-Lami qui nous a très gentiment accueilli à Lyon sur un simple coup de téléphone. Ces différents moments de discussion et de partage resteront, pour moi, parmi les moments les plus excitants et motivants de la thèse.

Ma volonté de poursuivre mes études avec un doctorat est née d'opportunités, d'expériences et de rencontres. Merci à Rodolphe Sonnier, Franck Sosson et Laure Meynié de m'avoir donné envie de faire de la recherche et de m'avoir encouragé dans cette voie.

Merci aux techniciens du C2MA toujours disponibles pour aider! Angélique De Neiva pour la chimie, Benjamin Gallard pour le microcompounder, Robert pour les photos mais aussi Kévin, Loïc, Alain...

Monsieur Jean-Marie Taulemesse mérite son paragraphe tant j'ai aimé travailler à ses côtés. Merci de m'avoir fait confiance, merci de m'avoir formé à la microscopie électronique à balayage comme tu l'as fait ! Ce bel outil a joué un rôle tout à fait déterminant dans le bon déroulement de mes recherches. Vive la Lozère !

J'adresse une pensée amicale à mes collègues doctorants du C2MA, bravo à ceux qui ont déjà soutenu et mes sincères encouragements pour les autres, certains sont devenus des amis avec qui j'espère rester en contact bien après la thèse : Pierrot le croco, Benjamin Rey, Tata Vio et Guilherme (alias Rubens, Andrew, Ronaldo, William...etc).

Plus personnellement, je dois beaucoup à ma passion, l'escrime, que je pratique depuis maintenant une vingtaine d'année. Je me suis construit à travers ce sport, véritable petite école de la vie, et grâce aux personnes formidables que j'ai eu la chance de rencontrer dans les salles d'armes... Merci Vellu ! Merci Ryko ! Vous êtes comme des grands frères pour moi. A tous mes amis du cercle d'escrime de Saint-Gratien (Josselin, Boubou, Poupouille, Nico, Benoît, Père-Noël, Laurent, Maître Prunier, Ludo...) et à tous les crocos de la Société d'Escrime de Nîmes (Tonton Fu, Maître Giorgi, Greg, Yann, Varloche, Geoff...) : En garde ! Et encore merci à vous...

Impossible de finir ces remerciements sans évoquer ma famille auprès de laquelle j'ai toujours eu la chance de trouver soutien, encouragements, réconfort et conseils. Ma mère, ma sœur, mes grands-parents, mon père. Enfin, si je pouvais refaire une thèse juste pour revivre tous les bons moments partagés avec Caroline, je signerai de nouveau immédiatement ! Je n'imaginai pas cette dernière ligne droite sans ta présence à mes côtés. Je souhaite de tout cœur que l'on continue encore longtemps à partager de bons moments ensemble.

A ma famille,

A mes proches et à tous mes amis

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	9
PARTIE A : NANOCOMPOSITES TERNAIRES.....	11
I-1. INTRODUCTION	13
I-2. THEORIES THERMODYNAMIQUES DE SEPARATION DE PHASE	14
I-2.1. <i>Théories de Lipatov et Nesterov</i>	14
I-2.2. <i>Equation de Ginzburg</i>	15
I-3. PARAMETRES JOUANT SUR LA LOCALISATION DES NANOCHARGES	16
I-3.1. <i>Paramètre de mouillabilité</i>	17
I-3.2. <i>Ratio de viscosité</i>	19
I-3.3. <i>Procédure d'incorporation</i>	22
I-4. EFFETS COMPATIBILISANTS ET STABILISANTS DES NANOCHARGES	23
I-4.1. <i>Généralités sur la compatibilisation</i>	24
I-4.2. <i>Dualité des phénomènes d'émulsification et de compatibilisation</i>	27
I-4.3. <i>Paramètres liés aux NPs jouant sur la compatibilisation</i>	33
I-5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	38
PARTIE B : COLLOÏDES HYBRIDES ORGANIQUE-INORGANIQUES ASYMETRIQUES	41
I-1. DEFINITIONS.....	43
I-1.1. <i>Notion de colloïdes</i>	43
I-1.2. <i>Hybride organique-inorganique</i>	43
I-1.3. <i>Fonctionnalisation anisotrope</i>	43
I-2. SILICES COLLOÏDALES PAR VOIE SOL-GEL	45
I-2.1. <i>Voies de synthèse</i>	45
I-2.2. <i>Modifications de surface de silices colloïdales</i>	50
I-3. LES PARTICULES JANUS	54

I-3.1.	<i>Définition et historique</i>	54
I-3.2.	<i>Cahier des charges</i>	56
I-3.3.	<i>Stratégies de synthèse et techniques associées</i>	56
I-3.4.	<i>Mise en évidence du caractère de type Janus</i>	66
I-4.	CONCLUSION	69

CHAPITRE II OBTENTION DE COLLOÏDES HYBRIDES ASYMETRIQUES DE TYPE JANUS. 71

II-1.	REACTIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	73
II-1.1.	<i>Les réactifs utilisés</i>	73
II-1.2.	<i>Les techniques de diffusion et diffraction de la lumière</i>	73
II-1.3.	<i>Les techniques de microscopie électronique</i>	74
II-2.	REPRODUCTIBILITE DE MODES OPERATOIRES DE LA LITTERATURE	74
II-2.1.	<i>Synthèses de nanohybrides silice/polymère en une seule étape</i>	74
II-3.	NOUVEAU PROTOCOLE DE SYNTHESE DEVELOPPE AU C2MA	77
II-3.1.	<i>Schéma de principe</i>	77
II-3.2.	<i>Description des différents stades</i>	78
II-3.3.	<i>Optimisation du protocole</i>	82
II-3.4.	<i>Mise en évidence du caractère anisotrope des colloïdes silice/PS</i>	96
II-3.5.	<i>La difficile question de l'évaluation du rendement</i>	101
II-4.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	102

CHAPITRE III CHOIX DU MELANGE D'ETUDE, MISE EN ŒUVRE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION 105

III-1.	CHOIX DU SYSTEME BINAIRE D'ETUDE	107
III-2.	ETAT DE L'ART SUR LES SYSTEMES PS/PA6	107
III-2.1.	<i>Morphologie et taille des phases dispersées</i>	108
III-2.2.	<i>Tensions interfaciales</i>	109
III-2.3.	<i>Systèmes compatibilisants existants</i>	109
III-3.	STRATEGIE D'INCORPORATION DES NANOPARTICULES	111
III-3.1.	<i>Mélange maître par évaporation de solvant</i>	112
III-3.2.	<i>Procédure et paramètres de mise en œuvre au microcompounder</i>	113
III-4.	MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	115
III-4.1.	<i>Grades commerciaux des polymères utilisés</i>	115

III-4.2.	<i>Caractérisation de la morphologie du mélange PS/PA6-1 80/20</i>	115
III-4.3.	<i>Caractérisation de la stabilité thermique de la microstructure</i>	122
III-4.4.	<i>Caractérisation de la localisation finale des nanoparticules</i>	124
III-5.	VERROU TECHNIQUE: LA MISE EN FORME A L'ECHELLE DU GRAMME	126
III-6.	CONCLUSION	127
CHAPITRE IV DISPERSION SELECTIVE DE NANOPARTICULES DE SILICE « MODELES » A		
L'INTERFACE DU MELANGE D'ETUDE		129
IV-1.	OBTENTION DE NANOPARTICULES DE SILICE « MODELES ».....	131
IV-1.1.	<i>Synthèse de nanoparticules de silice sphériques monodisperses</i>	131
IV-1.2.	<i>Modification de surface des nanoparticules de silice par le MPS</i>	132
IV-2.	CALCUL DU PARAMETRE DE MOUILLABILITE	136
IV-2.1.	<i>Mesures expérimentales de tension de surface</i>	136
IV-3.	MISE EN ŒUVRE DES NANOCOMPOSITES TERNAIRES	142
IV-4.	LOCALISATION FINALE EXPERIMENTALE DES NANOPARTICULES	142
IV-5.	STABILITE THERMIQUE DE LA MICROSTRUCTURE	145
IV-6.	ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE AU MICROCALORIMETRE	148
IV-7.	PREMIERE INCORPORATION DE DIMERES ASYMETRIQUES SILICE/PS	150
IV-7.1.	<i>Quelle signification pour le paramètre de mouillabilité ?</i>	150
IV-7.2.	<i>Localisation finale des dimères de type Janus : MEB-EDX</i>	153
IV-7.3.	<i>Comparaison qualitative : SiNPs modifiées vs dimères silice/PS</i>	155
IV-8.	CONCLUSION	156
CHAPITRE V ETUDE DE L'EFFET COMPATIBILISANT DES DIMERES DE TYPE JANUS....		161
V-1.	MODELE DE PALIERNE: UN ETAT DE L'ART	163
V-1.1.	<i>Introduction</i>	163
V-1.2.	<i>Modèle mathématique et méthode d'optimisation utilisée</i>	163
V-1.3.	<i>Avantages et limites d'utilisation</i>	165
V-1.4.	<i>Exemples d'application aux nanocomposites ternaires</i>	165
V-2.	ETUDE PRELIMINAIRE.....	168
V-2.1.	<i>Protocole rhéologique</i>	169
V-2.2.	<i>Impact du procédé d'injection sur la morphologie des pastilles d'essai</i>	171
V-2.3.	<i>Tentative d'application sur le mélange d'étude PS/PA6-1 80/20</i>	174

V-2.4.	<i>Modification du ratio de viscosité du mélange d'étude</i>	177
V-2.5.	<i>Application au nouveau mélange d'étude PS/PA6-3 80/20</i>	178
V-3.	EFFETS DE L'INCORPORATION DES DIMERES DE TYPE JANUS.....	181
V-3.1.	<i>Courbes rhéologiques</i>	182
V-3.2.	<i>Observations MEB</i>	183
V-3.3.	<i>Distributions granulométriques et courbes d'émulsification</i>	188
V-3.4.	<i>Evaluation des tensions interfaciales des nanocomposites ternaires</i>	190
V-4.	CONCLUSION	194
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	197
	REFERENCES	201
	ANNEXE 1 : PUBLICATION	216
	ANNEXE 2 : PARAMETRES D'INJECTION DES PASTILLES D'ESSAI	221

Table des figures

Figure 1 : Diagramme montrant l'utilisation des ressources pétrolières par secteur d'activité en Europe [1].....	2
Figure 2 : Mécanisme de compatibilisation d'un copolymère à bloc A-b-B dans un mélange de polymères immiscibles A et B.....	3
Figure 3 : Etat de dispersion intercalé (à gauche) ou exfolié (à droite) de nanofeuillets dans une matrice polymère [3].....	4
Figure 4 : Représentation schématique d'une nanoparticule de silice fonctionnalisée de façon asymétrique à l'interface d'un mélange de polymères immiscibles A/B.....	6
Figure 5 : Evolution théorique du paramètre d'interactions thermodynamiques χ en fonction de la composition en polymère B d'un mélange de polymères A/B en présence (traits pleins) ou non (pointillés) de particules solides [10].....	15
Figure 6 : Définition du paramètre de mouillabilité ω_{AB} à partir de l'équation de Young pour une nanoparticule de silice (notée SiNP).....	17
Figure 7: Mélanges PP/PS+3% massique de (a) silice hydrophile ou (b) hydrophobe [18] ...	19
Figure 8 : Morphologies obtenues par Feng et al. pour des mélanges PP/PMMA/CB où la viscosité de la phase dispersée de PMMA augmente progressivement de gauche à droite .	20
Figure 9 : Mélanges simultanés de PP/EVA/silice hydrophobe avec des masses molaires d'EVA de (a) 53500 g/mol et (b) 12000 g/mol [21].....	21
Figure 10: Mélanges PP/EVA+silice hydrophile avec (a) ou sans (b) pré-mixage dans la matrice PP [21].....	22
Figure 11 : Courbes d'émulsification pour un système PA6/PE 90/10 chargé avec un terpolymère PE-co-acide méthacrylique-co-isobutylacrylate [27].....	25
Figure 12 : Evolution de la taille moyenne de nodules de PA-6 dispersés dans une matrice de LLDPE en fonction de la fraction massique de nanoargile (Cloisite 25A) introduite [45] ..	29
Figure 13: Mélanges PBT/PE 90/10 sans (a) et avec (b) 5% en masse d'OMNCs [49].....	31
Figure 14: Schémas de particules solides sphériques (à gauche) ou à haut facteur de forme (à droite) situés à l'interface d'un système binaire immiscible.....	34
Figure 15: Courbes d'émulsification de différents agents compatibilisants dans un mélange PS/PTPA, copolymère PS-b-PTPA (en noir), NPs d'or modifiées de 6 et 21nm (rouge et bleu respectivement) [61].....	36

Figure 16 : Schéma de principe de la stratégie de compatibilisation par des NPs organiques de type Janus dans un mélange PS/PMMA [69].....	37
Figure 17 : Coupes microtomes de mélanges PS/PMMA 60/40 chargés avec 10% massique de (a) copolymère SBM ou de (b) JNPs PS/PMMA et (c) courbes de distribution de taille des nodules de PMMA correspondantes à ces deux mélanges [69].....	38
Figure 18: Représentation schématique de (a-c) la stratégie de fonctionnalisation d'un kaolin type Janus et de sa dispersion à l'interface d'un mélange PS/PMMA [71].....	39
Figure 19: Représentation schématique des structures dites (a) Janus, (b) multi-compartimentées et (c) Patchy appliqués à une particule sphérique [74]	44
Figure 20 : Définitions et exemples de particules anisotropiques [74].....	44
Figure 21 : Réaction d'hydrolyse du TEOS.....	46
Figure 22 : Formation et croissance des nuclei de silice par réactions de polycondensation	47
Figure 23 : Mécanismes de formation et croissance de particule de silice colloïdale par la méthode de Stöber.....	47
Figure 24 : Représentations des phénomènes de (a) nucléation-croissance homogène ou (b) Stöber d'après un modèle de LaMer amélioré [76]	48
Figure 25 : Représentation schématique de la formation et de la croissance contrôlée de nanosphères de silice par le procédé mis au point par Yokoi et al. [78].....	49
Figure 26 : Clichés MEB des nanoparticules de silice de taille contrôlée obtenues par Hartlen et al. [80] (a) 18 nm et (b) 141 nm	49
Figure 27 : Comportement mécanique en traction uniaxiale (12 mm/min) de films de PEA contenant des silices@PEA avec (à gauche) ou sans (à droite) greffage de MPS [83].....	51
Figure 28 : Perte de masse obtenue pour différentes conditions de greffage du MPS en milieu eau/éthanol (à gauche) et observation MET de l'épaisseur de la couche de MPS greffée [84].....	52
Figure 29 :Principe de synthèse et fonctionnalisation « one-pot » par co-condensation in-situ du TEOS et de différents organosilanes [85]	53
Figure 30 : Représentations schématiques d'entités chimiques considérées «Janus» du fait de leur asymétrie de surface [90]	54
Figure 31 : Schéma de l'adsorption d'une particule amphiphile (assimilée donc Janus) à une interface eau/huile [5]	55
Figure 32 : Nombre de publications (à gauche) et de citations (à droite) par an répondant aux termes « Janus » dans les domaines « science des polymères » et « science des matériaux » source : ISI Web of Knowledge	55
Figure 33 : Illustration schématique d'une stratégie utilisant l'effet émulsion de Pickering pour obtenir un masque temporaire dans le but de modifier des particules de silices de façon anisotrope [96].....	58

Figure 34 : Stratégie de fabrication de particules ou colloïdes de type Janus via les émulsions de Pickering [97].....	58
Figure 35 : Illustration schématique d'une stratégie employant un nodule de PS comme masque temporaire et permettant une double fonctionnalisation asymétrique de particules de silice [98]	59
Figure 36 : Morphologie des dimères silices/PMMA obtenues par Parvolle et al. [73] en fonction du taux de conversion en monomère	60
Figure 37 : Illustration schématique de la stratégie déployée par Yin et al. [99].....	61
Figure 38 : Schéma de principe du protocole utilisé par Lu et al. [6] pour synthétiser des dimères SiO ₂ /PS de type JANUS.	63
Figure 39 : Effet du ratio St/TEOS (a=7/3, b=8/2, c=9) sur la taille de la partie PS (flèches noires) des dimères Janus Silice/PS obtenus [6]	64
Figure 40 : Effet de la puissance des ultrasons utilisée (a=500W, b= 600W, c= 800W) sur la taille finale des dimères Janus silice/PS obtenus [6].....	64
Figure 41 : Echantillon de Lu et al.[6] en l'absence d'agent de couplage MPS	65
Figure 42 : Schéma de principe du protocole décrit par Wang et al. pour produire des dimères magnétiques Janus SiO ₂ /PS [102].....	65
Figure 43 : Résultats d'analyses élémentaires nanométriques obtenus par Lu et al. [6]	67
Figure 44 : Comportement de nanoparticules de silice de 100 nm de diamètre (a) hydrophobisées sur un seul hémisphère, (b) vierges ou (c) entièrement hydrophobisées dans un système eau/dichlorométhane [96]	68
Figure 45 : Exemple d'adsorption sélective de nanoparticules d'or sur des silices modifiées de façon asymétrique par un aminosilane [96]	69
Figure 46 : Distribution des tailles en volume de l'émulsion obtenue après changement de pH pour les échantillons «One-step Lu» et « One-step Wang »	75
Figure 47 : One-step Wang observé au MET de l'UM2 (à gauche) et au MEB du C2MA (à droite).....	77
Figure 48 : Schéma de principe du nouveau protocole en deux étapes de synthèse des colloïdes anisotropes SiO ₂ /PS à morphologie bonhomme de neige développé au C2MA.....	78
Figure 49 : Montage utilisé pour la sonification du mélange réactionnel afin d'obtenir une miniémulsion	79
Figure 50 : Lyophilisateur (à gauche) et centrifugeuse (à droite) utilisés pour sécher et purifier les colloïdes hybrides synthétisés.....	82
Figure 51 : Evolution de la taille des gouttelettes et de la température du milieu réactionnel lors de la formation de la miniémulsion en fonction du protocole d'ultrasons appliqué.....	84
Figure 52 : Evolution de la transparence du milieu réactionnel pendant le traitement aux ultrasons (protocole 1, [SDS]= 1 mM).....	85

Figure 53 : Clichés MEB du latex final obtenu avec le protocole d'US n°1 (a) et photo du précipité après changement de pH survenu avec le protocole d'US n°2 (b).....	85
Figure 54 : Evolution de la taille des nanoréacteurs en fonction de la concentration en SDS lors de la formation de la miniémulsion avec le protocole 1 d'US	86
Figure 55 : Evolution de la taille des nanoréacteurs lors de la formation de la miniémulsion en fonction de l'intensité délivrée.....	87
Figure 56 : Clichés MEB (grandissement 50000 fois) de dimères silice/PS après purification obtenus avec 10 mM de (a) soude, (b) d'ammoniaque ou (c) de potasse.....	89
Figure 57 : Clichés MEB (grandissement 100000 fois) de suspension de dimères silice/PS obtenus avec de la soude à (a) 1 M, (b) 10 mM et (c) 1 mM.....	89
Figure 58 : Schéma de principe mettant en évidence le rôle crucial du MPS (en noir) dans la présence d'un lien covalent entre les parties minérale et organique du dimère SiO ₂ /PS.....	90
Figure 59 : Clichés MEB (grossis 100000 fois) des latex obtenus en fin de synthèse pour des ratios MPS/TEOS de (a) 0 %, (b) 5 % et (c) 25 % en masse.	91
Figure 60 : Clichés TEM de (a) dimères silice/PS et (b) des nodules PS correspondants après éjection de la particule de silice obtenus par Perro et al. [98].....	92
Figure 61 : Clichés MET des latex obtenus à partir d'une la même solution mère mais avec des temps de diffusion de (a) 2 h et (b) 12 h	93
Figure 62 : Analyses DLS des latex obtenus à partir de la même solution mère mais avec des temps de diffusion différents : 3 h et 12 h	94
Figure 63 : Clichés MEB (X 120000) de dimères silice/PS (a) ou silice/PMMA (b) issus de la même miniémulsion mère	95
Figure 64 : Evolution de la taille des dimères silice/PS en fonction du temps de polymérisation.....	96
Figure 65 : Microscope électronique à transmission équipé d'une sonde EDX haute résolution.....	97
Figure 66 : Clichés MET d'un échantillon obtenu à partir du protocole de synthèse de dimère silice/PS : (a) vue d'ensemble, (b, c, d) sites d'analyse choisis.....	97
Figure 67 : Résultats des analyses chimiques élémentaires obtenues via le MET-EDX (Université de Jussieu, Paris) pour des dimères silice/PS	98
Figure 68 : Analyses élémentaires via MEB-EDX réalisées par Oxford Instrument.....	99
Figure 69 : Comportement de dimères silice/PS dans un mélange eau/toluène (a) synthétisés au C2MA (flèches vertes) et (b) de la littérature [102]	100
Figure 70 : Résultats des essais des analyses chimiques élémentaires obtenues via le MET-EDX (Université de Jussieu, Paris) pour des dimères silice/PMMA	101
Figure 71 : Mise en évidence des « effets de bord » lors du dépôt puis séchage d'une goutte de dimères silice/PS avant analyses au MEB.....	102

Figure 72 : Exemples de domaine de co-continuité (zones hachurées) d'un système PS/PA6 avec (colonne de droite) ou sans (colonne de gauche) agent compatibilisant [124].....	108
Figure 73 : Courbes d'émulsification de mélanges PS/PA6 80/20 compatibilisés par du PS-g-PA6 [114] (a) effet de la procédure d'incorporation, (b) effet de la longueur des chaînes de PA6 greffées	110
Figure 74 : Courbes d'émulsification de mélanges PS/PA6 75/25 compatibilisés via un copolymère SMA [124]	111
Figure 75 : Film de PS contenant des nanoparticules de silice obtenu par la méthode du « solvant casting » observé (a) à l'œil nu ou grossit au MEB (b) 5000 fois et (c) 40000 fois	112
Figure 76 : Ordre d'incorporation des différents constituants du nanocomposite ternaire ...	114
Figure 77 : Représentation schématique de la morphologie initiale du système ternaire PS/PA6 80/20 chargé avec des nanoparticules lors de mise en œuvre au microcompounder	114
Figure 78 : Observations MEB du mélange d'étude PS/PA6-1 80/20 en (a,c) topographie ou (b,d) contraste de phase préparé par (a-b) fracture ou (c-d) section polie	117
Figure 79 : Graphique montrant la bonne corrélation entre les diamètres mesurés par MEB et granulométrie par diffraction laser de particules de PS calibrées (cercles), de nodules de HDPE non compatibilisés (carrés) et compatibilisés (triangles) issus de mélanges PS/HDPE 87,3/12,7 en volume [132]	118
Figure 80 : Images MEB (a) des nodules de PA6 après extraction de la matrice PS et (b) zoom sur un nodule de PA6 isolé	119
Figure 81 : Clichés MEB de sections polies du mélange PS/PA6-1 80/20 vierge dans les directions (a) perpendiculaire ou (b) parallèle au sens de l'extrusion (40 tr/min) et (c) schéma de principe de l'effet fontaine produit lors de l'extrusion du jonc	120
Figure 82 : Impact de la vitesse des vis du microcompounder sur la distribution de taille des phases dispersées de PA6 du mélange PS/PA6 80/20 mesurée par granulométrie laser ..	121
Figure 83 : Cliché obtenu par microscopie optique du système PS/PA6 80/20 vierge à l'état fondu (après 10 min à 250 °C).....	122
Figure 84 : Clichés MEB des nodules de PA6 obtenus par dissolution sélective (a) avant et (b) après recuit (10 min, 250°C)	123
Figure 85 : Distribution granulométrique des diamètres des nodules de PA6 (trait plein) avant et (trait en pointillé) après recuit (10 min, 250 °C).....	124
Figure 86 : Clichés MEB (a) fracture et (b) section polie du mélange PS/PA6-1 80/20 chargé 10 % en masse en silices industrielles Sidistar.....	125
Figure 87 : (a) section polie du mélange PS/PA6 80/20 chargé 10 % en masse en silices industrielles Sidistar et (b) cartographie EDX du silicium correspondante.....	126

Figure 88 : Photo de la mini presse à injecter (IM15 Zamak Mercator) et exemples des éprouvettes réalisées avec cette dernière	127
Figure 89 : Evolution de la transparence du milieu réactionnel lors de la synthèse des SiNPs	131
Figure 90 : Clichés MEB des SiNPs vierges obtenues en fin de synthèse	132
Figure 91 : Distributions des tailles via DLS des SiNPs avant (SiNPs vierges) et après greffage de MPS (SiNPs modifiées)	133
Figure 92 : Représentation schématique du greffage du MPS en multicouche à la surface d'une nanoparticule de silice	133
Figure 93 : Comportement en milieu biphasique eau/toluène des SiNPs vierges et modifiées	134
Figure 94 : Dégradation thermique des SiNPs vierges (en rouge) et des SiNPs modifiées (en bleu) obtenues par ATG (10 °C/min sous air)	135
Figure 95 : Clichés MEB des poudres (a) SiNPs vierges et (b) SiNPs modifiées	136
Figure 96 : Schéma de principe de la mesure de l'angle de contact θ formé par une goutte de liquide sur une surface plane de polymère ou un lit de nanoparticules compactées.	137
Figure 97 : Photos des angles de contact formés par une goutte de diiodométhane (à gauche) ou d'eau distillée (à droite) déposée sur une pastille de nanosilices hydrophobes R805	138
Figure 98 : Détermination de l'énergie de surface des silices hydrophobes R805 par l'approche d'Owens-Wendt.....	139
Figure 99 : Photos de pastilles du mélange d'étude PS/PA6-1 80/20 obtenues par thermocompression (à gauche) et par mini presse à injecter (à droite).....	141
Figure 100 : Localisation finale théorique des SiNPs vierges (à gauche) et des SiNPs modifiées (à droite) dans le mélange d'étude PS/PA6-1 80/20	141
Figure 101 : Localisation finale expérimentale des SiNPs vierges (a,c,e) et des SiNPs modifiées (b,d,f) dans le mélange d'étude. Les micrographies de a. à d. sont obtenues par polissage du jonc, les micrographies e et f sont obtenues par cryofracture du jonc.	143
Figure 102 : Clichés MEB des nodules de PA6 extraits issus des mélanges contenant les nanosilices vierges (a,b) ou modifiées (c,d).....	144
Figure 103 : Morphologies à l'état fondu en microscopie optique (à droite) et évolution des tailles des nodules lors d'essais de recuit (à gauche)	146
Figure 104 : Clichés MEB illustrant la formation d'une couche barrière de SiNPs modifiées à l'interface du mélange PS/PA6-1	147
Figure 105 : Photos des joncs obtenus à la sortie du microcompounder de haut en bas, PS/PA6-1 80/20, PS/PA6-1/SiNPs vierges 80/20/3 et PS/PA6-1/SiNPs modifiées 80/20/3	148

Figure 106 : Résultats des essais en microcalorimétrie réalisés sur les différents polymères purs et mélanges, sous air et sous azote.....	149
Figure 107 : Clichés MEB de la pastille compactée de dimères silice/PS (a) vue d'ensemble, (b) zoom de l'intérieur et (c) zoom de la surface	152
Figure 108 : Clichés MEB de (a-b) fractures du système ternaire PS/PA6-1/Janus (silice/PS) 80/20/3 et (c) d'un nodule isolé de PA6 après extraction sélective	154
Figure 109 : Pointés EDX réalisés sur la surface d'un nodule extrait de PA6-1 (spectre 2) ou sur les nanoobjets présents sur sa surface (spectre 1).....	155
Figure 110 : Microscopies optiques des mélanges ternaires (a) PS/PA6-1/SiNPs modifiées 80/20/3 et (b) PS/PA6-1/Dimères Janus 80/20/3	156
Figure 111 : Système PP/EVA 80/20 chargé 3 % en masse de nanoparticules de silice (a) modélisation de Kerner et (b) équation de Taylor [155]	167
Figure 112 : Essai de vieillissement sur le PS (à gauche) et le PA6-1 (à droite).....	170
Figure 113 : Essai de linéarité sur le mélange PS/PA6-1 80/20.....	170
Figure 114 : Clichés MEB d'une pastille PS/PA6-1 80/20 fracturée (a) vue d'ensemble, (b) zoom dans la peau et (c) zoom dans le cœur.....	172
Figure 115 : Clichés MEB d'une pastille injectée du mélange ternaire PS/PA6-1/silice modifiées 80/20/3.....	173
Figure 116 : Courbes de viscosité complexe des polymères purs et du mélange PS/PA6-1 80/20 ainsi que la loi de mélange linéaire correspondante	174
Figure 117 : Courbes de viscosité complexe des polymères purs et du mélange PS/PA6 80/20 de Zhang et al [114] ainsi que la loi de mélange linéaire correspondante	175
Figure 118 : Observation MEB d'une pastille fracturée PS/PA6-1 80/20 après essai ARES	176
Figure 119 : Viscosités complexes des différents polymères purs testés.....	177
Figure 120 : Courbes de viscosité complexe des polymères purs et du mélange PS/PA6-3 80/20 ainsi que la loi de mélange linéaire correspondante	178
Figure 121 : Clichés MEB du (a) cœur et (b) de la peau d'une pastille du nouveau mélange d'étude PS/PA6-3 80/20 après essai ARES	179
Figure 122 : Distribution de taille des nodules de PA6-3 après essai ARES obtenue par extraction sélective	180
Figure 123 : Résultats de la minimisation de la tension interfaciale du système PS/PA6-3 80/20 par ajustement du modèle de Palierne correspondant.....	181
Figure 124 : Courbes de viscosité complexe (η^*) des différents nanocomposites ternaires PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/X réalisés.....	182
Figure 125 : Courbes du module de conservation $G'(\omega)$ des différents nanocomposites ternaires PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/X réalisés	183

Figure 126 : Clichés MEB de pastilles fracturées à la fin du balayage en fréquence, mélanges PS/PA6-3 80/20 (a) sans et avec (b) 3, (c) 5 ou (d) 10 phr de dimères Janus	184
Figure 127 : Pastille de PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/3 fracturée à la fin du balayage en fréquence et grossie (a) 20000 fois et (b) 40000 fois au MEB	185
Figure 128 : Clichés MEB de pastilles fracturées après essai de PS/PA6-3 80/20 chargés de 1,5 à 10 phr en dimères de type Janus et grossis 10000 fois (à gauche) ou 50000 fois (à droite).....	186
Figure 129 : Schémas des hypothèses de formation de réseaux solides de dimères silice/PS à travers le matériau : type « nid d'abeille » (à gauche) ou double percolation (à droite)	187
Figure 130 : Cliché MEB (a) du nanocomposite avec 5 phr de dimères de type Janus et (b) cartographie du silicium correspondante	187
Figure 131 : Distributions granulométriques des différents systèmes PS/PA6-3/Dimères Janus en fin d'essai d'ARES.....	188
Figure 132 : Evolution des diamètres volumiques moyens (en rouge) et médians (en noir) des nodules de PA6-3 en fonction de la quantité de dimères Janus introduite	189
Figure 133 : Résultats de l'optimisation de la tension interfaciale via le modèle de Palierne appliqué au système PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/3.....	190
Figure 134 : Modèle de Kerner appliqué aux différents systèmes PS/PA6-3/Dimères Janus	192
Figure 135 : Minimisation de la tension interfaciale apparente du système PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/1,5 par ajustement du modèle de Palierne	193
Figure 136 : Minimisation de la tension interfaciale apparente du système PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/3 par ajustement du modèle de Palierne	193

Table des tableaux

Tableau 1 : Liste des réactifs.....	73
Tableau 2 : Détails des protocoles utilisés par Lu et al. [6]	76
Tableau 3 : Valeurs des tensions interfaciales trouvées par Xing et al. [16] à 230 °C.....	109
Tableau 4 : Grades polymères utilisés dans le manuscrit.....	115
Tableau 5 : Valeurs moyennes des angles de contact mesurés pour la pastille d'Aerosil R805	139
Tableau 6 : Energies de surface calculées par la méthode d'Owens-Wendt.....	140
Tableau 7 : Ratios de viscosité de différents mélanges PS/PA6 80/20	177
Tableau 8 : Grandeurs granulométriques des différents systèmes étudiés en fonction du taux de charge en phr de dimères de type Janus.....	189

Liste des abréviations et symboles

Annotations propres au manuscrit

Symbole	Définition
A	Polymère A
a	Groupement chimique a ayant une bonne affinité avec le polymère A
B	Polymère B
b	Groupement chimique b ayant une bonne affinité avec le polymère B
A-b-B	Copolymère à bloc formé des polymères A et B
A-g-B	Copolymère greffé, le polymère A est greffé par le polymère B
A/B	Mélange immiscibles formé des polymères A et B
A/B+S	Système ternaire formé des polymères A et B contenant une charge solide S
S	Charge solide
SiNPs	Nanoparticules de silice

Acronymes couramment utilisés dans la littérature

Symbole	Définition
AIBN	Azobis(isobutyronitrile)
APTES	Aminopropyltriéthoxysilane
ATRP	Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome
ATG	Analyse thermogravimétrique
CB	Carbon Black ou particules de noir de carbone
CTAB	Bromure de cetyltriméthylammonium
CMC	Concentration Micellaire Critique
DEEE	Déchets d'équipements électriques et électroniques
DLS	Diffusion dynamique de la lumière

EMA	Ethylène-acrylate d'éthyle
EP	Emulsion de Pickering
G'	Module de conservation
G''	Module de perte
HD	Hexadécane
JNP(s)	Nanoparticule(s) de type Janus
LLDPE	Polyéthylène à basse densité linéaire
MEB(E)	Microscope Electronique à Balayage (Environnemental)
MET	Microscope Electronique à Transmission
M _w	Masse molaire moyenne en poids
MMS	Méthacryloxyméthyltriéthoxysilane
MPS	γ-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane
NMRP	Polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes
NP(s)	Nanoparticule(s)
OMNC	Nanofeuillets d'argile modifiés par des molécules organiques
PA6	Polyamide-6
PB	Polybutadiène
PBT	Polybutylène téréphthalate
PdI	Indice de Polydispersité
PE	Polyéthylène
PEMA	Poly(méthacrylate d'éthyle)
phr	Part pour 100 parts
PP	Polypropylène
PPO	Poly(oxyde de phénylène)
PS	Polystyrène
PSN ₃	Poly(4-azidostyrène)
PTPA	Poly(triphénylamine)
PVA	Poly(vinyl acétate)
R _{p,s}	Rayon de la particule solide S

$R_{g,A}$	Rayon de giration d'une chaîne de polymère A
REACH	Système d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques dans l'Union européenne
RoHS	Directive européenne visant à limiter l'utilisation de substances chimiques dangereuses
St	Styrène
SDS	Dodécylsulfate de sodium
SMA	Copolymère (styrène- <i>co</i> -anhydrique maléique)
$T_{f,A}$	Température de fusion du polymère A
$T_{g,A}$	Température de transition vitreuse du polymère A
TEOS	Tétraéthoxysilane
THF	Tétrahydrofurane
VDW	Van der Waals
VHU	Véhicule Hors d'Usage
wt%	Pourcentage massique

Lettre latines et grecques

η^*	Viscosité complexe
η_A	Viscosité complexe du polymère A
η_{ratio}	Ratio de viscosité
σ	Tension interfaciale
θ	Angle de contact
ω	Fréquences
ω_{AB} OU ω_S	paramètre de mouillabilité d'une charge solide S dans un mélange A/B

Introduction générale

Les matériaux polymères que l'on appelle de manière générique les « plastiques » sont très présents dans notre vie quotidienne : transport, agroalimentaire, médical, construction, textile...peu de secteurs y échappent encore. Depuis le début de leur production à l'échelle industrielle à partir de la moitié du XX^{ème} siècle, cette famille de matériaux n'a cessé de se développer et de s'imposer par rapport aux matériaux dits « traditionnels » comme les métaux, le verre ou le bois. Dès leurs toutes premières utilisations industrielles, les matériaux polymères ont été modifiés par l'homme dans le but d'en améliorer les propriétés d'usage et d'étendre leurs domaines d'application. A titre d'exemple, les premiers pneumatiques du début du XX^{ème} ont été obtenus grâce à la vulcanisation du caoutchouc naturel (modification chimique) et à l'ajout de noir de carbone (modification physique). Durant les décennies qui ont suivi, cette démarche d'ajout de charges dans les matrices polymères a été très largement utilisée pour améliorer les propriétés de ces dernières. Un autre exemple dans le secteur de l'automobile concerne l'amélioration du comportement mécanique du polypropylène (PP) via l'ajout de fibres de verre.

Ces vingt dernières années, la recherche dans le domaine des polymères et en particulier des thermoplastiques, a été fortement influencée par deux évolutions sociétale et économique majeures.

D'une part, la naissance d'une véritable « prise de conscience écologique » de masse visant à diminuer l'empreinte écologique (notamment carbone) des activités humaines. L'Union Européenne est à la pointe dans ce domaine avec l'adoption de nombreuses directives telles que REACH (enregistrement et analyse de risque des produits chimiques sur le marché européen), DEEE (recyclage des déchets électriques et électroniques), RoHS (restrictions de substances chimiques nocives) ou encore VHU dans le secteur automobile (instauration de taux minima de réutilisation, recyclage et valorisation des matériaux issus des véhicules hors d'usage). Ainsi, la recherche industrielle et la recherche académique

s'intéressent plus fortement aujourd'hui au recyclage des polymères usagés et à l'utilisation de polymères biosourcés, biodégradables et/ou biocompostables.

La seconde évolution déterminante est l'augmentation importante du prix du baril de pétrole. A priori, il serait simple dans un premier temps de penser que cette augmentation des cours de l'or noir qui constitue la matière première de la plupart des polymères industriels (dit pétro-sourcés) est un handicap à leur développement futur. En réalité, c'est plutôt le contraire qui se produit. En effet, l'augmentation du prix des ressources fossiles et donc des carburants a provoqué une course à l'allègement des structures (aéronautique, automobile) pour réduire les consommations de carburant. Le gain de poids est donc devenu une préoccupation majeure dans de nombreux secteurs et une plus faible consommation de carburant qui est directement liée à cet allègement devient aujourd'hui un des arguments de vente les plus déterminants que ce soit pour des avions de ligne ou des voitures citadines. Cet allègement est réalisé notamment par le remplacement de pièces métalliques par des pièces thermoplastiques et thermodurcissables plus légères et plus facile à mettre en forme. Seulement 4 % du pétrole produit aujourd'hui est utilisé pour produire des plastiques contre 45 % pour les transports en tant que carburant (cf. Figure 1).

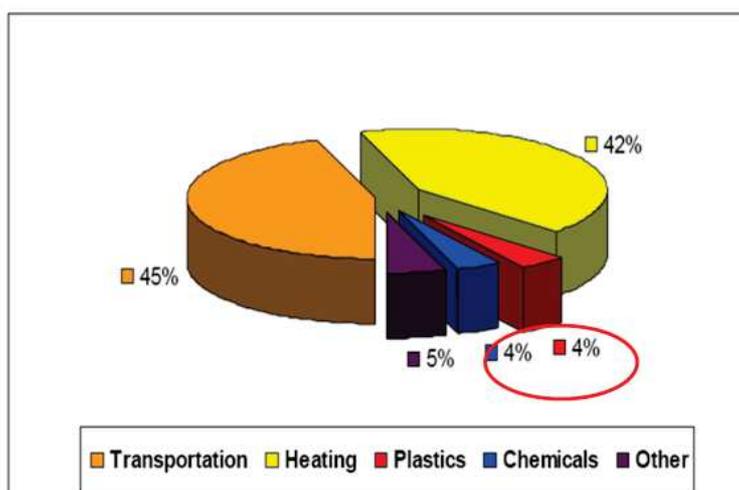


Figure 1 : Diagramme montrant l'utilisation des ressources pétrolières par secteur d'activité en Europe [1]

Cependant, pour pouvoir atteindre les propriétés nécessaires au remplacement des matériaux « conventionnels » notamment les métaux, les propriétés des matériaux polymères ont le plus souvent besoin d'être améliorées. De manière générale et non exhaustive, deux grandes approches peuvent être mentionnées.

La première consiste à mélanger deux polymères distincts A et B possédant chacun des caractéristiques spécifiques pour obtenir un matériau combinant les propriétés des deux polymères de base. On parle alors de mélange de polymères. Sauf de rares cas où les polymères sont parfaitement compatibles (exemple du Noryl[®] utilisé dans l'automobile qui est un mélange de poly(oxyde de phénylène) et de polystyrène, deux thermoplastiques parfaitement miscibles entre eux et en toutes proportions), la plupart des polymères sont immiscibles. De ce fait, lorsqu'on mélange deux polymères, un système binaire est obtenu dans la majorité des cas. Ce dernier, peut se trouver (selon les proportions et les matériaux utilisés), soit dans un état dit de co-continuité, soit sous forme de nodules (polymère minoritaire) dispersés dans une matrice (polymère majoritaire). Apparaît alors une interface entre les deux polymères immiscibles souvent synonyme de décohésion et de chute des propriétés notamment mécaniques et thermiques. Pour contrer ces inconvénients de nombreux systèmes ayant pour but de « compatibiliser » des phases polymères ont été mis au point et utilisés [2]. Au sens strict du terme, la « compatibilisation » d'un mélange, se caractérise par une diminution des tensions interfaciales entre les différents polymères qui le composent. Le plus souvent, ce sont des copolymères (greffés ou à blocs) qui sont utilisés, comportant une partie compatible avec chacune des phases polymères du mélange en présence (cf. Figure 2).

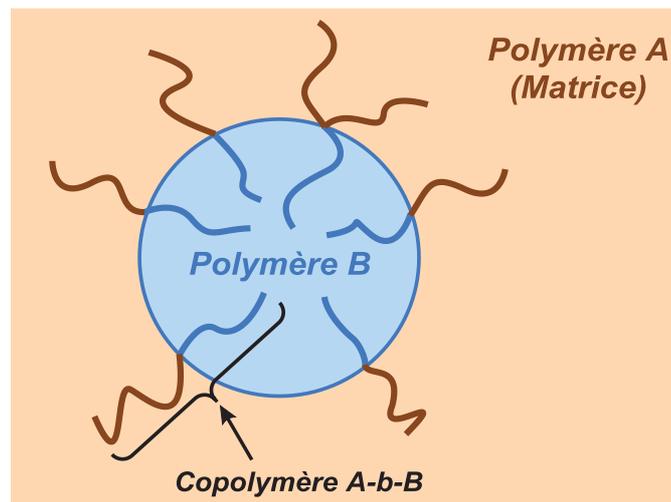


Figure 2 : Mécanisme de compatibilisation d'un copolymère à bloc A-b-B dans un mélange de polymères immiscibles A et B

La seconde approche a déjà été rapidement évoquée dans le premier paragraphe de cette introduction avec le noir de carbone des pneumatiques puisqu'il s'agit de la notion de

« renfort » d'une matrice via l'ajout de solides divisés appelés improprement charges. Les composites polymères traditionnels (contenant du talc, des fibres de verre, etc...) sont confrontés à différentes limites et notamment celle de la fraction massique (wt%) de renfort maximale. Les espoirs des scientifiques pour continuer à améliorer les propriétés fonctionnelles des matrices polymères reposent de plus en plus sur la mise au point de nanocomposites. En effet, l'utilisation comme charges de nano-objets permet d'améliorer significativement les propriétés du composite et ce, dès de très faibles taux de charge en comparaison avec des objets classiques de taille micronique et submicronique. On parle alors « d'effet nano » dû à l'importante surface spécifique développée par des charges de dimensions nanométriques (nanocharges). L'exemple appliqué le plus célèbre aujourd'hui est sans doute celui de la percolation de nanotubes de carbone qui permet de rendre une matrice polymère (naturellement isolante électriquement) conductrice et ce, pour de très faibles taux de charge (très inférieurs à 1% en masse). Cependant, pour obtenir les effets escomptés, la problématique majeure posée par les nanocomposites polymères est la maîtrise de la dispersion des nanocharges dans la matrice. La problématique de l'exfoliation des nanofeuillets en est un bon exemple (cf. Figure 3).

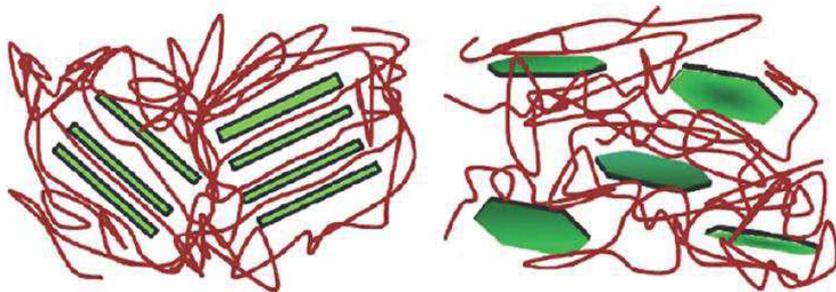


Figure 3 : Etat de dispersion intercalé (à gauche) ou exfolié (à droite) de nanofeuillets dans une matrice polymère [3]

De nombreuses investigations portant sur des traitements de surface aussi bien physiques que chimiques des nanorenforts ont été menées pour optimiser leur dispersion (interactions particules-particules) et/ou leur affinité avec la matrice polymère (interactions particules-matrice). L'état final de dispersion des nanocharges obtenu est également lié aux conditions de mise en œuvre (température, ordre d'introduction des différents composés, temps de mélange, taux de cisaillement...). Des procédés soumettant les nanorenforts à de forts cisaillements sont en général favorables à l'obtention d'un état de dispersion homogène en limitant la présence d'agglomérats.

Plus récemment, des travaux se sont intéressés au couplage des deux grandes approches développées dans les deux paragraphes précédents à savoir «utilisation de nanorenforts» et «compatibilisation des mélanges de polymères ». En d'autres termes, il s'agit d'utiliser des nanoparticules comme une nouvelle catégorie d'agent compatibilisant pour des mélanges de polymères immiscibles. La capacité de certaines nanoparticules à jouer un rôle d'agent compatibilisant a déjà été mise en évidence [4]. Dans la grande majorité des exemples disponibles actuellement dans la littérature, les traitements de surface appliqués aux nanocharges sont uniformes et homogènes. Des molécules ou des macromolécules sont greffées ou adsorbées sur l'ensemble de la surface des nanocharges.

Parallèlement, lors des quinze dernières années, des études ont montré la capacité supérieure de particules solides ayant des propriétés de surface asymétriques dans stabilisation de liquides non miscibles par rapport à des particules solides équivalentes ayant une surface homogène [5]. D'autre part, de récentes avancées réalisées dans le domaine de la synthèse par voie sol-gel de nanoparticules asymétriques complexes permettent aujourd'hui de dépasser l'échelle du milligramme et d'envisager celle du gramme voire plus dans certains cas [6].

Une fois ces différents éléments posés, une question naturelle serait la possible transposition de l'effet stabilisant supérieur des nanoparticules asymétriques bien connu pour des mélanges de liquides ou de polymères en solution (à faibles viscosités) à des mélanges de polymères thermoplastiques à l'état fondu (à viscosités élevées) ?

Le travail décrit dans ce manuscrit est né de cette réflexion et de la rencontre de deux domaines de recherche. D'une part, celui de la synthèse de nanoparticules asymétriques par voie sol-gel et d'autre part, celui de l'étude de mélanges de polymères immiscibles nanochargés (nanocomposites ternaires). Cette thèse a eu pour but d'évaluer les effets « compatibilisants et/ou structurants » que pouvaient avoir des nanoparticules fonctionnalisées de façon anisotrope (asymétrique) dans des mélanges de polymères. L'hypothèse de départ étant qu'une fois incorporées dans un système binaire de polymères immiscibles, des nanoparticules porteuses des fonctions chimiques adéquates "a" et "b" ayant une bonne affinité avec les polymères "A" et "B" (cf. Figure 4) devaient se placer à l'interface. Dans notre logique, cette structuration est celle qui doit permettre de diminuer

au mieux les tensions interfaciales, comme le fait de façon classique un polymère à bloc utilisé pour compatibiliser un mélange de polymères.

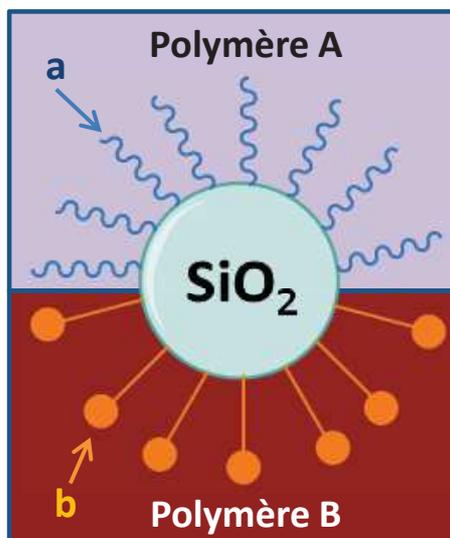


Figure 4 : Représentation schématique d'une nanoparticule de silice fonctionnalisée de façon asymétrique à l'interface d'un mélange de polymères immiscibles A/B

L'objectif final de cette étude étant de réussir à quantifier d'éventuels effets compatibilisants ou structurants de ces nanoparticules complexes et de les comparer, dans la mesure du possible, à des agents compatibilisants existants afin de pouvoir conclure sur leur efficacité.

Avant de pouvoir répondre à toutes ces questions énoncées précédemment, deux prérequis indispensables doivent être remplis l'un après l'autre. Premièrement, réussir à synthétiser, modifier et caractériser les nanoparticules complexes désirées. Puis, maîtriser, observer et mettre en évidence leur migration à l'interface de deux polymères non-miscibles du mélange étudié. Alors seulement, des modèles rhéologiques permettant de conclure sur l'efficacité des nanoparticules complexes obtenues en termes de réduction des tensions interfaciales pourront être appliqués. Le plan de manuscrit proposé ci-dessous suit cette logique.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à une bibliographie générale permettant d'introduire les différents aspects abordés durant ce travail de thèse. Pour ce faire, il s'articule autour de deux parties majeures. La première partie se concentre sur les systèmes complexes que représentent les mélanges de polymères nanochargés aussi appelés nanocomposites ternaires (2 polymères immiscibles et une nanocharge). Les différents

aspects régissant la localisation des nanocharges dans l'une des deux phases ou à l'interface, ainsi que les éventuels effets compatibilisants y seront abordés. La seconde partie du chapitre bibliographique fait un état de l'art des différentes techniques de synthèse permettant d'aboutir à des colloïdes hybrides organique-inorganiques asymétriques et s'achève sur le choix de la méthode de synthèse la plus adaptée à nos besoins et nos moyens.

Le second chapitre est consacré à la fabrication (synthèse, modification de surface et caractérisations) des nanoparticules (colloïdes) hybrides asymétriques schématisées sur la Figure 4. Après avoir décrit les quelques tentatives infructueuses de reproductibilité des protocoles existants dans la littérature, les différentes étapes d'un nouveau protocole de synthèse développé au sein de notre laboratoire sont détaillées puis les paramètres étudiés dans le but d'optimiser les rendements sont également discutés. Enfin, ce chapitre s'achève par la caractérisation des nanoparticules complexes obtenues.

Le troisième chapitre discute du choix du mélange de polymères à étudier, compte tenu des nanoparticules hybrides asymétriques obtenues dans le chapitre II. Un état de l'art sur le système choisi y est également réalisé. La procédure d'incorporation des nanoparticules dans le mélange d'étude ainsi que les outils et paramètres de mise en œuvre y sont ensuite discutés. Enfin, les principales techniques de caractérisation relatives aux nanocomposites ternaires sont présentées et appliquées au mélange d'étude non chargé.

Le quatrième chapitre est une étude modèle visant à contrôler la dispersion sélective de nanoparticules de silice modifiées de façon symétrique (homogène) à l'interface du mélange d'étude via l'application de prédictions thermodynamiques (calcul du paramètre de mouillabilité).

Enfin, le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit tente de répondre à la question majeure de ce travail de recherche : est-il possible d'utiliser les nanoparticules hybrides asymétriques obtenues dans le chapitre II pour compatibiliser des mélanges de polymères élaborés par voie fondue ? Si oui, avec quelle efficacité ? Pour ce faire, des essais de rhéologie à l'état fondu sont réalisés afin de déterminer l'évolution des tensions interfaciales apparentes via l'utilisation de modèles rhéologiques se basant sur le modèle de Palierne étendu aux nanocomposites ternaires.

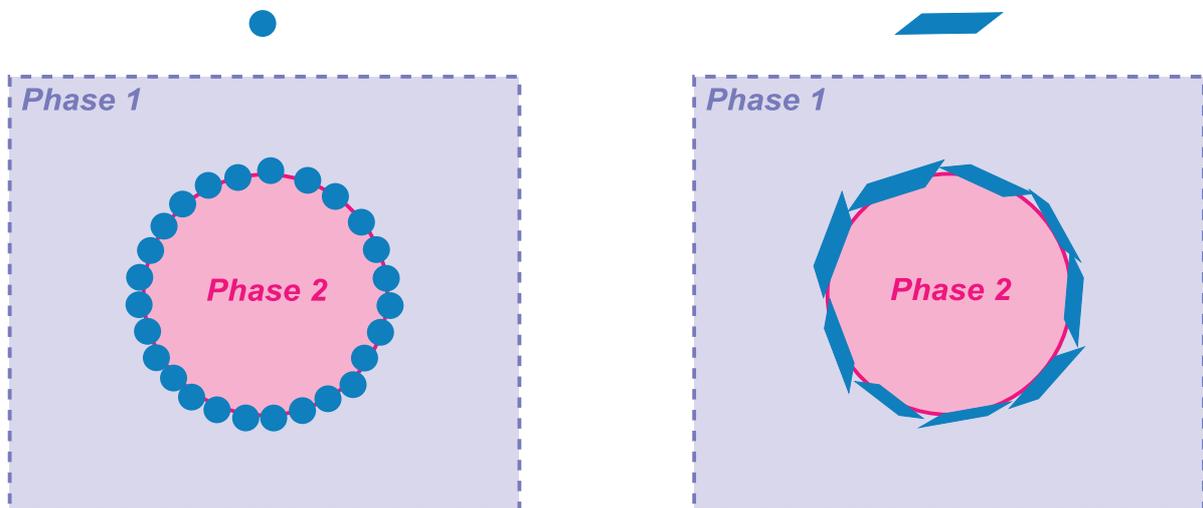
La conclusion générale s'attache à résumer les avancées scientifiques réalisées tout en indiquant les nombreuses pistes et perspectives qui permettraient de compléter et d'étendre les résultats de ce travail de thèse.

Chapitre I Etude bibliographique

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à une bibliographie générale permettant d'introduire les différents aspects abordés durant ce travail de thèse. Pour ce faire, celui-ci s'articule autour de deux parties distinctes. La première partie se concentre sur les systèmes ternaires complexes que représentent les mélanges de polymères comportant des nanocharges aussi appelés nanocomposites ternaires. Les différents aspects régissant la localisation des nanocharges dans l'une des deux phases ou à l'interface ainsi que les éventuels effets compatibilisants seront abordés. La seconde partie se focalise sur les différentes techniques de synthèse qui permettent d'obtenir des colloïdes hybrides organique-inorganiques asymétriques. Un état de l'art allant des techniques de synthèse de nanosilices en voie sol-gel jusqu'aux stratégies permettant d'aboutir à ces fonctionnalisations originales de type « Janus » y est ainsi développé.

Partie A : Nanocomposites ternaires

Le terme de « nanocomposite polymère » est parfois ambigu et peut être à l'origine de confusions selon le domaine de recherche dans lequel il est employé. Dans ce manuscrit où plusieurs disciplines se chevauchent, il convient d'en donner une définition précise. Il s'agit d'un matériau dont la matrice est constituée d'un (ou plusieurs) polymère(s) contenant des charges dont l'une des dimensions au moins est inférieure à 100 nm. Ainsi, les mélanges de polymères immiscibles nanochargés qui font l'objet de la première partie de ce chapitre bibliographique peuvent être considérés comme des nanocomposites polymères, aussi appelés nanocomposites ternaires. Tout d'abord, les différents paramètres régissant la dispersion et la localisation de nanoparticules dans un mélange binaire de polymères immiscibles sont discutés. Dans un deuxième temps, et après avoir brièvement rappelé les techniques de compatibilisation utilisées, une attention particulière est dédiée aux effets compatibilisants des nanocharges dans ces systèmes ternaires complexes.



Sommaire

I-1.	INTRODUCTION	13
I-2.	THEORIES THERMODYNAMIQUES DE SEPARATION DE PHASE	14
I-2.1.	<i>Théories de Lipatov et Nesterov</i>	14
I-2.2.	<i>Equation de Ginzburg</i>	15
I-3.	PARAMETRES JOUANT SUR LA LOCALISATION DES NANOCHARGES	16
I-3.1.	<i>Paramètre de mouillabilité</i>	17
I-3.2.	<i>Ratio de viscosité</i>	19
I-3.3.	<i>Procédure d'incorporation</i>	22
I-4.	EFFETS COMPATIBILISANTS ET STABILISANTS DES NANOCHARGES	23
I-4.1.	<i>Généralités sur la compatibilisation</i>	24
I-4.1.1	Diminution des tailles moyennes des phases dispersées.....	25
I-4.1.2	Stabilisation des morphologies générées.....	26
I-4.1.3	Amélioration de la cohésion à l'interface et des propriétés mécaniques.....	26
I-4.1.4	Limites	26
I-4.1.5	Mécanisme général de compatibilisation par des entités copolymères.....	27
I-4.2.	<i>Dualité des phénomènes d'émulsification et de compatibilisation</i>	27
I-4.2.1	Formation de couches de particules solides à l'interface	28
I-4.2.2	Modification du ratio des viscosités.....	28
I-4.2.3	Diminution des tensions interfaciales	30
I-4.2.4	Couplage des différents mécanismes.....	31
I-4.3.	<i>Paramètres liés aux NPs jouant sur la compatibilisation</i>	33
I-4.3.1	Taille et facteur de forme	33
I-4.3.2	Chimie de surface	35
I-5.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	38

I-1. Introduction

Les problèmes de miscibilité entre polymères sont connus depuis le début du développement des mélanges de polymères à l'échelle industrielle. Les premières revues spécialement dédiées aux problématiques de compatibilisation dans les mélanges de polymères sont quant à elles apparues à partir du milieu des années 70. De nos jours, la littérature regorge d'articles et de revues traitant de ces aspects. Chronologiquement, les stratégies de compatibilisation les plus anciennes et qui restent de loin les plus utilisées encore aujourd'hui industriellement sont basées sur l'incorporation de copolymères greffés ou à blocs [7]. Plusieurs autres techniques basées sur l'ajout de polymères réactifs [8] (extrusion réactive notamment), de co-solvant, de composés développant des interactions ioniques ou encore l'utilisation de l'irradiation aux rayons γ [9] ont également vu le jour. Cependant, toutes ces techniques (exceptée l'irradiation γ) utilisent des agents compatibilisants purement organiques ou ioniques. L'utilisation grandissante de nanocharges (majoritairement d'origine minérale) dans des matrices polymères ces vingt dernières années pour améliorer les propriétés mécaniques, électriques, thermiques ou encore de réaction au feu, a ouvert la voie à une approche de compatibilisation alternative. Celle-ci se fonde sur l'utilisation de nanocharges comme agents de compatibilisation.

Il est généralement admis que l'étude des mélanges de polymères chargés a débuté par celle de l'effet thermodynamiquement stabilisant avec Lipatov et Nesterov [10] et se poursuit plus récemment avec les travaux de Ginzburg [11].

Toutefois, l'aspect thermodynamique est souvent insuffisant pour prédire correctement le comportement d'un système ternaire comportant des polymères de hautes viscosités car des aspects cinétiques doivent être pris en compte.

Ainsi, afin de pouvoir discuter de l'effet compatibilisant de certaines nanoparticules (NPs) dans des mélanges de polymères, les principales théories thermodynamiques de séparation de phase seront d'abord présentées. Dans un deuxième temps, les différents facteurs (thermodynamiques et cinétiques) influençant la localisation des NPs dans ces systèmes binaires de polymères immiscibles seront évoqués. Enfin, après avoir rappelé quelques généralités sur les modes et effets de compatibilisation « traditionnels » que l'on retrouve dans des mélanges immiscibles non chargés, la troisième sous-partie de cet état de l'art

discutera des différents mécanismes à l'origine des effets compatibilisants et/ou stabilisants observés avec certaines NPs. Les notions thermodynamiques et cinétiques présentées dans les deux sous-chapitres suivants nous seront utiles pour tenter de découpler les multiples phénomènes physiques et chimiques pouvant influencer l'évolution morphologique des nanocomposites ternaires. La nature des NPs (taille, facteur de forme, chimie de surface) fait également partie des facteurs à prendre en compte. La chimie de surface des NPs est un des rares paramètres que nous pouvons modifier relativement facilement. Une analyse des travaux récents en terme de traitements de surface de NPs appliqués à la compatibilisation de mélanges polymères permettra d'orienter nos travaux vers un type bien particulier de nanoparticules fonctionnalisées...

I-2. Théories thermodynamiques de séparation de phase

Différentes théories thermodynamiques tentant de rationaliser les phénomènes de séparation de phase observés expérimentalement ont été proposées. La plus connue est celle de Flory-Huggins pour les polymères en solution. Cette dernière a servi de base de travail aux différentes théories de plus en plus complètes qui lui ont succédé et qui sont présentées dans les sous-paragraphes suivants.

I-2.1. Théories de Lipatov et Nesterov

Lipatov et Nesterov [10] ont été les premiers à appliquer l'équation de Flory-Huggins à un système ternaire formé de polymères (A/B) et d'une charge solide inorganique (S) non modifiée (cf. Équation 1).

Équation 1 :

$$\Delta G_{\text{mix}} = RTV (\chi_{AB}\phi_A\phi_B + \chi_{AS}\phi_A\phi_S + \chi_{BS}\phi_B\phi_S) = RTV \chi_{A+B+S} = \Delta G_{AB} + \Delta G_{AS} + \Delta G_{BS}$$

ΔG_{mix} est l'énergie libre de mélange, V est le volume, χ_{ij} le paramètre d'interaction entre les composés i et j et ϕ_i est la fraction volumique de composé i .

Leurs calculs mettent en évidence le rôle compatibilisant d'un point de vue thermodynamique que pourrait jouer une charge solide dans un mélange binaire de polymères A/B. En effet, comme le montre la Figure 5, quelles que soient les proportions et l'affinité relative des deux polymères en présence, l'introduction d'une charge solide conduit à une diminution de l'enthalpie libre totale (stabilisation thermodynamique) du système

A/B+S (courbes traits pleins sur la Figure 5) par rapport à son équivalent binaire non chargé A/B (courbes en pointillés sur la Figure 5).

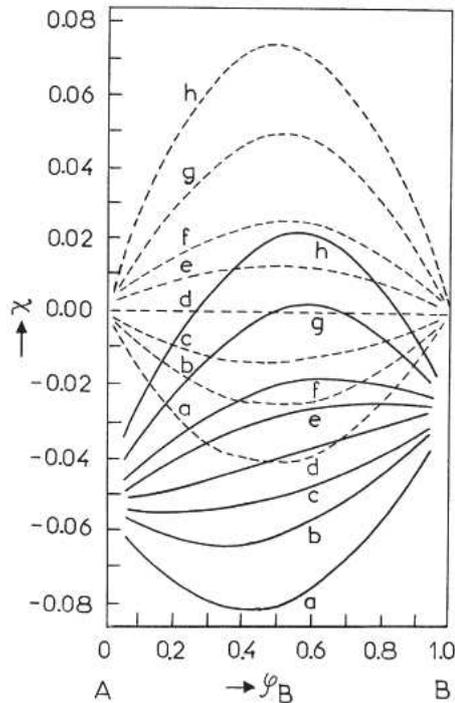


Figure 5 : Evolution théorique du paramètre d'interactions thermodynamiques χ en fonction de la composition en polymère B d'un mélange de polymères A/B en présence (traits pleins) ou non (pointillés) de particules solides [10]

Ces résultats intéressants peuvent être confirmés expérimentalement en choisissant un système modèle répondant aux nombreuses hypothèses utilisées ici : S parfaitement sphérique et de rayon R largement supérieur au rayon de giration (R_g) des chaînes des polymères A et B, pas d'agrégats/agglomérats, affinité équivalente de A et B pour la charge solide S, pas d'interactions inter-particulaires. Certains systèmes ternaires tels que PMMA/PVA/Silice [12,13] répondent bien à l'ensemble de ces hypothèses et permettent de confirmer expérimentalement l'effet de stabilisation thermodynamique prédit par le calcul. Ce dernier se traduit concrètement par des changements de température de séparation de phases [13] ou de transition vitreuse [12]. Néanmoins, ces systèmes restent des cas particuliers et les nombreuses limitations des théories de Lipatov et Nesterov empêchent leur utilisation d'une manière plus générale.

I-2.2. Equation de Ginzburg

Pour étendre les calculs théoriques de Lipatov et Nesterov à un maximum de systèmes possibles, Ginzburg [11] a mis au point une équation plus complète prenant notamment en

compte l'éventuel traitement de surface des particules, les interactions polymère-polymère, particule-polymère mais aussi particule-particule. Ces nouvelles simulations permettent de faire apparaître plusieurs tendances. Concernant le rayon des particules R_p tout d'abord, il apparaît que le rôle compatibilisant des NPs est significatif pour $R_p < R_g$, alors que pour des particules de tailles plus importantes ce sont les interactions particule-polymère qui contrôlent la séparation de phase. Une autre étude plus récente [14] prenant tous les paramètres d'interaction thermodynamique A-B, A-S et B-S comme des variables indépendantes les unes des autres, a montré l'influence de la chimie de surface de la charge solide sur la stabilité du système. Ces simulations ouvrent donc la voie à de nombreux développements visant à modifier les propriétés de la surface de NPs solides pour optimiser leur affinité voire leur effet compatibilisant dans des mélanges binaires de polymères.

Une fois de plus, et malgré les progrès apportés par rapport aux travaux précurseurs de Lipatov et Nesterov, il est toujours difficile d'approcher la réalité thermodynamique extrêmement complexe que représentent les mélanges de polymères nanochargés. Nous pouvons souligner par exemple que le modèle de Ginzburg ne prend pas en compte la longueur des chaînes greffées, or celle-ci a très probablement un impact sur les éventuels effets observés. Par ailleurs, la dispersion ou la localisation des nanocharges dans des mélanges polymères de haute viscosité sont, dans la plupart des cas, loin d'être idéales ou homogènes.

I-3. Paramètres jouant sur la localisation des nanocharges

La localisation de NPs dans un mélange de polymères à un instant t dépend de nombreux paramètres thermodynamiques et cinétiques qui ne sont pas toujours faciles à appréhender. Pour des temps de mélange suffisamment longs, on se rapproche de l'équilibre thermodynamique et ce sont alors les différentes tensions interfaciales mises en jeu dans le nanocomposite ternaire qui vont contrôler la localisation finale des NPs. Cependant, compte tenu des viscosités importantes mises en jeu dans les mélanges de polymères thermoplastiques à l'état fondu, la durée de la mise en œuvre peut être plus courte que le temps théorique nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Ainsi, la localisation finale des NPs dans ce type de système est souvent fortement conditionnée par

d'autres facteurs tels que le ratio de viscosité (η_{ratio}) entre les deux polymères immiscibles ou la séquence de mélange. Cette sous-partie a pour objectif d'introduire ces différents aspects.

I-3.1. Paramètre de mouillabilité

Il est possible de prédire par le calcul, la localisation finale thermodynamique théorique de NPs dans un système diphasique formé des polymères A et B (c'est-à-dire celle une fois l'état d'équilibre thermodynamique atteint). Pour ce faire, le paramètre de mouillabilité (ω_{AB}) peut être calculé à partir de l'équation de Young (cf. Figure 6) et des différentes tensions interfaciales du système A/B+NPs.

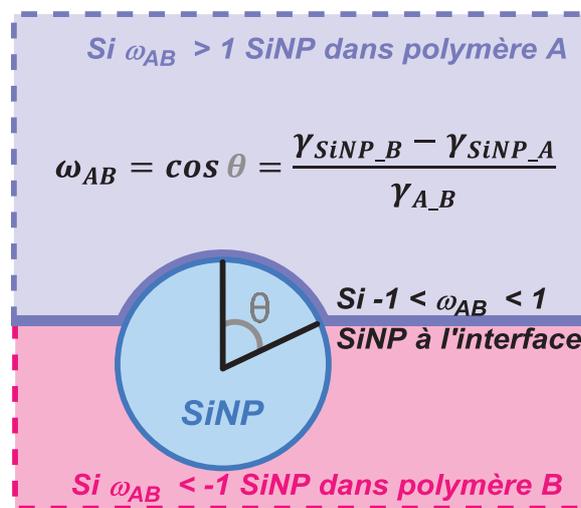


Figure 6 : Définition du paramètre de mouillabilité ω_{AB} à partir de l'équation de Young pour une nanoparticule de silice (notée SiNP)

La localisation des NPs dans le mélange dépend alors de la valeur de ω_{AB} [15]. Dans le cas où ω_{AB} est supérieur à 1, les NPs se situent dans le polymère A. A l'inverse, si ω_{AB} est inférieur à -1 elles se situent dans le polymère B. Pour des valeurs intermédiaires ($-1 < \omega_{AB} < 1$), les NPs se trouvent à l'interface entre les deux polymères A et B. La tension de surface entre deux polymères (tension interfaciale) est mesurable selon plusieurs techniques expérimentales. Xing *et al.* [16] font une analyse critique des avantages et inconvénients de cinq de ces méthodes (trois méthodes dynamiques, une rhéologique et une dite « d'équilibre »). Ces mesures expérimentales appliquées aux mélanges de polymères de haute viscosité ont l'avantage de pouvoir être réalisées à la température correspondant à la température réelle de mise en œuvre mais ont l'inconvénient d'être assez lourdes à mettre en place. Une alternative viable aux mesures directes pour accéder à une estimation de la tension

interfaciale est basée sur des calculs thermodynamiques. Une fois les valeurs de tension de surface (énergie totale, composantes polaires et dispersives) de chaque polymère évaluées (cf. IV-2.1 p.136) ou renseignées par la littérature, la tension interfaciale du binôme peut être obtenue selon différentes équations. Les plus utilisées sont celles de Wu [17] et de Owens-Wendt [18] (cf. Équation 2).

$$\text{Équation 2} \quad \gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} - 2\sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p}$$

Avec γ_i^p et γ_i^d composantes polaire et dispersive de la tension de surface totale γ_i du composant i. Rappel : $\gamma_i = \gamma_i^p + \gamma_i^d$

Pour accéder à l'estimation du paramètre de mouillabilité, il reste encore à calculer les tensions interfaciales entre charges et polymères. Alors que les équations et techniques pour déterminer les tensions interfaciales entre deux polymères sont désormais bien connues, la difficulté est toute autre pour ce qui est des tensions interfaciales entre nanoparticules et polymères [15]. Notons que ces valeurs sont toutes calculées par défaut à température ambiante. Cela ne pose pas de problème dans la majorité des travaux rapportés dans la littérature puisqu'il s'agit la plupart du temps d'études portant sur la localisation de particules solides dans des mélanges de liquides à température ambiante (huile/eau, par exemple). Cependant, pour le nombre d'études sur des systèmes de polymères à l'état fondu (températures de mélanges comprises entre 180 et 400 °C) incluant des charges de nature minérale qui est en croissance ces 15 dernières années, on peut se poser la question de l'erreur introduite par cette approximation. Récemment, Elias [18] *et al.* ont proposé une valeur corrigée de l'estimation du paramètre de mouillabilité via l'équation de Guggenheim [19] pour prédire la localisation à 200 °C (température de transformation) de différentes nanosilices hydrophiles et hydrophobes (respectivement Aerosil A200 et R805 de chez Evonik industries) dans des mélanges PP/PS 70/30. Les constituants sont introduits simultanément dans le microcompounder (200 °C, 120 tr/min, 5 min). Leurs calculs pour un état d'équilibre thermodynamique idéal à 200°C aboutissent aux prédictions suivantes: les silices hydrophiles sont supposées être dispersées dans la phase PS ($\omega_{A200} = 4,87$) tandis que les silices hydrophobes sont attendues dans la phase PP et/ou à l'interface, la valeur calculée étant très proche de -1 ($\omega_{R805} = -1,13$). Ces prédictions correspondent bien aux localisations réelles obtenues (les flèches blanches de la Figure 7 indiquent l'emplacement des nanosilices

dans le mélange). De plus, il convient de souligner que les différences de localisation des NPs obtenues dans ce système ne peuvent s'expliquer que par un seul facteur : la chimie de surface des NPs. En effet les silices hydrophobes utilisées (Aerosil R805) ici sont obtenues à partir des silices naturellement hydrophiles (Aerosil A200), traitées par un agent de surface hydrophobe, le triméthoxyoctylsilane. A travers ce paramètre de mouillabilité c'est l'influence de la chimie de surface des NPs sur leur localisation dans le mélange qui est exprimée.

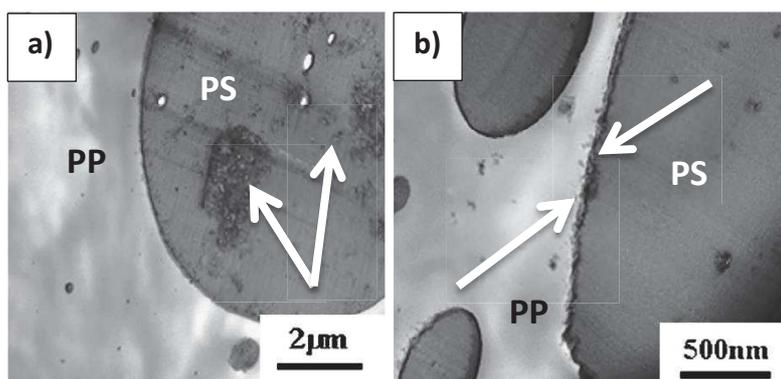


Figure 7: Mélanges PP/PS+3% massique de (a) silice hydrophile ou (b) hydrophobe [18]

Le paramètre de mouillabilité est largement utilisé dans la littérature, notamment dans des mélanges de liquides immiscibles où il prédit souvent avec succès la localisation finale des charges. Dans ce type de système liquide, les viscosités sont faibles et les effets thermodynamiques prédominent sur les aspects cinétiques. La situation est beaucoup plus complexe dans des mélanges de polymères à l'état fondu où les viscosités mises en jeu sont d'un tout autre ordre de grandeur (beaucoup plus importantes). Les prédictions de localisation obtenues par le paramètre de mouillabilité ne se vérifient alors que sous certaines conditions. En effet, certains paramètres peuvent avoir une influence prépondérante sur la localisation des nanocharges. Le ratio des viscosités des polymères constitutifs du mélange en est un bon exemple. Si ce dernier est trop éloigné de 1 (les polymères en présence ont des viscosités très différentes), les prédictions de localisation à partir du paramètre de mouillabilité peuvent devenir caduques.

I-3.2. Ratio de viscosité

Le ratio de viscosité ($\eta_{\text{ratio}} = \eta_B / \eta_A$) d'un mélange binaire de polymères A/B (polymère A phase majoritaire) est l'un des paramètres cinétiques gouvernant la morphologie du mélange. C'est à dire les tailles moyennes et les facteurs de forme des phases dispersées ou

encore le passage à un système co-continu, par exemple. Dans un nanocomposite ternaire où les viscosités respectives des différents polymères ne sont pas du même ordre de grandeur, le ratio de viscosité va également jouer un rôle dans les phénomènes de dispersion et de migration des NPs dans le mélange. Pour mettre en évidence cette influence, il convient d'introduire tous les composants du mélange simultanément et de choisir des polymères ayant des températures de mise en œuvre relativement proches. En effet, l'ordre d'incorporation des différents constituants ou encore un écart important entre les températures de passage à l'état fondu des polymères du mélange binaire sont autant de facteurs (discutés dans le paragraphe suivant) pouvant également influencer la localisation des NPs et dont il est souhaitable de s'affranchir ici pour mieux étudier l'impact du ratio de viscosité seul. Pour ce faire, Feng *et al.* [20] ont étudié l'effet du ratio de viscosité d'un mélange PP/PMMA (le ratio volumique PP/PMMA utilisé est de 2,75) chargé avec 10% en masse de noir de carbone (CB). Tous les constituants sont introduits simultanément dans un mélangeur interne (190°C, 30rpm, 15min). Trois mélanges sont préparés en faisant varier la viscosité de la phase dispersée de PMMA via la longueur des chaînes macromoléculaires ($M_w=25\ 000$, $82\ 720$ et $350\ 000$ g/mol). Quand le ratio de viscosité des deux polymères est proche de 1 (PMMA le moins visqueux), les effets cinétiques sont limités et les particules de CB sont dispersées dans le PMMA (cf. Figure 8.a) en accord avec les prédictions thermodynamiques de calcul du paramètre de mouillabilité des charges dans le mélange. Cependant, au fur et à mesure que la viscosité du PMMA augmente, la localisation des charges évolue. En effet, pour la viscosité intermédiaire (cf. Figure 8.b), les particules se trouvent majoritairement à l'interface. Pour la viscosité du PMMA la plus élevée (cf. Figure 8.c) elles se retrouvent dispersées dans la matrice PP à l'encontre de toutes les prévisions thermodynamiques.

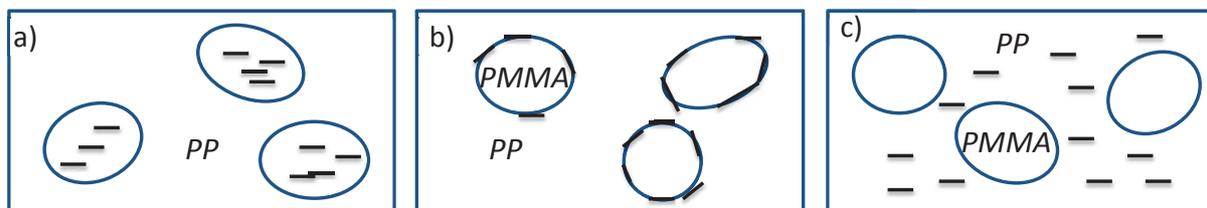


Figure 8 : Morphologies obtenues par Feng *et al.* pour des mélanges PP/PMMA/CB où la viscosité de la phase dispersée de PMMA augmente progressivement de gauche à droite

Ainsi, les auteurs montrent clairement que la viscosité du PMMA et donc le ratio de viscosité du mélange joue un rôle prépondérant dans ce système ternaire.

De nombreux articles dans la littérature rapportent des observations similaires : Zhou [21] *et al.* réalisent un mélange simultané LLDPE/EMA/CB. Malgré l'affinité supérieure du noir de carbone pour l'EMA (copolymère éthylène-co-méthylacrylate), ce dernier se disperse préférentiellement dans le LLDPE en raison de sa très faible viscosité relative par rapport à celle de l'EMA. Elias [22] *et al.* utilisent un mélange simultané PP/EVA/silice hydrophobe pour montrer l'influence de la viscosité de la phase dispersée EVA sur le processus de migration des silices. Les auteurs jouent aussi sur les températures de fusion des deux polymères. L'EVA est le premier polymère à fondre ($T_{f,EVA} < T_{f,PP}$), les silices hydrophobes sont donc, malgré leur affinité supérieure avec le PP, dispersées dans l'EVA au début du procédé de mise en œuvre. Leur migration ultérieure vers la matrice PP (état thermodynamique le plus stable) dépend alors uniquement de la viscosité (liée à la masse molaire moyenne) de la phase dispersée EVA dans laquelle elles se trouvent puisque température et temps de mélange ont été fixés à 200 °C et 5 min respectivement. Plus la viscosité de l'EVA est élevée et plus le processus de migration vers la phase PP est ralenti (cf. Figure 9).

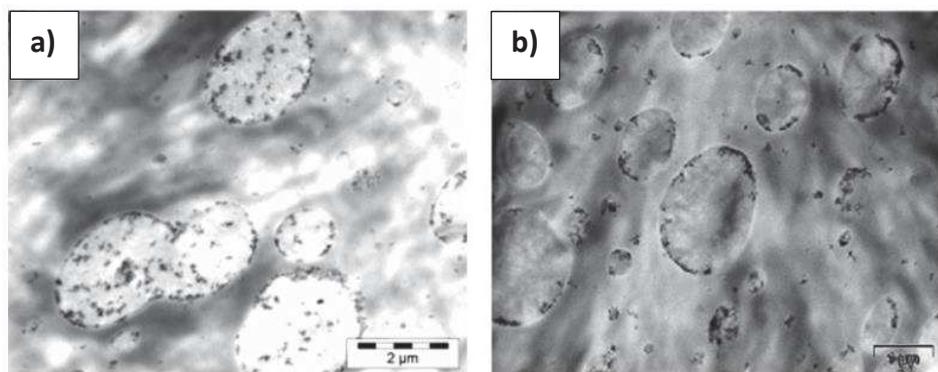


Figure 9 : Mélanges simultanés de PP/EVA/silice hydrophobe avec des masses molaires d'EVA de (a) 53500 g/mol et (b) 12000 g/mol [22]

Ces exemples illustrent bien comment, dans des mélanges de polymères à l'état fondu le ratio des viscosités des polymères peut jouer un rôle prépondérant dans la localisation finale des charges lorsque que celui-ci n'est pas proche de 1. L'influence des températures de mise en œuvre respectives des deux constituants a également été soulignée, puisque la viscosité est directement liée à cette grandeur. Ces effets cinétiques peuvent être inhibés ou au

contraire accentués en jouant sur l'ordre d'incorporation des différents composants du nanocomposite.

I-3.3. Procédure d'incorporation

L'ordre d'incorporation des constituants (on parlera aussi de séquence ou procédure d'incorporation) est un paramètre purement lié à la mise en œuvre. Compte tenu des fortes viscosités mises en jeu dans la plupart des nanocomposites ternaires à l'état fondu, les coefficients de diffusion de charges solides (en particulier NPs) sont très faibles. En d'autres termes, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique est relativement long si on le compare au temps de mise en œuvre qui lui est assez faible (de l'ordre de la minute). Ainsi, le moment et/ou l'ordre dans lequel les NPs sont introduites peuvent avoir une influence considérable sur la morphologie finale observée.

Elias [22] *et al.* ont travaillé sur un système ternaire PP/EVA/silice hydrophile (80/20+3wt%) et étudié l'effet d'un pré-mélangeage de la silice dans le PP (200°C, 120rpm, 5min, cf. Figure 10.a) par rapport à une procédure d'introduction simultanée (200°C, 120rpm, 5min, cf. Figure 10.b). Dans les deux cas de figure, les silices hydrophiles rejoignent leur phase préférentielle (EVA) mais on remarque nettement que dans le cas de la procédure de pré-incorporation des nanosilices dans la matrice PP (avec laquelle elles ont peu d'affinité) ces dernières se situent beaucoup plus près de l'interface PP/EVA.

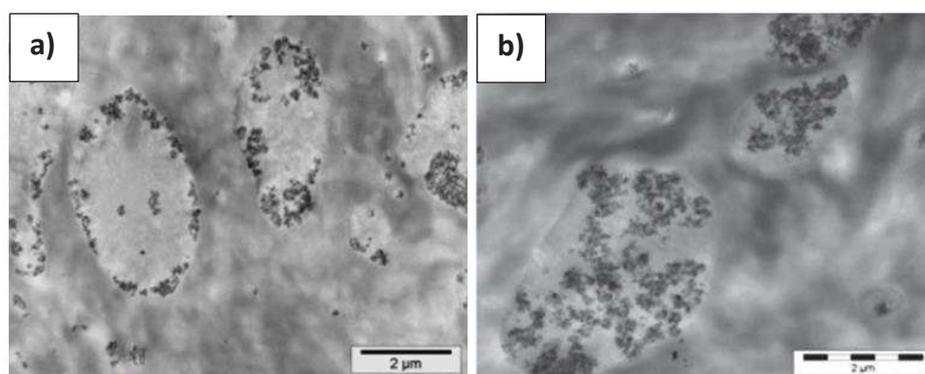


Figure 10: Mélanges PP/EVA+silice hydrophile avec (a) ou sans (b) pré-mixage dans la matrice PP [22]

De nombreux exemples [23–25] de l'influence de la procédure de mise en œuvre sur les morphologies finales des nanocomposites ternaires ont été rapportés dans la littérature.

Ces deux premières sous-parties ont permis de décrire les principaux phénomènes et paramètres aussi bien thermodynamiques que cinétiques régissant la morphologie des

nanocomposites polymères et en particulier la localisation finale des NPs. Ces notions seront utiles pour discuter des éventuels effets compatibilisants et/ou stabilisants de nanocharges solides.

I-4. Effets compatibilisants et stabilisants des nanocharges

Au regard des différents éléments discutés ci-dessus, l'effet compatibilisant et/ou stabilisant de certaines nanocharges fait l'objet de cette sous-partie. Pour juger des éventuels avantages et inconvénients de tels « agents compatibilisants solides » par rapport aux compatibilisants organiques traditionnels, nous commencerons par présenter les techniques de compatibilisation les plus utilisées à l'heure actuelle et leur impact sur les morphologies et les propriétés des mélanges compatibilisés ainsi générés.

Les propriétés macroscopiques, en particulier mécaniques, de matériaux hétérogènes tels que les mélanges de polymères immiscibles vont dépendre non seulement des propriétés intrinsèques de chaque phase mais aussi, d'une part, de la manière dont la phase minoritaire est dispersée dans la matrice (morphologie) et d'autre part, de la stabilité et de la cohésion de l'interface du mélange. En termes de morphologie, un large panel de structures (de type nodulaires, fibrillaires, lamellaires ou co-continues) propres à chaque mélange existe. Comme mentionné précédemment, la morphologie finale dans un mélange non chargé dépendra principalement de grandeurs intrinsèques aux deux matériaux en présence (principalement du ratio de viscosité et d'élasticité et des tensions interfaciales), de la composition du mélange (pourcentage massique/volumique relatif de chacun des deux polymères) mais aussi de facteurs liés au procédé (température, cisaillement, temps de mélange). En ce qui concerne les propriétés de l'interface, elles dépendent majoritairement des tensions interfaciales en présence et de l'existence ou non d'un lien (liaisons covalentes et/ou enchevêtrements macromoléculaires) entre les deux phases. Dans la majorité des cas, les tensions interfaciales entre deux polymères immiscibles sont relativement élevées. Ces fortes tensions créent une instabilité thermodynamique au sein du mélange et engendrent une décohésion à l'interface synonyme de chute drastique des propriétés mécaniques (en particulier les propriétés dites ultimes comme le pourcentage d'élongation à la rupture par exemple). Avant de se focaliser sur la compatibilisation via des nanocharges, il convient de définir ce terme de compatibilisation et de revenir sur quelques généralités.

I-4.1. Généralités sur la compatibilisation

Avant de commencer ce paragraphe dédié aux techniques traditionnelles de compatibilisation utilisées dans les mélanges polymères de haute viscosité, il convient de redonner une définition stricte et précise de ce phénomène. En effet, le terme «compatibilisation» est souvent utilisé de façon abusive et inappropriée. Aussi, on parlera au sens strict du terme de « compatibilisation » ou « d'effet compatibilisant » uniquement lorsque la modification apportée au système engendre une diminution significative de la tension interfaciale.

Des milliers d'articles portant sur une quantité impressionnante de mélanges et de stratégies sont disponibles et mériteraient un état de l'art conséquent à eux seuls. L'objectif ici sera donc de rappeler les grands principes de compatibilisation sans être exhaustif. Le lecteur intéressé peut se référer aux revues [2,26] et ouvrages [27] exclusivement dédiés à la compatibilisation de ces systèmes disponibles dans la littérature. A l'heure actuelle, deux grandes techniques prédominent à l'échelle industrielle. La première basée sur les méthodes dites d'addition où un agent de compatibilisation (co-solvant, copolymère) est ajouté au système, est la plus ancienne et la plus répandue. La seconde, généralement appelée « compatibilisation réactive », qui repose sur la formation d'un agent compatibilisant in-situ (des liaisons chimiques favorables à la diminution des tensions interfaciales sont générées pendant le procédé) connaît un fort développement ces dernières années (exemple de l'extrusion réactive).

Les copolymères utilisés dans les mélanges de polymères industriels imitent le rôle des tensioactifs moléculaires (surfactants) dans les émulsions liquides. Ils migrent à l'interface du fait de leur structure chimique (caractère amphiphile) et diminuent ainsi les tensions interfaciales. Dans certains cas le copolymère utilisé peut réagir avec au moins une des deux phases polymères du mélange.

De très nombreux systèmes de ce type ont été rapportés dans la littérature. Les copolymères utilisés sont le plus souvent greffés ou à blocs [7]. Dans les sous-paragraphe suivants nous présenterons les différentes tendances classiquement observées lors de l'ajout de copolymère compatibilisant.

I-4.1.1 Diminution des tailles moyennes des phases dispersées

Classiquement, l'ajout d'un copolymère compatibilisant dans un mélange de polymères immiscibles s'accompagne d'une diminution de la taille des phases dispersées. Pour les copolymères, le mécanisme mis en jeu est bien connu. Du fait de leur structure multi-blocs ou multifonctionnelle, les copolymères migrent à l'interface et diminuent la tension interfaciale. Or, nous avons mentionné précédemment que la tension interfaciale faisait partie des grandeurs qui influencent la déformation de la phase minoritaire dispersée au cours du procédé. Ainsi, dans le mécanisme de compatibilisation que l'on peut qualifier de classique, c'est la diminution de la tension interfaciale apportée par l'adsorption d'un copolymère à l'interface qui est à l'origine de la réduction des tailles moyennes des phases dispersées. La dépendance de la taille des phases dispersées en fonction de la quantité de copolymère a été étudiée pour de nombreux systèmes. Pour ce type d'étude, on représente généralement l'évolution des diamètres moyens en nombre et/ou en volume (notés respectivement d_n et d_v sur la Figure 11) en fonction du pourcentage de copolymère introduit. Ces courbes sont appelées courbes d'émulsification.

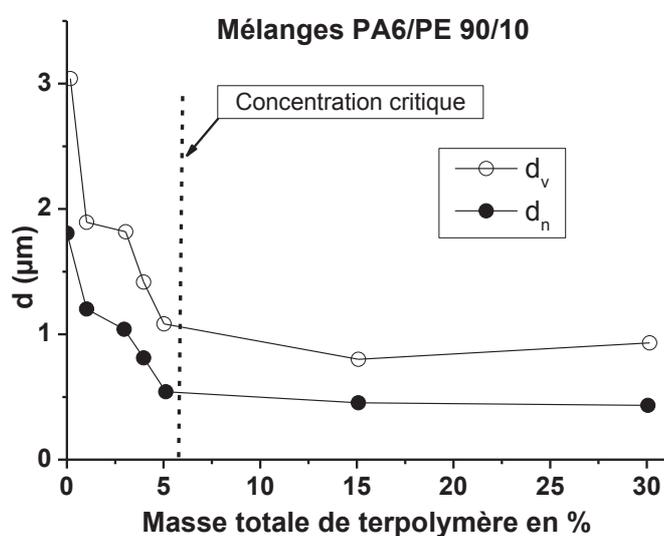


Figure 11 : Courbes d'émulsification pour un système PA6/PE 90/10 chargé avec un terpolymère PE-co-acide méthacrylique-co-isobutylacrylate [28]

Les courbes d'émulsification montrent un nivellement de la valeur du diamètre moyen des nodules de la phase dispersée à partir d'une certaine concentration critique [28]. L'allure de ces courbes peut être expliquée par la théorie de Taylor (cf. Équation 3, p.32) [29,30]. Cette concentration critique correspond à une saturation de l'interface par l'agent compatibilisant.

I-4.1.2 Stabilisation des morphologies générées

La présence de compatibilisant de type copolymère au niveau de l'interface tend également à stabiliser les morphologies générées, pendant et après la mise en œuvre. Cet effet stabilisant, qui correspond dans les faits à une inhibition voire une suppression totale de la coalescence des phases minoritaires les unes avec les autres, est couramment mis en évidence par des essais de recuit (on parlera aussi de post-traitement thermique, post-cuisson ou encore *annealing* en anglais). Dans le cas de systèmes binaires non compatibilisés, une forte coalescence conduisant à une séparation de phase est observée alors que dans le cas de systèmes compatibilisés par des copolymères, la coalescence est ralentie plus ou moins fortement [31]. On peut donc parler d'effet stabilisant du fait de l'inhibition des phénomènes de coalescence.

I-4.1.3 Amélioration de la cohésion à l'interface et des propriétés mécaniques

Parce qu'ils permettent de créer des enchevêtrements avec les chaînes de chacune des deux phases immiscibles, ou parce qu'ils réagissent avec un des deux polymères, les copolymères sont en mesure d'apporter une véritable cohésion interfaciale. On ne parle plus d'ailleurs d'interface mais alors d'interphase en tant que zone intermédiaire de transition entre les phases immiscibles. Cette interphase va alors être capable de mieux transmettre, dissiper et accommoder les contraintes et d'améliorer ainsi les propriétés mécaniques. Notons cependant, que les propriétés mécaniques ne dépendent pas uniquement de la cohésion à l'interface mais aussi de la morphologie du matériau hétérogène en question. Ainsi, une diminution des tailles et une bonne dispersion des nodules sont généralement favorables à une amélioration de certaines propriétés mécaniques comme : la résilience [32], la résistance en traction [32] et l'allongement à la rupture [33,34].

I-4.1.4 Limites

Ces différents effets caractéristiques de la compatibilisation ont un fort impact sur les propriétés macroscopiques des mélanges. Néanmoins, les systèmes copolymères présentent plusieurs inconvénients liés à leur architecture moléculaire [35,36]. Par exemple, les propriétés mécaniques du mélange compatibilisé peuvent rapidement être altérées [37,38] par la présence résiduelle dans la matrice d'agent compatibilisant de faible masse moléculaire. En effet, la migration à l'interface de ce type d'agent peut être incomplète (avec

formation de micelles de copolymères avant d'atteindre l'interface [39,40]) et n'est pas irréversible (des cisaillements élevés durant le procédé peuvent engendrer une désorption de l'interface de l'agent compatibilisant [41,42]).

I-4.1.5 Mécanisme général de compatibilisation par des entités copolymères

Pour conclure, nous pouvons dresser un mécanisme général de compatibilisation pour les copolymères. Du fait de leur chimie particulière qui leur confère une affinité respective avec les deux polymères en présence, les copolymères migrent à l'interface durant la mise en œuvre. Cette migration s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système et de la tension interfaciale se traduisant par une réduction de la taille moyenne des phases dispersées. Cette stabilisation du système d'un point de vue thermodynamique ainsi que la présence d'agents compatibilisants aux interfaces inhibent les phénomènes de coalescence. Les morphologies plus fines et plus stables obtenues, ainsi que la création d'une zone d'interphase assurée par l'enchevêtrement des chaînes du copolymère avec chacune des deux phases sont autant d'éléments justifiant l'amélioration observée de certaines propriétés. Les deux grands mécanismes à retenir dans le cadre d'une compatibilisation classique par un agent copolymère sont donc la diminution de la tension interfaciale et la suppression de la coalescence [26], tous deux liés à la présence d'agents compatibilisants à l'interface du mélange.

Nous allons maintenant voir dans le paragraphe suivant qu'une diminution des tailles des phases dispersées est également très courante dans le cas d'ajout de nanoparticules. Cependant, les mécanismes impliqués dans cette réduction sont parfois multiples et il devient vite complexe de les identifier et de quantifier la contribution de chacun d'entre eux.

I-4.2. Dualité des phénomènes d'émulsification et de compatibilisation

L'effet émulsifiant de particules solides dans la stabilisation de milieux hétérogènes liquides est connu depuis le début du XX^{ème} siècle et sera détaillé dans le paragraphe I-3.3.1 (p.57) de la seconde partie de ce chapitre bibliographique. Cet effet que l'on appelle communément l'effet de Pickering [43] correspond à la formation d'une monocouche de particules solides à l'interface des deux liquides limitant ainsi les phénomènes de coalescence par un effet de barrière « physique ».

Tout l'enjeu de cette partie est de décrire et surtout de découpler les différents mécanismes impliqués dans les effets émulsifiants et/ou compatibilisants des nanocharges dans les nanocomposites ternaires. Simple effet stabilisant dû à la formation d'une couche de particules solides à l'interface et qui inhibe la coalescence ou réel effet compatibilisant dû à une diminution de la tension interfaciale ?

I-4.2.1 Formation de couches de particules solides à l'interface

Les premiers articles indiquant un effet compatibilisant de nanoparticules solides dans des mélanges de polymères de viscosités élevées datent des années 1990. Gubbels *et al.* [25,44,45] sont alors les premiers à observer un effet stabilisant de particules de noir de carbone (CB) dans un mélange binaire PE/PS. En effet, les particules de CB tendent à migrer à l'interface et ralentissent fortement la coalescence (on parlera plutôt de ségrégation de phase dans le cas de morphologies co-continues) lorsque le matériau est soumis à un post-traitement thermique (200°C allant jusqu'à 1400 min). L'efficacité de cet effet stabilisant est proportionnelle aux taux de CB introduit et conduit à un phénomène de « double percolation ». En effet, il y a formation d'un réseau continu de particules solides à l'interface qui traverse le matériau de part en part via la morphologie co-continue du mélange. Cette morphologie particulière améliore les propriétés électriques du matériau passant du statut d'isolant à celui de conducteur électrique pour de faibles teneurs en noir de carbone [45].

De manière générale, la formation de couches de particules solides aux interfaces de mélanges de polymères engendre donc un effet de stabilisation connu sous le terme d'effet de Pickering. Dans des systèmes à morphologies nodulaires, la présence de cette couche barrière est visible par une réduction de la coalescence des nodules aussi bien pendant qu'après (recuit) mise en œuvre. Dans des mélanges à morphologie co-continue, l'effet de Pickering stabilisant les interfaces générées permet, d'une part, d'étendre la gamme de composition aboutissant à ce genre de morphologie co-continue, d'autre part, de créer plus facilement un réseau solide de charges via l'interface du mélange (phénomène de double percolation).

I-4.2.2 Modification du ratio des viscosités

De nombreux articles rendent compte de l'effet émulsifiant de nanocharges (en particulier des nanofeuillets d'argile et des fumées de silice) et de la réduction de la taille

moyenne des phases dispersées qui en résulte. Cet effet peut être observé par le biais des courbes d'émulsification [46–48] traçant l'évolution de la taille des nodules dispersés en fonction de la fraction de NPs introduites. Un exemple typique de ce genre de courbe est donné avec la Figure 12.

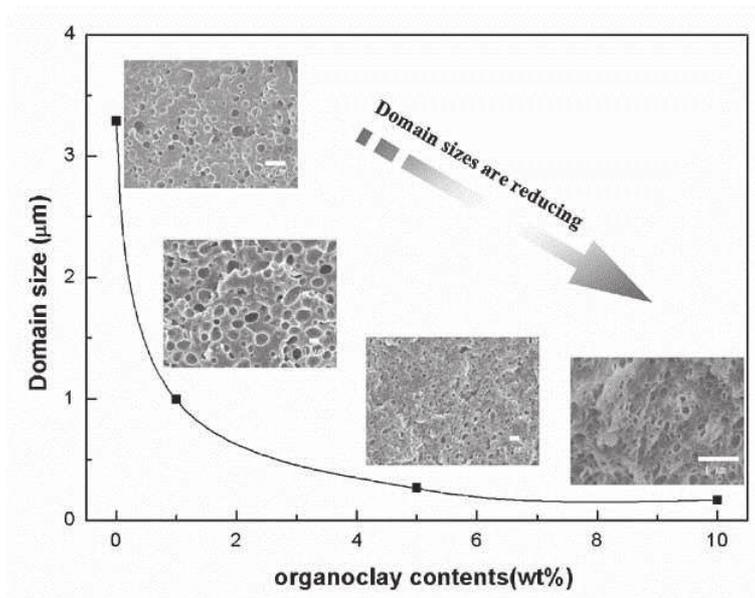


Figure 12 : Evolution de la taille moyenne de nodules de PA-6 dispersés dans une matrice de LLDPE en fonction de la fraction massique de nanoargile (Cloisite 25A) introduite [46]

Cependant cette diminution n'a pas toujours la même origine. Yoo *et al.* [46] observent des diminutions de tailles des phases dispersées dans des mélanges LLDPE/PA6 de compositions variées chargés avec des nanoargiles hydrophiles (Cloisite 25A). Compte tenu de la bonne affinité entre les nanoargiles hydrophiles et le PA6, ces dernières se retrouvent exclusivement dispersées dans le PA6, peu importe que ce dernier soit sous forme de nodules dispersés ou joue le rôle de matrice. Comme le montre la Figure 12, une importante diminution de la taille moyenne des nodules est observée. Pourtant, aucune NP n'est présente à l'interface et il est donc peu probable que le mécanisme impliqué soit relié à une diminution de la tension interfaciale ou à un effet de Pickering. Les auteurs suggèrent donc ici que la dispersion sélective des nanocharges dans une phase (NPs uniquement dans la phase PA6) et l'augmentation de viscosité relative qu'elle induit pour celle-ci est à l'origine de cette évolution morphologique. Hypothèse d'autant plus probable que les nanofeuillets correctement exfoliés (c'est le cas ici) sont connus pour augmenter fortement la viscosité du polymère dans lequel ils sont contenus.

L'introduction de NPs peut donc engendrer une diminution apparente de la taille des phases dispersées par le biais de mécanismes complètement différents (effet de Pickering et/ou modification du ratio des viscosités) selon la présence partielle, totale ou nulle de ces dernières à l'interface du mélange. Mais qu'en est-il de la compatibilisation au sens strict du terme ? Des nanocharges dispersées à l'interface peuvent-elle effectivement, en accord avec les théories thermodynamiques présentées précédemment (cf. I-2, p.14), engendrer une diminution de la tension interfaciale du mélange ?

I-4.2.3 Diminution de la tension interfaciale

Pour pouvoir parler de nanocharges compatibilisantes il convient de montrer que l'ajout des NPs induit une diminution de la tension interfaciale. Hong [49,50] a travaillé sur des mélanges PBT/PE contenant différentes fractions massiques de nanoargiles organomodifiées (OMNCs) en vue d'avoir une bonne affinité avec le PBT (Nanofil 919). Ce système est très intéressant car il permet de bien différencier les effets thermodynamiques de diminution de la tension interfaciale des effets cinétiques (couche barrière de particules solides et/ou modification du ratio des viscosités) dans la réduction des phases dispersées de PBT. En effet, pour de faibles taux d'incorporation, les NPs se situent exclusivement à l'interface. La diminution de la tension interfaciale apportée par les OMNCs est évaluée par des mesures mécaniques (forces d'extensions uniaxiales) et rhéologiques (modules de conservation aux basses fréquences par extension du modèle de Palierne [51] aux nanocomposites ternaires). Les auteurs mettent en évidence une chute drastique de la tension interfaciale passant par exemple de 57,6 mN/m pour le matériau PBT/PE 10/90 vierge à 1,4 mN/m pour le matériau compatibilisé avec 1% massique d'argiles organomodifiées. Lorsque des taux plus importants d'OMNCs sont introduits (au-delà de la saturation des interfaces) une fraction de celles-ci se retrouve dans le PBT, la diminution supplémentaire des tailles des nodules (cf. Figure 13) est alors attribuée uniquement à une modification du ratio des viscosités.

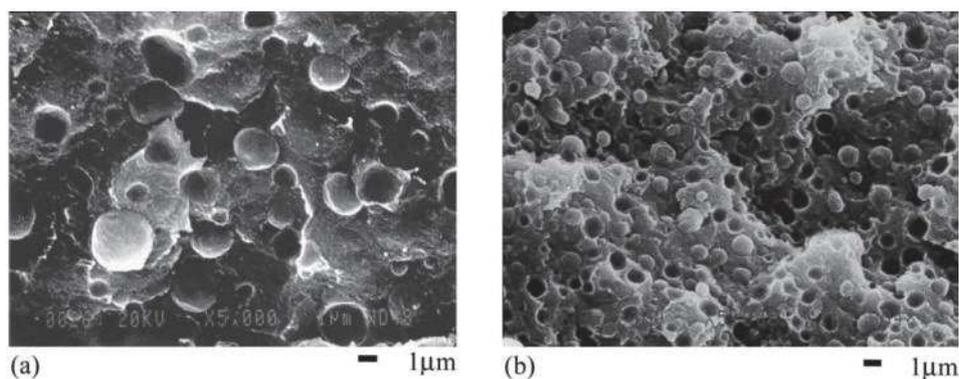


Figure 13: Mélanges PBT/PE 90/10 sans (a) et avec (b) 5% en masse d'OMNCs [50]

I-4.2.4 Couplage des différents mécanismes

Nous avons donc montré que le terme de compatibilisation appliqué à des nanoparticules est à utiliser avec précaution et précision. Contrairement au mécanisme général de compatibilisation bien établi pour les copolymères (cf. I-4.1.5, p.27), dans le cas de l'ajout de nanoparticules, cet affinement morphologique n'est pas toujours synonyme de compatibilisation au sens strict du terme. En effet, les évolutions morphologiques des nanocomposites ternaires sont sujettes au mécanisme général de compatibilisation mais aussi à d'autres mécanismes liés spécifiquement à la présence de nanocharges rendant la compréhension de ce type de système très complexe. La revue réalisée par Fenouillot *et al.* [52] fait un inventaire exhaustif et discute des différents mécanismes pouvant intervenir. Les NPs peuvent donc agir comme des agents compatibilisants au sens strict du terme en réduisant les tensions interfaciales. Parallèlement, elles peuvent aussi jouer un rôle de barrière solide inhibant la coalescence des phases dispersées. Dans des systèmes co-continus où le taux de percolation est atteint, cet effet barrière peut se transformer en un véritable réseau solide de nanoparticules élargissant le domaine de composition qui aboutit à des morphologies co-continues. Enfin, dans le cas où les NPs ne sont pas exclusivement situées à l'interface mais également présentes dans l'une des deux phases, cette dispersion non uniforme peut modifier le ratio de viscosité du mélange (I-3.2, p.19) via une augmentation de la viscosité de la phase chargée.

Ces différents mécanismes possibles et parfois interdépendants suscitent toujours à l'heure actuelle l'intérêt de nombreux chercheurs qui tentent de mieux découpler et interpréter les contributions relatives de chaque phénomène. Pour exemple, Huitric *et al.* [53] ont formulé des systèmes LDPE/PA-12 de compositions variées contenant de 1 à 6 %

massique de montmorillonite organomodifiées (Cloisite C30B de Southern Clay Products). La dispersion des nanoargiles utilisées dépend de la composition du mélange. Ainsi, en réalisant une inversion de phase (LDPE/PA 80/20 puis 20/80), il est possible de différencier la contribution de différents mécanismes dans la réduction de la taille de la phase dispersée : modification du ratio des viscosités ou formation d'une couche de particules solides à l'interface. Sinha [54] *et al.* utilisent l'équation de Taylor (cf. Équation 3) [29,30] pour quantifier la diminution théorique de taille des nodules de la phase dispersée due à la modification du ratio des viscosités apportée par les nanocharges. Ils montrent ainsi que cette contribution ne peut expliquer à elle seule l'affinement morphologique final observé.

$$\text{Équation 3} \quad D_B = \frac{0.5 \alpha}{\eta_A \dot{\gamma}} \left(\frac{16\eta_{ratio} + 16}{19\eta_{ratio} + 16} \right)$$

Où D_B est la taille théorique des phases dispersées du polymère B calculée en fonction de la tension interfaciale du mélange (α), de la viscosité de la matrice (η_A), du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et du ratio des viscosités (η_{ratio}).

Cependant les auteurs ne parviennent pas à quantifier les autres contributions possibles notamment celles provenant d'une éventuelle diminution de la tension interfaciale.

Ces dernières années, plusieurs auteurs [18,55–57] ont tenté de discriminer la part liée à la diminution de la tension interfaciale des autres contributions évoquées précédemment (ratio des viscosités et formation d'une couche de particules solides) via l'utilisation (sous certaines conditions) du modèle de Palierne étendu aux nanocomposites ternaires (un état de l'art spécifique au modèle de Palierne est détaillé dans le dernier chapitre du manuscrit, cf. section V-1 p.163). A titre d'exemple, Elias *et al.* [18] utilisent le modèle de Palierne (étendu aux nanocomposites polymères) pour déterminer la contribution de la diminution de la tension interfaciale impliquées dans la réduction de tailles des phases dispersées d'un mélange PP/PS 70/30 chargé (3% en masse) avec des silices hydrophiles ou hydrophobes (A200 et R805 respectivement). Ils arrivent ainsi à proposer les scénarii suivants: dans le cas des silices hydrophiles, l'évolution morphologique observée est due à un véritable effet compatibilisant qui se traduit par une diminution de la tension interfaciale alors que dans le cas des silices hydrophobes ce sont des mécanismes de type émulsions de Pickering (notées EP) qui sont mis en avant. Il est intéressant de remarquer que l'affinement morphologique

observé est plus important (presque 50% de plus) via la diminution de la tension interfaciale que dans le cas d'un effet de type Pickering.

D'après la littérature, il existe donc deux mécanismes prédominants pour expliquer la réduction des tailles moyennes des phases dispersées via la dispersion sélective de nanoparticules à l'interface. D'une part, un mécanisme de compatibilisation classique par réduction de la tension interfaciale. D'autre part, un mécanisme se rapprochant de celui des émulsions de Pickering pour les mélanges hétérophasés en solution. La contribution de ces deux mécanismes (éventuellement complémentaires) dépend en grande partie de paramètres liés aux NPs utilisées qui seront discutés dans le prochain paragraphe.

I-4.3. Paramètres liés aux NPs jouant sur la compatibilisation

De nombreux facteurs intrinsèques aux nanocharges utilisées comme la taille, le facteur de forme ou encore la chimie de surface peuvent jouer sur les effets compatibilisants observés.

I-4.3.1 Taille et facteur de forme

L'effet de la taille et du facteur de forme de particules solides dans le cas de mélanges de polymères a été largement discuté dans la littérature. Il est communément admis que ces deux facteurs jouent un rôle dans les effets compatibilisants et stabilisants observés.

En ce qui concerne la taille tout d'abord, plusieurs études thermodynamiques dans des mélanges de polymères en voie solvant démontrent que la taille des nanoparticules doit être inférieure au rayon de giration des polymères en présence ($R_p < R_g$) pour avoir une bonne dispersion [58], condition nécessaire à un effet compatibilisant satisfaisant. En ce qui concerne ces mélanges de polymères en solution (faible viscosité), l'éventuelle diminution de la tension interfaciale est souvent mise en évidence par une modification de la température de séparation de phase [59–61]. Dans le cas des mélanges de polymères à l'état fondu (haute viscosité), les relations entre taille, dispersion et effet compatibilisant sont plus complexes car combinées avec d'autres effets cinétiques. D'une manière générale, et toutes choses égales par ailleurs, les effets obtenus semblent d'autant plus prononcés que la taille des NPs diminue [62].

Le second facteur intrinsèque souvent évoqué est le facteur de forme. En effet, plus ce dernier est important et meilleure sera la capacité de la NP à saturer une interface et donc à être efficace pour stabiliser la morphologie obtenue. Dans les nanocomposites polymères préparés par extrusion ou procédé équivalent, de récentes études [63–65] s'accordent à montrer que les structures de types nanofeuillets sont les géométries les plus favorables à la formation d'une couche de particules solides stabilisante (à condition que ces dernières soient correctement exfoliées) par rapport à des charges sphériques. Comme le montre la Figure 14, on imagine bien que la surface développée à l'interface par une charge à haut facteur de forme est plus élevée que pour son équivalent sphérique pour une surface identique. Aussi, la saturation totale des interfaces développées pour un système donné (ou bien encore la formation d'un réseau solide par double percolation) va pouvoir se faire pour des fractions massiques plus faibles dans le cas de nanofeuillets que dans celui de nanoparticules sphériques.

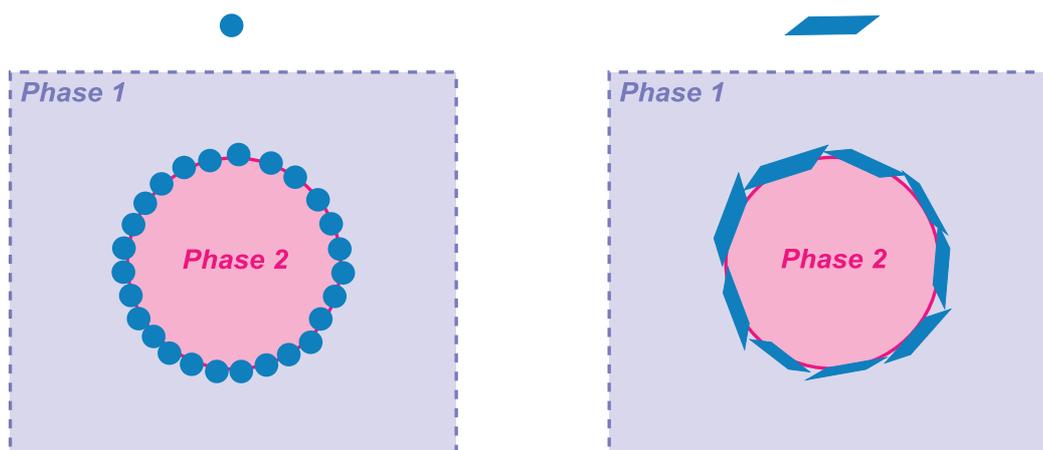


Figure 14: Schémas de particules solides sphériques (à gauche) ou à haut facteur de forme (à droite) situés à l'interface d'un système binaire immiscible

Le facteur de forme et la taille des nanocharges sont des facteurs sur lesquels il est difficile d'avoir un moyen d'action, en particulier lorsqu'il s'agit de nanocharges commerciales comme c'est le cas dans presque la totalité des références citées jusqu'à présent. A l'inverse, nous allons voir à présent que la chimie de surface des NPs est souvent plus facile à modifier. Les nanocharges fonctionnalisées disponibles commercialement possèdent en général des fonctionnalisations que l'on peut qualifier de « simples » (modification homogène et uniforme) tandis que des modifications de surface beaucoup

plus complexes font l'objet d'intenses efforts de recherche de la part de laboratoires spécialisés.

I-4.3.2 Chimie de surface

A l'origine, la majorité des traitements de surface réalisés sur des nanocharges avaient pour objectif d'améliorer la dispersion et la cohésion interfaciale de celles-ci avec la matrice. Une meilleure dispersion conduit, en effet, à une amélioration des propriétés mécaniques, et en particulier du module élastique. Dans les nanocomposites polymères ces modifications de surface peuvent également avoir pour enjeu de contrôler la localisation des nanocharges traitées notamment en tentant de diriger leur migration à l'interface. Les modifications de surface d'argiles organophiles à structure lamellaire [66,67] (exemple de la montmorillonite) ou de fumées de silices [22,68] sont les plus fréquemment étudiées dans la littérature. Ces nanocharges minérales fonctionnalisées ont l'avantage d'être facilement disponibles commercialement.

La grande majorité des traitements sont effectués de façon homogène sur l'ensemble de la surface des nanocharges. Dans la plupart des exemples antérieurs à 2010, la caractérisation de la fonctionnalité de surface des NPs est rarement présentée dans les articles et leur dispersion sélective à l'interface de deux polymères non miscibles n'est que partielle (incomplète). Les récentes avancées dans le domaine de la modification de surface des NPs ont permis la réalisation d'études mettant en évidence le rôle supérieur de NPs fonctionnalisées (minérales ou organiques) par rapport à leur équivalent copolymère.

Pour exemple, Kwon [62] a modifié la surface de nanoparticules d'or (Au NP) de 6 ou 21 nm de diamètre (dénommées « small » et « large » Au NP, respectivement sur la Figure 15) avec un copolymère à bloc PS-b-PSN₃ en vue de les utiliser comme compatibilisants solides dans un mélange PS/PTPA 80/20.

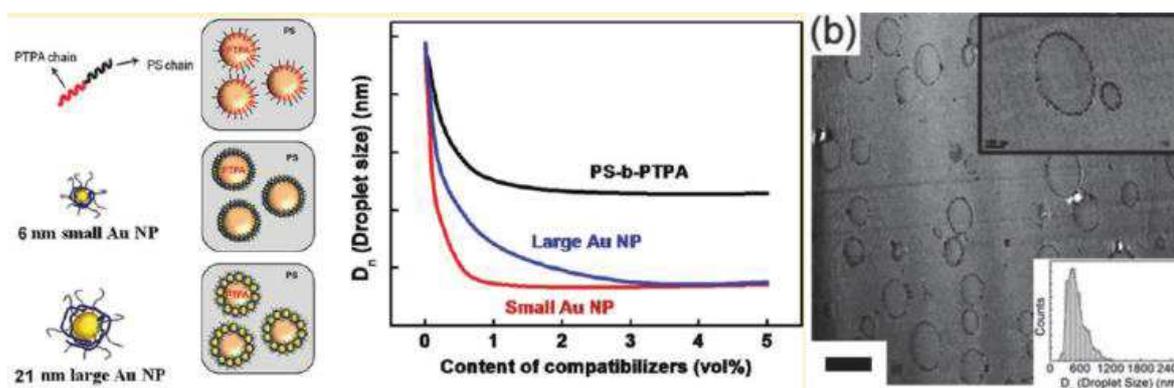


Figure 15: Courbes d'émulsification de différents agents compatibilisants dans un mélange PS/PTPA, copolymère PS-*b*-PTPA (en noir), NPs d'or modifiées de 6 et 21nm (rouge et bleu respectivement) [62]

Une réduction drastique de la taille des nodules de PTPA est observée avec les deux tailles de NPs d'or utilisées. Néanmoins, et en accord avec les observations de la section I-4.3.1, les NPs les plus petites sont les plus efficaces, toutes choses égales par ailleurs. En ajoutant 1% en volume de Au-NPs de 6nm, la taille moyenne des nodules de PTPA passe de 1,4 μ m à 500nm (soit une diminution de taille d'un facteur 3). Pour atteindre une taille similaire avec les Au-NPs de 21nm, il faut en ajouter une fraction d'environ 3% en volume. Ces résultats sont en accord avec les calculs théoriques de saturation des interfaces par une monocouche de NPs, à savoir 0,98% et 3,38% en volume pour Au-NPs de 6 et 21 nm respectivement. Un copolymère à bloc PS-*b*-PTPA est utilisé à titre comparatif. Un affinement de la morphologie du mélange est également observé mais il est beaucoup moins significatif que dans le cas des systèmes Au-NPs. Les auteurs évoquent la présence de micelles ou de chaînes libres du copolymère à bloc dans la matrice tandis que les Au-NPs se situent exclusivement à l'interface (cf. Figure 15).

La symétrie est inconsciemment synonyme dans nos cultures occidentales de perfection et de performance. Ce paradigme est pourtant mis à mal en ce qui concerne la chimie. En effet, des objets chimiques possédant des structures asymétriques (copolymères ou nanoparticules) démontrent souvent des propriétés nouvelles ou supérieures par rapport à leurs équivalents symétriques. Récemment, Walthers [69] a été le premier à utiliser ce type de particules asymétriques dites «Janus» (cf. I-2.2, p.50) pour tenter de compatibiliser des mélanges de polymères, en l'occurrence des systèmes PS/PMMA de différentes compositions (cf. Figure 16). Une chimie complexe, précédemment rapportée dans la littérature [70], permet d'obtenir un terpolymère à blocs de structure PS-*b*-PB-*b*-PMMA

(SBM). Après formation de micelles de ce tribloc, la séquence centrale de polybutadiène (PB) est réticulée par vulcanisation à froid afin de former un noyau organique solide de PB. Les particules obtenues sont dite de type Janus avec un cœur PB réticulé et deux hémisphères différents : l'un formé de chaînes de PS et l'autre de chaînes PMMA. Pour réaliser le mélange final, tous les constituants (PS, PMMA et nanoparticules Janus de PB) sont solubilisés dans le THF avant d'être précipités dans le méthanol. Le matériau final est réalisé en fondant et mélangeant la poudre obtenue dans un microcompounder.

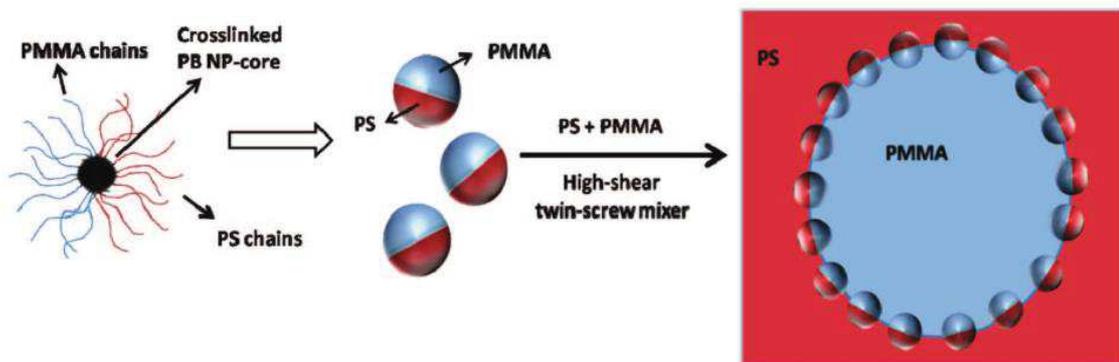


Figure 16 : Schéma de principe de la stratégie de compatibilisation par des NPs organiques de type Janus dans un mélange PS/PMMA [70]

Les auteurs obtiennent des résultats très encourageants. Non seulement les NPs organiques Janus PS/PMMA viennent se placer exclusivement à l'interface mais elles provoquent également une forte réduction de la taille des phases dispersées, supérieure à celle observée pour un copolymère linéaire SBM traditionnel pour des fractions massiques équivalentes. Notons également que l'effet compatibilisant observé commence à partir de taux de charges extrêmement faibles (1%) dans le cas des NPs Janus. Les calculs thermodynamiques [5] effectués sur des particules de silice par d'autres auteurs montrent que l'énergie nécessaire pour éjecter les particules Janus de l'interface (énergie de désorption [5]) par rapport à des particules homogènes est environ trois fois plus importante.

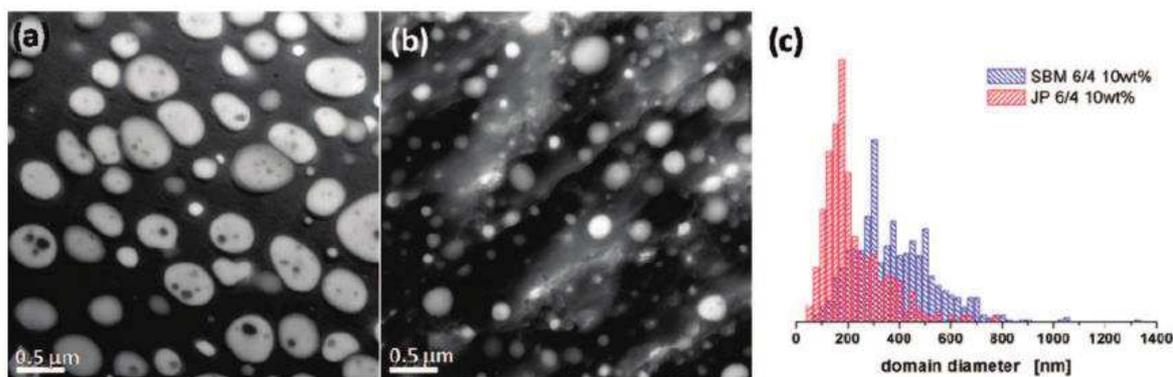


Figure 17 : Coupes microtomes de mélanges PS/PMMA 60/40 chargés avec 10% massique de (a) copolymère SBM ou de (b) JNPs PS/PMMA et (c) courbes de distribution de taille des nodules de PMMA correspondantes à ces deux mélanges [70]

Ces résultats très encourageants méritent malgré tout d'être nuancés pour plusieurs raisons. Tout d'abord, même si une étape de microcompounder dans des conditions proches des extrudeuses industrielles est réalisée, on peut se demander si l'arrangement à l'échelle nanométrique observé n'a pas eu lieu pendant la première étape de mélangeage en voie solvant, là où la viscosité est très faible et où les facteurs thermodynamiques prédominent. De plus, les auteurs annoncent produire ces agents compatibilisants asymétriques haute performance à l'échelle du gramme, dès lors, le manque d'investigation sur les propriétés macroscopiques, en particulier mécaniques fait défaut.

Malgré les nuances énoncées précédemment, cette publication reste une véritable rupture scientifique en ce qui concerne la compatibilisation des nanocomposites polymères et ouvre une nouvelle voie qui ne demande qu'à être explorée...

I-5. Conclusion et perspectives

Cette première partie bibliographique consacrée aux nanocomposites ternaires a présenté les théories et paramètres physico-chimiques permettant de comprendre les effets et mécanismes associés que peut engendrer l'introduction de nanocharges dans des systèmes binaires de polymères immiscibles. La tendance à utiliser des nanoparticules non seulement comme nanorenforts mais aussi comme agents compatibilisants est de plus en plus étudiée dans la littérature de ces dix dernières années. Très récemment, des travaux précurseurs ont montré l'enjeu important que représente le contrôle précis de la chimie de surface des nanocharges dans le processus de compatibilisation. Des traitements de surface

asymétriques (analogie avec les copolymères) appliqués à des particules solides semblent particulièrement prometteurs!

Tout l'enjeu de notre démarche est de réussir à combiner la notion de renfort et de stabilisation par effet Pickering des nanoparticules solides avec la notion de compatibilisation associée au caractère amphiphile des copolymères.

Au début de ce travail de thèse (octobre 2011), à notre connaissance, aucune étude portant sur l'utilisation de nanoparticules hybrides organiques-inorganiques aux propriétés de surfaces anisotropes n'avait encore été rapportée dans des mélanges de polymères de haute viscosité (état fondu).

Dans un tout autre domaine (sans lien direct avec la plasturgie) à savoir celui de la synthèse de nanoparticules en voie sol-gel par chimie douce, ce genre de colloïdes hybrides asymétriques originaux connaît un essor sans précédent stimulé par les nombreuses applications potentielles dans des secteurs à haute valeur ajoutée comme la nanomédecine par exemple [71].

Ces deux dernières années, la cohérence et l'intérêt de notre démarche ont été régulièrement renforcés par la publication d'études utilisant des stratégies similaires et qui soulignent le potentiel de certaines nanocharges hybrides asymétriques à compatibiliser des mélanges de polymère. Pour exemple, le travail de Weiss *et al.* [72] avec des particules de kaolin régiofonctionnalisées afin d'obtenir des objets qu'on peut qualifier de Janus schématisés sur la Figure 18 ci-dessous.

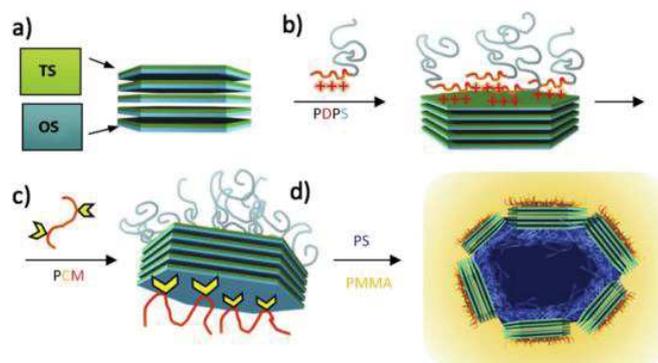


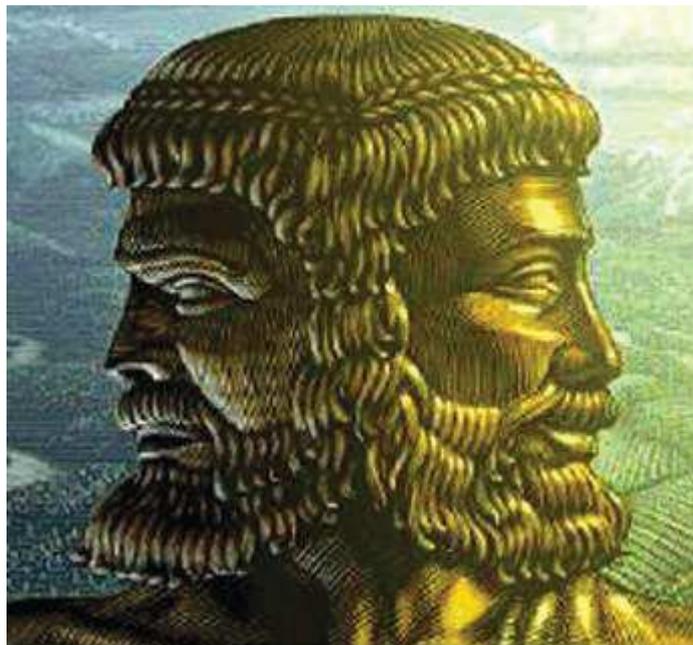
Figure 18: Représentation schématique de (a-c) la stratégie de fonctionnalisation d'un kaolin type Janus et de sa dispersion à l'interface d'un mélange PS/PMMA [72]

Afin de mener à bien notre étude et, compte tenu du fait qu'aucune nanocharge traitée de façon anisotrope n'est disponible commercialement, le succès de l'obtention des

nanoparticules dotées d'un cœur minéral et d'une fonctionnalisation de surface anisotrope est le premier enjeu de ce travail. C'est pourquoi les différentes stratégies de synthèse associées à ce type de NPs originales font l'objet de la seconde partie de ce chapitre bibliographique.

Partie B : Colloïdes hybrides organique-inorganiques asymétriques

Cette seconde partie de l'état de l'art se concentre sur les colloïdes hybrides organique-inorganiques. Après avoir rappelé quelques définitions importantes, ce sont les différents procédés de synthèse de nanoparticules de silice par voie sol-gel ainsi que les différentes techniques de modifications de surface qui sont abordées ici. Toutes ces notions seront utiles pour discuter, dans un deuxième temps, des stratégies de synthèse qui permettent d'aboutir à des colloïdes hybrides asymétriques de type « Janus ».



Représentation du Dieu romain Janus [73]

Sommaire

I-1. DEFINITIONS.....	43
I-1.1. Notion de colloïdes	43
I-1.2. Hybride organique-inorganique	43
I-1.3. Fonctionnalisation anisotrope	43
I-2. SILICES COLLOÏDALES PAR VOIE SOL-GEL	45
I-2.1. Voies de synthèse.....	45
I-2.1.1 Procédés de synthèse de type Stöber	46
I-2.1.2 Procédés biphasiques de germination et croissance contrôlée.....	49
I-2.2. Modifications de surface de silices colloïdales	50
I-2.2.1 Greffage d'organosilanes post-synthèse.....	50
I-2.2.2 Fonctionnalisation "in-situ" par co-condensation d'organosilanes	52
I-2.2.3 Adsorption de macromonomères	53
I-3. LES PARTICULES JANUS	54
I-3.1. Définition et historique	54
I-3.2. Cahier des charges.....	56
I-3.3. Stratégies de synthèse et techniques associées	56
I-3.3.1 "Pickering Emulsion"	57
I-3.3.2 Polymérisation ensemencée	59
I-3.3.3 Séparation interne de phase	61
I-3.4. Mise en évidence du caractère de type Janus	66
I-3.4.1 Analyses chimiques élémentaires à l'échelle nanométrique	67
I-3.4.2 Comportement en milieu biphasique.....	67
I-3.4.3 Adsorption sélective de nanoparticules d'or.....	69
I-4. CONCLUSION	69

I-1. Définitions

I-1.1. Notion de colloïdes

D'après la définition consacrée par l'IUPAC, une suspension colloïdale est un système dans lequel les particules ou les molécules dispersées ont au moins une dimension inférieure à 1 μm . Il existe de nombreuses formes et natures de colloïdes très différentes allant de nanoparticules minérales à des latex organiques. Ils ont néanmoins le point commun d'être soumis au mouvement brownien, ce qui est une autre définition plus expérimentale de ce qu'est un colloïde.

I-1.2. Hybride organique-inorganique

Le terme « hybride » appliqué au domaine des colloïdes est souvent utilisé pour définir des colloïdes ayant une dualité de composition chimique par exemple, organique/inorganique. La dénomination de colloïdes nanocomposites [74] peut également être trouvée dans la littérature mais ne sera pas utilisée dans ce manuscrit pour éviter toute confusion avec les nanocomposites ternaires de la Partie A précédente qui seront eux souvent évoqués par la suite.

I-1.3. Fonctionnalisation anisotrope

La notion de fonctionnalisation asymétrique ou anisotrope est assez explicite et caractérise des objets ayant des propriétés de surface non symétriques. L'exemple le plus connu est sans doute celui des particules dites « Janus ». Les Janus font partie de la famille, de plus en plus vaste, des particules asymétriques. Des confusions existent parfois dans la littérature entre particules « patchy », « multi-compartmentées » ou « Janus ». La revue de Du et O'Reilly [75] propose les définitions suivantes pour ces trois termes :

- Janus: système asymétrique parfait (Figure 19.a). Concept applicable aussi bien à la nature du noyau de la particule qu'à sa chimie de surface ou bien à toutes autres propriétés (physique, électrique etc...).
- Multi-compartmentée: plusieurs phases distinctes dans le cœur de la particule (Figure 19.b)
- Patchy: désigne des particules possédant des protubérances de surface (Figure 19.c)

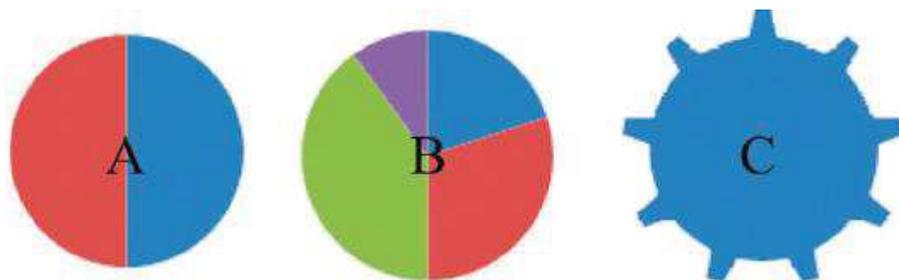


Figure 19 : Représentation schématique des structures dites (a) Janus, (b) multi-compartimentées et (c) Patchy appliqués à une particule sphérique [75]

Comme le montre la Figure 20 ces trois notions peuvent se recouper. On peut donc parler, par exemple, de « patchy Janus particle ».

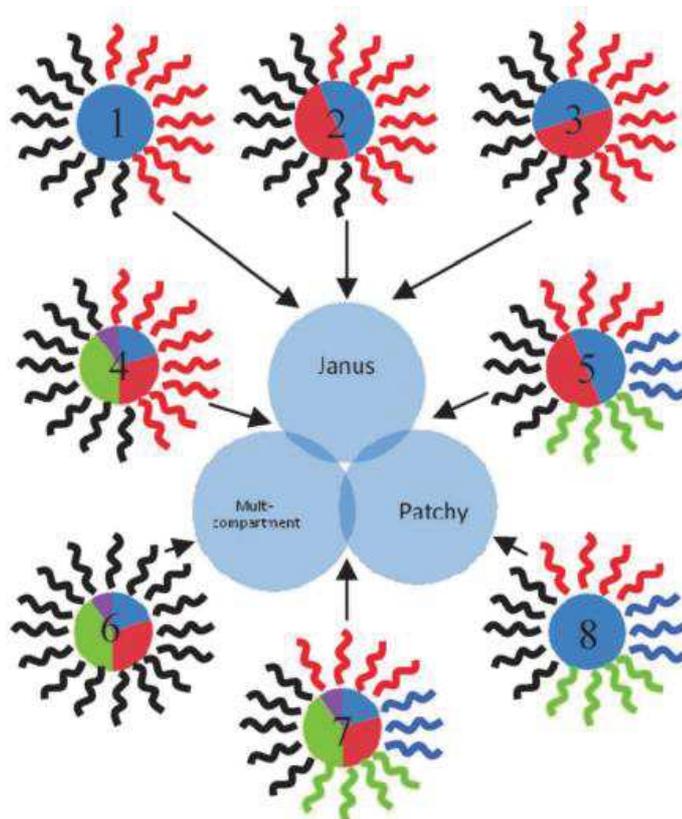


Figure 20 : Définitions et exemples de particules anisotropiques [75]

Dans le cas de notre étude, les termes de particules multi-compartimentées et/ou de patchy sont à proscrire puisque les colloïdes hybrides visés sont formés d'un noyau sphérique inorganique de silice et de différents traitements de surface organiques (greffage de molécules ou de macromolécules). La première sous-partie s'intéresse donc à la silice colloïdale, de la synthèse à la fonctionnalisation.

I-2. Silices colloïdales par voie sol-gel

Le dioxyde de silicium est un minéral de formule brute SiO_2 communément appelé silice et est constitué de tétraèdres SiO_4^{4-} liés les uns aux autres par les sommets. Il existe de nombreuses variétés de silice amorphe ou cristalline. De manière générale, les propriétés physico-chimiques de la silice vont dépendre de sa structure interne (cristalline ou amorphe) et également de sa morphologie (taille et forme des particules, rugosité de surface, surface spécifique accessible).

La haute surface spécifique développée par les silices colloïdales de synthèse (amorphes) est intéressante industriellement car elle confère à ces dernières une réactivité élevée. Ces propriétés améliorées sont dues à l'état de surface accidenté (fractal, rugueux) des silices amorphes et dans certains cas à la présence d'une distribution poreuse. On parle alors notamment de silices mésoporeuses (pores de taille submicroniques) ou microporeuses (pores de l'ordre du micron). Il existe différentes voies d'élaboration de ces silices synthétiques: les silices pyrogénées sont obtenues par des procédés physiques (arc électrique, pyrohydrolyse ou plasma), les fumées de silice par réaction secondaire d'électrometallurgie, enfin les silices de précipitation par acidification de silicates de sodium et les silices colloïdales sont obtenues par des procédés sol-gel.

Compte tenu des traitements de surface que nous voulons apporter aux nanoparticules de silice et des moyens d'élaboration disponibles au laboratoire, la suite de cette partie va se concentrer sur la synthèse et la fonctionnalisation de silice colloïdale par procédé sol-gel et/ou « chimie douce ». Cette voie, plus facilement accessible en terme de moyens, semble plus respectueuse de l'environnement. Elle apparaît dans le contexte actuel comme une méthode intéressante pour le remplacement des procédés cités précédemment qui sont plus coûteux, plus polluants et plus lourds à mettre en place. La plupart des protocoles de synthèse de nanoparticules par procédé sol-gel s'effectue à des températures inférieures à 100°C , sous pression atmosphérique et en utilisant des solvants peu ou pas toxiques (eau et/ou alcools).

I-2.1. Voies de synthèse

Malgré la relative ancienneté des premiers travaux rapportant la synthèse de silices colloïdales (Kolbe, 1956), la complexité et surtout l'interdépendance de nombreux

paramètres pouvant influencer sur ce processus continuent de faire de ce sujet l'objet de nombreuses études. Les objectifs de ces travaux sont à la fois fondamentaux (mise au point de modèles prédictifs) et appliqués (obtention de particules aux propriétés contrôlées de façon fine : taille, morphologie, monodispersité, état de surface etc...).

I-2.1.1 Procédés de synthèse de type Stöber

La méthode de Stöber (1968) [76] est sans doute la plus connue pour la synthèse de silices colloïdales. Cet auteur est le premier à avoir rapporté une méthode reproductible (quoique extrêmement sensible à certains paramètres expérimentaux) de billes de silice monodisperses allant de 50nm à 2 μ m. Le principe de base repose sur une réaction d'hydrolyse/condensation de divers précurseurs de la silice (tétraalcoxysilanes) dans différents milieux hydroalcooliques basiques. Dans ce type de système, la taille et la monodispersité des particules finales va dépendre majoritairement de la compétition entre les cinétiques d'hydrolyse et de condensation du précurseur de silice. Les cinétiques d'hydrolyse (cf. Figure 21) et de condensation (cf. Figure 22) qui dépendent des paramètres de la réaction conduisent dans les premiers temps à la formation uniquement de nucléi qui vont croître ensuite jusqu'à donner les particules de silice attendues. De nombreux facteurs tels que la nature du solvant, la température et le pH du milieu, la force d'agitation ou encore la concentration et la vitesse d'addition du précurseur de silice impactent directement ou indirectement la compétition entre réactions d'hydrolyse et de (poly)condensation. L'interdépendance et la grande sensibilité des paramètres énoncés ci-dessus intervenant dans le mécanisme de la méthode de Stöber (cf. Figure 23) sont parfois difficile à contrôler. Ainsi, le protocole mis au point par Stöber permet la synthèse de particules de silices colloïdales bien monodisperses. Cependant, il reste mal adapté sous sa forme classique pour la synthèse de particules inférieures à 100 nm.

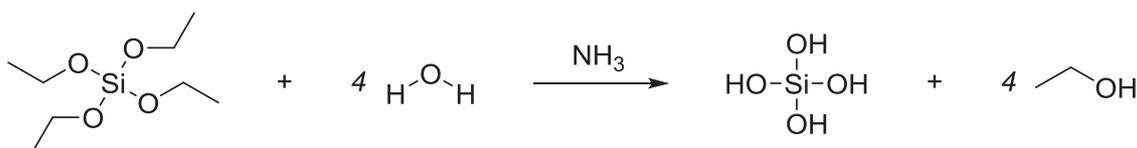


Figure 21 : Réaction d'hydrolyse du TEOS

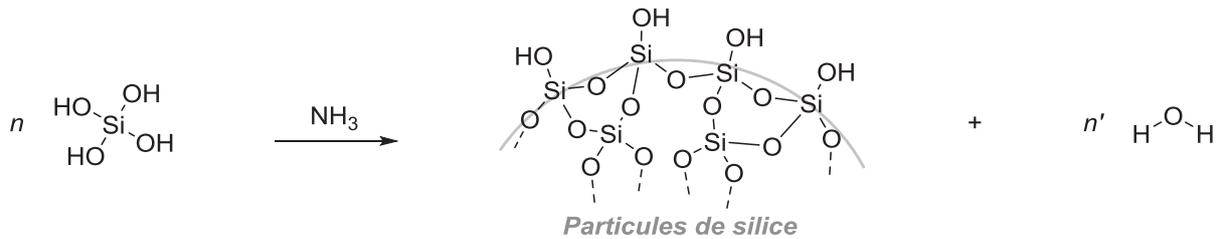


Figure 22 : Formation et croissance des nuclei de silice par réactions de polycondensation

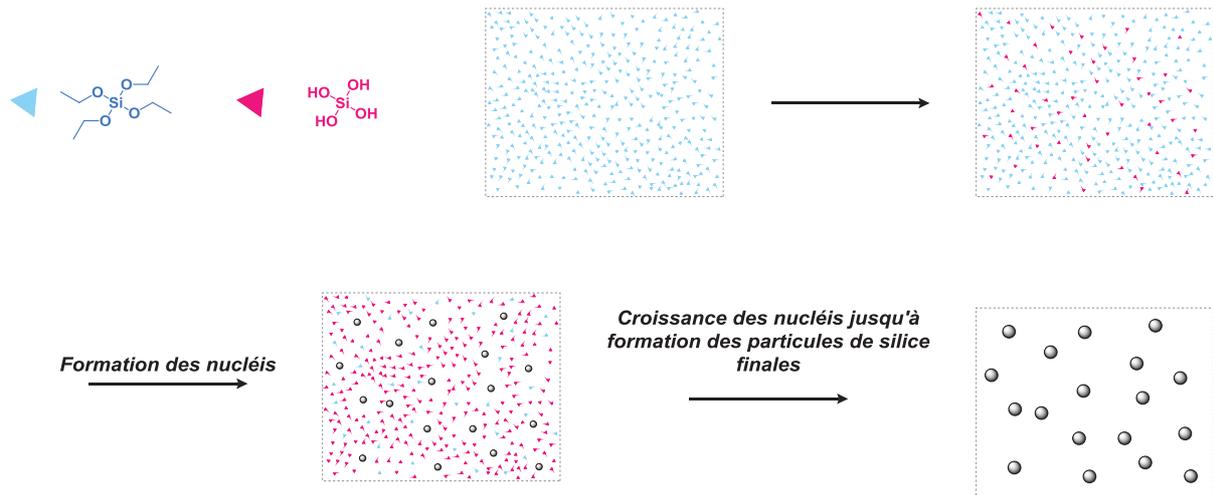


Figure 23 : Mécanismes de formation et croissance de particule de silice colloïdale par la méthode de Stöber

Récemment, Huang [77] *et al.* ont proposé un protocole de Stöber modifié et conceptualisé par le modèle de LaMer [78] permettant l'obtention de nanosilices monodisperses inférieures à 100nm. Les auteurs utilisent une version modifiée du modèle de LaMer (3 dimensions au lieu de 2) pour décrire les phénomènes de nucléation et de croissance mise en jeu. Dans le cas d'une nucléation et croissance homogène (Figure 24.a), la concentration en unité de précurseur hydrolysé (noté [Monomer]) augmente progressivement jusqu'à atteindre une certaine concentration critique de nucléation au-delà de laquelle les unités monomères vont commencer à réagir entre elles pour former des nuclei. Tant que la concentration de monomère reste supérieure à la concentration critique de nucléation, les monomères en solution participent aux deux phénomènes : certains forment des nuclei, d'autres viennent faire croître les nuclei déjà formés. Une fois que la concentration en précurseurs réactifs retombe sous la concentration de nucléation critique, les monomères résiduels ne participent plus qu'aux phénomènes de croissance des nuclei existants. Au-dessus de la concentration critique, la formation des nuclei est irréversible et le nombre de particules augmente de façon progressive pour atteindre une asymptote. Dès

lors, il est possible de bien contrôler les tailles des particules formées en jouant sur la compétition entre nucléation et croissance. Plus la période de croissance est importante par rapport à celle de nucléation, plus les particules auront des "diamètres moyens" élevés et plus la monodispersité sera bonne. La raison pour laquelle les synthèses Stöber sont plus complexes et difficiles à maîtriser est la réversibilité du nombre de nuclei en croissance. En effet, la chimie très particulière de ce genre de système fait que les nuclei formés peuvent se recombinaison entre eux et cette recombinaison va dépendre de nombreux paramètres expérimentaux (nature du solvant, température de réaction, concentrations de la base et du précurseur etc...). Ces paramètres sont également interdépendants et vont déterminer la stabilité des nuclei à un instant t . Ces recombinaisons sont visibles par la diminution de la valeur du nombre maximal de particules (Figure 24.b) ce qui engendre une moins bonne uniformité des tailles finales obtenues.

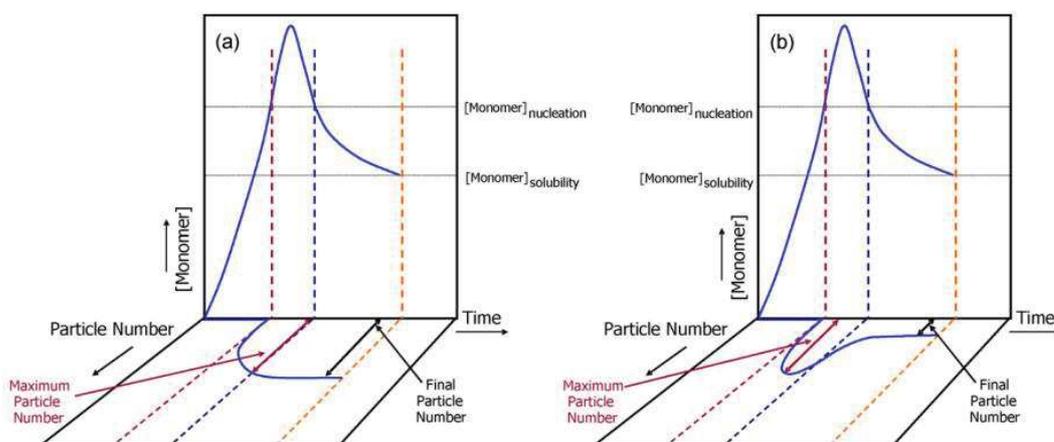


Figure 24 : Représentations des phénomènes de (a) nucléation-croissance homogène ou (b) Stöber d'après un modèle de LaMer amélioré [77]

Pour atténuer ces phénomènes et se rapprocher d'une nucléation-croissance homogène idéale où tous les nuclei sont produits en même temps et subissent donc la même croissance, les auteurs préconisent de minimiser le temps de nucléation en jouant sur la température du milieu, le choix du solvant ou encore les concentrations en ammoniacque et en eau. Les différentes synthèses réalisées donnent des tailles allant de 27 à 96 nm.

Les procédures de type Stöber sont très largement utilisées dans la littérature et font encore l'objet de nombreuses études. Cependant ces techniques traditionnelles et éprouvées sont peut-être en train d'être concurrencées par des protocoles innovants [79–81] plus récents qui se font en milieu aqueux et qui permettent d'étendre la gamme de taille

de particules obtenues vers les très petites tailles (largement inférieur à 50 nm) tout en améliorant la monodispersité.

I-2.1.2 Procédés biphasiques de germination et croissance contrôlée

Une récente rupture technologique a été apportée dans le domaine de la synthèse de silices colloïdales. En effet, le « paradigme » des synthèses de type Stöber ayant lieu en milieu hydroalcoolique basique a été dépassé. En 2006, Yokoi [80] *et al.* ont obtenu des nanosilices (12-23 nm) de monodispersité inégalée par diffusion du TEOS via une couche organique surnageant une solution aqueuse de lysine (cf. Figure 25). Deux ans plus tard, Hartlen *et al.* [81] se sont basés sur ces travaux pionniers pour mettre au point une méthode simple et efficace pour produire des nanosilices hautement monodisperses allant de 15 à 200 nm (cf. Figure 26).

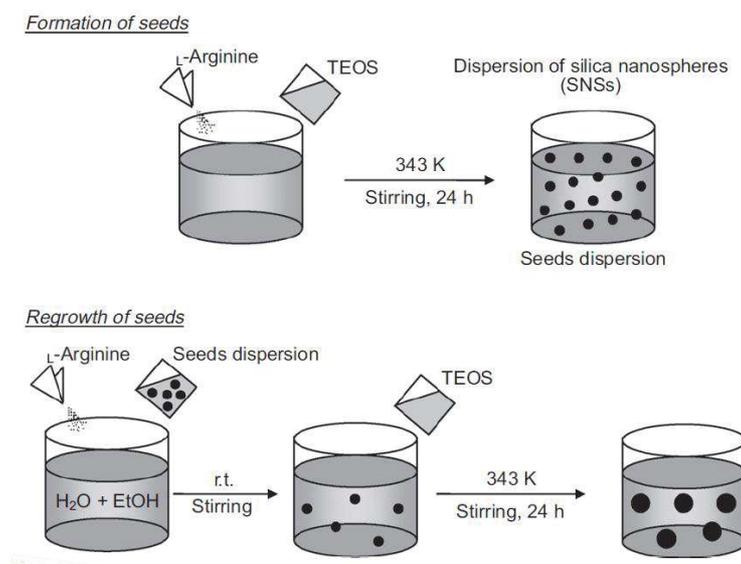


Figure 25 : Représentation schématique de la formation et de la croissance contrôlée de nanosphères de silice par le procédé mis au point par Yokoi *et al.* [79]

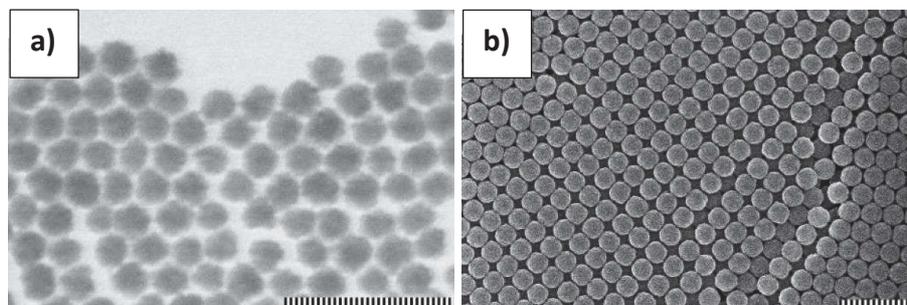


Figure 26 : Clichés MEB des nanoparticules de silice de taille contrôlée obtenues par Hartlen *et al.* [81] (a) 18 nm et (b) 141 nm

Ces différents procédés de synthèse de nanoparticules de silice par voie sol-gel sont bien souvent une première étape visant à obtenir des supports (vecteurs) de taille parfaitement contrôlée sur lesquels différentes approches de traitement de surface peuvent être appliquées.

I-2.2. Modifications de surface de silices colloïdales

Ce paragraphe est dédié aux différentes stratégies envisageables dans le but de modifier les propriétés de surface de silices colloïdales. Nous nous sommes intéressés uniquement aux modifications de surface permettant l'introduction de fonctions réactives polymérisables qui laissent envisager l'introduction de chaînes de polymères à la surface des particules.

Il est possible de classer les différentes stratégies de modification de surface des nanoparticules selon trois critères : selon la nature de la liaison chimique formée (liaison physique ou chimique), selon la méthode de greffage (« grafting from », « grafting onto » ou « grafting through ») ou encore selon l'étape à laquelle se fait l'introduction du groupement destiné à être mis à la surface des particules (introduction in-situ durant la synthèse de la particule ou post-synthèse).

I-2.2.1 Greffage d'organosilanes post-synthèse

Cette technique est de loin la plus utilisée et repose sur la formation de liaisons covalentes Si-O-Si après réaction des groupements silanols Si-OH présents à la surface des particules de silice avec les groupements silanols d'un agent de greffage. Dans le cas de l'agent de greffage, ces groupements silanols sont obtenus après hydrolyse de fonctions alcoxysilanes ou chlorosilanes. Si ces réactions sont bien connues, de nombreux paramètres expérimentaux lors de l'étape de greffage peuvent influencer sur les propriétés finales des silices greffées obtenues. L'étude menée en trois parties par Bourgeat-Lami, Espiard et Guyot [82–84] en est un bon exemple. Ces derniers ont tout d'abord fonctionnalisé des silices pyrogénées (Aerosil A200 V) avec du méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) [82], un organosilane porteur d'une fonction méthacrylate polymérisable. Dans un deuxième temps, ils ont tiré parti de cette fonctionnalisation pour encapsuler les nanosilices par du polyacrylate d'éthyle (PEA) via une polymérisation en émulsion [83]. Enfin, ils ont utilisé ces nanosilices encapsulées pour renforcer les propriétés mécaniques d'un film de PEA [84]. Lors de la première étape de greffage du MPS, les auteurs ont identifié que le greffage en milieu

anhydre (toluène), qui aboutit à la formation d'une monocouche de MPS, n'était pas suffisant pour permettre une bonne redispersion des nanosilices dans le toluène. Seules les nanosilices greffées en milieu non anhydre, qui permet une pré-hydrolyse et une auto-condensation partielle des molécules de MPS avant leur greffage et amenant à la formation d'une multicouche, permet d'obtenir une parfaite redispersion dans le toluène (la taille mesurée par DSL de 13 nm correspond à la taille initiale donnée par le fournisseur de 12 nm et écarte donc la présence d'agglomérats). Les nanosilices encapsulées par le PEA (notée silices@PEA), avec ou sans greffage préalable de MPS, sont ensuite utilisées pour former des films solide d'1 mm d'épaisseur par une technique d'évaporation de solvant (cf. III-3.1, p.112). Les propriétés mécaniques finales (traction uniaxiale) des films de PEA obtenus sont extrêmement dépendantes de la présence ou non d'agent de greffage MPS entre la silice et le PEA (cf. Figure 27).

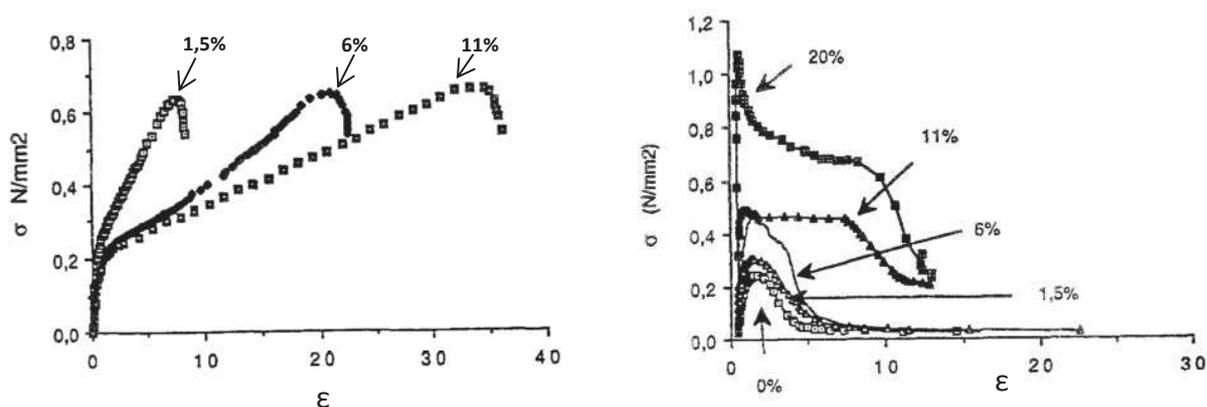


Figure 27 : Comportement mécanique en traction uniaxiale (12 mm/min) de films de PEA contenant des silices@PEA avec (à gauche) ou sans (à droite) greffage de MPS [84]

Pour les films contenant les silices encapsulées PEA non fonctionnalisées au MPS, un comportement classique de renforcement via l'ajout de nanocharges est observé : la contrainte seuil augmente proportionnellement à la fraction massique de silice introduite, ensuite c'est une chute de la contrainte qui est observée jusqu'à la rupture (particulièrement visible pour les forts taux de charge 11 et 20 %). Un comportement totalement différent est obtenu avec les silices encapsulées PEA pré-fonctionnalisées MPS (multicouches). En effet, une élongation linéaire et élastique aux très faibles déformations précède un comportement de type plastique non-linéaire se rapprochant de celui d'un élastomère réticulé.

Ces travaux publiés sous forme de trois articles [82–84] ont volontairement été décrits de la modification de surface des nanoparticules de silice jusqu'aux propriétés finales des films

nanochargés (mécaniques dans le cas présent) pour souligner l'importance de la procédure de greffage (monocouche ou multicouches notamment) sur les propriétés finales visées.

Les résultats précédents [82–84] ont été confirmés récemment par une étude relativement similaire [85] où les auteurs ont également modifié des silices pyrogénées Aerosil 200 avec du méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) pour ensuite les encapsuler via une copolymérisation en émulsion du styrène-butyle acrylate. Les auteurs ont montré que la quantité de MPS greffé dépendait grandement des conditions expérimentales, en particulier du pH, mais aussi de la concentration en eau et en MPS ou encore du niveau de pré-hydrolyse du MPS avant greffage. Ainsi, selon les conditions d'hydrolyse utilisées, la quantité de MPS greffé varie de quelques pourcents à quelques dizaines de pourcents (cf. Figure 28). Dans le cas de la silice la plus fortement greffée, la couronne de MPS (multicouches) autour de la nanoparticule de silice est visible par MET (cf. flèches noires de la Figure 28).

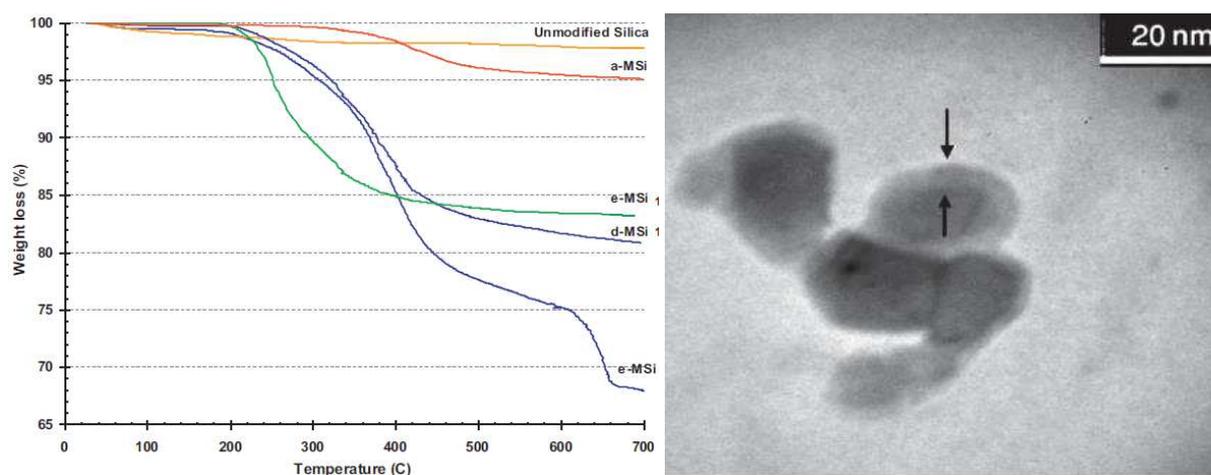


Figure 28 : Perte de masse obtenue pour différentes conditions de greffage du MPS en milieu eau/éthanol (à gauche) et observation MET de l'épaisseur de la couche de MPS greffée [85]

I-2.2.2 Fonctionnalisation "in-situ" par co-condensation d'organosilanes

Une autre possibilité est de réaliser la fonctionnalisation de la particule de silice en même temps que sa formation par co-condensation in-situ. Par exemple, Takeda *et al.* [86] ont utilisé une procédure de type Stöber (cf. I-2.1.1, p.46) pour obtenir en une seule étape (« one-pot ») des particules de silice fonctionnalisées en surface par des groupements 3-mercaptopropyl, vinyl ou aminopropyl ($-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$). Comme le montre le schéma de la Figure 29, les molécules de précurseur de silice (TEOS) et

l'organosilane choisi sont mélangés et la solution obtenue est dispersée dans un milieu hydroalcoolique. La réaction de co-condensation est ensuite amorcée par une basification rapide du milieu ici via l'ajout d'ammoniaque.

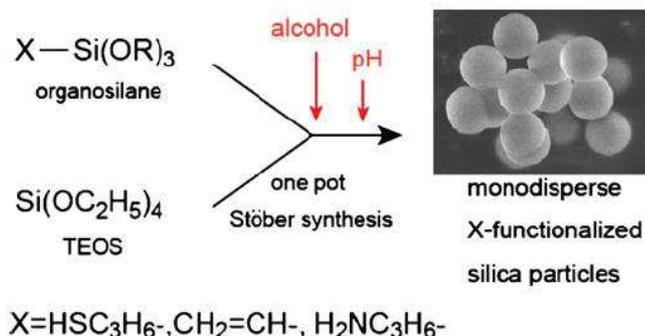


Figure 29 : Principe de synthèse et fonctionnalisation « one-pot » par co-condensation in-situ du TEOS et de différents organosilanes [86]

Dans ce processus, ce n'est pas une modification uniquement en surface qui est obtenue mais une fonctionnalisation "intégrale" (cœur + surface) des particules. En effet, dans le cas des particules de silice obtenues par Takeda *et al.* [86], les organosilanes utilisés pour fonctionnaliser se retrouvent aussi bien dans le cœur qu'en surface des silices obtenues. Cependant, les auteurs affirment via des titrations qu'une quantité significative des groupes fonctionnels sont à la surface (95 % dans le cas des groupements -SH du 3- mercaptopropyl). Cette procédure paraît très intéressante du fait de sa rapidité et de son apparente simplicité. Malheureusement, la taille et la monodispersité des particules sont difficilement contrôlables et dépendent de nombreux paramètres (concentration en ammoniaque et en organosilane ou encore nature du solvant) qui varient pour chaque organosilane utilisé.

I-2.2.3 Adsorption de macromonomères

Dispersées dans une solution, les propriétés de surface des silices colloïdales (et autres nanoparticules) peuvent être facilement ajustées par l'adsorption de différentes molécules à leur surface (copolymères [87] ou surfactants [88] notamment). Il est ainsi possible de venir faire croître des chaînes de polymères à la surface de particules de silice via l'adsorption préalable d'un amorceur [74]. Cependant, la nature faible des liaisons physiques formées est un frein à de nombreuses applications et cantonne ce type de modification à des applications à l'état de dispersion en solution.

Puisque les bases des techniques de synthèse et de modification de surface applicables aux silices colloïdales ont été décrites, le paragraphe suivant s'attache à introduire puis décrire les différentes stratégies permettant de réaliser des modifications de surface régiosélectives contrôlées dans le but d'obtenir des silices colloïdales possédant des propriétés de surface asymétriques.

I-3. Les particules Janus

I-3.1. Définition et historique

Le qualificatif « Janus » (en référence au dieu romain aux deux visages opposés) a été repris pour la première fois dans le domaine des colloïdes par Pierre-Gilles de Gennes [89] lors de la remise de son prix Nobel de Physique (1991) à propos des particules de silice originales obtenues par ses partenaires Cassagrande et Veyssié [90]. En effet, ces derniers ont réussi à obtenir des particules avec une polarité différente sur chacun des hémisphères (polaire vs apolaire). Par la suite, ce concept a été étendu à toutes sortes d'entités possédant une asymétrie de surface (cf. Figure 30):

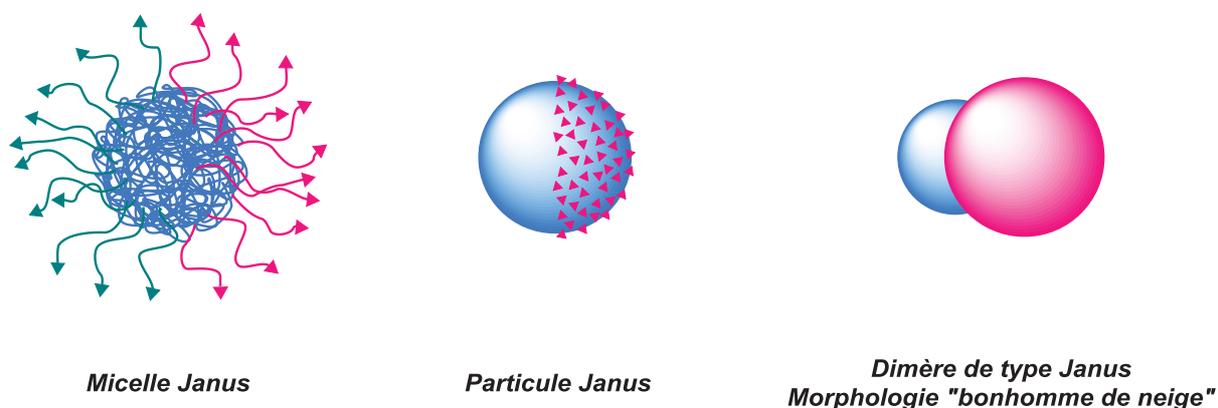


Figure 30 : Représentations schématiques d'entités chimiques considérées «Janus» du fait de leur asymétrie de surface [91]

Le pouvoir supérieur de ce type de particules amphiphiles par rapport à des particules isotropes à stabiliser des suspensions hétérogènes a rapidement été mis en évidence expérimentalement. Cassagrande et Veyssié sont les premiers à avoir remarqué la capacité de leur silice hydrophile/hydrophobe à stabiliser des gouttelettes d'huile en milieu aqueux. Ce comportement a inspiré à P-G. de Gennes une analogie avec les tensioactifs moléculaires classiques qui a alors parlé de « tensioactifs solides ou particuliers ». Mais ce sont les travaux de Binks *et al.* [5] qui ont démontré pour la première fois par le calcul l'intérêt

certain que peut représenter ce type de particules. Leurs investigations ont montré notamment que l'adsorption de particules Janus à l'interface huile/eau est environ trois fois plus stable que celle de leurs équivalents isotropes.

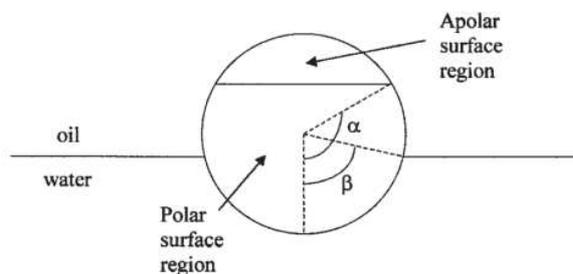


Figure 31 : Schéma de l'adsorption d'une particule amphiphile (assimilée donc Janus) à une interface eau/huile [5]

Ces travaux et les applications concrètes qu'ils ont laissés entrevoir sont probablement à l'origine de l'engouement de plus en plus spectaculaire voué aux particules Janus depuis le début des années 2000. En témoignent les résultats de bilans bibliographiques relatifs aux études concernant ces particules (cf. Figure 32):

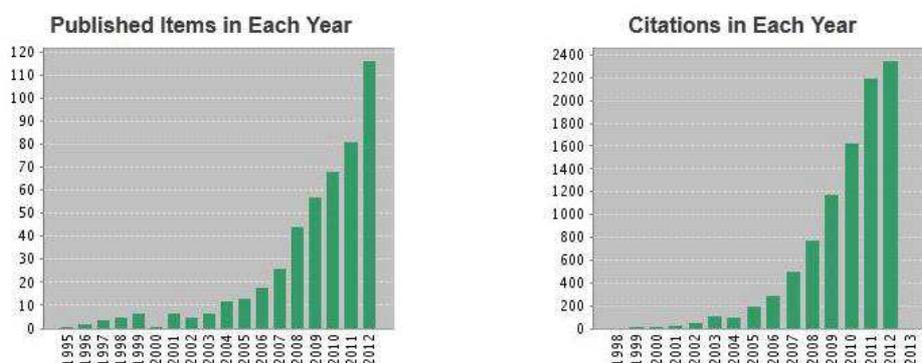


Figure 32 : Nombre de publications (à gauche) et de citations (à droite) par an répondant aux termes « Janus » dans les domaines « science des polymères » et « science des matériaux » source : ISI Web of Knowledge

Une évolution exponentielle du nombre d'articles portant sur des systèmes de type Janus est observée depuis le début des années 2000. Plus d'une décennie plus tard cette tendance ne semble pas s'essouffler. Des particules Janus de tous types (organiques, minérales ou hybrides) ont été synthétisées selon des procédés aussi bien physiques que chimiques et des applications concrètes dans de nombreux domaines sont en train de voir le jour. De nombreuses revues récentes [92–95] proposant un inventaire souvent très complet, allant des différentes stratégies et techniques de synthèse jusqu'aux applications des particules

Janus, ont été publiées. Compte tenu de l'application dans les mélanges de polymères que nous visons, l'état de l'art qui suit se concentrera uniquement sur les stratégies de synthèse et les techniques associées aux Janus hybrides ayant un cœur minéral de silice et une fonctionnalisation anisotrope polymère. Une attention particulière sera portée aux dimères silice/PS de morphologie « bonhomme de neige » (cf. hybride asymétrique Janus de la Figure 30, p.54). Pour être aussi précis que possible, la terminologie de nanoparticules Janus (JNPs) sera utilisée uniquement dans le cas de Janus au sens strict du terme (cf. particule Janus de la Figure 30), alors que nous parlerons de dimères asymétriques silice/polymère ou encore de colloïdes hybrides de type Janus pour ce qui est des morphologies bonhomme de neige.

I-3.2. Cahier des charges

En vue de l'application visée dans les mélanges de polymères (cf. I-5 p.38), les colloïdes hybrides asymétriques que nous tenterons de synthétiser doivent répondre à plusieurs critères :

- ❖ Liens forts (covalents) entre les parties minérale et organique
- ❖ Protocole fiable, reproductible et permettant d'obtenir plusieurs grammes de produit dans des conditions de temps, de rendement, de coûts et de moyens raisonnables
- ❖ Technique modulable en termes de fonctionnalisations de surface
- ❖ Taille du noyau inorganique nanométrique entre 50 et 100 nm

Tous ces aspects dessinent l'équivalent d'un cahier des charges à prendre en compte dès l'étude bibliographique pour choisir la technique qui répondra le mieux à nos attentes.

I-3.3. Stratégies de synthèse et techniques associées

Dans les paragraphes qui suivent, les principales techniques de synthèse utilisées en voie sol-gel, pour la fabrication de nanoparticules de silice présentant une fonctionnalisation de type « Janus », sont présentées. Les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles sont ensuite discutés de façon générale mais surtout par rapport aux critères énoncés dans le cahier des charges ci-dessus et par rapport aux moyens disponibles au sein du laboratoire. Ce comparatif bibliographique doit nous permettre de sélectionner la ou les techniques les mieux adaptées pour la suite des travaux.

I-3.3.1 "Pickering Emulsion"

Les émulsions de Pickering (EP) sont connues depuis de nombreuses années pour leur excellente stabilité. Dans ce type d'émulsions, ce sont des particules solides qui jouent le rôle de stabilisant réservé aux tensioactifs dans les émulsions traditionnelles. Contrairement aux molécules de tensioactifs qui peuvent facilement être désorbées de la surface des gouttelettes qu'elles stabilisent, les particules colloïdales sont ancrées de manière beaucoup plus forte (quasi irréversible). Elles forment une couche solide autour de ces gouttelettes et limitent ou inhibent totalement la coalescence (on parle d'ailleurs de tensioactifs particuliers ou solides). On obtient donc des émulsions particulièrement stables, vierges de tensioactifs moléculaires et permettant de produire des latex hautement monodisperses.

Plus récemment, la possibilité d'utiliser ces émulsions de Pickering pour produire des particules de silice Janus a été clairement mise en évidence [96]. Un exemple typique de la stratégie déployée (cf. Figure 33) pour obtenir des particules dissymétriques en utilisant les EP a été rapporté par Perro *et al.* [97]. Après avoir été adsorbées à la surface des gouttelettes organiques d'une émulsion eau/paraffine, les particules de silice ont été immobilisées par abaissement de la température sous le point de solidification de la paraffine. Les surfaces non protégées des particules colloïdales ont pu alors être facilement traitées en milieux aqueux par un agent de greffage de type organosilane, ici un aminosilane : l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Après différentes étapes de purification et dissolution de la phase huileuse le caractère Janus a été mis en évidence par l'adsorption sélective de nanoparticules d'or sur l'hémisphère fonctionnalisé avec les fonctions amines. La méthode des PE est utilisée ici comme un moyen de masquer un hémisphère de la particule minérale et donc pour pouvoir par la suite modifier l'hémisphère libre.

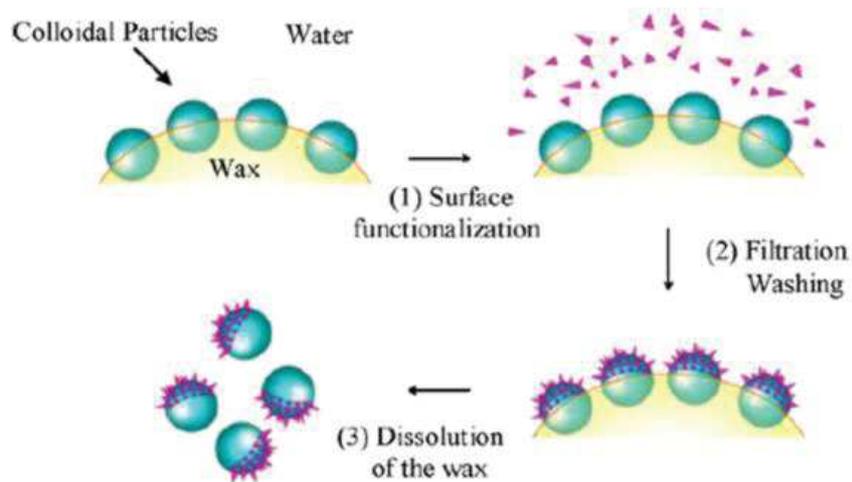


Figure 33 : Illustration schématique d'une stratégie utilisant l'effet émulsion de Pickering pour obtenir un masque temporaire dans le but de modifier des particules de silices de façon anisotrope [97]

De nombreux autres exemples basés sur cette même méthode de modification régiosélective par le biais des émulsions de Pickering (EP) ont également été rapportés. La revue de Kaewsaneha *et al.* [98] donne un inventaire relativement exhaustif des EP utilisées pour produire différentes sortes de particules Janus colloïdales. La stratégie déployée suit toujours les mêmes grandes étapes (cf. Figure 34).

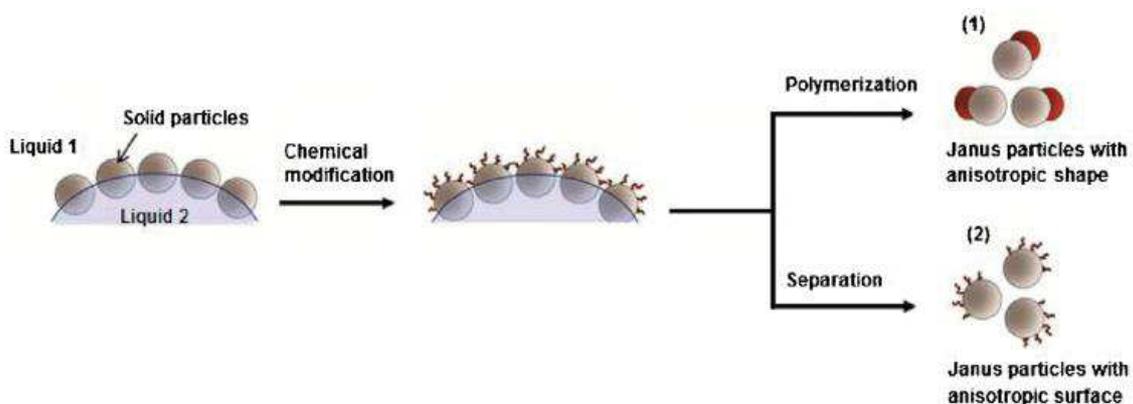


Figure 34 : Stratégie de fabrication de particules ou colloïdes de type Janus via les émulsions de Pickering [98]

Premièrement, des particules solides (le plus souvent de la silice) sont immobilisées à une interface liquide/liquide (le plus souvent eau/huile) via la formation d'une EP et la solidification du liquide dispersé stabilisé par les particules solides. Cette immobilisation permet de masquer une partie de la surface des particules et de traiter uniquement l'hémisphère libre. Ensuite, la phase solidifiée servant de masque temporaire est éliminée et

les particules modifiées uniquement sur la partie libre (Janus) sont récupérées. Dans le cas où les molécules greffées comportent une fonction polymérisable accessible, la croissance d'un nodule de polymère peut alors être amorcée pour obtenir des dimères de type Janus.

I-3.3.2 Polymérisation ensemencée

Cette idée de masquer (protéger) une partie de la surface des particules pour venir ensuite fonctionnaliser de façon régiosélective la partie « libre » peut également être mise en œuvre via des techniques de polymérisation en émulsion. Perro et al. [99] ont obtenu des silices colloïdales Janus au sens strict du terme (à partir de particules de silice vierges obtenues par la méthode de Stöber [76]). La méthode est basée sur la croissance contrôlée d'un nodule de polystyrène à la surface des particules de silice. Elle nécessite dans une première étape l'adsorption de macromolécules ou le greffage d'une fonction polymérisable en très faible quantité à la surface de ces particules. Après modification par un agent organosilane de l'hémisphère resté libre, il est possible de faire « sauter » le masque de polystyrène utilisé par un traitement aux ultrasons (cf. Figure 35). Notons ici que la quantité d'agent de couplage qui fait le lien entre la silice et le nodule de polymère est très faible ce qui permet de rompre ce lien facilement (via un traitement aux ultrasons, par exemple). Une seconde fonctionnalisation peut alors avoir lieu sur l'hémisphère libéré par le départ du nodule de polystyrène.

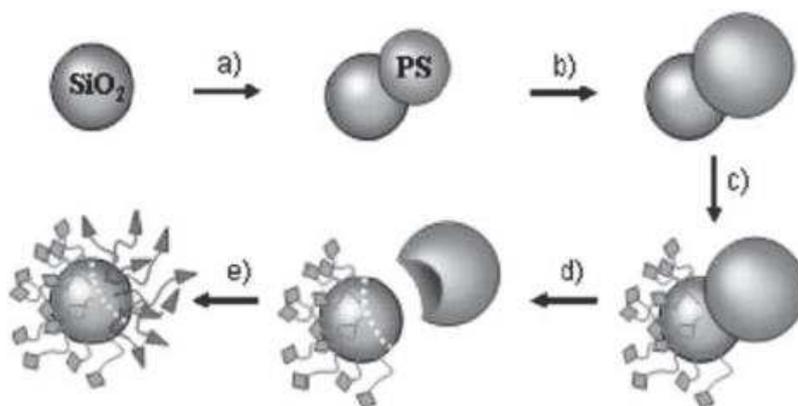


Figure 35 : Illustration schématique d'une stratégie employant un nodule de PS comme masque temporaire et permettant une double fonctionnalisation asymétrique de particules de silice [99]

Dans l'exemple cité ci-dessus, la formation du nodule de polystyrène est utilisée pour jouer le rôle de masque temporaire. Cependant cette démarche ne peut être appliquée que

pour de très faibles quantités d'agent de couplage. En effet, avec une densité de greffage de ces agents plus importante, il ne serait pas possible d'obtenir cette morphologie dite « bonhomme de neige » car la présence d'un trop grand nombre de fonctions polymérisables par particule de silice aurait tendance à permettre la croissance de plusieurs nodules de polystyrène. Ce qui peut même aboutir pour des densités de greffage élevées à des structures cœur-écorce (core-shell, en anglais) classiques.

Plus récemment [74], une méthode similaire a été rapportée via l'adsorption d'un initiateur cationique (ADIBA) sur des silices industrielles et a permis l'obtention de différents hybrides asymétriques silice/polymère (PS ou PMMA) de morphologies contrôlées (cf. Figure 36). Cette synthèse de deux types de dimères silice/polymère (PS ou PMMA) à partir d'une même population de nanosilices fonctionnalisées présente un intérêt du fait de sa flexibilité. Cependant, la nature et la force du lien entre la partie organique et la partie inorganique qui résulte de cette synthèse sont faibles et ne permettent pas d'envisager ce type de protocole dans le cadre de ce travail de thèse (nécessité d'un lien fort entre la particule minérale et les molécules greffées à sa surface).

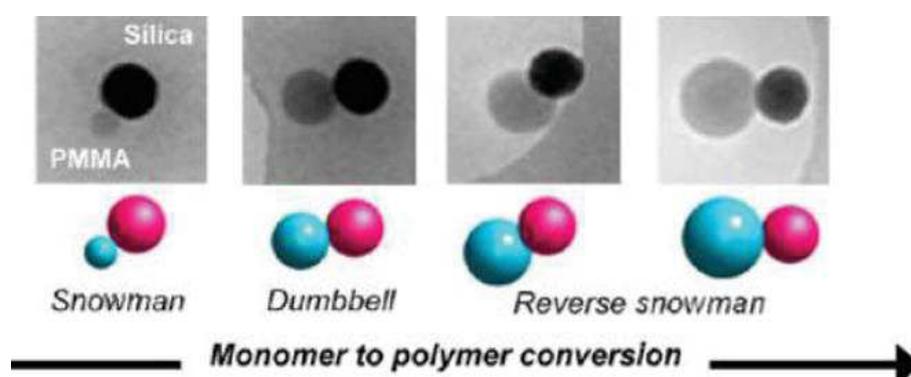


Figure 36 : Morphologie des dimères silices/PMMA obtenues par Parvolle et al. [74] en fonction du taux de conversion en monomère

Yin *et al.*[100] ont contourné cette problématique en combinant les deux approches précédentes : combinaison de l'émulsion de Pickering (styrène dans eau) avec la polymérisationensemencée (cf. Figure 37). Les auteurs ont utilisé dans un premier temps une émulsion de Pickering pour fonctionnaliser les nanoparticules de silice avec un organosilane, ici le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS), un agent de couplage polymérisable. Les nanoparticules ainsi fonctionnalisées de façon anisotrope par l'agent de couplage sont utilisées comme germe pour un processus de polymérisationensemencée.

Ainsi et contrairement à la polymérisation ensemencée simple, les silices utilisées présentaient une densité de greffage de l'agent de couplage importante et sur un seul hémisphère des nanoparticules de silice. En jouant sur la taille des billes de silice, le ratio monomère/silice ainsi que la vitesse d'agitation, des dimères silice/PS de type « bonhomme de neige » ont été obtenus avec d'excellents rendements.

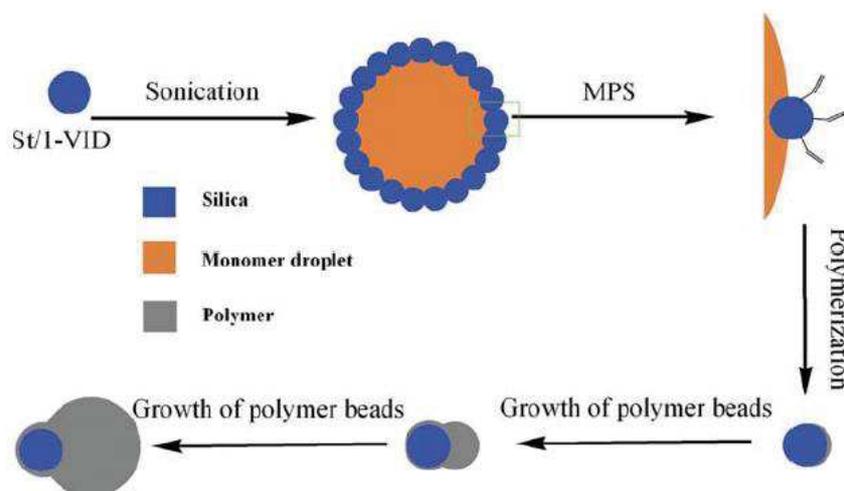


Figure 37 : Illustration schématique de la stratégie déployée par Yin et al. [100]

I-3.3.3 Séparation interne de phase

La dernière méthode d'obtention de colloïdes Janus que nous allons décrire dans ce paragraphe est aussi la plus récente et se base sur un phénomène de séparation interne de phase. La séparation de phase peut-être décrite comme un processus permettant de passer d'un milieu homogène à un milieu hétérogène composé de plusieurs phases immiscibles. L'adjectif « interne » sert ici à préciser que cette séparation de phase a lieu à l'intérieur de microréacteurs dispersés dans un milieu porteur. Ce processus peut être utilisé pour obtenir des colloïdes Janus organique-organiques [101,102] ou inorganique-organiques notamment de type silice/polymère.

C'est Lu *et al.* [6] qui reportent pour la première fois en 2008 la fabrication de dimères Janus SiO_2/PS en une seule étape (« one-pot »). Dans cet article, le phénomène de séparation interne de phase sur lequel se base la technique, se produit à l'intérieur des nanogouttelettes (assimilées à des nanoréacteurs) qui composent une miniémulsion. Dans un premier temps, une dispersion de très fines gouttelettes organiques est formée dans l'eau à l'aide d'ultrasons et d'un tensioactif soluble dans l'eau : le bromure de cetyltriméthyl

ammonium (CTAB). La dimension de ces nanoréacteurs peut être contrôlée par la puissance des ultrasons appliqués lors de la formation de l'émulsion. Ces nanogouttelettes organiques sont formées du mélange d'un précurseur de silice : le tétraéthoxysilane (TEOS), d'un monomère : le styrène (St), d'un amorceur radicalaire : le 2,2-azobis(isobutyronitrile) (AIBN), d'un composé jouant le rôle d'agent de couplage entre la silice et le polymère : le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) et d'un co-stabilisant pour l'émulsion : l'hexadécane(HD). Il est important de noter que toutes les espèces composant la phase organique sont miscibles entre elles (TEOS+St+AIBN+MPS+HD). La phase organique d'une part, et la solution aqueuse de CTAB à 1 mMol d'autre part, sont préparées séparément puis mélangées mécaniquement pendant une heure. La solution subit ensuite un traitement puissant aux ultrasons (allant de 500 à 800W pendant 5min) pour permettre la formation d'une miniémulsion stable (Figure 38-a). L'homogénéité en début de réaction de la phase organique qui compose les gouttelettes va rapidement être perturbée par deux modifications majeures : l'augmentation de la température du milieu et l'augmentation du pH. En effet, l'augmentation de la température du milieu (passant de l'ambiante à 70°C) provoque la décomposition de l'amorceur et le début de la polymérisation des unités monomères styréniques pour former des chaînes de polystyrène. D'après les auteurs, ces chaînes de PS vont avoir tendance à perturber l'homogénéité des gouttelettes organiques et vont provoquer un début de séparation de phase. Du fait de leur structure (partie silane et partie méthacrylate), les molécules de MPS s'auto-organisent de manière à réduire les tensions interfaciales à l'intérieur des gouttelettes organiques. La partie méthacrylate du MPS va permettre une copolymérisation avec les chaînes de polystyrène en croissance tandis que les têtes silanes vont permettre de garder une affinité avec la phase TEOS. L'hypothèse étant que cette dernière forme un nodule à part, à l'intérieur même du microréacteur en raison de la faible affinité entre le TEOS et les chaînes de polystyrène. Il s'agit alors du cœur du procédé de séparation interne de phase décrit par l'étape b de la Figure 38. Une fois cette séparation interne de phase entamée (30 minutes), l'ajout d'ammoniaque concentré (28 wt %) pour se placer à pH basique (pH \approx 9) parachève cette séparation au sein du nanoréacteur en provoquant l'hydrolyse puis la condensation des molécules de TEOS. Cette condensation des silanols issue de l'hydrolyse des molécules de TEOS peut se faire également avec des fonctions silanols issues de l'hydrolyse des têtes silanes des molécules de MPS. Après basification, la solution est placée pendant 3h à 70°C

sous agitation magnétique. Au final, à partir d'une gouttelette organique homogène, un dimère de type Janus comportant une partie organique/apolaire (PS) et une partie minérale/polaire (silice) est obtenue. Ces deux parties aux propriétés antagonistes sont liées de façon covalente grâce aux molécules de MPS qui servent d'agent de couplage (Figure 38-c). Les auteurs annoncent un rendement de 40% en volume pour la synthèse sans expliciter la méthode d'évaluation utilisée.

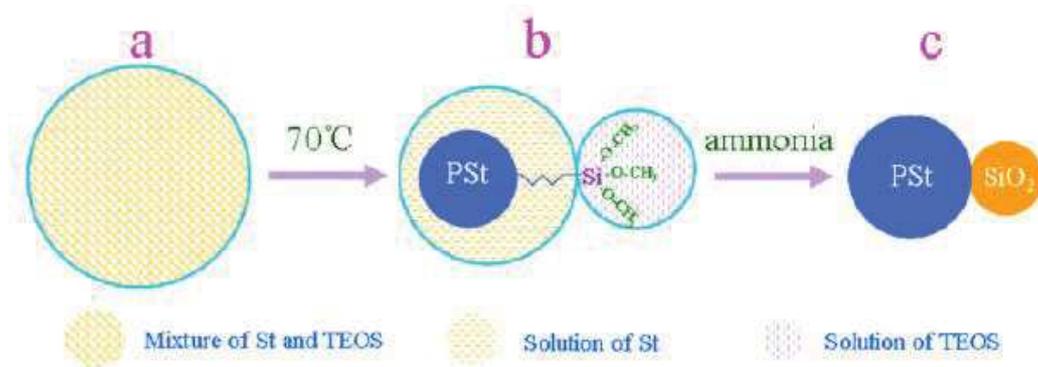


Figure 38 : Schéma de principe du protocole utilisé par Lu et al. [6] pour synthétiser des dimères SiO₂/PS de type JANUS.

De plus, les auteurs montrent entre autres que la taille de la particule de PS peut être contrôlée en ajustant le ratio St/TEOS dans la phase organique. De façon assez intuitive, plus il y a de styrène, plus la taille de la particule de PS va être importante et inversement : 80nm pour un ratio St/TEOS de 7/3 et 120nm pour un ratio de 4 (cf. Figure 39). Le contrôle de la taille de la particule de PS a cependant une limite vers les petites tailles puisque les auteurs indiquent qu'en dessous d'un ratio St/TEOS de 3/2 la stabilité de l'émulsion après ajout d'ammoniaque n'est plus assurée. Ceci est probablement dû à l'éthanol relargué dans le système lors de l'hydrolyse du TEOS. Ce dernier modifie l'équilibre thermodynamique de l'émulsion et en-dessous d'une certaine quantité critique de styrène pour minimiser cet effet, la stabilité de la miniémulsion est perturbée.

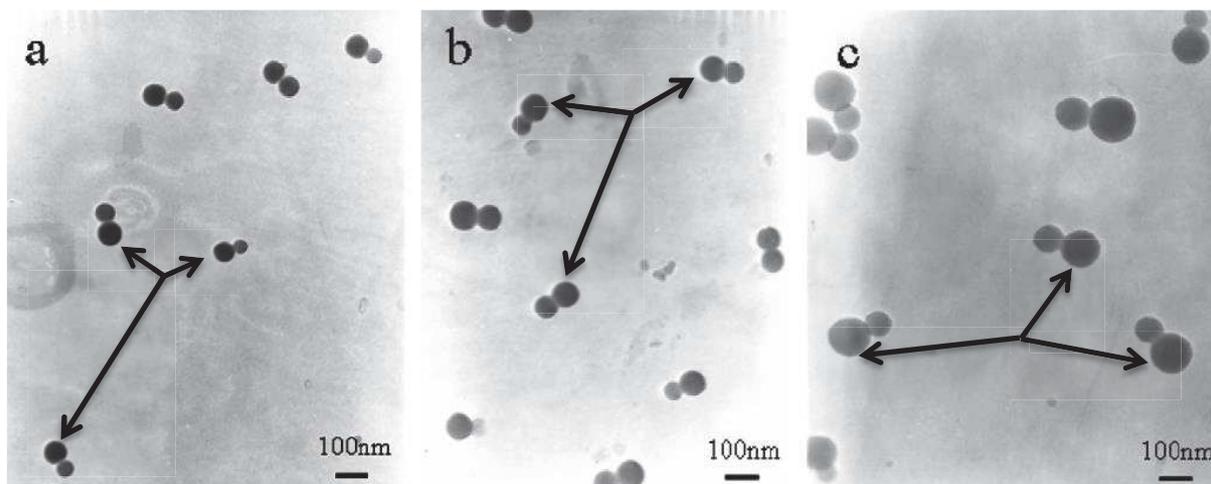


Figure 39 : Effet du ratio St/TEOS ($a=7/3$, $b=8/2$, $c=9$) sur la taille de la partie PS (flèches noires) des dimères Janus Silice/PS obtenus [6]

Les auteurs montrent que la puissance des ultrasons impacte directement la taille des gouttelettes formées durant la préparation de l'émulsion et donc la taille finale des JNPs obtenues. Plus la puissance (énergie) apportée au système est grande et plus les nanoparticules sont petites : 100nm avec 500W et 60nm avec 800W (cf. Figure 40). La taille de la partie silice est plus difficile à contrôler et semble fortement liée à un paramètre clé : la température d'hydrolyse/condensation du TEOS.

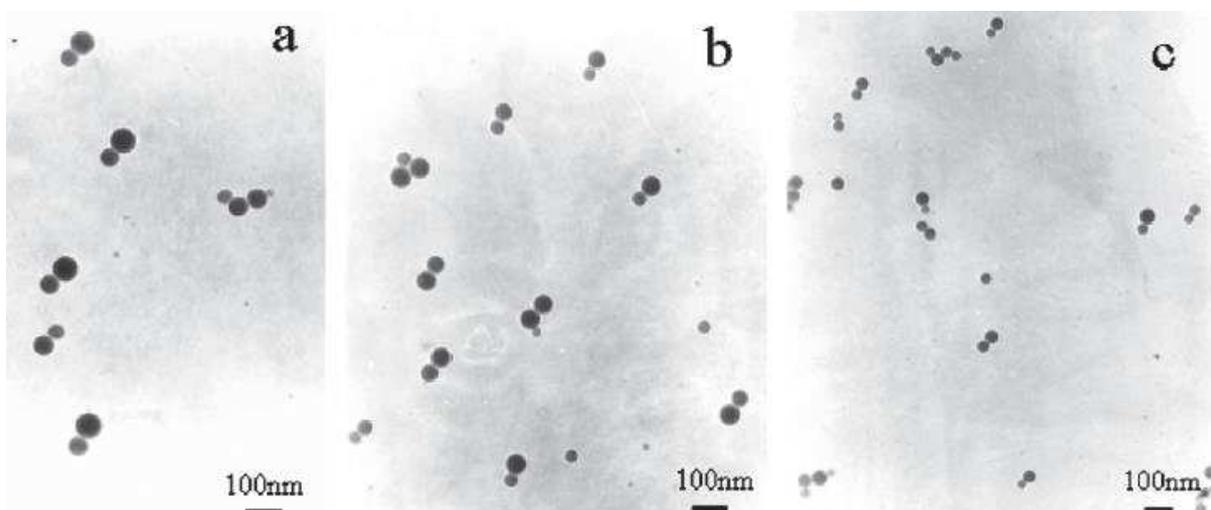


Figure 40 : Effet de la puissance des ultrasons utilisée ($a=500W$, $b= 600W$, $c= 800W$) sur la taille finale des dimères Janus silice/PS obtenus [6]

Par ailleurs, le rôle prépondérant de l'agent de couplage dans l'obtention des morphologies asymétriques souhaitées est souligné. Sans MPS, les particules de polystyrène et de silice sont observables mais aucun dimère Janus n'est obtenu (cf. Figure 41).

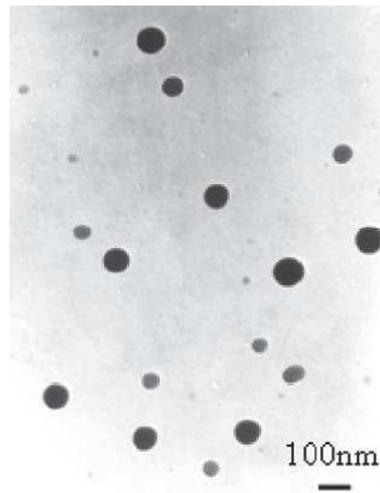


Figure 41 : Echantillon de Lu et al.[6] en l'absence d'agent de couplage MPS

Plus récemment en 2011, un exemple similaire de séparation interne de phase, basé sur les travaux de Lu et al., a été publié par Wang *et al.* [103]. Comme précédemment, les auteurs ont réussi à obtenir des hybrides SiO_2/PS . L'originalité de leur travail a été d'obtenir une asymétrie chimique mais aussi magnétique puisque des oxydes de fer (préparées par une méthode de co-précipitation [104]) ont été sélectivement dispersées dans la partie minérale (cf. Figure 42).



Figure 42 : Schéma de principe du protocole décrit par Wang et al. pour produire des dimères magnétiques Janus SiO_2/PS [103]

La procédure utilisée par les auteurs change peu par rapport à celle décrite par Lu *et al.* [6]. Les différentes espèces organiques (TEOS+MPS+St+HD) et les oxydes de fer sont pré-mélangés (utilisation d'ultrasons) ensemble selon un ordre précis d'incorporation puis dispersées dans une solution aqueuse contenant le tensioactif à la limite de sa concentration

micellaire critique, soit ici 8mM pour le sodium dodécyl sulfate (SDS). La miniémulsion est obtenue par un cycle intense d'ultrasons (10 min à 500 W). L'amorceur de la polymérisation du styrène (AIBN) est ajouté sous agitation mécanique et la polymérisation débute lorsque le milieu est porté à 70°C. Au bout d'une heure de réaction une quantité donnée d'ammoniaque est rapidement ajoutée au système et la réaction se poursuit à 70°C pendant encore 5h puis 12h à température ambiante. Une nouvelle fois, le rôle crucial du MPS dans l'apparition de la morphologie asymétrique est mis en évidence. Les auteurs démontrent également que si le changement de pH intervient trop tôt, le déroulement du processus de séparation de phase ne s'effectue pas correctement. En effet, si l'ammoniaque est ajoutée 10 min après le début de la polymérisation, la séparation de phase n'a pas le temps de s'effectuer correctement et seules des particules sphériques types « cœur-écorce » ou « framboise » sont observées.

Au final, cette voie de synthèse présente de nombreux avantages. En effet, elle permet d'obtenir des colloïdes hybrides de type Janus dont les parties organiques et minérales sont liées par des liaisons covalentes grâce à l'utilisation d'un agent de couplage. L'avantage majeur de ce processus par rapport à d'autres techniques concurrentes est son apparente simplicité : chimie douce (sol-gel), peu d'étapes de synthèse (processus en une seule étape dit « one-pot »). De plus, les quantités finales de produit envisageables sont très intéressantes (de l'ordre du gramme). Il est possible d'imaginer la synthèse de plusieurs grammes de colloïdes hybrides de type Janus avec du matériel de laboratoire et dans des délais très raisonnables. Cependant, cette technique est très récente, le nombre d'articles à son sujet est encore restreint, en particulier en ce qui concerne les colloïdes Janus organiques-inorganiques, et il est donc difficile d'en évaluer la robustesse.

I-3.4. Mise en évidence du caractère de type Janus

La technique de caractérisation par excellence pour la synthèse de nanoparticules et autres colloïdes est sans nul doute la microscopie électronique par transmission (MET). Cependant, les contrastes observés par MET ne permettent pas de déterminer avec précision la nature chimique des nano-objets observés. En effet, en MET, le contraste dépend à la fois de la composition chimique (numéro atomique des différents éléments), de la densité mais aussi de l'épaisseur traversée par le faisceau. Par conséquent, des essais

ciblés ayant pour but de mettre en évidence la différence de composition et/ou le caractère asymétrique de nanoparticules hybrides ont été mis au point dans la littérature.

I-3.4.1 Analyses chimiques élémentaires à l'échelle nanométrique

Les progrès réalisés en microscopie électronique et techniques d'analyses associées permettent aujourd'hui d'atteindre des résolutions de l'ordre du nanomètre. Ainsi, pour mettre en évidence la dualité de composition de dimères silice/PS, Lu *et al.* [6] ont utilisé un MET haute résolution couplé à une sonde d'analyse chimique élémentaire. Comme le montrent les résultats de la Figure 43, l'apparition de pics caractéristiques du silicium et de l'oxygène confirme l'hypothèse que la dénommée « small particle » est formée de silice SiO_2 alors que la « big particle » composée exclusivement de carbone valide l'hypothèse de la composition en PS de cette dernière. Les traces de cuivre sont liées à la grille d'observation qui est faite en cuivre.

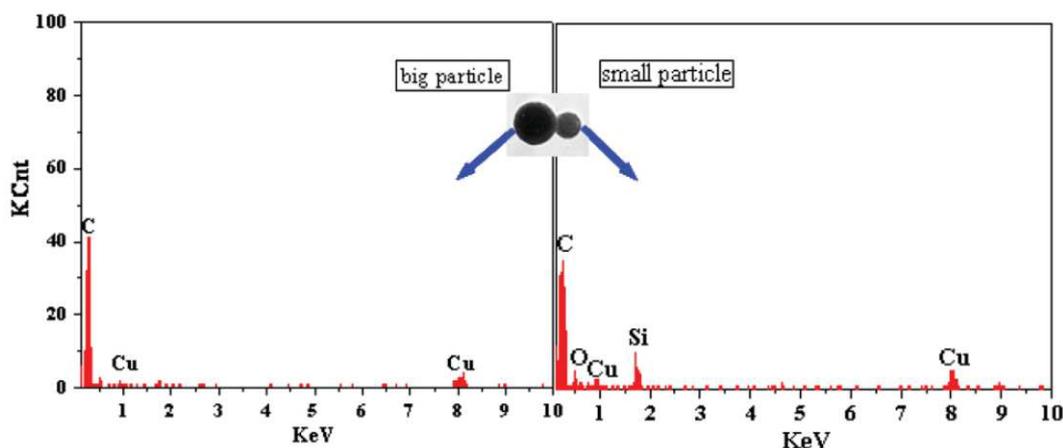


Figure 43 : Résultats d'analyses élémentaires nanométriques obtenus par Lu *et al.* [6]

Ces techniques de pointe semblent pertinentes pour mettre en évidence la dualité de composition de ce genre de structure mais restent onéreuses et difficilement accessibles. Aussi, d'autres essais en apparence plus basiques et simples à mettre en place peuvent être utilisés, en particulier lorsqu'il s'agit de mettre en évidence le caractère amphiphile de nanoparticules.

I-3.4.2 Comportement en milieu biphasique

Le comportement de nanoparticules dans des systèmes liquides biphasiques immiscibles aux propriétés antagonistes (polaire versus apolaire par exemple) est souvent utilisé dans la

littérature pour mettre en évidence l'efficacité du traitement de surface de nanoparticules. L'exemple le plus répandu est probablement celui de l'hydrophobisation de nanoparticules de silice où l'on observe que les nanoparticules non traitées (polaires) sont parfaitement dispersées dans l'eau alors que leurs équivalentes modifiées de façon hydrophobe ne se dispersent que dans un solvant organique, le plus souvent toluène [100,103] ou dichlorométhane [97]. Mais ce type de système biphasique peut également permettre de mettre en évidence le caractère anisotrope des nanoparticules. En effet, dans le cas de nanoparticules possédant un hémisphère hydrophile et l'autre hydrophobe, leur présence à l'interface du mélange biphasique est une preuve de leur propriété amphiphile. La Figure 44 illustre bien ce phénomène, Perro *et al.* ont réussi à obtenir des nanoparticules de silice de type Janus fonctionnalisées avec l'APTES sur un seul hémisphère (cf. Figure 33 p.58). Puis ils ont comparé le comportement de leurs silices Janus aux mêmes nanosilices non traitées (groupements silanols polaires en surface) ou entièrement traitées avec l'APTES. La ségrégation nette des silices de type Janus à l'interface contraste avec la bonne dispersion des silices vierges ou entièrement modifiées respectivement dans l'eau ou le dichlorométhane.

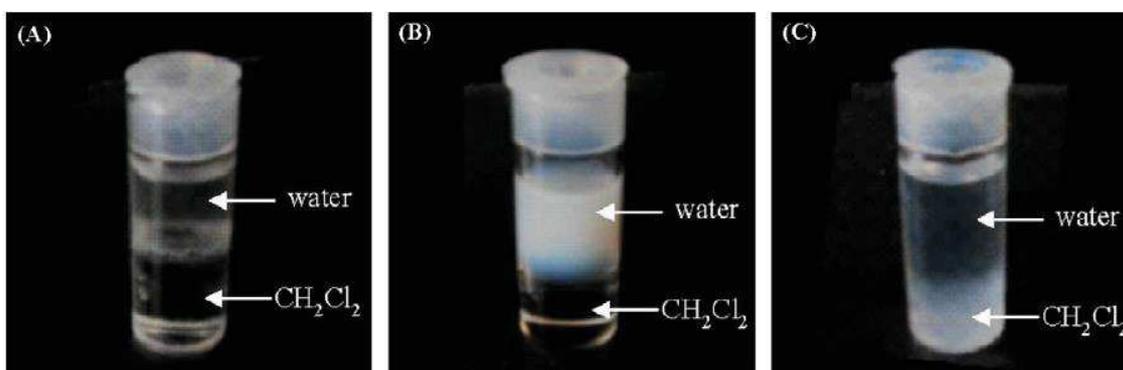


Figure 44 : Comportement de nanoparticules de silice de 100 nm de diamètre (a) hydrophobisées sur un seul hémisphère, (b) vierges ou (c) entièrement hydrophobisées dans un système eau/dichlorométhane [97]

Des résultats similaires ont été obtenus dans des mélanges eau/toluène par Wang *et al.* [103] avec des dimères asymétriques silice/PS ou encore par Yin *et al.* [100] avec des silices modifiées asymétriquement par du MPS.

Au final, ce type d'essais rapides et simples à mettre en place semble très utile pour vérifier rapidement si les objets possèdent un caractère asymétrique (de type polaire versus apolaire) ou non.

I-3.4.3 Adsorption sélective de nanoparticules d'or

La troisième et dernière technique relevée dans la littérature pour souligner le caractère asymétrique de certaines modifications de surface, est l'utilisation de nanoparticules d'or. En effet, des fonctions chimiques telles que les amines ou les thiols sont connues pour avoir une affinité forte pour l'or [105]. Ainsi, certains auteurs ont utilisé des organosilanes porteurs d'une fonction amine pour la modification régiosélective de nanoparticules de silice. Il leur a été ensuite possible dans un deuxième temps de mettre en évidence cette anisotropie par le biais de l'adsorption sélective de nanoparticules d'or uniquement sur l'hémisphère fonctionnalisée amine (cf. Figure 45).

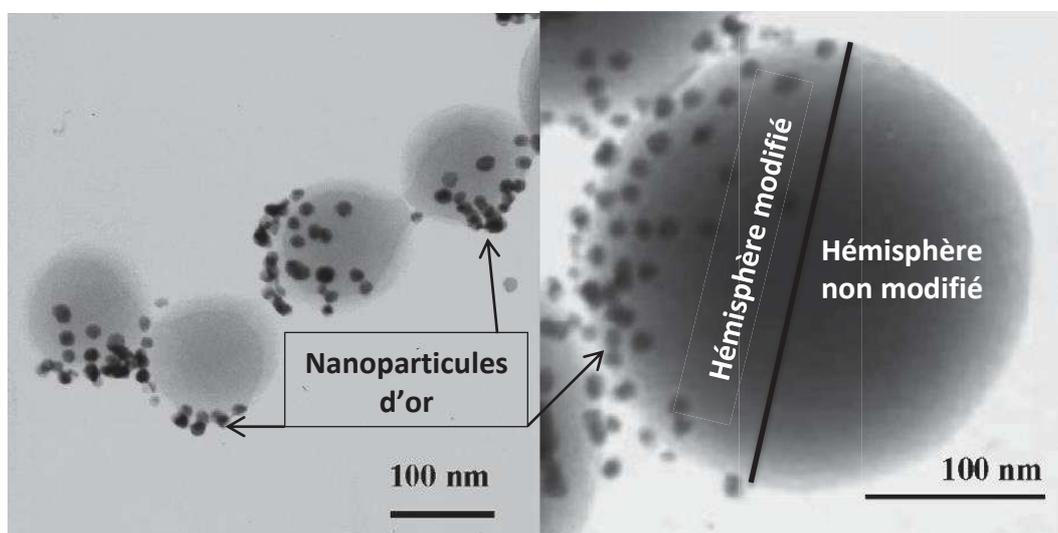


Figure 45 : Exemple d'adsorption sélective de nanoparticules d'or sur des silices modifiées de façon asymétrique par un aminosilane [97]

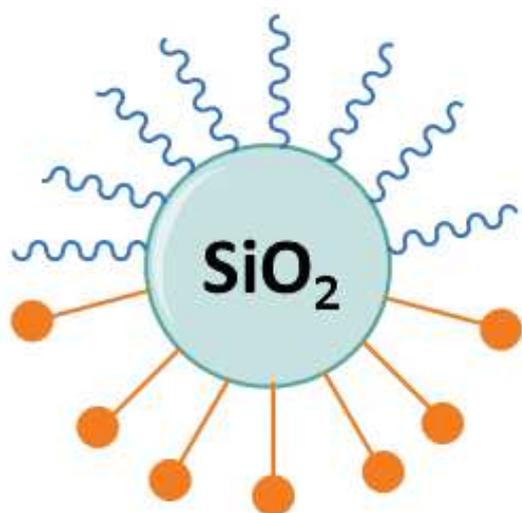
I-4. Conclusion

Dans ce second volet du chapitre bibliographique, un état de l'art des stratégies de synthèse et de modification de surface nécessaires à la fabrication de nanoparticules complexes, en particulier de colloïdes hybrides asymétriques silice/polymère, a été réalisé. Compte tenu de l'application visée pour ces colloïdes, la méthode de synthèse choisie est une réaction en émulsion basée sur une séparation interne de phase. Cette méthode nous apparaît comme la seule applicable en laboratoire pour la synthèse de dimères de type Janus avec la morphologie souhaitée et dans des quantités suffisantes pour viser une mise en œuvre par voie fondue de mélanges de polymères.

Le chapitre qui suit a ainsi pour objectif de réussir la mise au point de ce type de colloïdes hybrides asymétriques.

Chapitre II Obtention de colloïdes hybrides asymétriques de type Janus

Dans ce second chapitre consacré à la synthèse de nanoparticules hybrides asymétriques de type Janus, la démarche originale utilisée pour obtenir ces colloïdes est rapportée. Dans un premier temps, les tentatives de reproductibilité des modes opératoires décrits dans la littérature et qui avaient été sélectionnés sont rapportées. Ces dernières ayant échouées, un nouveau protocole a été développé. Après avoir clairement détaillé chacune des différentes étapes de cette synthèse, les paramètres réactionnels qui ont été étudiés dans le but d'optimiser le protocole expérimental de nos synthèses sont décrits. Enfin, cette partie s'achève sur la mise en évidence du caractère anisotrope des nanoparticules de type Janus obtenues.



Sommaire

II-1.	REACTIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	73
II-1.1.	<i>Les réactifs utilisés</i>	73
II-1.2.	<i>Les techniques de diffusion et diffraction de la lumière</i>	73
II-1.3.	<i>Les techniques de microscopie électronique</i>	74
II-2.	REPRODUCTIBILITE DE MODES OPERATOIRES DE LA LITTERATURE.....	74
II-2.1.	<i>Synthèses de nanohybrides silice/polymère en une seule étape</i>	74
II-2.1.1	Mode opératoire de Lu <i>et al.</i> [6].....	75
II-2.1.2	Comparaison avec le protocole de Wang <i>et al.</i> [102].....	76
II-3.	NOUVEAU PROTOCOLE DE SYNTHESE DEVELOPPE AU C2MA.....	77
II-3.1.	<i>Schéma de principe</i>	77
II-3.2.	<i>Description des différents stades</i>	78
II-3.2.1	Formation des nanoréacteurs via une miniémulsion	78
II-3.2.2	Formation des nanoparticules de silice Janus (étape 1).....	79
II-3.2.3	Ajout et diffusion du monomère dans le latex (étape 2).....	80
II-3.2.4	Croissance de la partie organique par polymérisation en émulsion (étape 2).....	81
II-3.2.5	Purification des colloïdes hybrides obtenus	81
II-3.3.	<i>Optimisation du protocole</i>	82
II-3.3.1	Etude de l'effet de la concentration en tensioactif et du protocole d'ultrasons .	82
II-3.3.2	Nature et concentration de la base	88
II-3.3.3	Ratio MPS/TEOS.....	90
II-3.3.4	Cinétique d'hydrolyse/condensation de la mixture TEOS/MPS	92
II-3.3.5	Temps de diffusion du monomère dans le milieu	93
II-3.3.6	Nature du monomère	94
II-3.3.7	Temps de polymérisation.....	95
II-3.4.	<i>Mise en évidence du caractère anisotrope des colloïdes silice/PS</i>	96
II-3.4.1	Analyses chimiques élémentaires à l'échelle nanométrique.....	96
II-3.4.2	Milieu biphasique eau/toluène.....	100
II-3.4.3	Caractérisations des dimères silice/PMMA	100
II-3.5.	<i>La difficile question de l'évaluation du rendement</i>	101
II-4.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	102

II-1. Réactifs et techniques expérimentales

II-1.1. Les réactifs utilisés

Le Tableau 1 ci-dessous regroupe l'ensemble des réactifs utilisés dans la fabrication des nanoparticules de ce travail de recherche :

Tableau 1 : Liste des réactifs

Désignation	Provenance	Formule chimique
Tétraéthoxysilane (TEOS)	RECTAPUR	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$
Méthacryloxypropyl-triméthoxysilane (MPS)	WACKERS SILICON	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$
Hexadécane (HD)	PROLABO	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$
Styrène (St)	SIGMA ALDRICH	C_8H_8
Méthacrylate de méthyle (MMA)	SIGMA ALDRICH	$\text{CH}_2=\text{CCO}_2\text{CH}_3$
Azobis(isobutyronitrile) (AIBN)	FLUKA	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$
Dodécylsulfate de sodium (SDS)	RECTAPUR	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$
Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)	PROLABO	$((\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$
Ethanol (EtOH)	SIGMA ALDRICH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Ammoniaque	MERCK	NH_4OH
Soude	PANREAC	NaOH
Potasse	PROLABO	KOH

II-1.2. Les techniques de diffusion et diffraction de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique d'analyse spectroscopique non destructive permettant d'accéder à la distribution de taille de différents objets allant de 1 nm jusqu'à quelques microns (maximum admis 3 μm) en suspension dans un liquide porteur. En effet, contrairement aux techniques de granulométries laser traditionnelles qui reposent sur le principe de la diffraction de Fraunhofer, la DLS utilise la diffusion de Rayleigh. L'intensité de cette diffusion varie au cours du temps du fait du mouvement Brownien des objets (nanoparticules, chaînes de polymères) dans le milieu porteur. Une fonction d'autocorrélation permet de caractériser la variation des intensités mesurées, variation directement liée au rayon hydrodynamique des objets considérés (équation de Stokes-Einstein). Le rayon hydrodynamique mesuré correspond au rayon d'une sphère théorique équivalente entourée de la couche diffuse. Ainsi, des contre-ions adsorbés ou des chaînes

de polymères greffées à la surface des objets étudiés sont donc pris en compte par cette méthode. C'est pourquoi les tailles moyennes obtenues (rayons hydrodynamiques moyens) ont, suivant le cas, une valeur légèrement supérieure aux rayons réels moyens obtenus par granulométrie laser ou par microscopie électronique.

II-1.3. Les techniques de microscopie électronique

Les techniques de microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET) sont toutes deux largement utilisées en science des matériaux du fait de leur excellente résolution (de l'ordre du nanomètre) et des nombreuses informations pouvant être recueillies (topographie, composition chimique notamment). Le principe de base de ces deux techniques (MEB et MET) est très similaire. Les échantillons analysés sont bombardés par un faisceau électronique (produit par un canon à électrons) et viennent interagir avec la matière. Au final, ce sont les sous-produits (électrons éjectés ou rayonnement X émis en MEB ou phénomènes de diffusion élastique et inélastique du faisceau transmis en MET) de ces interactions électrons-matière qui sont récupérés par des détecteurs dédiés et qui fournissent l'ensemble des informations. Succinctement, en MEB, les électrons secondaires (SE) sont des électrons éjectés de faible énergie (environ 50 eV) très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon et qui fournissent des informations sur la topographie (surface) de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés (BSE) ont une énergie beaucoup plus élevée (jusqu'à 30 keV) et interagissent directement avec les noyaux atomiques de l'échantillon considéré fournissant une information sur le numéro atomique de ces derniers, une image dite en contraste de phase est alors obtenue. Enfin lors de la désexcitation des atomes soumis au bombardement électronique, l'analyse des émissions de rayon X permet d'obtenir la nature chimique des atomes en présence voire de les quantifier.

II-2. Reproductibilité de modes opératoires de la littérature

II-2.1. Synthèses de nanohybrides silice/polymère en une seule étape

L'objectif de cette partie a été clairement énoncé précédemment : il s'agit de réussir à produire des colloïdes hybrides asymétriques. La Partie II de l'état de l'art a permis de conclure sur les stratégies et protocoles associés les plus prometteurs (cf. I-4, p. 69), compte tenu du cahier des charges (cf. I-3.2 p.56) précédemment établi.

II-2.1.1 Mode opératoire de Lu *et al.* [6]

Dans un premier temps, c'est le protocole issu de la publication de Lu *et al.* [6], détaillé dans le paragraphe I-3.3.3 (p.61) du chapitre bibliographique, qui a été choisi. La méthode décrite par les auteurs a été reproduite le plus fidèlement possible (échantillon dénommé « One step Lu »). Notons juste qu'il n'a pas été possible d'appliquer le même protocole d'ultrasons puisque la sonde disponible au C2MA est limitée à 400W au lieu d'un minimum de 500W pour l'appareillage utilisé par les auteurs. Dès ces premiers essais, de nombreuses interrogations ont été soulevées concernant ce protocole. Tout d'abord en ce qui concerne le choix d'utiliser le CTAB comme tensioactif. En effet, et ce malgré plusieurs tentatives, la miniémulsion pourtant stable obtenue à la fin du protocole d'ultrasons précipite systématiquement lors de l'ajout d'ammoniaque. Cette apparition d'un précipité blanchâtre lors du changement de pH est visible par diffusion de la lumière (DLS). Le pic d'agglomérats correspondant est entouré en rouge sur la Figure 46.

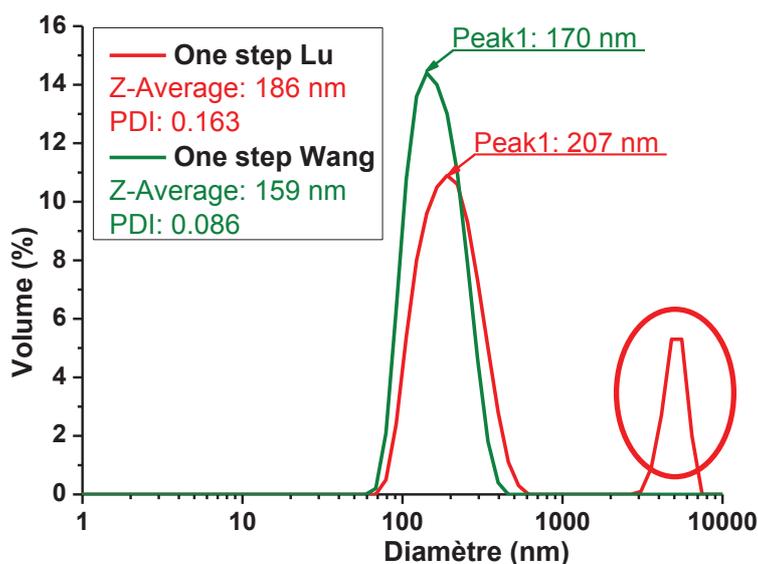


Figure 46 : Distribution des tailles en volume de l'émulsion obtenue après changement de pH pour les échantillons «One-step Lu» et « One-step Wang »

Par ailleurs, un doute demeure sur la quantité d'agent de couplage (MPS) à utiliser. En effet, contrairement à ce qui est annoncé dans le corps de la publication [6] où il est indiqué que la quantité de MPS est égale à seulement 5 % de la quantité de TEOS pour toutes les synthèses, on s'aperçoit dans le tableau expérimental fourni en annexe par les auteurs (cf. Tableau 2) que ce n'est pas du tout le cas. Par exemple, dans le cas du protocole numéro 3, il

est 10 fois plus élevé (la quantité de MPS utilisée représente 50% de la masse de TEOS introduite).

Tableau 2 : Détails des protocoles utilisés par Lu *et al.* [6]

Run	St (g)	TEOS (g)	MPS (g)	Sonication Power (W)	Surfactant (mM)		AIBN (g)	HD (g)	Water (g)
					CTAB	SDS			
1	7	3	0.5	500	1	—	0.14	0.4	40
2	8	2	0.5	500	1	—	0.16	0.4	40
3	9	1	0.5	500	1	—	0.18	0.4	40
4	8	2	0.5	600	1	—	0.16	0.4	40
5	8	2	0.5	800	1	—	0.16	0.4	40
6	8	2	0	500	1	—	0.16	0.4	40
7	8	2	0.5	500	—	10	0.16	0.4	40

Ces premiers essais ont donc été décevants et non concluants. Pour tenter de surmonter et comprendre ces premiers échecs, la publication de Wang *et al.* [103] qui reprend la même stratégie de séparation de phase en une étape est discutée dans le paragraphe suivant.

II-2.1.2 Comparaison avec le protocole de Wang *et al.*[103]

Wang *et al.*[103] ont utilisé un protocole très proche du précédent. Cependant, quelques différences sont à relever. Tout d’abord, les auteurs ont utilisé le SDS (solution à 8 mM) comme tensioactif et non le CTAB. Ainsi, la seconde synthèse réalisée au C2MA et dénommée « One-step Wang » reprend le protocole de Wang *et al.*[103] à l’exception de l’ajout des nanoparticules de fer. Contrairement à l’échantillon «One-step Lu» réalisé avec le CTAB comme tensioactif (cf. Figure 46), aucune précipitation n’a été observée à l’œil nu lors de l’ajout d’ammoniaque lorsque le SDS a été utilisé. Ces observations ont été confirmées par l’absence de pic d’agglomérat sur la courbe de DLS de la Figure 46. Toujours par comparaison avec «One-step Lu», le pic majoritaire (Peak 1) obtenu pour « One-step Wang » est plus fin et décalé vers les petites tailles passant de 207 à 170 nm. L’autre paramètre important : l’indice de polydispersité (noté PDI) évolue lui aussi dans le sens d’une miniémulsion plus stable et monodisperse passant de 0,163 à 0,086.

Le latex blanchâtre obtenu en fin de synthèse est dilué dans de l’eau distillée puis déposé sur une grille (cuivre avec film de carbone) d’observation de microscopie électronique. Cette même grille a ensuite été observée à la fois par transmission (MET) à l’Université de

Montpellier II (UM2) et par microscopie électronique à balayage (MEB) au C2MA (cf. Figure 47). Pour la première, des dimères Janus Silice/PS (entourés en vert) semblables à ceux obtenus par Lu *et al.* [6] (cf. Figure 39 p.64) sont observés. Cependant, le rendement apparent est peu satisfaisant. En effet, de nombreuses petites billes supposées minérales ainsi que des structures organiques de tailles plus importantes sont observées (cf. flèches bleues et rouges de la Figure 47).

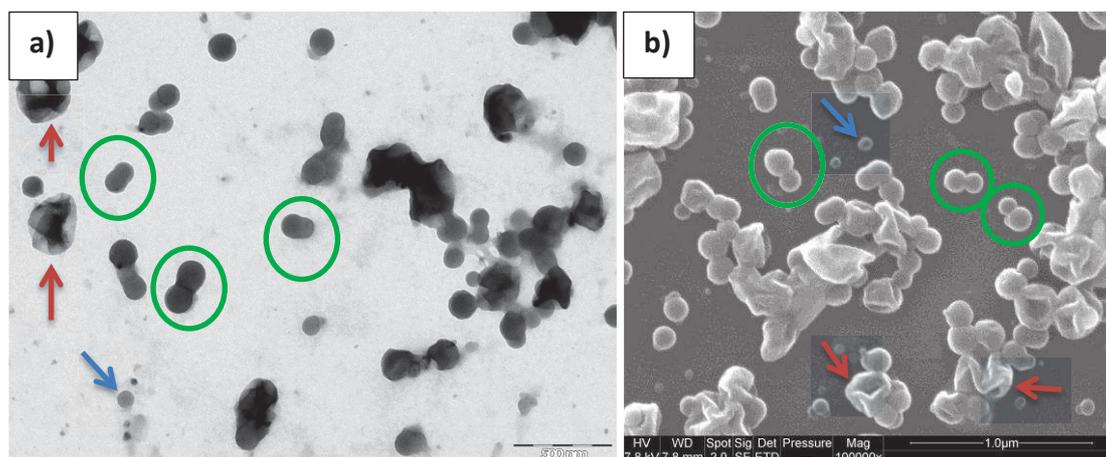


Figure 47 : One-step Wang observé au MET de l'UM2 (à gauche) et au MEB du C2MA (à droite)

C'est pourquoi, face à la complexité que représentent ces systèmes et aux difficultés rencontrées pour reproduire les synthèses décrites dans les deux publications précédentes, une nouvelle approche tentant de mieux découpler ces phénomènes complexes a été développée. Cette dernière s'appuie sur l'hypothèse que si une séparation de phase peut avoir lieu pour une composition organique TEOS/MPS/HD/St, elle devrait normalement pouvoir également avoir lieu pour un système TEOS/MPS/HD (sans styrène). Ce système simplifié devenant la première étape du protocole de synthèse.

II-3. Nouveau protocole de synthèse développé au C2MA

II-3.1. Schéma de principe

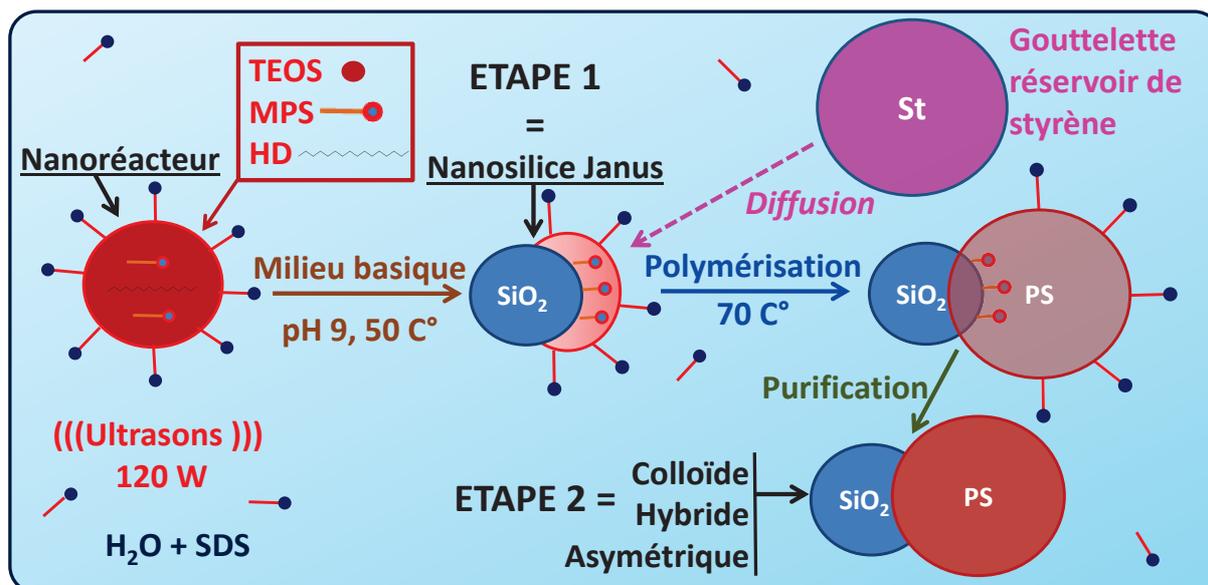


Figure 48 : Schéma de principe du nouveau protocole en deux étapes de synthèse des colloïdes asymétriques SiO_2/PS à morphologie bonhomme de neige développé au C2MA

Comme le montre le schéma de la Figure 48, le nouveau protocole développé au C2MA comporte deux étapes importantes dans la formation des dimères Janus silice/PS. Cette stratégie en deux étapes distinctes (« two-pots ») modifie complètement le chemin réactionnel par rapport à celui de la stratégie en une étape (« one-pot ») décrite dans la littérature. La différence majeure entre ces deux voies est l'introduction dans notre protocole d'une première étape où une nanosilice de type Janus est d'abord formée (cf. étape 1 de la Figure 48) avant l'introduction de la partie polystyrène pour obtenir le colloïde asymétrique silice/polymère attendu (cf. étape 2 de la Figure 48).

II-3.2. Description des différents stades

II-3.2.1 Formation des nanoréacteurs via une miniémulsion

Le premier stade de ce nouveau protocole reste la formation de la miniémulsion où chaque gouttelette représente un nanoréacteur. Pour rappel, une miniémulsion est une émulsion dont les tailles des gouttelettes et/ou particules dispersées sont inférieures à $1 \mu\text{m}$. Pour ce faire, les phases aqueuse et organique sont préparées séparément. La phase organique est composée d'un précurseur de silice : le tétraéthoxysilane (TEOS), d'un agent de couplage : le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) et d'un co-stabilisant : l'hexadécane (HD). Ces trois composés sont miscibles et forment une phase organique homogène. La quantité d'HD est fixée à 40% de la masse de TEOS introduite, tandis que le

ratio TEOS/MPS est discuté au paragraphe II-3.3.3 (p.90). La phase aqueuse est une solution d'eau déionisée et d'un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS). La concentration optimale en tensioactif de la phase aqueuse est discutée ci-après dans le paragraphe II-3.3.1 (p.82).

Les deux phases sont mélangées par agitation magnétique pendant 10 min à température ambiante (25 °C). Une sonde à ultrasons (*Digital Sonifier, BRANSON*, cf. Figure 49) est ensuite utilisée pour former la miniémulsion (le choix du protocole d'ultrasons standard fait l'objet du paragraphe II-3.3.1, p.82). Durant cette étape le réacteur est plongé dans un bain d'eau afin d'éviter un échauffement trop grand dû aux ultrasons. Cette étape d'ultrasons est importante pour la suite de la synthèse. En effet, de la taille et de la bonne monodispersité des nanoréacteurs formés durant cette étape dépendra la taille et la polydispersité de la partie inorganique (silice) des futurs dimères silice/PS Janus.



Figure 49 : Montage utilisé pour la sonification du mélange réactionnel afin d'obtenir une miniémulsion

II-3.2.2 Formation des nanoparticules de silice Janus (étape 1)

La transformation des nanogouttelettes organiques homogènes en nanoparticules de silice (SiNPs) Janus est provoquée par une basification du milieu. Cette étape est la clé du protocole développé au C2MA pour générer l'asymétrie recherchée. En effet, cette dernière doit permettre, d'après notre hypothèse, une séparation interne de phase engendrant la formation pour chaque nanoréacteur de deux parties distinctes. La première partie est

constituée de silice provenant de la condensation du TEOS, la seconde partie est organique et composée de l'HD et du MPS (hydrolysé et/ou condensé) introduits initialement. Compte tenu de la structure chimique du MPS qui comporte à la fois une partie silane et une partie organique, une auto-organisation de cet agent de couplage à l'interface entre la silice en formation (TEOS) et l'hexadécane de chaque nanoréacteur est supposée aboutir à la nanosilice Janus décrite via l'étape 1 de la Figure 48. Le but étant dans une seconde étape d'arriver à diffuser des unités monomères avec un amorceur radicalaire dans la partie organique et de les polymériser pour former la partie polymère des dimères asymétriques silice/polymère attendus. La copolymérisation du monomère avec des unités MPS (ayant pu condenser sur la partie silice obtenue à partir du TEOS) porteuses d'une fonction méthacrylate polymérisable va permettre de fixer de façon asymétrique et covalente les deux parties minérale et organique.

Un changement de pH est donc réalisé via l'ajout d'une base diluée (nature et concentration de la base discutées au paragraphe II-3.3.2 p.88). La solution basique est ajoutée progressivement dans le milieu réactionnel sous agitation jusqu'à atteindre un pH de 9 environ.

L'ensemble est ensuite chauffé à 50°C et maintenu sous agitation magnétique pendant 3 heures pour permettre la formation des nanoparticules de silice par hydrolyse/condensation du mélange TEOS/MPS (l'influence du ratio massique TEOS/MPS introduit est discutée au paragraphe II-3.3.3, p.90 tandis que la cinétique d'hydrolyse du mélange TEOS/MPS est étudiée au paragraphe II-3.3.4, p.92).

A la fin de cette étape, un premier contrôle de taille est réalisé par diffusion de la lumière (DLS, *Nanosizer ZS, Malvern*). Une goutte du latex obtenu est dispersée dans 40mL d'eau déionisée. Il est à noter que ce facteur de dilution utilisé pour la DLS a également été utilisé pour la microscopie électronique (MEB et MET).

II-3.2.3 Ajout et diffusion du monomère dans le latex (étape 2)

Un mélange de monomère et d'amorceur (AIBN) est directement ajouté au milieu réactionnel à température ambiante (25 °C) et sous agitation magnétique (nature et quantité de monomère introduites discutées au paragraphe II-3.3.6 p.94). Il est impératif de bien vérifier que la température du système soit redescendue à température ambiante avant de rajouter le mélange monomère/amorceur. Cela afin d'éviter tout risque de

polymérisation du styrène avant que celui-ci n'ait pu diffuser dans la partie organique (HD+MPS) des nanoréacteurs obtenus après l'étape 1. Le temps de diffusion du monomère vers les nanoréacteurs est discuté au paragraphe II-3.3.5 (p.93).

II-3.2.4 Croissance de la partie organique par polymérisation en émulsion (étape 2)

La polymérisation en émulsion est ensuite amorcée par une montée en température jusqu'à 70°C sous agitation magnétique. Ce temps de polymérisation est fixé à 3h suite aux essais de cinétiques de polymérisation effectués (cf. Figure 64, paragraphe II-3.3.7, p.95). A la fin de cette étape (3 h à 70°C), un second contrôle de taille par DLS des nanoparticules « après polymérisation » est réalisé dans les mêmes conditions qu'en fin d'étape 1 (cf. II-3.2.2).

II-3.2.5 Purification des colloïdes hybrides obtenus

Dans l'optique d'une incorporation ultérieure par voie fondue à un polymère ou un mélange de polymères, les colloïdes finaux obtenus sont purifiés en fin de réaction. Pour limiter le risque d'agglomération les latex obtenus ont d'abord été lyophilisés (Alpha 1-2 LDplus, Fisher Scientific cf. Figure 50) avant de procéder à un lavage des poudres avec différents solvants pour éliminer les différents réactifs résiduels. De l'azote liquide est utilisé pour congeler la suspension qui est ensuite mise à lyophiliser pendant un minimum de 12 h (-55 °C, 0.01 mbar). Une poudre très fine et volatile est obtenue et immédiatement redispersée dans un solvant de lavage afin de limiter tout risque de dispersion/inhalation. La purification du produit consiste en deux lavages au méthanol (élimination du SDS) suivis de deux lavages au cyclohexane (élimination de l'HD), chaque lavage étant suivi d'un cycle de centrifugation (5 min, 10000 tr/min, cf. Figure 50) pour séparer les particules du solvant chargé des résidus de synthèse (notamment la base, le tensioactif ou encore l'hexadécane).



Figure 50 : Lyophilisateur (à gauche) et centrifugeuse (à droite) utilisés pour sécher et purifier les colloïdes hybrides synthétisés

II-3.3. Optimisation du protocole

Maintenant que les étapes importantes du protocole expérimental de synthèse et les techniques associées ont été décrites, les différents paramètres ayant fait l'objet d'une étude dans le but d'améliorer l'efficacité du protocole sont rapportés dans les sous-paragraphes suivants.

II-3.3.1 Etude de l'effet de la concentration en tensioactif et du protocole d'ultrasons

Trois tensioactifs ont été étudiés : le sodium dodécyl sulfate (SDS), le cétyle triméthylammonium bromide (CTAB) et le polyéthylène glycol nonylphényl éther, respectivement anionique, cationique et non ionique. Parmi tous les essais effectués, seul le SDS a permis d'obtenir une miniémulsion stable après basification du milieu. Le changement de pH déstabilise dans tous les autres cas la miniémulsion et donne un précipité. Il a donc été choisi de travailler avec le SDS comme tensioactif de référence pour la suite de notre étude.

Le SDS semble donc un bon tensioactif pour ce protocole, reste à savoir s'il existe une concentration optimale. Dans la littérature, les concentrations en SDS à 10 mM [6] et 8 mM [103] ont déjà été décrites. Le but est d'obtenir une miniémulsion la plus monodisperse et la plus stable possible. Une fois formés, nos nanoréacteurs ne doivent pas coalescer et le processus de séparation interne de phase doit pouvoir se produire à l'intérieur de chacune des nanogouttelettes de façon indépendante et « cloisonnée ». En effet, ces gouttelettes

doivent être suffisamment bien stabilisées pour que lors de la perte d'homogénéité du système due au changement de pH et à l'hydrolyse/condensation du mélange TEOS/MPS, aucune espèce ne soit « éjectée » du nanoréacteur. Ces considérations vont plutôt dans le sens d'une concentration importante en tensioactif (\geq à la concentration micellaire critique) pour s'assurer de la saturation de la surface des gouttelettes par les molécules de tensioactif. Cependant, contrairement à la méthode « one-pot » décrite dans la littérature où le monomère est déjà présent dans la « gouttelette-initiale », nous devons être vigilants dans le cas du protocole que nous développons à la seconde étape « ajout du monomère ». En effet, pour que notre protocole fonctionne correctement, il faut que le monomère diffuse uniquement dans la partie organique des nanoréacteurs obtenus après l'étape 1. Pour ce faire, la formation de micelles de tensioactif dans le mélange réactionnel doit être évitée. Le risque étant que ces micelles piègent également du monomère et donnent, en plus des hybrides attendus, des particules de PS pur en fin de polymérisation. Il peut donc sembler plus intéressant de se placer à une concentration inférieure ou égale à la concentration micellaire critique (CMC) de notre tensioactif, soit pour le SDS 8mM. C'est la raison pour laquelle une troisième concentration largement inférieure à la CMC du SDS a également été étudiée. Trois concentrations en SDS sont ainsi testées : 10, 8 et 1 mM. Le système parfait serait pour nous, une miniémulsion où la totalité des molécules de tensioactif participe à la stabilisation des microgouttelettes (pas ou peu de molécules de SDS libres dans l'eau). La concentration en unités de tensioactif à la surface des nanoréacteurs doit donc être un compromis. Elle doit être suffisamment grande pour stabiliser les gouttelettes formées et limiter au maximum les phénomènes de coalescence. En revanche, une concentration trop élevée pourrait également amener, au cours de la réaction, une libération de molécules de tensioactif qui formerait les micelles que nous cherchons à éviter.

Dans un premier temps, deux protocoles de sonification ont été étudiés pour une concentration en SDS de 8 mM. Les deux protocoles sont basés sur la même quantité d'énergie totale fournie au système pour former l'émulsion. En effet, ils délivrent chacun 5 min d'ultrasons à une puissance de 120 W (soit 30 % de l'amplitude maximale de l'appareillage utilisé). La différence entre les deux modes opératoires réside dans la façon d'appliquer les 5 minutes d'US. Le premier protocole (« Protocole 1 ») se compose de 10 périodes de 30s d'US (pulsations longues) espacées entre elles par des périodes dites "de

repos" de 30s. Le second (« Protocole 2 ») est basé sur des pulsations courtes d'US de 1 s espacées entre elles par des périodes de repos de 3 s. Ce second protocole a été choisi pour éviter tout éventuel échauffement de la solution durant le traitement aux ultrasons. Afin d'assurer un meilleur suivi, la température du milieu ainsi que le diamètre moyen obtenu par DLS ont été mesurés durant l'application de ces deux protocoles et les valeurs obtenues ont été compilées sur le graphique de la Figure 51.

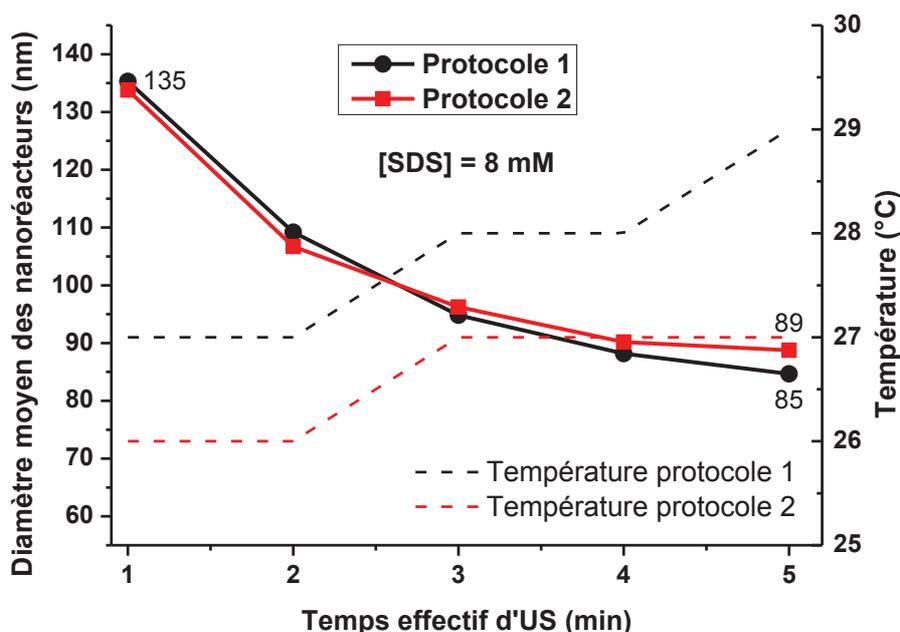


Figure 51 : Evolution de la taille des gouttelettes et de la température du milieu réactionnel lors de la formation de la miniémulsion en fonction du protocole d'ultrasons appliqué

A première vue, les deux protocoles ont la même influence sur l'évolution de la taille des nanoréacteurs au cours du traitement. Une décroissance est observée avec des tailles de gouttelettes qui passent d'environ 135 nm pour $t = 1$ min à environ 85-90 nm au bout de 5 min de traitement effectif d'ultrasons. Cette diminution progressive des tailles des gouttelettes de la miniémulsion au cours du traitement aux ultrasons est visible à l'œil nu par une augmentation progressive de la transparence du milieu (cf. Figure 52).

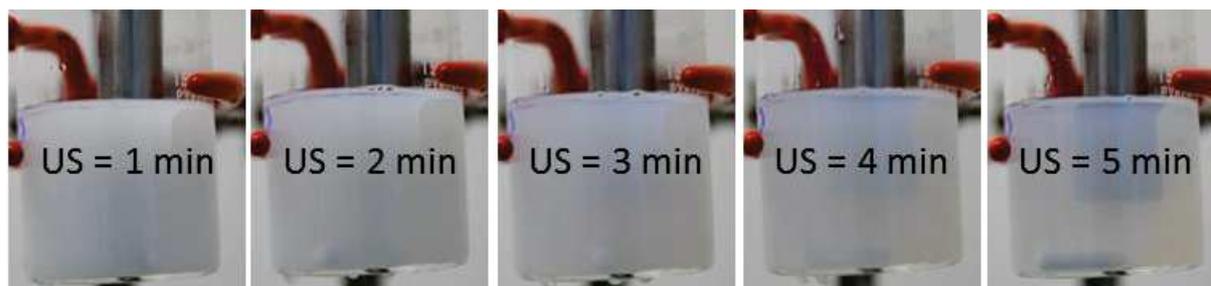


Figure 52 : Evolution de la transparence du milieu réactionnel pendant le traitement aux ultrasons (protocole 1, $[SDS]= 1 \text{ mM}$).

En ce qui concerne la température, celle-ci augmente légèrement plus pour le protocole 1. Elle passe de 25 °C avant US à 29 °C en fin de traitement pour le protocole 1, alors qu'elle atteint seulement 27 °C degrés pour le protocole 2. Cependant, lorsque la procédure de synthèse est poursuivie de façon classique pour aller jusqu'à la synthèse des dimères silice/PS, une nette différence apparaît selon le protocole d'US utilisé. Lorsque le protocole 1 est choisi, le nombre de dimères ayant la morphologie attendue est élevé (cf. cercles vert de la Figure 53.a). Dans le cas du protocole 2, le changement de pH (soude 0,1 M) qui suit l'étape d'US provoque la formation d'un précipité (cf. photo Figure 53.b) et empêche la bonne continuation de la procédure de synthèse. En conclusion, le protocole 1 qui utilise des pulsations d'US longues (30s) a donné les meilleurs résultats lorsque la procédure de synthèse est menée jusqu'à son terme. Par conséquent c'est ce traitement d'ultrasons qui a été retenu pour la suite de l'étude.

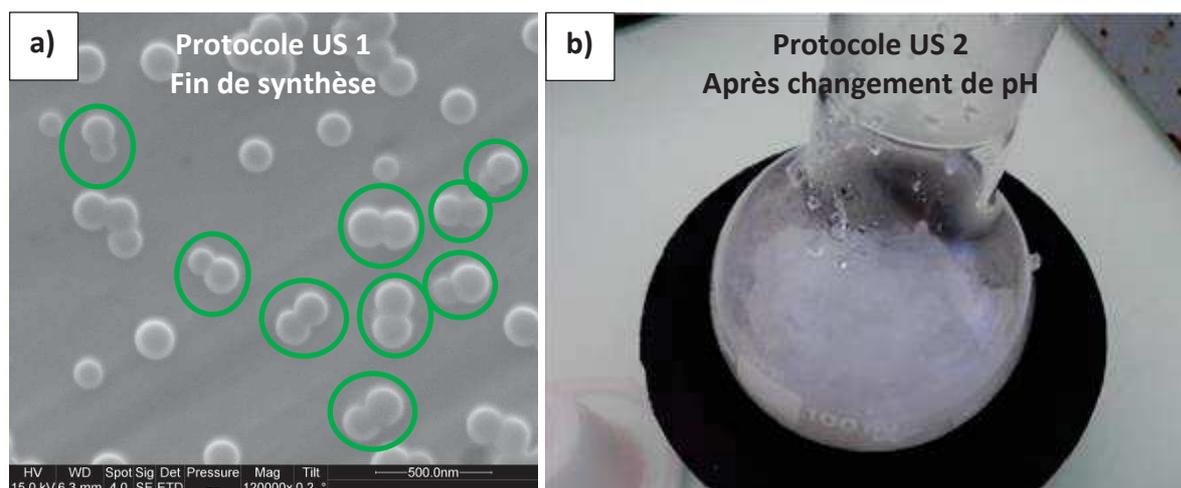


Figure 53 : Clichés MEB du latex final obtenu avec le protocole d'US n°1 (a) et photo du précipité après changement de pH survenu avec le protocole d'US n°2 (b)

L'hypothèse émise pour expliquer ces résultats serait une mauvaise homogénéisation du mélange TEOS/MPS/HD à l'intérieur des nanoréacteurs dans le cas des pulsations ultrasonores courtes de 1 s. Cependant cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée expérimentalement.

La procédure d'US ayant été choisie (protocole 1), nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration en tensioactif. La Figure 54 trace les évolutions de taille de la miniémulsion, avec le protocole 1 d'US, pour des solutions de SDS de 1 et de 8 mM.

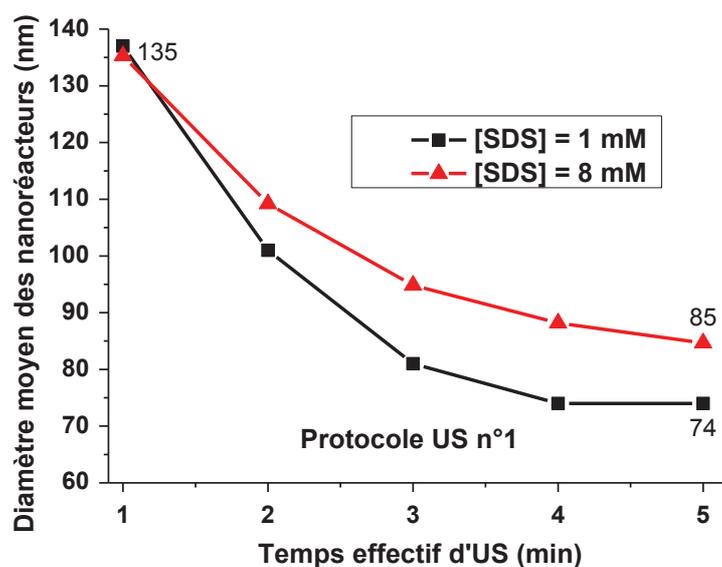


Figure 54 : Evolution de la taille des nanoréacteurs en fonction de la concentration en SDS lors de la formation de la miniémulsion avec le protocole 1 d'US

La solution la plus faiblement concentrée en SDS (1 mM) permet d'obtenir la miniémulsion la plus fine (74 nm). Ainsi, pour atteindre les tailles les plus petites, il semble plus intéressant de se fixer à une concentration en SDS de 1 mM. Cette faible concentration en SDS aurait également comme avantage de minimiser un peu plus le risque d'avoir dans le système des molécules de SDS libres. Ces unités pourraient former des micelles qui elles-mêmes pourraient perturber la synthèse en entrant en compétition pour la diffusion du styrène durant l'étape 2 avec les gouttelettes de la miniémulsion. Le dernier paramètre étudié pour cette étape de formation des nanoréacteurs a été la puissance des US délivrée. La Figure 55 montre l'influence de l'intensité du traitement aux ultrasons utilisée sur la valeur des tailles des nanoréacteurs obtenues lors de la formation de la miniémulsion.

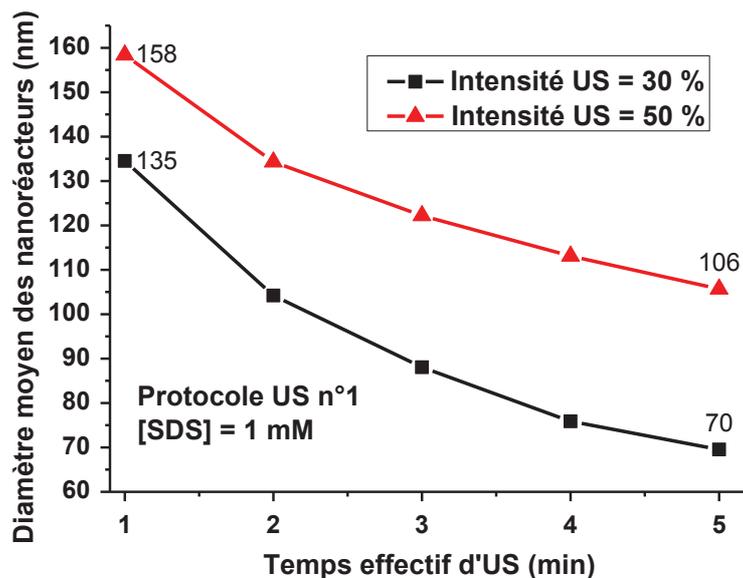


Figure 55 : Evolution de la taille des nanoréacteurs lors de la formation de la miniémulsion en fonction de l'intensité délivrée

Ces résultats ne sont pas anodins puisque intuitivement on peut penser que plus la puissance apportée au système est importante, plus elle va permettre d'obtenir une émulsion fine. Compte tenu de la relativement faible concentration en tensioactif (1 mM), une des hypothèses possibles pour expliquer ces résultats serait qu'au-delà d'une certaine puissance délivrée critique, l'énergie supplémentaire apportée déstabilise la miniémulsion engendrant des phénomènes de coalescence. Par conséquent la puissance à appliquer au système lors de la formation de la miniémulsion est fixée à 30 % (soit environ 120 W) pour la suite de l'étude.

Ces différents essais ont montré le rôle déterminant de cette étape de formation de la miniémulsion et ont permis de fixer un protocole définitif. La stabilité, la taille mais aussi l'homogénéité de la miniémulsion étudiée semble être un compromis délicat entre de nombreux paramètres. On peut citer entre autre la nature et la concentration du tensioactif, la puissance et le temps des pulsations d'ultrasons appliquées.

Compte tenu des résultats présentés ci-dessus la concentration en SDS et le protocole d'ultrasons retenus pour la suite des synthèses sont fixés ainsi :

- ❖ Concentration en SDS = 1 mM
- ❖ Puissance utilisée environ égale à 120 W (= 30% de l'intensité maximale de notre sonde)

- ❖ Pulsations de 30s d'US avec un intervalle de repos de 30s pour un temps effectif d'US de 5 minutes

II-3.3.2 Nature et concentration de la base

L'hydrolyse/condensation du TEOS peut être un phénomène extrêmement rapide. Il peut dépendre notamment du solvant de la réaction, de la nature et de la concentration de la base utilisée et de la température du milieu.

Dans le cas d'un procédé de type Stöber (cf. I-2.1.1 p.46), il est possible de jouer sur différents paramètres expérimentaux pour modifier la cinétique d'hydrolyse/condensation du TEOS. Si on se place dans des conditions favorisant une cinétique rapide (température élevée, base concentrée par exemple), on favorisera la création d'un grand nombre de particules dès les premiers instants de la réaction, consommant une majorité de la quantité de TEOS introduite initialement. Le TEOS résiduel participe ensuite uniquement à la croissance des particules déjà formées. Par conséquent, plus il y a de particules créées initialement et moins il y a de TEOS disponible pour venir faire croître ces particules qui seront d'autant plus petites. A l'inverse, pour un nombre plus limité de particules en croissance, il y a plus de TEOS disponible pour venir les faire croître : les particules obtenues sont plus grosses. Ces deux phénomènes concurrentiels bien connus (formation des nuclei et croissance des particules) et qui ont été largement étudiés dans le cas de l'hydrolyse condensation du TEOS doivent être abordés différemment dans le cas du protocole mis au point au C2MA. En effet, dans le cas d'une miniémulsion et si l'on fait l'hypothèse que nos nano-gouttelettes sont correctement stabilisées (pas de coalescence), le nombre de particules finales sera théoriquement égal au nombre de gouttelettes créées lors de la formation de l'émulsion. La problématique qui se pose au niveau de l'hydrolyse/condensation de la mixture TEOS/MPS est qu'elle doit aider à la réalisation du phénomène de séparation de phase sans le perturber. Un processus d'hydrolyse/condensation suffisamment lent pour que la séparation interne de phase se fasse sans perturbation, doit donc être préférable.

Dans un premier temps, trois bases : la soude (NaOH), l'ammoniaque (NH₄OH) et la potasse (KOH) ont été utilisées à une concentration de 10 mM. La nature de la base ne semble pas être un paramètre critique, puisque pour chacune de ces trois bases, des morphologies de type « bonhomme de neige » ont pu être observées (cf. Figure 56.a-c).

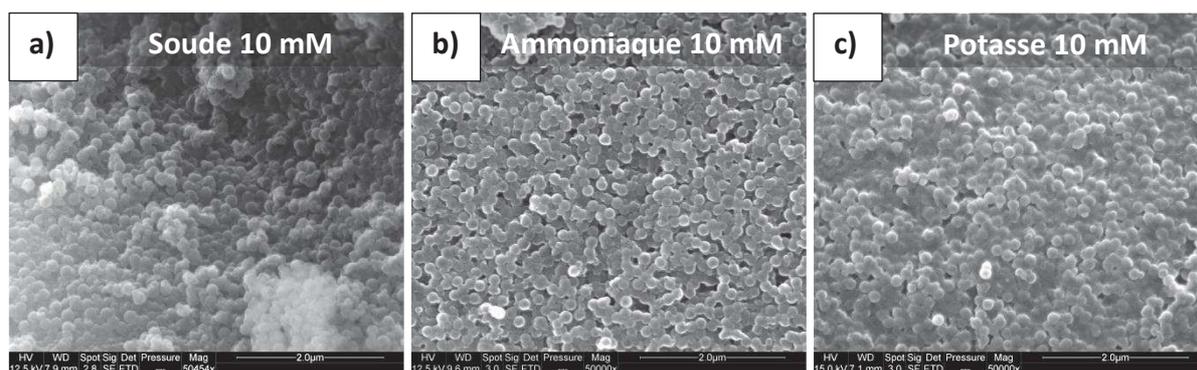


Figure 56 : Clichés MEB (grandissement 50000 fois) de dimères silice/PS après purification obtenus avec 10 mM de (a) soude, (b) d'ammoniaque ou (c) de potasse

Pour évaluer l'influence de la concentration de la base et donc de la cinétique d'hydrolyse/condensation sur la procédure de synthèse, trois concentrations (1 mM, 10 mM et 1 M) ont été testées. La Figure 57 montre les tendances obtenues pour la soude (ces dernières semblent se confirmer également pour les autres bases). Plus la base utilisée est diluée et meilleurs sont les résultats obtenus en termes de nombre de dimères silice/PS observés. En effet, de nombreuses morphologies de type « bonhomme de neige » sont observées sur le cliché correspondant à la plus faible concentration de soude (1 mM, Figure 57.c). On remarque également que la présence de petites billes isolées y est aussi beaucoup plus réduite par rapport à la concentration intermédiaire de 10 mM (Figure 57.b). Lorsque le changement de pH est effectué via de la soude concentrée (Figure 57.a), aucun dimère ne semble avoir été obtenu.

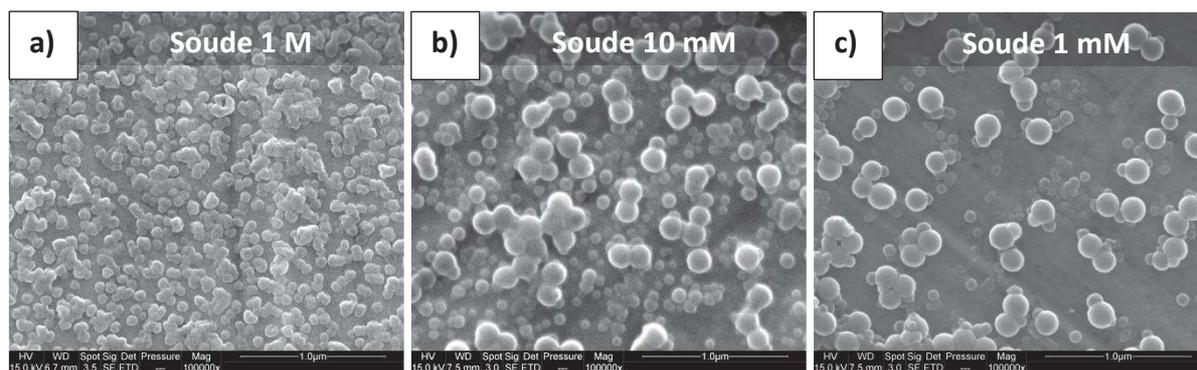


Figure 57 : Clichés MEB (grandissement 100000 fois) de suspension de dimères silice/PS obtenus avec de la soude à (a) 1 M, (b) 10 mM et (c) 1 mM

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces résultats. Tout d'abord, il est raisonnable de penser que l'utilisation d'une base concentrée engendre un changement de pH très rapide (agressif) qui pourrait perturber le phénomène de séparation interne de

phase. A l'inverse, plus la base utilisée est diluée, plus le changement de pH est progressif et meilleurs semblent les rendements obtenus. Cependant, même si l'utilisation de base très diluée (1 mM) semble fournir les meilleurs résultats, les quantités de solution à ajouter pour atteindre le pH visé (pH d'environ 9) deviennent considérables et posent un problème lors du processus de lyophilisation. Il est donc nécessaire de trouver un compromis.

Par conséquent, nous avons choisi de travailler indifféremment avec de la soude, de l'ammoniaque ou de la potasse diluée (10 mM) et d'effectuer le changement de pH de façon progressive (goutte à goutte) pour favoriser une séparation interne de phase que nous qualifierons de « douce ».

II-3.3.3 Ratio MPS/TEOS

La quantité d'agent de couplage (ici le MPS) est un paramètre critique dans l'obtention des hybrides asymétriques silice/polymère désirés. Comme le montre le schéma de la Figure 58, l'agent de couplage est la molécule clé qui assure un lien fort (covalent) entre la partie silice polaire et la partie PS organique.

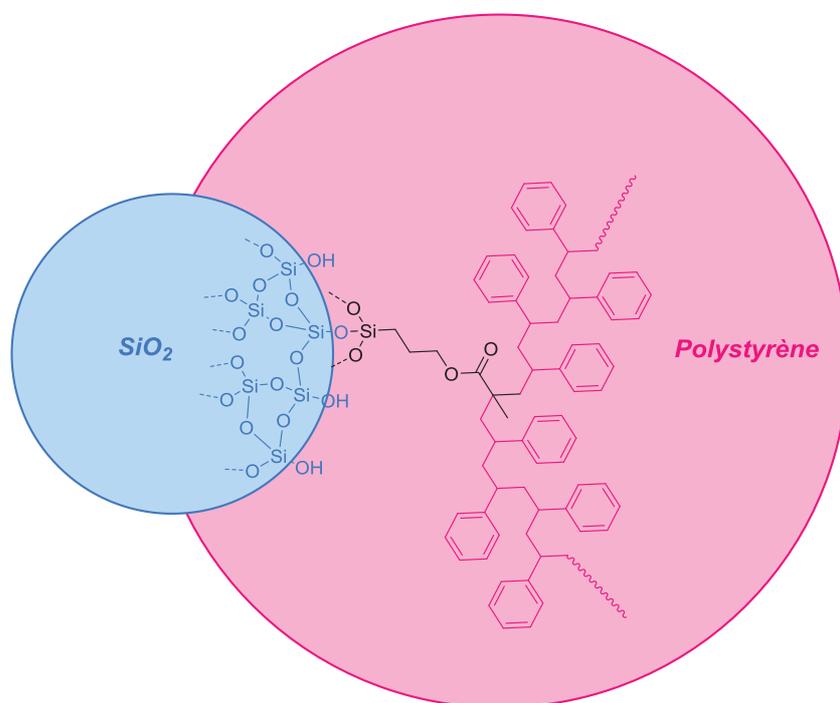


Figure 58 : Schéma de principe mettant en évidence le rôle crucial du MPS (en noir) dans la présence d'un lien covalent entre les parties minérale et organique du dimère SiO_2/PS

Trois taux de MPS exprimés en % massique de la quantité initiale de TEOS (0 %, 5 % et 25 %) ont été étudiés. Les clichés MEB des trois latex obtenus en fin de synthèse sont présentés via la Figure 59 ci-dessous :

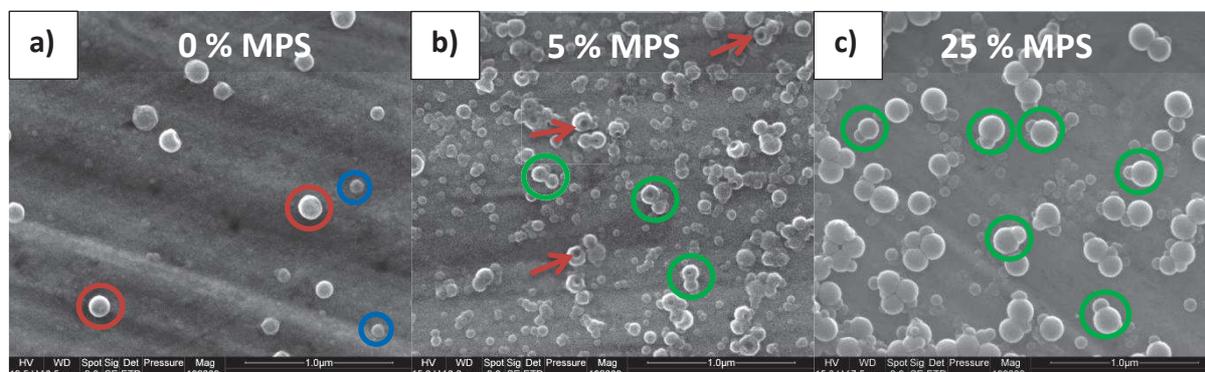


Figure 59 : Clichés MEB (grossis 100000 fois) des latex obtenus en fin de synthèse pour des ratios MPS/TEOS de (a) 0 %, (b) 5 % et (c) 25 % en masse.

En accord avec la littérature [6], en l'absence totale de MPS (Figure 59.a), aucun dimère n'est obtenu (cf. analogie avec la Figure 41 p.65). Des particules de deux tailles distinctes sont observées. Nous avons supposé que les plus grosses (entourées en rouge) étaient des particules organiques (ici PS) alors que les plus fines (entourées en bleu) étaient des nanoparticules de silice issues de l'hydrolyse/condensation du TEOS en miniémulsion. Lorsque qu'une faible quantité de MPS est utilisée (Figure 59.b), quelques dimères silice/PS (entourés en vert) apparaissent. La présence de trous ou plus précisément d'encoches (flèches rouges) sur un grand nombre de particules supposées PS attire également l'attention. Des structures similaires ont été également observées par Perro *et al.* [99] dans le cas de nanoparticules de silice Janus obtenues via l'utilisation d'un nodule de PS qui joue le rôle de masque temporaire (cf. Figure 35 p.59). Dans cette étude, une faible quantité de méthacryloxymethyltriéthoxysilane (MMS) a été utilisée pour faire croître un nodule de PS à la surface de particules de silice. Les liens existants entre particule de silice et nodule de PS étant peu nombreux, il est possible de séparer les colloïdes hybrides silice/PS obtenus par un simple traitement aux ultrasons (45 min à 350 W). Les traces laissées (trous) par les particules de silice après éjection sont visibles sur la Figure 60.b.

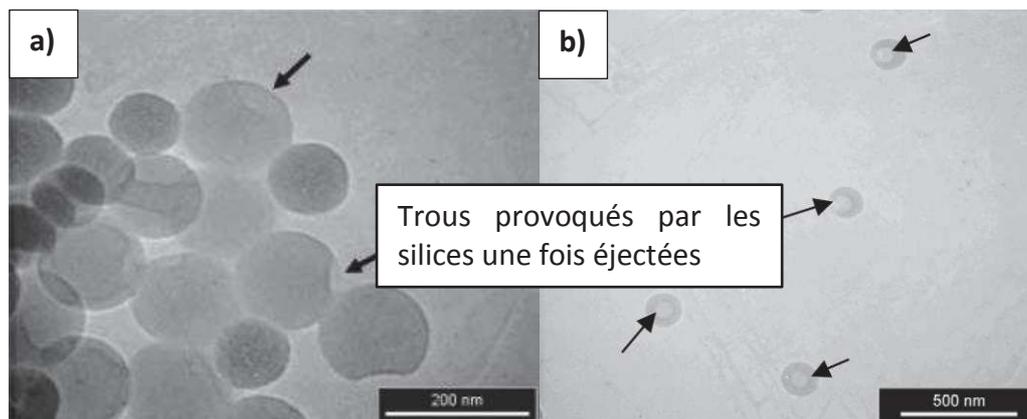


Figure 60 : Clichés TEM de (a) dimères silice/PS et (b) des nodules PS correspondants après éjection de la particule de silice obtenus par Perro et al. [99]

Enfin, c'est le taux le plus élevé en MPS qui donne les meilleurs résultats (Figure 59.c). De nombreux hybrides silice/PS avec la morphologie « bonhomme de neige » attendue sont observables (entourées en vert). Par conséquent, le taux d'agent de couplage fixé pour la suite de l'étude correspond à un ratio MPS/TEOS égal à 25 %.

II-3.3.4 Cinétique d'hydrolyse/condensation de la mixture TEOS/MPS

La cinétique d'hydrolyse/condensation du mélange TEOS/MPS a elle aussi son importance. En effet, Il y a probablement une compétition entre les cinétiques respectives de ces deux composés (TEOS et MPS). Or, d'après nos hypothèses, pour que le phénomène de séparation de phase s'effectue correctement, il est nécessaire que l'hydrolyse/condensation du TEOS ait lieu dans un premier temps puis la polycondensation du MPS à la surface du noyau de silice ainsi formé dans un second temps. Pour vérifier cet ordre de cinétique d'hydrolyse/condensation de la mixture TEOS/MPS, un stage de master [106] a été mené en collaboration avec le Centre des Matériaux de Mines ParisTech (MAT-ENSMP). Ce travail s'est appuyé sur la détection de l'éthanol ou du méthanol relargué lors de l'hydrolyse respective du TEOS ou du MPS à l'aide de la spectroscopie Raman. Il a ainsi été montré que l'hydrolyse du TEOS a bien lieu avant celle du MPS. En effet, le pic correspondant au TEOS disparaît rapidement tandis que celui correspondant à l'éthanol apparaît dès les premiers instants de la formation des nanoparticules de silice Janus indiquant une hydrolyse rapide et totale du TEOS dans le milieu. Au contraire, le pic caractéristique du MPS reste présent tout au long du processus indiquant une hydrolyse partielle et plus lente.

II-3.3.5 Temps de diffusion du monomère dans le milieu

Lors de la seconde étape de la procédure de synthèse, le temps de diffusion (t_{diff}) du mélange styrène/AIBN est un paramètre sensible. Ce paramètre correspond au temps laissé à température ambiante au monomère et à l'amorceur pour diffuser dans les gouttelettes de l'émulsion avant de débuter la polymérisation. En effet, si t_{diff} est trop court les unités monomères n'ont pas le temps nécessaire pour venir remplir les nanoréacteurs. Des essais de synthèse de dimère silice/PS sans temps de diffusion pour le mélange styrène/AIBN (la polymérisation est entamée dès l'ajout du mélange monomère/amorceurs à la solution réactionnelle) se sont soldés par une prise en masse du milieu et ont ainsi clairement montré l'importance de ce paramètre. L'influence du temps de diffusion a donc été étudiée. Pour cela deux valeurs de t_{diff} ont été testées : une première relativement faible qui correspond à 2 h et une seconde beaucoup plus longue qui correspond à 12 h. La Figure 61 montre les résultats obtenus : avec un t_{diff} de 2 h des dimères asymétriques silice/PS sont observés (entourés en vert sur la Figure 61.a), à l'inverse pour le t_{diff} de 12 h aucun dimère silice/polymère n'est observé. Des particules de PS de taille importante ($>> 100$ nm) sont reconnaissables sur les images de MET à leur structure qui du fait des conditions d'analyse donne l'impression d'être de type « core-shell » (flèches rouge de la Figure 61.b) [107,108].

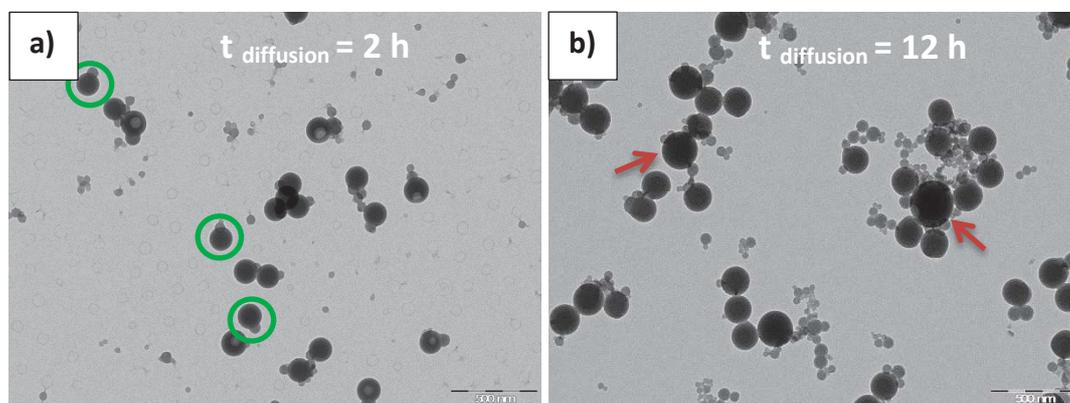


Figure 61 : Clichés MET des latex obtenus à partir d'une la même solution mère mais avec des temps de diffusion de (a) 2 h et (b) 12 h

Ces conclusions tirées de l'analyse des images MET sont confirmées par les analyses DLS, avant et après polymérisation (cf. Figure 62), réalisées sur les mêmes échantillons que ceux de la Figure 61.

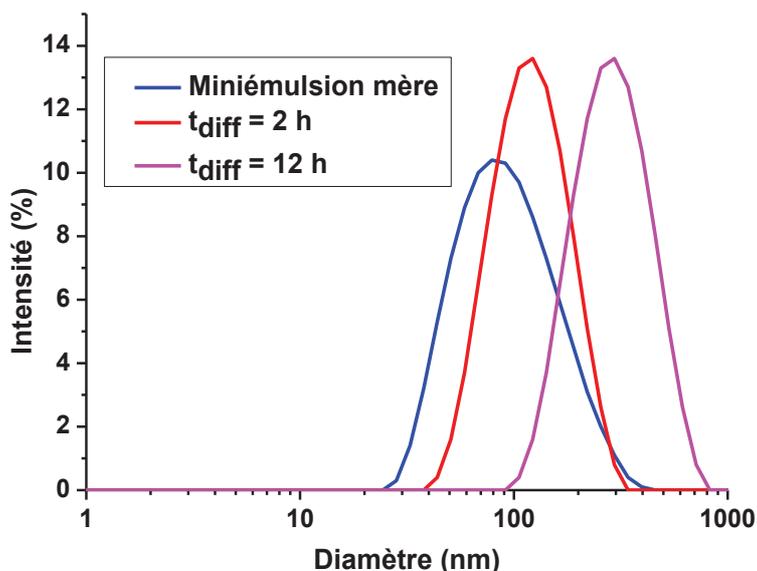


Figure 62 : Analyses DLS des latex obtenus à partir de la même solution mère mais avec des temps de diffusion différents : 3 h et 12 h

La puissance de l'agitation magnétique est un paramètre qui pourrait également avoir une influence non négligeable sur le processus de diffusion. Nous pouvons imaginer que si celle-ci est insuffisante le styrène ne diffusera pas correctement, mais que si elle est trop violente il peut y avoir un risque de coalescence/déstabilisation des gouttelettes de l'émulsion. Pour être aussi reproductible que possible, la vitesse d'agitation est systématiquement fixée à 500 tours par minute, et la taille des réacteurs en verre utilisés reste la même pour toutes les synthèses.

Compte tenu de ces résultats, le temps de diffusion à température ambiante avant polymérisation, après rajout du mélange styrène/AIBN à la solution réactionnelle, a été fixé à 2 h.

II-3.3.6 Nature du monomère

L'un des objectifs de ce protocole de synthèse en deux étapes est d'être flexible, et notamment en ce qui concerne la nature de la partie organique des particules que nous cherchons à obtenir. C'est pourquoi, deux types différents de dimères silice/polymère ont été investigués, à savoir silice/PS et silice/PMMA. Les deux monomères styrène et méthyl méthacrylate ont abouti aux morphologies « bonhomme de neige » désirées (cf. Figure 63).

Afin de voir l'influence de la quantité de styrène introduite dans le mélange, nous avons également fait varier le ratio styrène/TEOS qui est habituellement fixé à 2. Nous avons pour

cela fait des essais à des valeurs de 0,5, 1 et 4 mais sans incidences majeures. Il semble cependant qu'avec le ratio de référence de 2, il n'y ait pas assez de PS pour fonctionnaliser toutes les billes de silices.

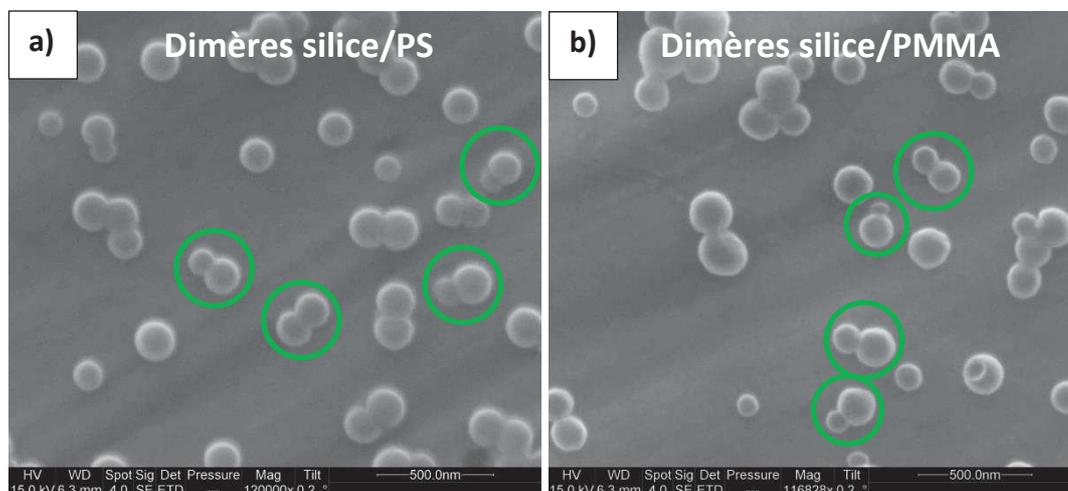


Figure 63 : Clichés MEB (X 120000) de dimères silice/PS (a) ou silice/PMMA (b) issus de la même miniémulsion mère

II-3.3.7 Temps de polymérisation

Lors de la seconde étape, nous avons fait varier le temps de polymérisation afin de voir son influence sur la synthèse. La Figure 64 montre l'évolution de la taille de dimères silice/PS en fonction du temps de polymérisation. Nous observons une forte augmentation de la taille des particules en fonction du temps de réaction jusqu'à atteindre un plateau. Cette augmentation progressive des tailles est due à la croissance par polymérisation en émulsion de la partie organique des dimères silice/polymère. Le mécanisme suivant est proposé pour expliquer cette évolution. Le phénomène de diffusion du monomère continue à se faire durant toute l'étape de polymérisation. Cette diffusion se fait des gouttelettes réservoirs de monomère (cf. schéma de principe de la Figure 48, p.78) vers la partie organique des nanoréacteurs que représentent les gouttelettes stabilisées de la miniémulsion. Nous pouvons noter que le plateau est atteint environ 2 h après le début de la polymérisation à 70 °C (cf. Figure 64). Par conséquent nous avons choisi de fixer le temps de polymérisation à 3 h pour s'assurer d'avoir atteint le taux de conversion maximum de notre système.

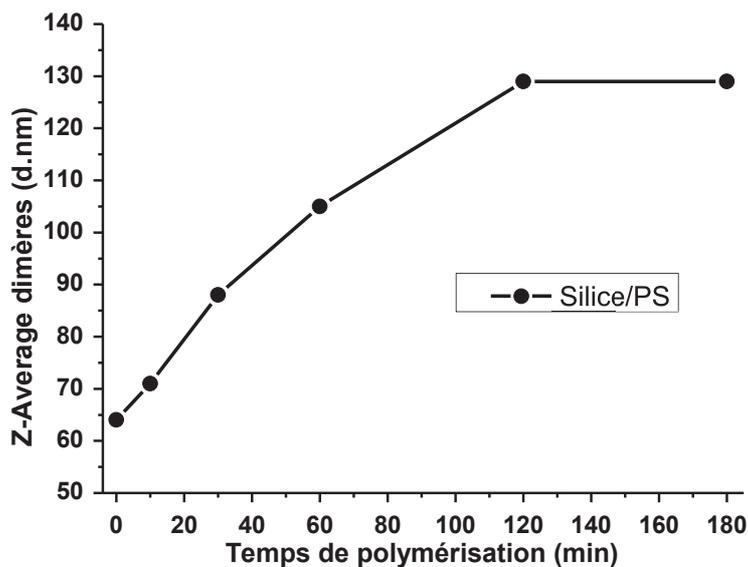


Figure 64 : Evolution de la taille des dimères silice/PS en fonction du temps de polymérisation

II-3.4. Mise en évidence du caractère anisotrope des colloïdes silice/PS

L'obtention de la morphologie dite de type « bonhomme de neige » est un premier succès. En effet, elle correspond à la morphologie que nous attendions pour nos objets. Cependant, la seule observation des images obtenues en MEB ne permet pas d'affirmer formellement que ces dimères silice/polymère ont une structure Janus pour ce qui est de leur composition. Par conséquent, tout l'enjeu de ce paragraphe a été la mise en évidence du caractère hybride et anisotrope de ces dimères. Pour ce faire, les trois techniques identifiées et décrites dans la littérature (cf. I-3.4 p.66) ont été investiguées.

II-3.4.1 Analyses chimiques élémentaires à l'échelle nanométrique

Les analyses de microscopie par transmission électronique ont permis de vérifier que les morphologies souhaitées de type « bonhomme de neige » avaient bien été obtenues et de façon reproductible. Cependant, aucune information sur la nature chimique des deux parties de nos hybrides ne peut être déduite de ces observations. Afin de mettre en évidence l'asymétrie chimique des dimères silice/polymère, des essais ont été réalisés au service commun de microscopie de l'Université de Jussieu à Paris (cf. Figure 65). En effet, ce dernier dispose d'un MET haute résolution équipé d'une sonde EDX extrêmement précise permettant d'effectuer des analyses chimiques élémentaires à l'échelle du nanomètre.



Figure 65 : Microscope électronique à transmission équipé d'une sonde EDX haute résolution

Après dilution, la dispersion obtenue à partir de notre procédure de synthèse a été déposée sur une grille de MET. Après avoir examiné l'ensemble de la grille à un faible grossissement (cf. Figure 66.a), trois sites d'observation différents comportant des dimères silice/polymère isolés ont été sélectionnés (cf. Figure 66.b-d).

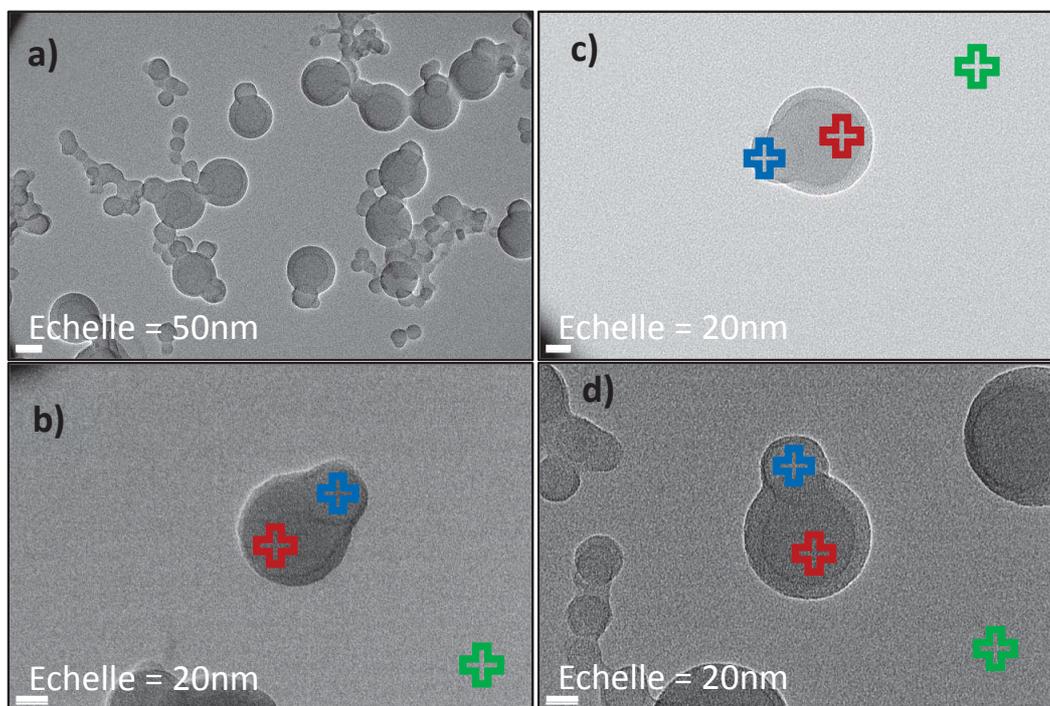


Figure 66 : Clichés MET d'un échantillon obtenu à partir du protocole de synthèse de dimère silice/PS : (a) vue d'ensemble, (b, c, d) sites d'analyse choisis

Sur chacun de ces trois sites, trois spectres ont été réalisés. Les croix vertes marquent l'emplacement des spectres de « background » ou blanc. Ces derniers sont nécessaires à l'interprétation des résultats, et sont comparés aux spectres des parties supposées silices (marques bleues) et polystyrène (marques rouges) des objets analysés. Tous ces spectres ont été normalisés par le biais du temps d'acquisition ici égale à 70 s. La tension d'accélération utilisée a été de 200 kV et la résolution du faisceau d'électron utilisée a été de 15 nm.

Les trois sites d'observations ont donné des résultats identiques. Un exemple de spectre obtenu est donné via la Figure 67.

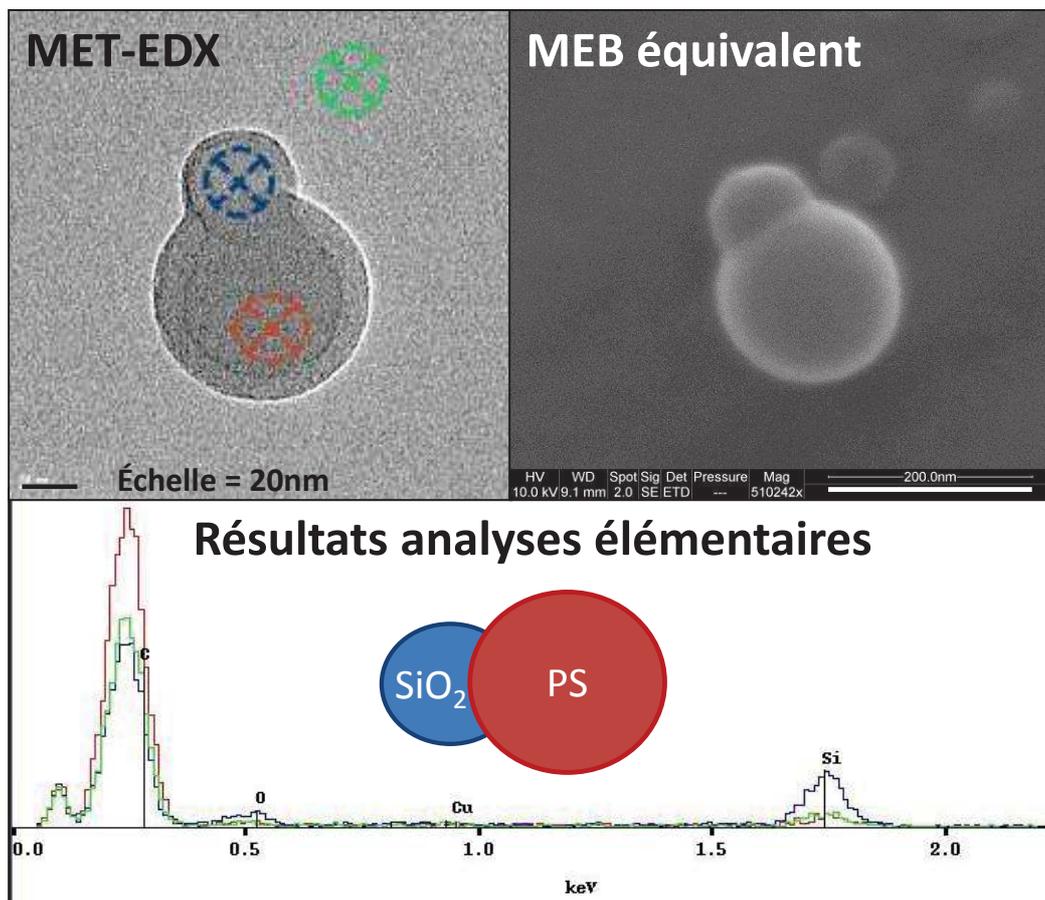


Figure 67 : Résultats des analyses chimiques élémentaires obtenues via le MET-EDX (Université de Jussieu, Paris) pour des dimères silice/PS

Afin de pouvoir statuer sur la composition chimique des dimères silice/PS de la Figure 67, il convient de comparer les spectres correspondant aux parties minérales (en bleu) et organiques (en rouge) au spectre de référence qui correspond à l'analyse d'une zone vide de la grille d'observation (en vert). Ce dernier n'est composé que du pic du C qui correspond à la présence du film de carbone de la grille d'observation. Lorsque nous nous intéressons au

spectre bleu obtenu par analyse de la partie supposée silice des dimères, un pic de Si apparaît alors que le pic de C reste équivalent à celui du spectre de référence. Le pic de Si est attribué à la présence de silice. Enfin, le spectre rouge correspondant à l'analyse de la seconde partie que nous supposons organique, présente un important pic de C comparé à celui de la référence. Ce pic intense est attribué aux atomes de C de la partie PS. Il est à noter également l'absence de pic de Si. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Lu et al.* [6] sur le même type d'objets silice/PS (cf. Figure 43 p.67). Ils confirment comme pour ces auteurs, le caractère hybride et anisotrope (organique-inorganique) des dimères silice/PS obtenus via ce nouveau protocole.

Les analyses chimiques à l'échelle du nanomètre sont le plus souvent réalisées par MET. En effet, même si la plupart des MEB sont équipés de sonde EDX, leur résolution ne permet pas d'atteindre l'échelle du nanomètre. Cependant, aujourd'hui des sondes EDX de nouvelle génération sont en train de faire leur apparition sur le marché. La grille d'observation analysée à Jussieu a été envoyée à Oxford Instrument pour être également analysée avec ces nouvelles sondes. Les spectres obtenus sont donnés sur la Figure 68 ci-dessous :

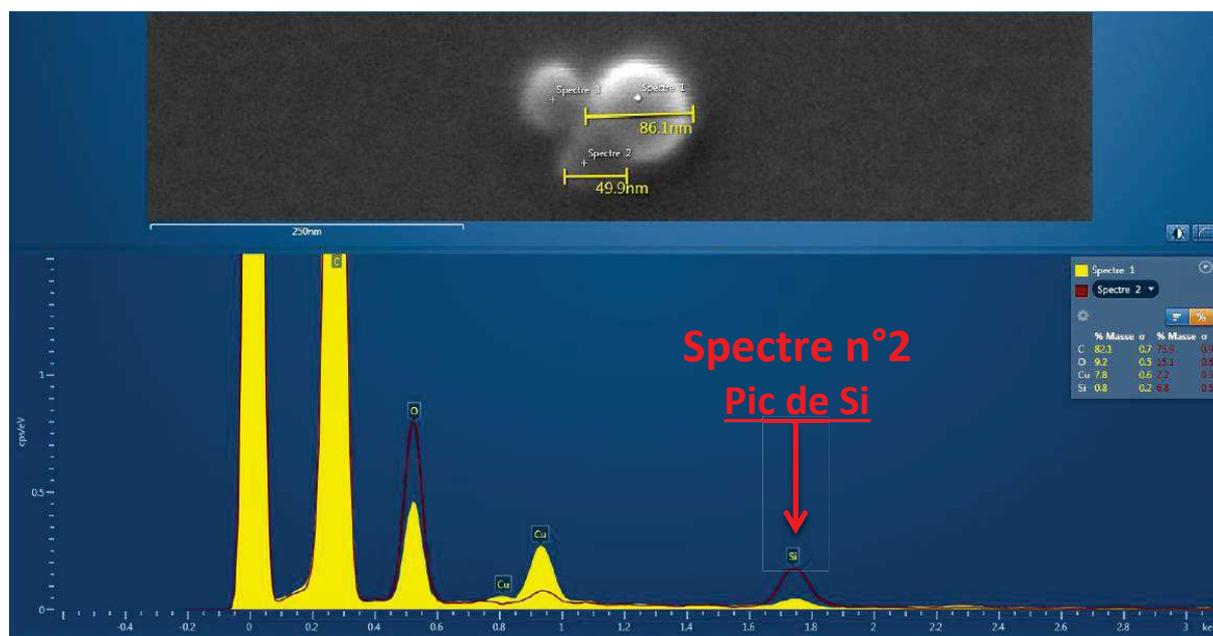


Figure 68 : Analyses élémentaires via MEB-EDX réalisées par Oxford Instrument

Pour cette analyse, les spectres obtenus ont été normalisés via le pic de C. Une nouvelle fois, un pic de Si apparaît pour le spectre correspondant au petit nodule (spectre 2 en rouge de la Figure 68) du dimère analysé que nous avons identifié comme de la silice. Ces résultats confirment donc ceux obtenus par MET-EDX à Jussieu.

II-3.4.2 Milieu biphasique eau/toluène

Le comportement des dimères silice/PS dans un milieu biphasique eau/toluène a été évalué. En accord avec les résultats d'analyse chimique à l'échelle nanométrique précédents, les dimères silice/PS se retrouvent essentiellement à l'interface des 2 liquides (cf. flèches vertes de la Figure 69.a). Notre hypothèse est que la partie silice qui a la polarité la plus forte a une bonne affinité avec l'eau tandis que la partie PS a une bonne affinité uniquement avec le toluène. Ces particules ont donc un comportement amphiphile qui va expliquer leur localisation à l'interface.

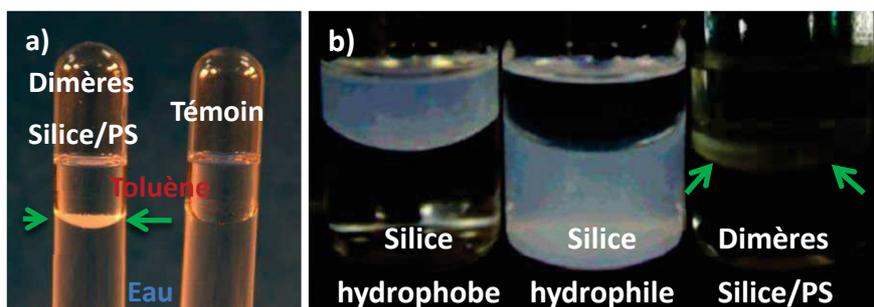


Figure 69 : Comportement de dimères silice/PS dans un mélange eau/toluène (a) synthétisés au C2MA (flèches vertes) et (b) de la littérature [103]

Des résultats similaires sont obtenus par Wang *et al.* [103] également pour des dimères silice/PS dans un mélange eau/toluène (cf. flèches vertes de la Figure 69.b).

II-3.4.3 Caractérisations des dimères silice/PMMA

Le protocole de TEM-EDX décrit au paragraphe II-3.4.1 (p.96) pour les dimères silice/PS est appliqué à la suspension de dimères silice/PMMA de la Figure 63.b (p.95). Alors que des morphologies de type « bonhomme de neige » ont été observées lors des premières analyses MEB de dimères silice/PMMA (cf. Figure 63.b, p.95), il n'a jamais été possible de prouver formellement l'asymétrie chimique de ces derniers par les essais de MET-EDX décrits précédemment pour les dimères silice/PS. En effet, les spectres rouge et vert de la Figure 70 (correspondant respectivement aux parties supposées organique et minérale) se superposent. Dès lors, il devient impossible de mettre en évidence une quelconque dualité de composition chimique. Par conséquent, pour la suite de ce travail de thèse (notamment en ce qui concerne l'étude de l'effet compatibilisant) nécessitant des colloïdes hybrides de type Janus, seuls les dimères asymétriques silice/PS seront utilisés.

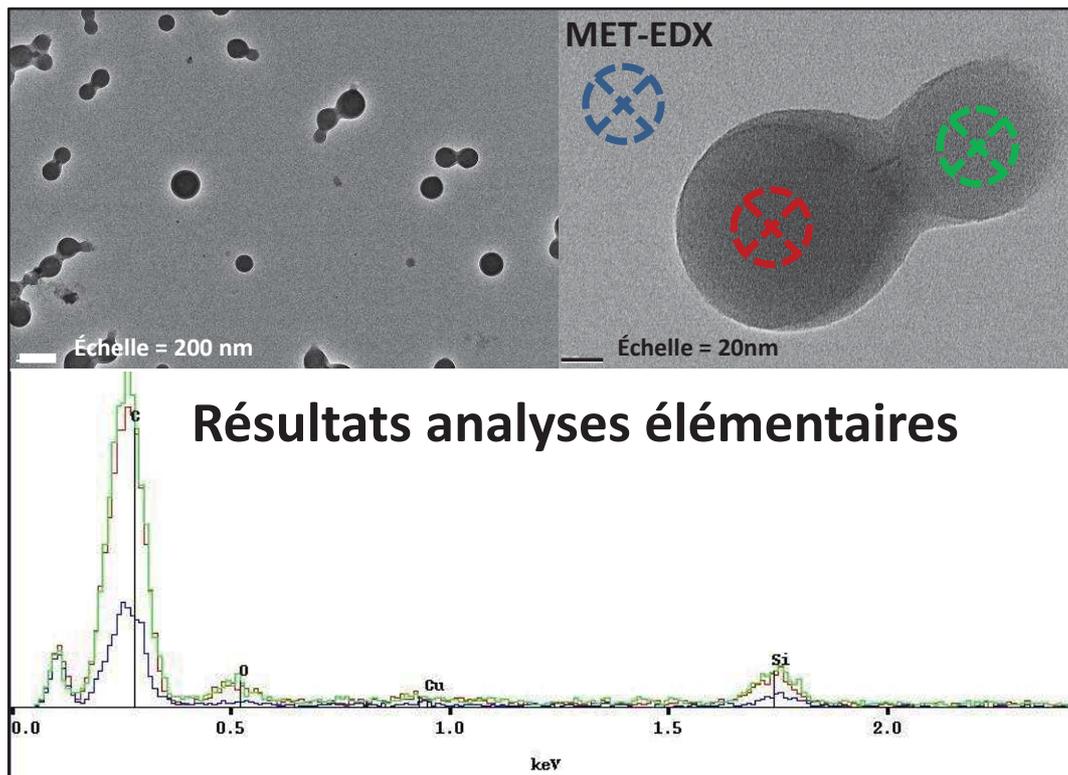


Figure 70 : Résultats des essais des analyses chimiques élémentaires obtenues via le MET-EDX (Université de Jussieu, Paris) pour des dimères silice/PMMA

II-3.5. La difficile question de l'évaluation du rendement

Comme le montrent les clichés MEB de la Figure 71, il est très difficile de quantifier le rendement de synthèse en dimères silice/PS obtenus. En effet, lors du séchage de la goutte de la suspension diluée, des phénomènes de réorganisation interviennent. Deux zones distinctes sont alors à prendre en considération : le bord et le centre de la goutte (cf. Figure 71.a). De très bons rendements en dimères asymétriques silice/PS semblent être obtenus lorsque le bord de la goutte est observé (cf. Figure 71.b). A l'inverse, lorsque les observations sont réalisées au centre de la goutte, de nombreuses petites billes isolées situées à l'arrière-plan sont visibles donnant l'impression d'un rendement en colloïdes silice/PS de type Janus beaucoup plus faible que précédemment.

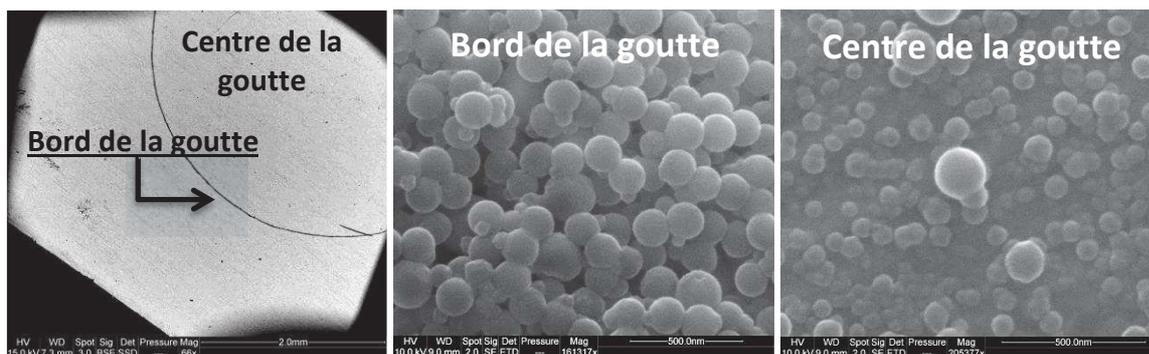


Figure 71 : Mise en évidence des « effets de bord » lors du dépôt puis séchage d'une goutte de dimères silice/PS avant analyses au MEB

C'est pourquoi, nous ne nous risquons pas à donner des chiffres de rendement de synthèse en l'état actuel de nos connaissances. En effet nous n'avons pas de méthode à notre disposition capable de faire une quantification en fin de synthèse des particules ayant la bonne morphologie. Cependant, étant donné que l'immense majorité (aussi bien en nombre qu'en volume) des nanoparticules se retrouvent agglomérées dans le bord de la goutte et que dans cette zone la plupart semblent avoir la forme souhaitée, l'hypothèse d'un bon rendement (cf. Figure 71.b) en dimère silice/PS semble la plus probable.

II-4. Conclusion et perspectives

Cette partie dédiée à la synthèse de dimère silice/polymère de type Janus a permis de mettre au point via une méthode étape par étape un protocole fiable de fabrication de dimère asymétrique silice/PS. La dualité de composition chimique (silice/PS) ainsi que le caractère amphiphile des colloïdes hybrides fabriqués ont été mis en évidence par des essais d'analyse chimique élémentaire et de dispersion dans un système biphasique eau/toluène. Le mode opératoire simple à mettre en œuvre permet d'envisager facilement une synthèse en grande quantité. Il nous reste encore cependant, à trouver une méthode adaptée pour évaluer de façon quantitative et fiable les rendements qui sont obtenus avec ce nouveau protocole.

Nb : les résultats majeurs de ce second chapitre du manuscrit sont résumés sur le poster (page suivante) présenté lors de la 3^{ème} conférence internationale « Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials » qui s'est tenue du 3 au 7 mars 2013 à Sorrento en Italie.

T.Parpaite*, B.Otazaghine, A.Taguet, J.M.Lopez-Cuesta

Remerciements: J-F.Hochepped (SIP-SCPI, Mines ParisTech) et E.Bourgeat-Lami (LCP-PP-C2P2, CPE Lyon)

Introduction

Janus⁽¹⁾ silica nanoparticles (JNPs) were synthesized with polymerizable groups on a single hemisphere using a modified intern phase separation process⁽²⁾. These JNPs were then used as precursors for the polymerization of either styrene (St) or methacrylate (MA) monomers. This novel "two-step" sol-gel method is versatile and produces several grams of snowman-like silica/polymer asymmetric colloids (SPACs) in less than 12 hours. Moreover, the size of Janus silica precursors and the nature of the polymer part are tunable. The ultimate objective of this study is to evaluate the capacity of these complex SPACs to act as solid compatibilizers in immiscible polymer blends.

Materials

Aqueous solution of surfactant consisting of sodium dodecyl sulfate SDS →

Oil phase is composed of the following components:

Silica precursor: Tetraethyl orthosilicate TEOS ●

Coupling agent: γ -Methacryloxypropyl trimethoxy silane MPS ●

Co-stabilizer: Hexadecane HD ~~~~~

Monomer: Styrene St ● or Methacrylate

Methods

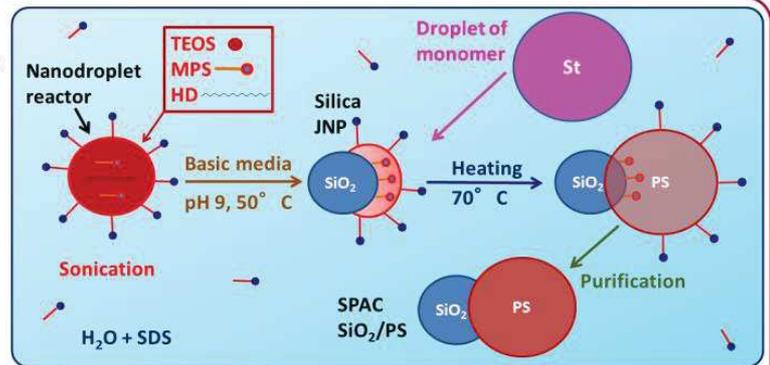
Stable oil in water (O/W) miniemulsion is generated by ultrasonic treatment.

Formation of JNPs is induced using hydrolysis/condensation of TEOS in basic media. Due to the very low affinity between the growing silica nanoparticles (polar) and HD molecules (non polar) intern phase separation occurs. Therefore, silane coupling agents molecules self-organize at the interface of silica and HD to reduce interfacial tension inside the nanodroplet reactor. Asymmetric polycondensation of MPS onto the surface of silica is performed at 50° C to complete the formation of the JNPs precursors.

St monomer is directly added to the system under stirring at room temperature and diffuses from monomer droplet to the residual organic part of the nanodroplet reactor.

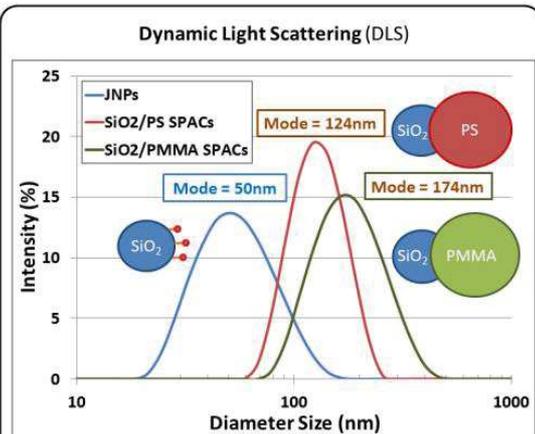
Polymerization of St is conducted at 70° C.

SPACs are extracted by freeze drying and washed several times.



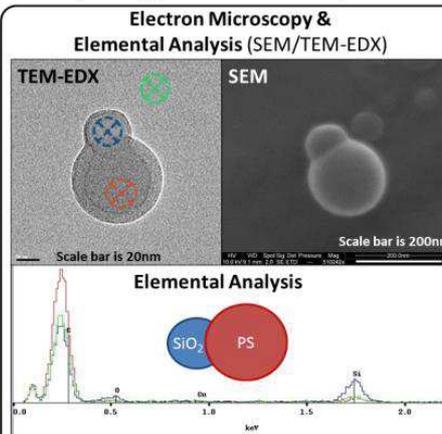
Results

Size Distribution



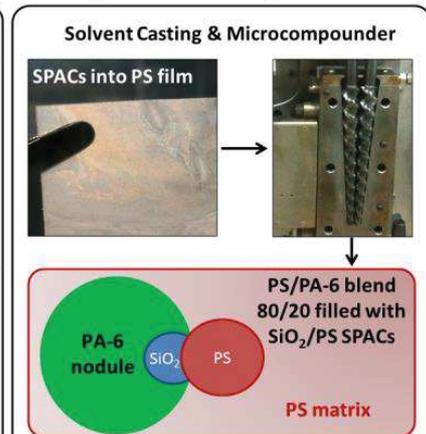
Distribution mode of Silica precursor is around 50nm. Increase of size between JNPs and SPACs is due to the polymer part growing on the silica surface of the JNPs. Main diameters of PS and PMMA particles are around 100 and 150nm respectively.

Morphology & Chemical Composition



TEM/SEM analysis shows well-defined snowman-like morphologies of SPACs. EDX analysis demonstrates the asymmetric chemical composition of Silica/PS SPACs. The small particle is silica and the big one is PS.

Incorporation into Polymer Blends



A solvent casting method is used to fix the SPACs into thin polymer film, which is then incorporated into a polystyrene matrix with 20 wt% of polyamide-6 dispersed phase (PS/PA-6 blend) using a microcompounder.

Conclusion and Outlooks

A novel "two-step" strategy based on a modified intern phase separation method in an oil in water miniemulsion has been developed. Well-defined snowman-like SPACs SiO₂/PS or SiO₂/PMMA with size control of both silica precursors and polymer particles were obtained at the gram scale. In a second time, solvent casting method and microcompounder were used to introduce the purified SPACs into different polymer blends. As already reported for pure organic Janus micelles⁽³⁾, first experimentations indicate that our hybrid SPACs migrate to the interface of the two immiscible polymer materials. Further work is in progress to characterize the morphological, mechanical and rheological properties of these complex nanostructured materials.

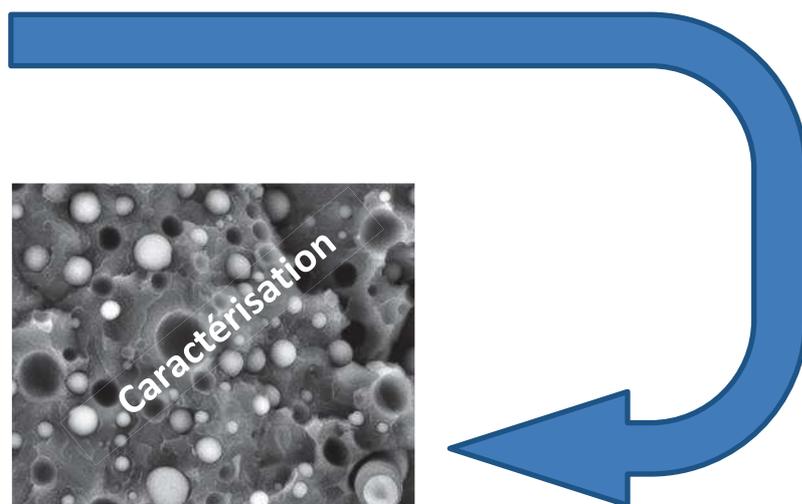
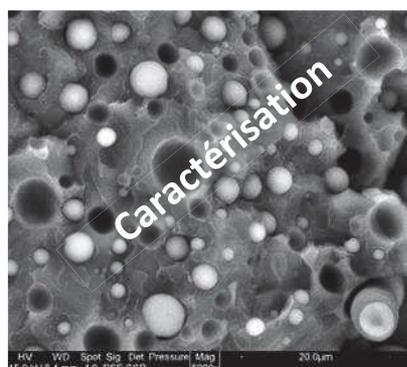
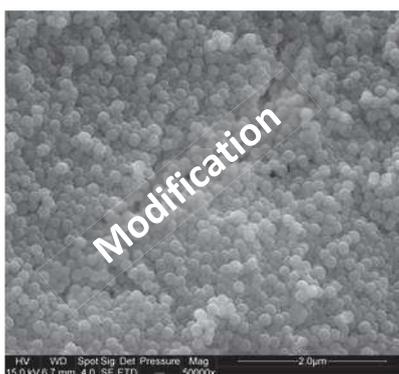
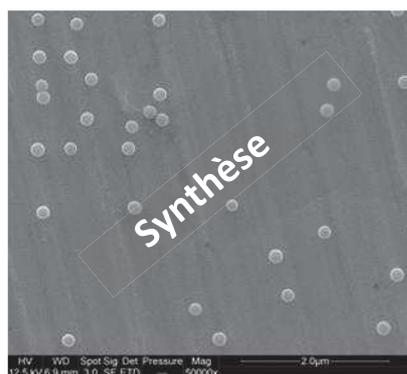
(1) De Gennes, P. G. Science (New York, N.Y.) 1992, 256, 495-7.

(2) Lu, W.; Chen, M.; Wu, L. Journal of Colloid and Interface Science 2008, 328, 98-102.

(3) Walther, A.; Matussek, K.; Müller, A. H. E.; Müller, A. H. E. ACS nano 2008, 2, 1167-78.

Chapitre III Choix du mélange d'étude, mise en œuvre et techniques de caractérisation

Dans le chapitre précédent, des dimères asymétriques silice/PS de type Janus ont été synthétisés. Ce troisième chapitre a quant à lui pour but de choisir le système de polymères immiscibles adéquat pour étudier l'effet compatibilisant de ce type de nanoparticules hybrides originales, c'est-à-dire, un système dans lequel les considérations thermodynamiques prédominent sur les aspects cinétiques et dans lequel il est possible de suivre la migration de nanoparticules. Après avoir réalisé un état de l'art sur le mélange d'étude retenu, les différents matériaux et techniques expérimentales utilisées pour mettre en œuvre et caractériser ce système d'étude seront développés.



Sommaire

III-1.	CHOIX DU SYSTEME BINAIRE D'ETUDE.....	107
III-2.	ETAT DE L'ART SUR LES SYSTEMES PS/PA6	107
III-2.1.	<i>Morphologie et taille des phases dispersées</i>	<i>108</i>
III-2.2.	<i>Tensions interfaciales.....</i>	<i>109</i>
III-2.3.	<i>Systèmes compatibilisants existants.....</i>	<i>109</i>
III-2.3.1	Copolymères greffés PS-g-PA6.....	109
III-2.3.2	Copolymères styrène-anhydride maléique.....	111
III-3.	STRATEGIE D'INCORPORATION DES NANOPARTICULES.....	111
III-3.1.	<i>Mélange maître par évaporation de solvant</i>	<i>112</i>
III-3.2.	<i>Procédure et paramètres de mise en œuvre au microcompounder</i>	<i>113</i>
III-4.	MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	115
III-4.1.	<i>Grades commerciaux des polymères utilisés</i>	<i>115</i>
III-4.2.	<i>Caractérisation de la morphologie du mélange PS/PA6-1 80/20.....</i>	<i>115</i>
III-4.2.1	Microscopie électronique à balayage et analyse d'image.....	116
III-4.2.2	Dissolution/extraction sélective et granulométrie par diffraction laser	118
III-4.2.3	Effet de la vitesse d'extrusion sur la morphologie du mélange.....	119
III-4.3.	<i>Caractérisation de la stabilité thermique de la microstructure</i>	<i>122</i>
III-4.3.1	Microscopie optique à l'état fondu	122
III-4.3.2	Evolution de la morphologie des phases dispersées lors d'essais de recuit.....	123
III-4.4.	<i>Caractérisation de la localisation finale des nanoparticules</i>	<i>124</i>
III-4.4.1	MEB-EDX	124
III-5.	VERROU TECHNIQUE: LA MISE EN FORME A L'ECHELLE DU GRAMME	126
III-6.	CONCLUSION	127

III-1. Choix du système binaire d'étude

L'objectif principal de ce travail de thèse est de montrer la faisabilité d'une nouvelle voie de compatibilisation utilisant des nanoparticules de silice et en particulier des nanoparticules hybrides organique-inorganiques asymétriques. Le chapitre II de ce manuscrit, entièrement dédié à la synthèse de ce type de nanoparticules originales, a d'ores et déjà permis de fabriquer des dimères asymétriques silice/polymère. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir de dimères silice/polymère présentant une variété sur la nature du polymère de ces hybrides. En effet, jusqu'à présent, seule la dualité de composition chimique des dimères silice/PS a pu être clairement mise en évidence (cf. II-3.4, p.96). Par conséquent, c'est bien la composition chimique de ces derniers qui va orienter le choix du mélange d'étude pour la suite des travaux. Un autre aspect à prendre en compte est la littérature existante. En effet, des informations suffisamment riches sur le système choisi doivent pouvoir permettre *in fine* de conclure sur le potentiel compatibilisant de ces dimères asymétriques silice/PS, notamment par comparaison avec d'autres agents compatibilisants de la littérature.

Les dimères asymétriques silice/PS obtenus peuvent être considérés comme des entités chimiques amphiphiles avec une partie minérale hydrophile (la silice polaire) liée à une partie organique hydrophobe (le PS apolaire). Pour observer l'effet compatibilisant recherché, chacun des deux polymères immiscibles formant le système d'étude doit avoir une affinité spécifique avec l'une et l'autre des deux parties du dimère asymétrique. En ce qui concerne le choix de la partie organique du dimère, il paraît évident de choisir le PS comme premier polymère du système binaire d'étude. Le second doit avoir une bonne affinité avec la silice colloïdale. La famille des polyamides (PA6 par exemple), du fait de ses fonctions amides ($-C(O)NH_2$) polaires est connue pour avoir de bonnes affinités avec toutes sortes de charges inorganiques à base de silicium naturellement hydrophiles (argiles, silices, etc...) comportant des groupements silanol Si-OH à leur surface. Ainsi, un système PS/PA6 semble théoriquement un bon candidat en tant que mélange d'étude pour être compatibilisé par les dimères de type Janus silice/PS.

III-2. Etat de l'art sur les systèmes PS/PA6

Du fait de leur comportement antagoniste et parfaitement immiscible, de nombreux systèmes PS/PA6 avec différents agents compatibilisants ont été étudiés [109–127]. Les

sous-paragraphes suivants ont pour but de rassembler certaines données disponibles dans la littérature sur ces systèmes PS/PA6 utiles pour la suite de l'étude.

III-2.1. Morphologie et taille des phases dispersées

Comme le montre la Figure 72, les mélanges PS/PA6, du fait de leur immiscibilité, présentent une morphologie classique de mélange binaire de polymères. Des morphologies de type matrice/nodules sont observées lorsque l'un des deux constituants est clairement majoritaire tandis qu'une zone de co-continuité apparaît lorsque le ratio massique PS/PA6 introduit est proche de 1. Dans l'exemple ci-dessous, une zone de co-continuité se forme entre 40 et 55 % en masse de PA6. Cette dernière s'affine (45-50 %) lors de l'ajout d'un copolymère à base de styrène anhydride maléique (SMA) qui joue le rôle de compatibilisant.

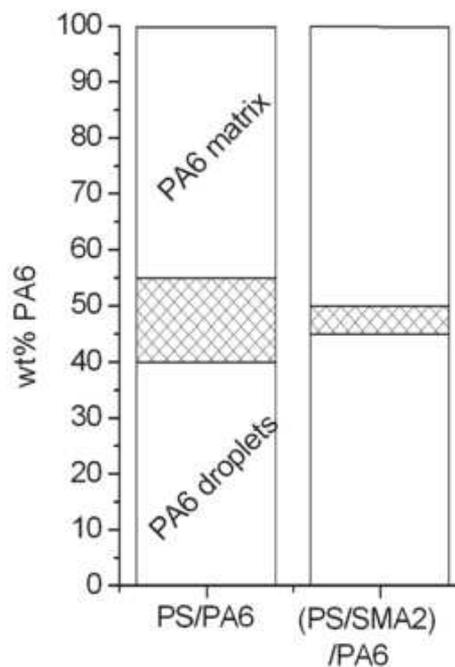


Figure 72 : Exemples de domaine de co-continuité (zones hachurées) d'un système PS/PA6 avec (colonne de droite) ou sans (colonne de gauche) agent compatibilisant [125]

En ce qui concerne le diamètre moyen des phases dispersées, des valeurs significativement différentes pour un même système PS/PA6 80/20 peuvent être trouvées dans la littérature (allant de 1,8 μm [125] à presque 10 μm [115]). En effet, de nombreux facteurs interviennent dans la taille finale observée : ratio de viscosité du mélange et procédé de mise en œuvre notamment [115]. Cependant, les valeurs le plus souvent rencontrées sont comprises dans un intervalle allant de 3 à 5 μm de diamètre [111,115].

III-2.2. Tension interfaciale

Il est primordial pour cette étude d'avoir une idée de la valeur de la tension interfaciale de notre système d'étude. En effet, la mise en évidence de l'effet compatibilisant des nanoparticules hybrides synthétisées, qui fait l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit, est basée sur l'évolution de la tension interfaciale du mélange d'étude lors de l'ajout des dimères asymétriques silice/PS. En ce sens, le travail de Xing *et al.* [16] est riche d'informations. Dans leur article, les auteurs travaillent sur un système PS/PA6 80/20 et évaluent la tension interfaciale de ce système via 5 techniques expérimentales différentes. Les avantages, inconvénients et limites de chacune de ces méthodes sont discutées dans leur étude [16].

Tableau 3 : Valeurs des tensions interfaciales trouvées par Xing *et al.* [16] à 230 °C

Méthode utilisée	Tensions interfaciales (mN/m)
BTM	8,4 ± 1,5
IFRDM	7,5 ± 1,4
DDRM	6,8 ± 1,8
PDM	7,2 ± 0,1
RM avec modèle de Palierne	7,2 ± 2,0

Avec BTM (*Breaking Thread Methods*), IFRM (*Imbedded Fiber Retraction Method*), DDRM (*Retraction of Deformed Drop Method*), PDM (*Pendant Drop Method*), RM (*Rheological Method*)

On note que les résultats obtenus (à l'exception de la méthode BTM qui donne une valeur légèrement plus élevée) sont très proches les uns des autres (de 6.8 à 7.5 mN/m ± 2.0). Ce travail fournit ainsi une indication précieuse sur la tension interfaciale d'un système PS/PA6 80/20.

III-2.3. Systèmes compatibilisants existants

Différents agents compatibilisants ont été utilisés dans la littérature pour compatibiliser des systèmes PS/PA6.

III-2.3.1 Copolymères greffés PS-g-PA6

Des copolymères greffés PS-g-PA6 [115,117] sont en apparence de bons candidats à la compatibilisation de système PS/PA6.

Zhang *et al* [115] ont travaillé sur un système PS/PA6 80/20 et ont étudié l'influence de la séquence d'incorporation et du taux de charge en PS-g-PA6 sur l'effet émulsifiant observé. Leur conclusion est que la procédure d'incorporation la plus efficace (cf. Feeding model 2 Figure 73.a) est un pré-mélangeage de la matrice PS avec l'agent compatibilisant PS-g-PA6 avant l'introduction de la phase dispersée de PA6. Néanmoins, on remarque qu'à partir d'une certaine concentration en agent compatibilisant (environ 10 %), l'influence de la procédure d'incorporation sur la taille des nodules se réduit considérablement. Les auteurs ont également étudié l'influence de la longueur des chaînes de PA6 greffées (cf. Figure 73.b). La tendance trouvée est que plus les chaînes greffées sont longues et plus la réduction de taille des phases dispersées est rapide et importante. Dans le cas du PS-g-PA6c (copolymères donnant les meilleurs résultats), la saturation des interfaces intervient aux alentours de 5 % en masse de copolymères et permet d'obtenir des nodules de PA6 d'environ 1 μm de diamètre moyen en volume.

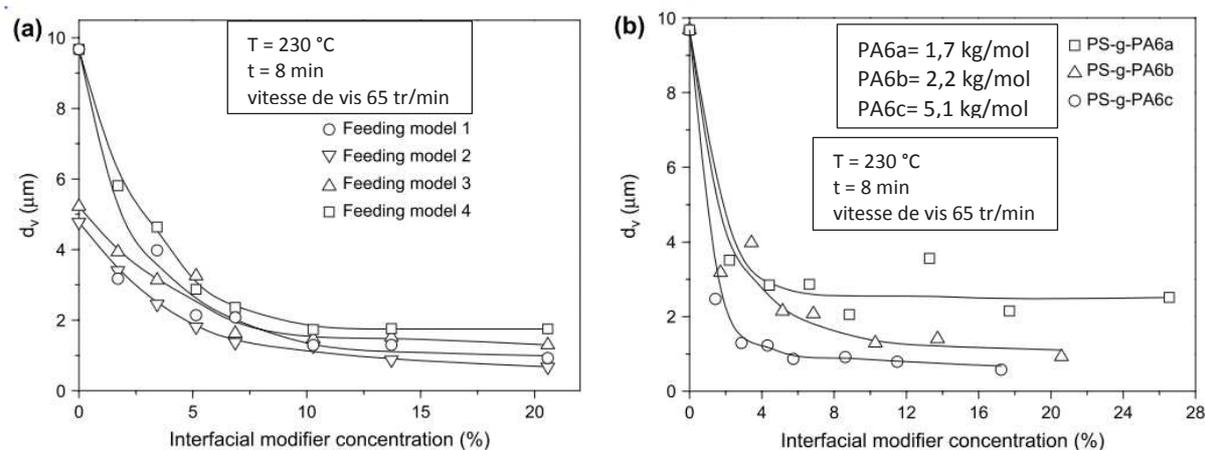


Figure 73 : Courbes d'émulsification de mélanges PS/PA6 80/20 compatibilisés par du PS-g-PA6 [115] (a) effet de la procédure d'incorporation, (b) effet de la longueur des chaînes de PA6 greffées

Ces types de copolymères greffés PS-g-PA6 sont efficaces. L'inconvénient de ces derniers réside dans leur fabrication complexe [128] reposant sur la polymérisation anionique de ϵ -caprolactame (CL) sur un copolymère statistique de styrène et de 3-isopropenyl- α,α -diméthylbenzène isocyanate (PS-co-TMI). Cette méthode peut être étendue à la fabrication d'autres copolymères greffés avec des chaînes de PA6 (exemple du PP-g-PA6 [129]).

III-2.3.2 Copolymères styrène-anhydride maléique

Les copolymères statistiques styrène-anhydride maléique (SMA) sont les plus utilisés car facilement disponibles commercialement [116,118,119,124,125].

Tol *et al.* [125] compatibilisent un système PS/PA6 75/25 avec du SMA2 (SMA contenant 2 % en masse d'anhydride maléique). Comme Zhang *et al* [115] précédemment avec un agent PS-g-PA6, les auteurs montrent qu'un pré-mélange de l'agent compatibilisant avec la matrice PS donne de meilleurs résultats (cf. Figure 74). Le taux de saturation en SMA2 dans cette étude [125] se situe aux alentours de 6 % en masse et les diamètres moyens en nombre obtenus sont très bas (de l'ordre de 0,2 μm).

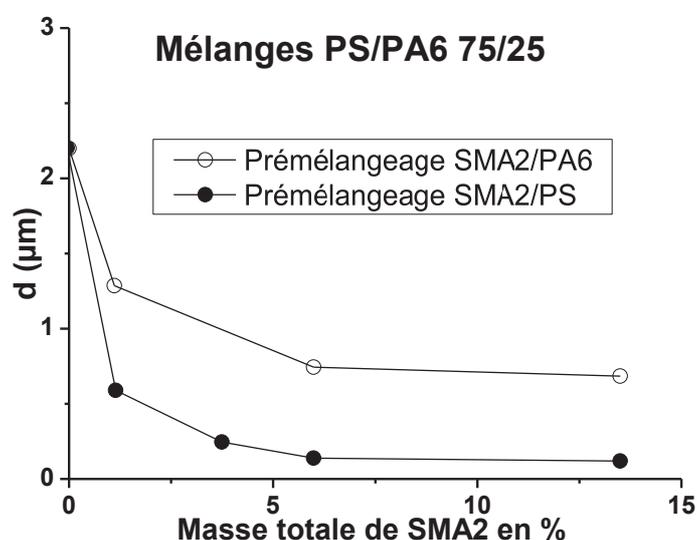


Figure 74 : Courbes d'émulsification de mélanges PS/PA6 75/25 compatibilisés via un copolymère SMA [125]

Compte tenu de la littérature existante sur les systèmes PS/PA6, le mélange d'étude de référence choisi est un système PS/PA6 80/20. En ce qui concerne les agents compatibilisants connus pour ce genre de système et étant donné que nous ne disposons pas du matériel nécessaire en interne pour fabriquer des copolymères greffés PS-g-PA6, les copolymères statistiques de type SMA semblent les meilleurs candidats pour servir d'agent compatibilisant témoin.

III-3. Stratégie d'incorporation des nanoparticules

La méthode d'incorporation des NPs dans le mélange, développée ici doit tenir compte de plusieurs critères. D'une part, en ce qui concerne les aspects sécurité liés à la manipulation

des substances nanoparticulaires pulvérulentes, d'autre part, en ce qui concerne le suivi de la migration et le contrôle de la localisation finale des nanoparticules dans le mélange. Ainsi, la stratégie d'incorporation choisie devra permettre de connaître la morphologie initiale du nanocomposite et de suivre les éventuels phénomènes de migration des nanoparticules pendant la mise en œuvre.

III-3.1. Mélange maître par évaporation de solvant

Pour éviter tout risque de dispersion atmosphérique et donc d'inhalation, la pesée de la quantité précise de nanoparticules à incorporer (après lavage et séchage cf. II-3.2.5 p.81) s'effectue via une balance installée dans une boîte à gants hermétique. Une fois pesée et avant d'ouvrir la boîte à gant, les nanoparticules doivent être redispersées dans un solvant d'un des deux polymères de notre système binaire d'étude. Le plus pratique et le moins toxique à utiliser est le THF, bon solvant du PS. Ainsi, les nanoparticules en suspension dans le THF peuvent être mélangées en solution avec une petite quantité de granulés de PS préalablement solubilisés eux-aussi dans le THF. La solution de THF contenant le polymère et les nanoparticules est ensuite transvasée dans un moule adéquat et laissée sous hotte (minimum 12h) afin d'éliminer le solvant [130,131]. On obtient alors un film (cf. Figure 75.a). Pour s'assurer que la totalité du THF a bien été évaporé, un passage à l'étuve sous vide à 80 °C pendant minimum 3h est effectué avant la mise en œuvre. La Figure 75 montre qu'un essai avec des nanoparticules de silice (synthétisées au laboratoire par voie Stöber cf. IV-1.1, p.131) donne un film de PS avec des nanoparticules, quoique concentrées, bien dispersées aussi bien à l'échelle macroscopique (Figure 75.a) que microscopique (Figure 75.b) voire submicronique (Figure 75.c).

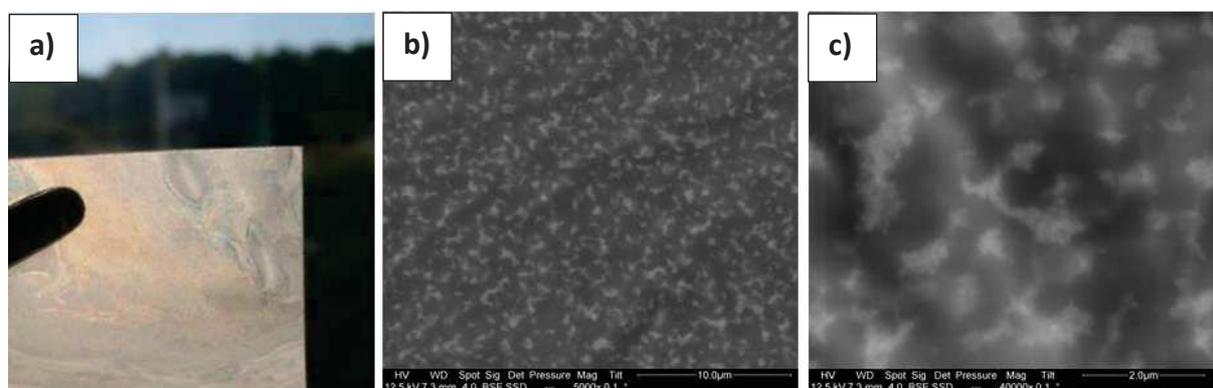


Figure 75 : Film de PS contenant des nanoparticules de silice obtenu par la méthode du « solvant casting » observé (a) à l'œil nu ou grossit au MEB (b) 5000 fois et (c) 40000 fois

Cette méthode permet non seulement de travailler avec les nanoparticules en toute sécurité et de contrôler précisément la quantité introduite (à l'inverse de l'incorporation à l'état de poudres pulvérulentes), mais également de disposer d'une procédure permettant de suivre d'éventuels phénomènes de migration de ces nanoparticules vers les nodules de PA6 et/ou l'interface, puisque celles-ci sont initialement dispersées dans le PS.

III-3.2. Procédure et paramètres de mise en œuvre au microcompounder

La mise en œuvre des mélanges contenant les NPs de silice doit être adaptée à de faibles quantités (< 50 g) et doit induire un cisaillement suffisant pour assurer une bonne dispersion des NPs (mise en œuvre par voie solvant exclue). Pour cela, la mise en œuvre a été effectuée avec un microcompounder DSM avec des quantités de l'ordre de 12 g par mélange. Avant la mise en œuvre, tous les constituants du mélange (PS, PA6 et film PS contenant les nanoparticules) sont systématiquement étuvés sous vide à 80 °C pendant 12 h. Afin de pouvoir suivre une éventuelle migration des NPs lors de la mise en œuvre et étant donné que les nanoparticules sont emprisonnées dans un film de PS, l'ordre d'incorporation suivant a été établi (cf. Figure 76):

- ❖ Premièrement, ce sont les granulés de PS qui sont introduits
- ❖ Puis le film de PS préparé par évaporation de solvant (cf. Figure 75.a) comportant les nanoparticules (NPs) est découpé et introduit dans la trémie
- ❖ Enfin, ce sont les granulés de PA6 formant la phase dispersée qui sont ajoutés

Une fois ces trois composants introduits dans l'ordre établi (environ 1 min), le mélangeage s'effectue pendant 4 minutes à une température de consigne de 250°C avec une vitesse de vis constante (40, 60 ou 120 tr/min). Les nanocomposites ternaires des chapitres III et IV ont été préparés sous air alors que les nanocomposites ternaires du chapitre V ont été préparés sous flux d'azote.

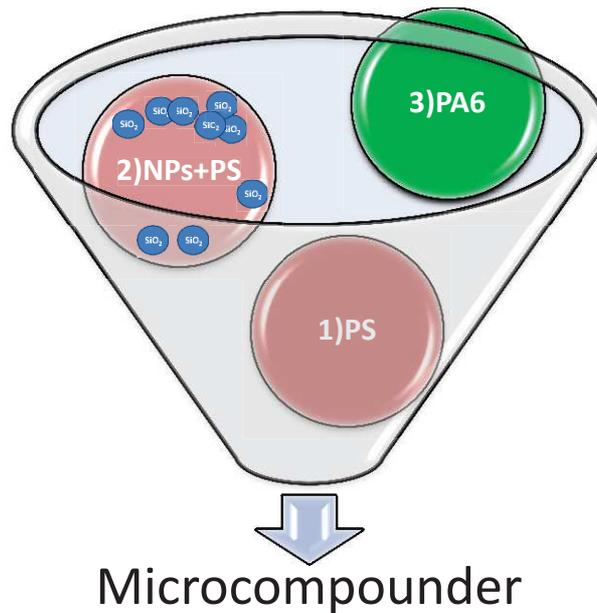


Figure 76 : Ordre d'incorporation des différents constituants du nanocomposite ternaire

Cet ordre d'incorporation permet d'affirmer que les nanoparticules sont exclusivement dispersées dans le PS en début de mélangeage. La morphologie dite « initiale » correspondante est schématisée ci-dessous (cf. Figure 77).

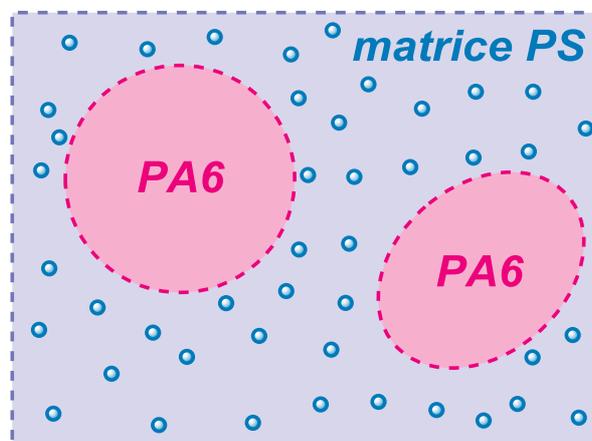


Figure 77 : Représentation schématique de la morphologie initiale du système ternaire PS/PA6 80/20 chargé avec des nanoparticules lors de mise en œuvre au microcompounder

La stratégie d'incorporation étant à présent définie, la suite du chapitre s'attèle à présenter les matériaux et techniques de caractérisation utilisés en s'appuyant sur le mélange d'étude de référence PS/PA6 80/20 vierge. En ce qui concerne la mise au point des protocoles de caractérisation de la localisation finale des nanoparticules dans le mélange, ce sont des silices commerciales (Sidistar T120U, Elkem) qui sont utilisées dans ce chapitre.

III-4. Matériaux et techniques de caractérisation

III-4.1. Grades commerciaux des polymères utilisés

Les différents grades commerciaux de polymères (PS et PA6) utilisés dans ce manuscrit sont rassemblés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Grades polymères utilisés dans le manuscrit

Dénomination	Nom commercial	Fournisseur	Tf (°C)	η_0 (Pa.s)	Densité (g/cm ³)
PS	Cristal 1340	Total	X	2696	1,05
PA6-1	Ultramid B3K	BASF	220	439	1,13
PA6-2	Aquamid 6Av	Aquafil Technopolymers	220	485	1,14
PA6-3	Aquamid AQL40	Aquafil Technopolymers	220	6476	1,14

*les valeurs de η_0 ont été obtenues au chapitre V à 230 °C et à une fréquence de 0,1 rad/s

Dans ce chapitre, seul le grade PA6-1 est utilisé dans le but d'avoir un ratio de viscosité (η_{PA6}/η_{PS}) largement inférieur à 1 qui est en apparence plutôt défavorable à leur migration d'un point de vue cinétique. En effet, les nanoparticules sont alors initialement « emprisonnées » dans le PS qui est aussi le polymère le plus visqueux (cf. Figure 77). Ainsi, leur éventuelle migration lors de la mise en œuvre ne peut être expliquée que par des considérations thermodynamiques.

Les sous-paragraphes suivants ont pour but de décrire les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce manuscrit en s'appuyant sur le mélange de référence PS/PA6-1 80/20 vierge réalisé selon la procédure décrite précédemment (cf. III-3.2, p.113). Un premier nanocomposite PS/PA6-1/Sidistar T120U 80/20/10 est réalisé pour mettre au point les protocoles de caractérisation liés à la localisation des nanoparticules dans le mélange.

III-4.2. Caractérisation de la morphologie du mélange PS/PA6-1 80/20

L'étape de caractérisation de la morphologie (distribution de taille et facteur de forme) est cruciale puisque l'un des critères souvent utilisé dans la littérature pour mettre en évidence un effet compatibilisant est la réduction de la taille des phases dispersées. La

stratégie de caractérisation la plus utilisée repose sur la microscopie électronique (MEB et MET) combinée à l'analyse d'image de manière plus ou moins précise (allant de mesures « à la main » des micrographies à des traitements automatiques sur une série d'images).

III-4.2.1 Microscopie électronique à balayage et analyse d'image

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil adéquat pour étudier la morphologie de mélanges de polymères. Deux types d'images peuvent être utilisés : les clichés en topographie (où le contraste dépend du relief de l'échantillon) et les clichés en contraste de phase (où le contraste dépend de la composition chimique de l'échantillon). La comparaison de ces deux catégories d'images est souvent très utile. Le mode de préparation des échantillons est également déterminant. Deux méthodes différentes seront utilisées dans ce travail : le matériau est, soit tout simplement fracturé à température ambiante, soit emprisonné dans une résine thermodurcissable avant d'être poli. La Figure 78 regroupe les différents modes de préparation et types d'images appliqués au système PS/PA6-1 80/20.

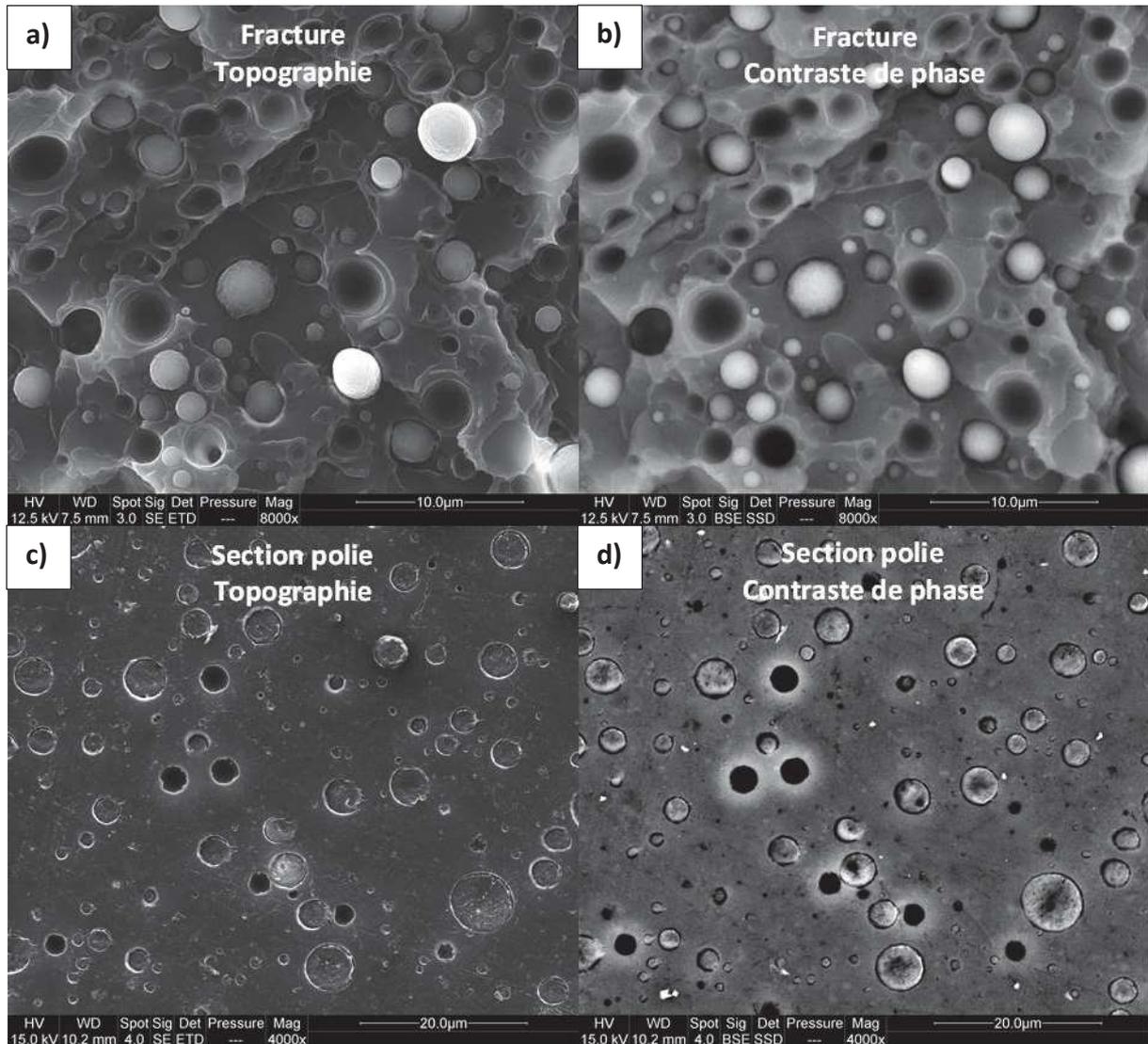


Figure 78 : Observations MEB du mélange d'étude PS/PA6-1 80/20 en (a,c) topographie ou (b,d) contraste de phase préparé par (a-b) fracture ou (c-d) section polie

Comme indiqué dans la littérature le système PS/PA6-1 80/20 mis en œuvre au C2MA se présente sous la forme de nodules de PA6 dispersés dans la matrice de PS.

Cependant, ces approches couplées : microscopie électronique et analyse d'image, comportent de nombreux inconvénients pour caractériser de manière quantitative et précise la morphologie des phases dispersées. Tout d'abord, la zone analysée en microscopie électronique reste toujours très ponctuelle et le nombre de nodules analysés restreint. On peut alors s'interroger sur la validité de l'échantillonnage choisi. De plus, différentes corrections selon le type de mesure effectué (2D ou 3D) doivent être appliquées : exemple de la méthode Schwartz-Saltykov [132]. Ainsi, il convient d'envisager d'autres techniques

alternatives pouvant être mises en place comme par exemple, la granulométrie par diffraction laser.

III-4.2.2 Dissolution/extraction sélective et granulométrie par diffraction laser

Même si elle est jusqu'à présent très peu utilisée dans la littérature, la détermination des tailles de nodules par diffraction laser peut être une alternative intéressante. L'équipe de Macosko [133] a ainsi montré une excellente corrélation entre des mesures microscopiques et granulométriques (Figure 79). Des nodules de polyéthylène haute densité (HDPE) issus d'un mélange PS/HDPE (avec et sans agents compatibilisants) sont récupérés par dissolution de la matrice PS dans le THF.

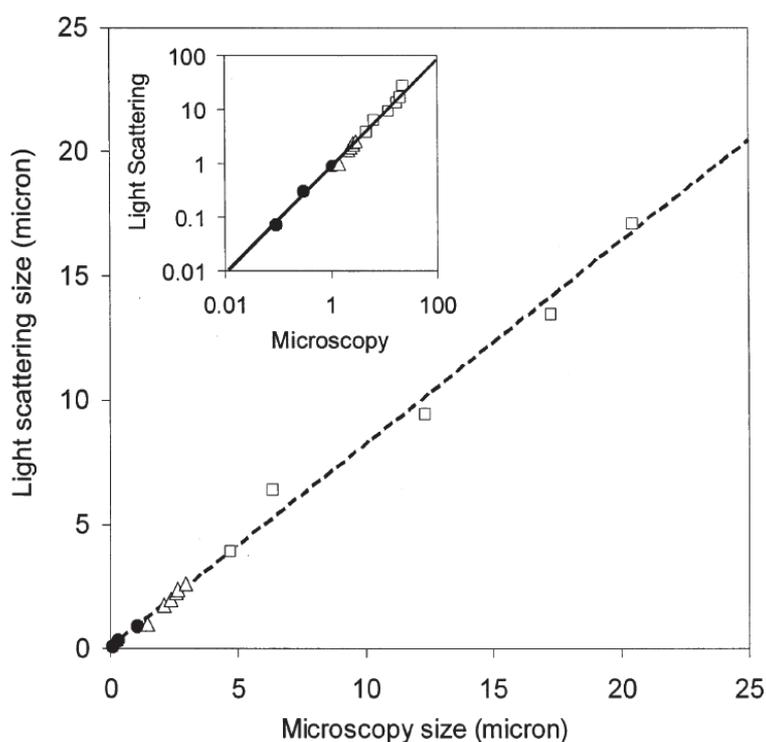


Figure 79 : Graphique montrant la bonne corrélation entre les diamètres mesurés par MEB et granulométrie par diffraction laser de particules de PS calibrées (cercles), de nodules de HDPE non compatibilisés (carrés) et compatibilisés (triangles) issus de mélanges PS/HDPE 87,3/12,7 en volume [133]

Un protocole similaire a été appliqué sur le mélange d'étude PS/PA6 80/20. Le jonc issu du microcompounder est plongé dans le THF pendant au minimum 12 h (temps nécessaire à la solubilisation de la matrice PS) puis 3 cycles de lavage au THF avec centrifugation sont appliqués pour éliminer les chaînes de PS solubilisées. La Figure 80 montre la dispersion en taille de nodules de PA6 extraits par cette méthode et observés par MEB.

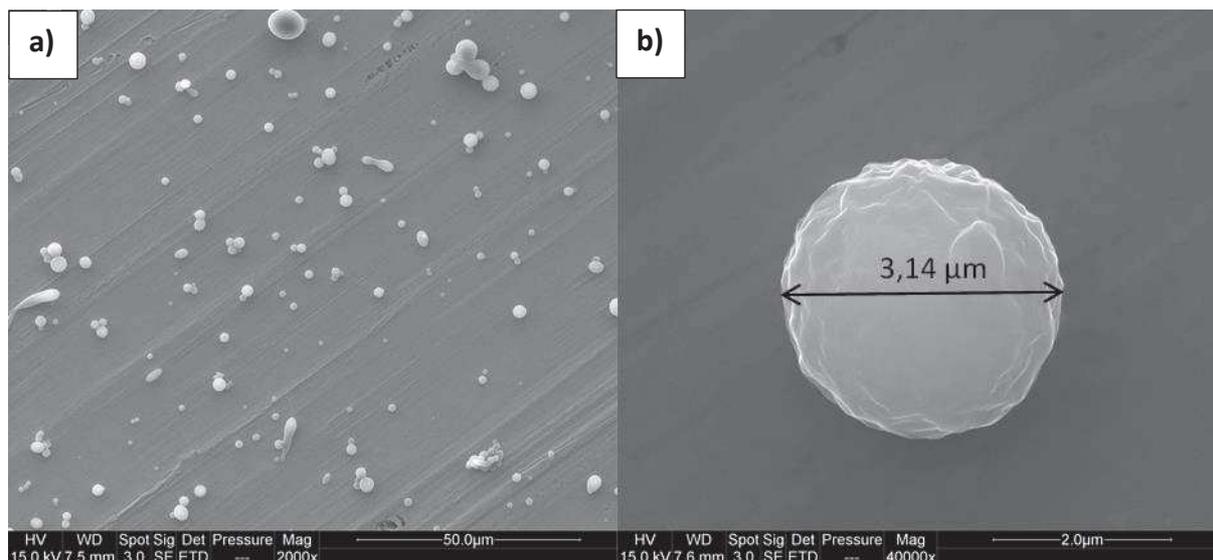


Figure 80 : Images MEB (a) des nodules de PA6 après extraction de la matrice PS et (b) zoom sur un nodule de PA6 isolé

La suspension de nodules de PA6 ainsi préparée est analysée avec un granulomètre par diffraction laser (Coulter Beckmann, LS13320). Ce dernier est équipé d'une « microcellule » de 15 ml idéale pour travailler avec des solvants. Le modèle utilisé prend en compte les valeurs d'indice de réfraction du THF (1,40) en tant que solvant et du PA6 en tant que particule solide analysée (1,59). Tous les essais sont réalisés à température ambiante (23 °C) en maintenant une même vitesse d'agitation. Chaque essai est réalisé trois fois puis moyenné. Il est important de préciser ici que les calculs utilisés en diffraction de la lumière sont basés sur l'hypothèse de la sphère parfaite. Par conséquent, en présence de particules non sphériques, l'utilisation de la distribution de taille fournie via le granulomètre par diffraction laser nécessite de nombreuses précautions.

Les résultats issus de ces essais de granulométrie laser effectués sur les nodules de PA6-1 une fois extraits de la matrice PS par dissolution sélective sont présentés dans le paragraphe suivant où ils sont utilisés pour mettre en évidence l'effet de la vitesse d'extrusion sur la morphologie des nodules de PA6.

III-4.2.3 Effet de la vitesse d'extrusion sur la morphologie du mélange

En s'appuyant sur les deux techniques présentées ci-dessus (cf. III-4.2.1 et III-4.2.2), il a été possible de mettre en évidence l'effet de la vitesse d'extrusion au microcompounder sur la morphologie des phases dispersées de PA6. La Figure 81 montre à quel point des

morphologies très différentes dans un même jonc peuvent être observées en microscopie selon le sens (parallèle ou perpendiculaire à l'extrusion) ou encore la zone d'observation (cœur ou peau de l'écoulement).

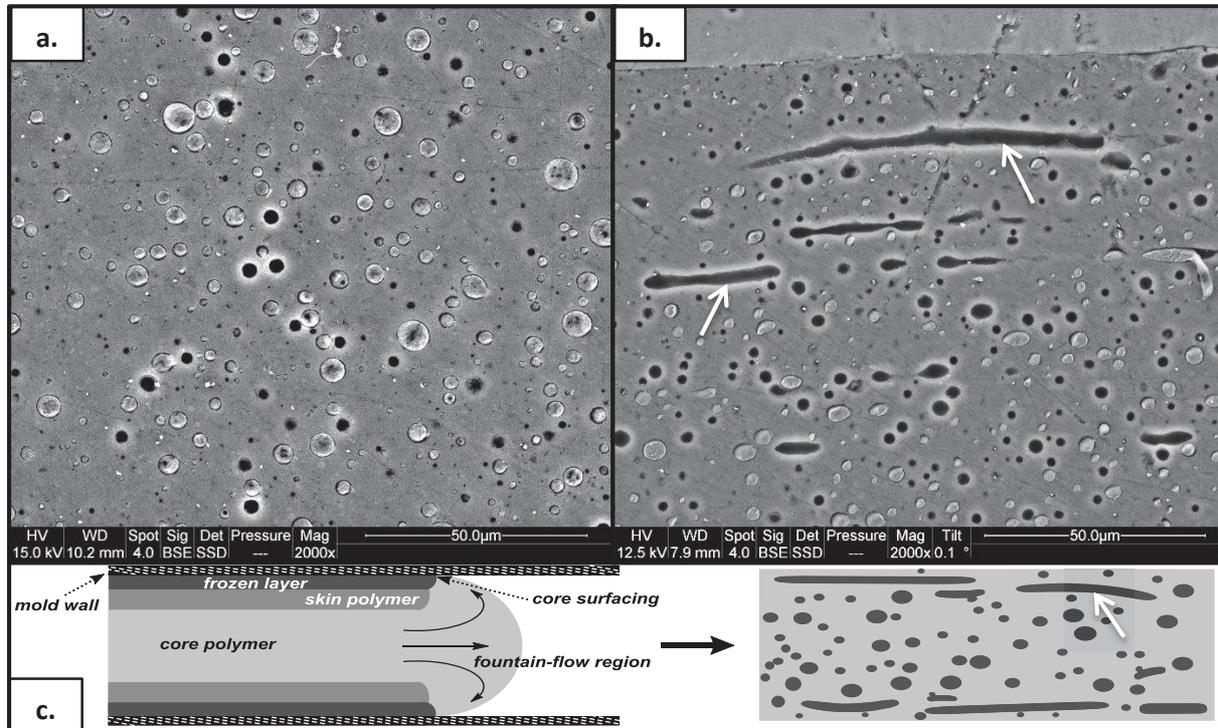


Figure 81 : Clichés MEB de sections polies du mélange PS/PA6-1 80/20 vierge dans les directions (a) perpendiculaire ou (b) parallèle au sens de l'extrusion (40 tr/min) et (c) schéma de principe de l'effet fontaine produit lors de l'extrusion du jonc

La présence de nodules dispersés de PA6-1 fortement allongés dans le sens de l'extrusion (Figure 81.b) est due à l'effet fontaine (schéma Figure 81.c) et au gradient de cisaillement que ce dernier engendre. En effet, alors que le taux de cisaillement est très faible au cœur de l'écoulement (veine chaude), ce dernier devient très important dans la « peau » de l'extrudât (« skin polymer » Figure 81.c). Le taux de cisaillement est lié à la vitesse de l'écoulement. Trois vitesses d'extrusion ont donc été choisies (40, 60 et 120 tr/min) pour mettre en évidence l'influence de ce paramètre. Les phases dispersées de ces trois joncs ont été récupérées par dissolution sélective et analysées par granulométrie laser. La Figure 82 trace les trois distributions de taille obtenues. En accord avec les observations MEB de la Figure 81, la présence simultanée de nodules allongés et sphériques de PA6 dans un mélange PS/PA6 a également été mentionnée dans la littérature [116,125].

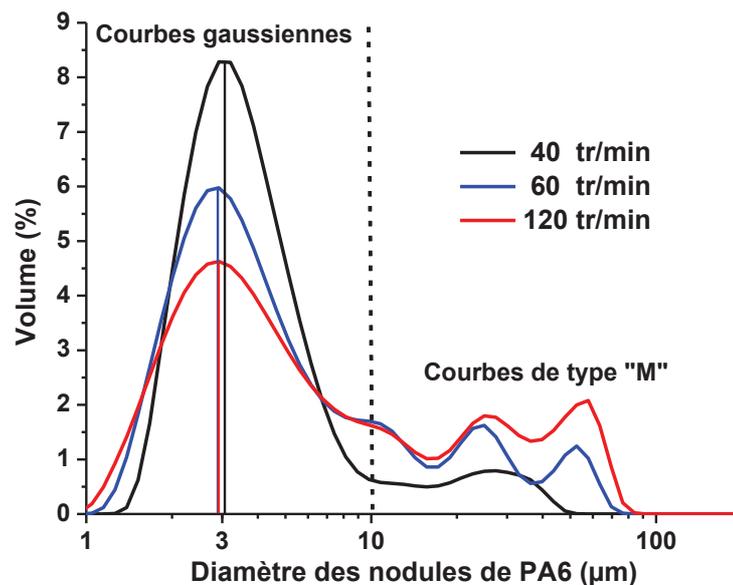


Figure 82 : Impact de la vitesse des vis du microcompounder sur la distribution de taille des phases dispersées de PA6 du mélange PS/PA6 80/20 mesurée par granulométrie laser

Il est possible de délimiter deux zones sur la Figure 82. Les courbes gaussiennes obtenues entre 1 et 10 μm sont cohérentes avec la présence de particules sphériques monodisperses. A l'inverse, dans l'intervalle de taille 10-100 μm , la présence d'un large pic (courbe noire à 40 tr/min) voire de deux pics (courbes bleue et rouge à 60 et 120 tr/min respectivement) peut indiquer soit la présence de particules sphériques polydisperses soit la présence de particules possédant des facteurs de forme élevés. Compte tenu des observations MEB précédentes (cf. Figure 81), c'est la deuxième hypothèse qui est la plus probable. En effet, d'une part, aucune particule sphérique de taille supérieure à 10 μm n'a été observée et d'autre part, des nodules de PA6-1 avec des facteurs de forme importants (ellipse) dans la gamme 10-100 μm ont en revanche eux, bien été observés. Ces conclusions sont renforcées par l'allure que prennent les courbes dans cet intervalle de taille lorsque la vitesse des vis est progressivement augmentée. Des courbes en forme de « M » apparaissent. Ces dernières sont le résultat des facteurs de formes de plus en plus élevés. Les deux pics de ces courbes de type « M » peuvent être associés à la petite et à la grande dimension selon le sens d'observation des nodules allongés de PA6-1. Cependant, quelle que soit la vitesse d'extrusion utilisée, le pic majoritaire du mélange PS/PA6-1 80/20 non chargé est centré autour de 3 μm ce qui est cohérent avec les observations MEB réalisées (cf. Figure 80.b) et avec la littérature disponible sur ce système (cf. III-2.1, p.108) [111,115].

III-4.3. Caractérisation de la stabilité thermique de la microstructure

Outre la réduction des tailles moyennes des phases dispersées, une stabilisation de la microstructure lors de recuits est également attendue lors d'une compatibilisation réussie. Ainsi des recuits statiques ont été effectués et les matériaux caractérisés par microscopie optique.

III-4.3.1 Microscopie optique à l'état fondu

La microscopie optique à l'état fondu est un outil simple et rapide pour observer la stabilité thermique de la microstructure (suivi de la coalescence, par exemple). Un microscope (Laborlux 11 pol S, Leiz) équipé d'une platine chauffante (FP82HT, Mettler) et d'une caméra 3-CDD (KY-F55B, JVC, 768X576 pixels) a été utilisé pour observer la morphologie du jonc à 250 °C (température mise en œuvre). La Figure 83 montre ainsi la morphologie à l'état fondu du mélange PS/PA6-1 80/20 après 10 min à 250°C. On remarque que les nodules allongés ont relaxé en grosses particules sphériques.

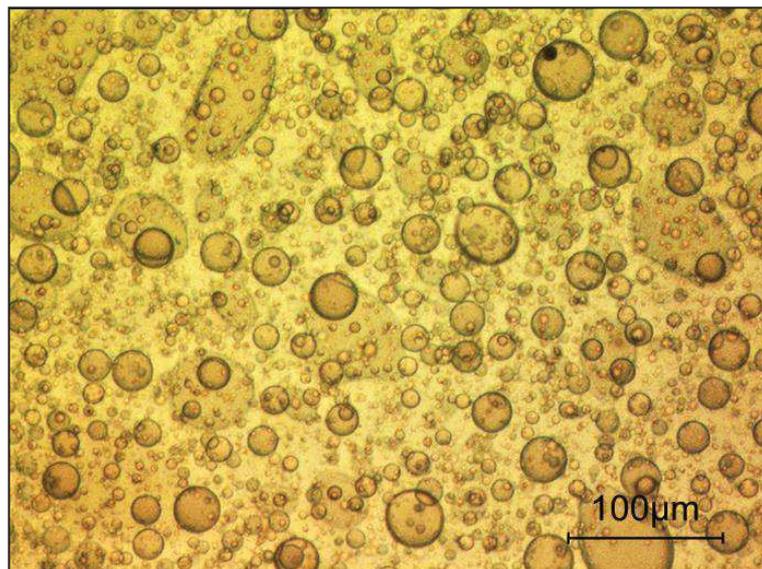


Figure 83 : Cliché obtenu par microscopie optique du système PS/PA6 80/20 vierge à l'état fondu (après 10 min à 250 °C)

La principale limite de cette technique est sa résolution. En effet, il est difficile de distinguer des objets en dessous de 10 μm . Ainsi, cette dernière pourra être utile pour mettre en évidence d'éventuels effets sur les nodules de grandes dimensions ($> 10 \mu\text{m}$) mais devient inappropriée pour étudier l'évolution de la population majoritaire aux alentours de 3 μm .

III-4.3.2 Evolution de la morphologie des phases dispersées lors d'essais de recuit

Dans l'idée d'observer les phénomènes de relaxation des nodules allongés et/ou de coalescence précédemment évoqués, des essais de recuit statiques ont été effectués. Pour ce faire, une section du jonc (environ 20 mg) a subi un post-traitement thermique (recuit) via le four de l'ATG (Perkin Elmer Pyris-1) pendant 10 min à 250 °C sous flux d'azote [134]. Une fois cette étape terminée, les nodules de PA6 sont extraits par dissolution sélective (cf. III-4.2.2, p.118). La Figure 84 montre la morphologie des nodules de PA6 extraits avant et après recuit. On distingue clairement, avant recuit, les nodules de PA6 allongés (cf. flèches blanches traits pleins sur Figure 84.a) évoqués précédemment (cf. III-4.2.3, p.119). Après recuit, les nodules allongés ont relaxé en particules sphériques plus ou moins grosses selon leur volume initial (cf. flèches blanches en pointillés sur Figure 84.b).

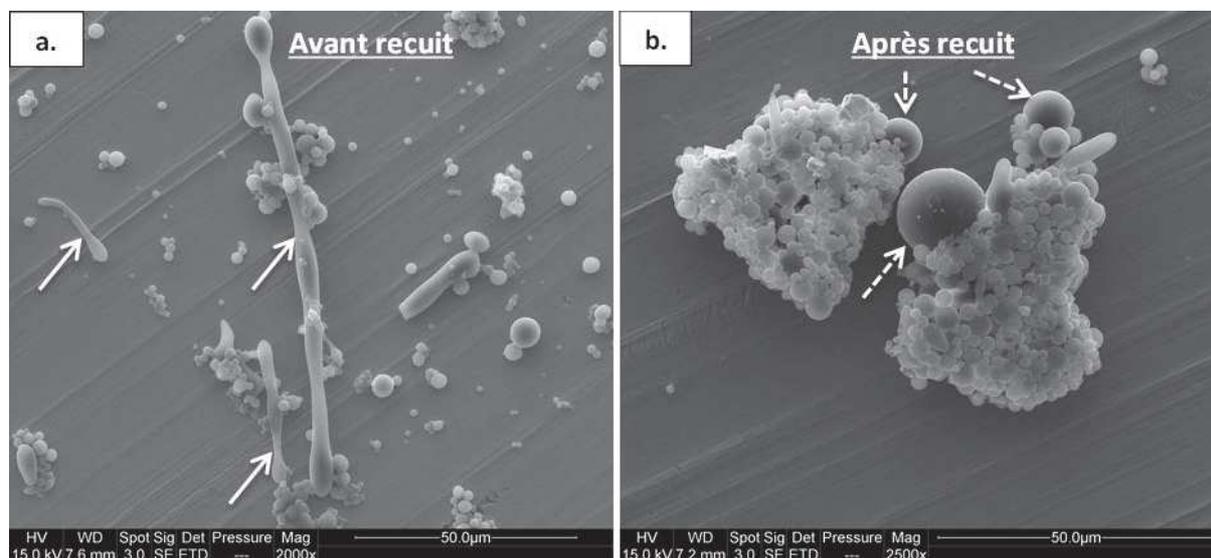


Figure 84 : Clichés MEB des nodules de PA6 obtenus par dissolution sélective (a) avant et (b) après recuit (10 min, 250°C)

Les suspensions de nodules de PA6 avant et après recuit de la Figure 84 sont analysées par granulométrie laser (cf III-4.2.2). Les distributions de tailles obtenues sont présentées sur la Figure 85.

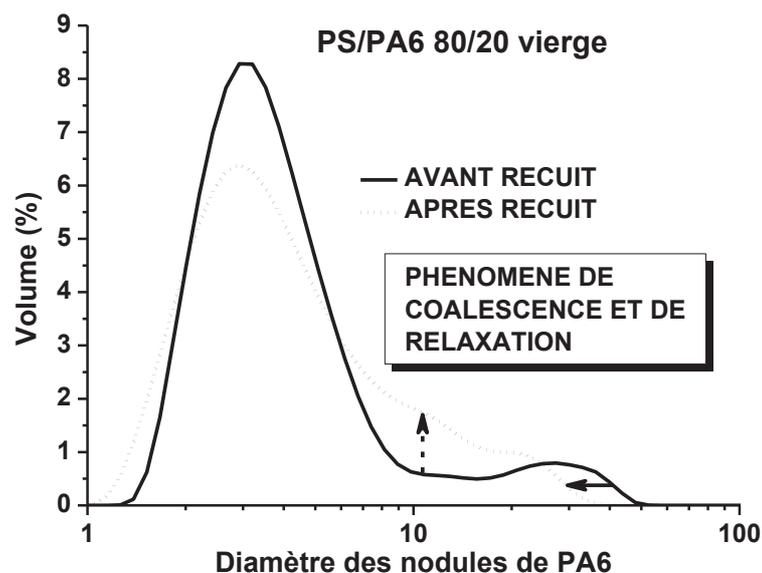


Figure 85 : Distribution granulométrique des diamètres des nodules de PA6 (trait plein) avant et (trait en pointillé) après recuit (10 min, 250 °C)

Deux phénomènes doivent être considérés. D'une part, la relaxation des nodules allongés [109] déjà évoquée est visible par le décalage vers les petites tailles (cf. flèche horizontale sur la Figure 85) du second pic (intervalle 10-100 μm), d'autre part, l'apparition du nouveau pic aux alentours de 10 μm (cf. flèche verticale pointillée sur la Figure 85) révèle la présence d'un début de coalescence.

III-4.4. Caractérisation de la localisation finale des nanoparticules

Ce dernier paragraphe a pour but de présenter les techniques utilisées pour caractériser la localisation finale des nanoparticules dans le nanocomposite ternaire après mise en œuvre et vérifier que dans le système d'étude choisi, cette dernière est bien gouvernée par la thermodynamique. Pour ce faire, des silices commerciales (Sidistar T120U, Elkem) ont été utilisées et la morphologie du mélange a été caractérisée. Compte tenu du caractère polaire des silices Sidistar utilisées, on s'attend à observer leur migration de la matrice PS vers les phases dispersées de PA6.

III-4.4.1 MEB-EDX

La technique la plus largement utilisée pour statuer sur la localisation de nanocharges dans les nanocomposites ternaires est une nouvelle fois la microscopie électronique. La plus indiscutable est sans doute l'observation de coupe ultra-microtomées par MET. En effet, l'observation en 2D permet plus facilement d'évaluer la localisation exacte (partiellement ou

totalemment à l'interface par exemple) mais ce genre d'essai demeure fastidieux en terme de préparation d'échantillon, onéreux et n'est pas accessible en interne au C2MA. Un équivalent au MEB des coupes ultra-microtomées peut être obtenu en réalisant des sections polies. Comme le montre la Figure 86, alors qu'il est difficile d'affirmer formellement que les silices sont exclusivement dans les nodules de PA6 sur la fracture 3D (cf. Figure 86.a), les microstructures deviennent plus simples à interpréter en observant la section polie puisque l'intérieur des nodules est accessible (cf. Figure 86.b). En effet, la présence des silices à l'intérieur de ces derniers est alors facilement mise en évidence en contraste de phase (le numéro atomique du silicium étant supérieur à ceux du carbone et de l'oxygène contenus dans le système PS/PA6, les silices apparaissent en blanc).

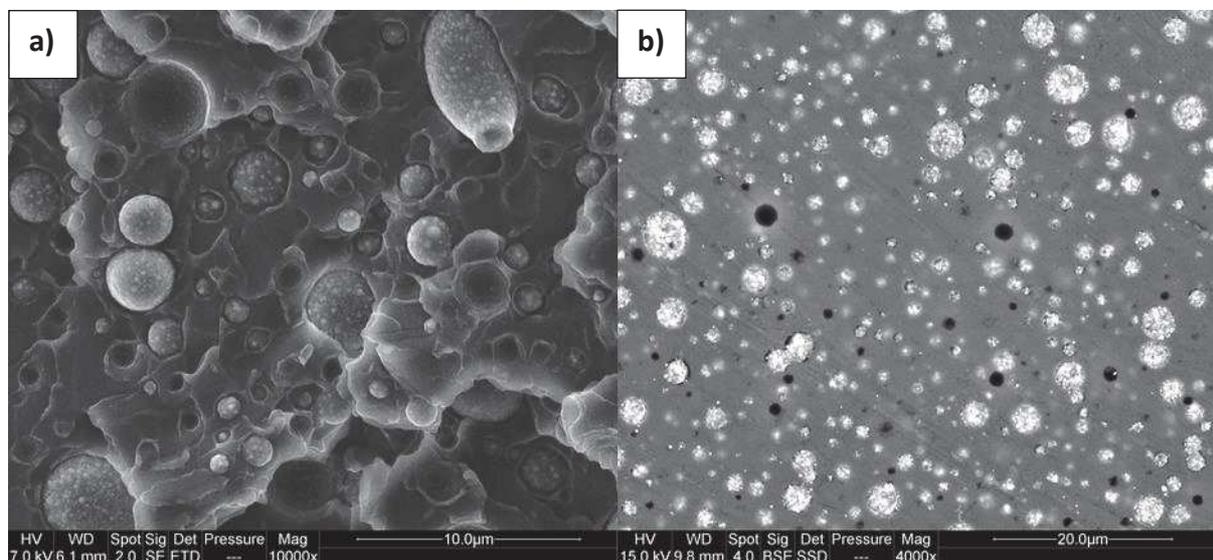


Figure 86 : Clichés MEB (a) fracture et (b) section polie du mélange PS/PA6-1 80/20 chargé 10 % en masse en silices industrielles Sidistar

Ces images MEB en contraste de phase peuvent être complétées par des cartographies de microanalyse X (EDX). En comparant l'image de phase classique (a) et la cartographie du silicium associée (b) de la Figure 87, la présence des silices commerciales Sidistar T120U exclusivement à l'intérieur des nodules de PA6 est formellement démontrée.

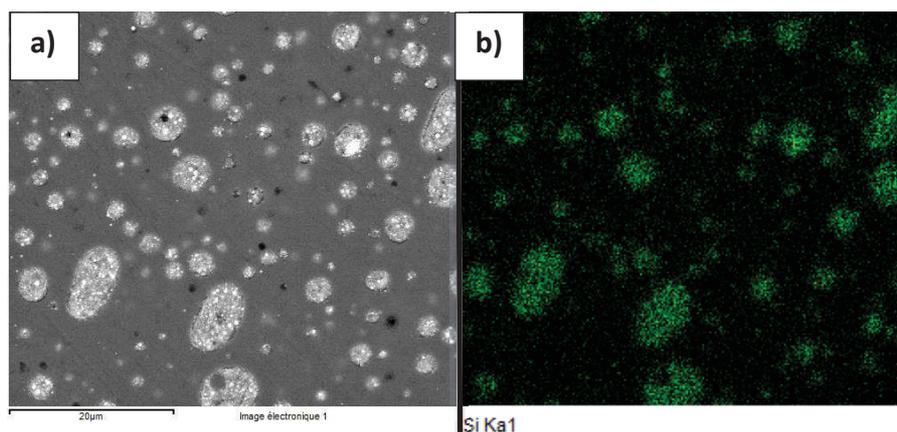


Figure 87 : (a) section polie du mélange PS/PA6 80/20 chargé 10 % en masse en silices industrielles Sidistar et (b) cartographie EDX du silicium correspondante

La limite de cette technique est le contraste minimum nécessaire entre les nanocharges et les constituants polymères du mélange.

III-5. Verrou technique: la mise en forme à l'échelle du gramme

Pour aller plus loin dans l'étude des propriétés macroscopiques (rhéologiques et mécaniques, par exemple) des nanocomposites ternaires mis en œuvre, la fabrication (mise en forme) d'éprouvettes normalisées est indispensable. Cependant, les joncs récupérés au microcompounder ne pèsent que quelques grammes (environ 6 g par formulation) et les presses à injecter traditionnelles pour mettre en forme tout type d'éprouvettes ne peuvent pas être utilisées (minimum 500 g de matière requise par formulation). Ce point critique a été identifié dès le début de ce travail de recherche et l'acquisition d'une mini presse à injecter (Zamak Mercator, cf. Figure 88) a été réalisée. Dès lors, et à partir de seulement quelques grammes par formulation, il est possible d'obtenir des éprouvettes normalisées. 2 moules à double empreintes ont été acquis avec la mini presse (cf. Figure 88) :

- Moule « pastilles » (disque de 25 mm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur)
- Moule « éprouvette tests mécaniques » (Normes ISO 527-2-1-BA)

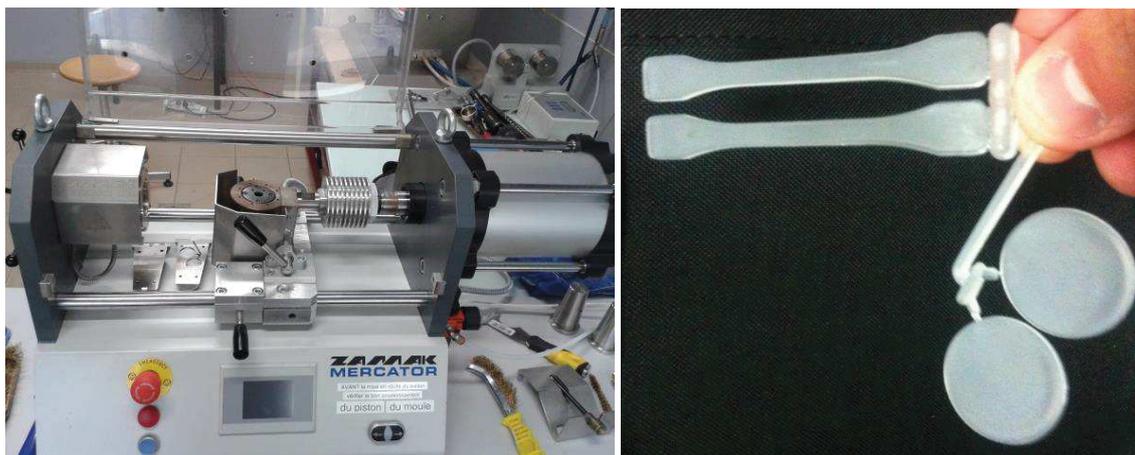


Figure 88 : Photo de la mini presse à injecter (IM15 Zamak Mercator) et exemples des éprouvettes réalisées avec cette dernière

Malheureusement, cet équipement n'a pu être mis en service qu'en décembre 2013 et n'a donc pu être utilisé que pour le dernier chapitre du présent manuscrit.

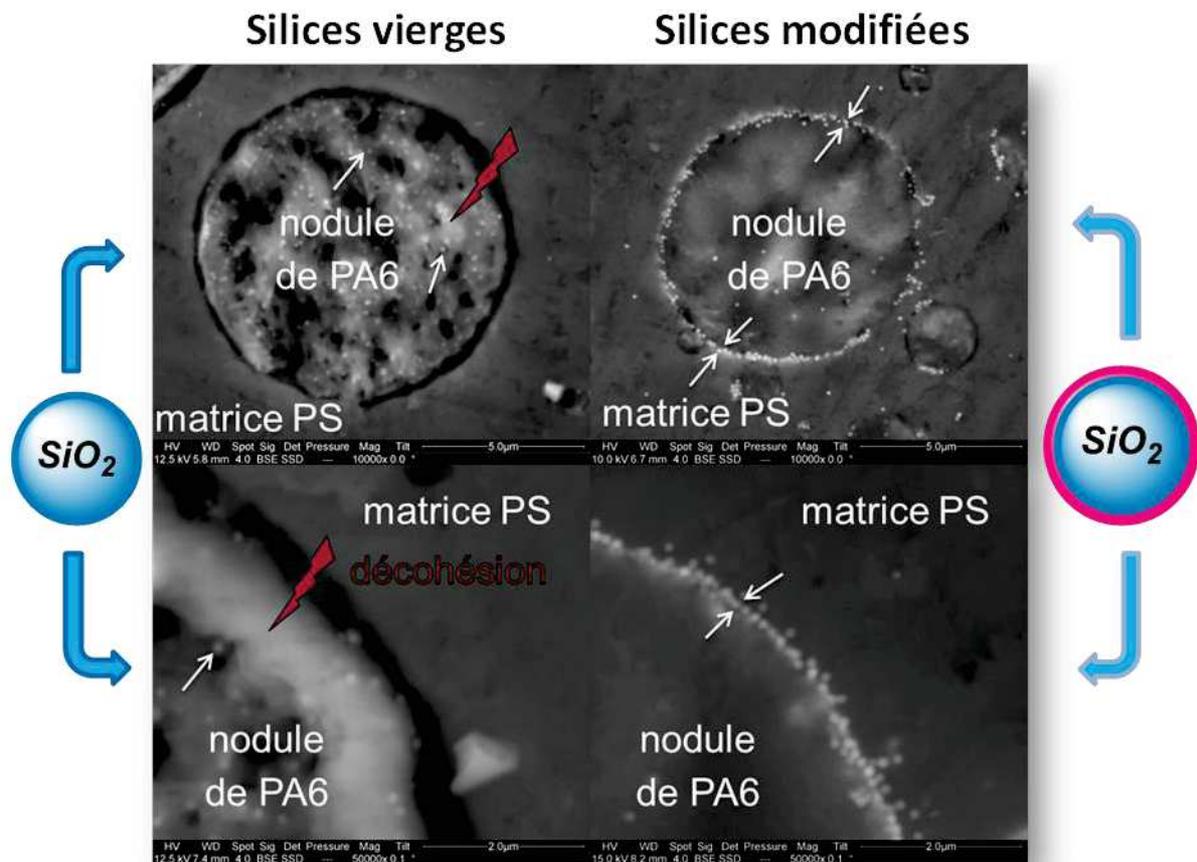
III-6. Conclusion

Ce chapitre a permis de définir le mélange d'étude de référence utilisé pour la suite de ce manuscrit. Compte-tenu des colloïdes hybrides asymétriques silice/PS obtenus au chapitre précédent, c'est un système PS/PA6 80/20 qui a été retenu. L'état de l'art réalisé donne un bon aperçu des propriétés caractéristiques (morphologie, tension interfaciale, agents compatibilisants existants etc...) de ce type de mélange. Un panel de techniques de caractérisation a été présenté en s'appuyant sur le mélange référence PS/PA6-1 80/20. Compte tenu de l'objectif final de ces travaux, il est nécessaire de travailler avec un système où les aspects thermodynamiques prédominent sur les aspects cinétiques pour ce qui est de la localisation finale des nanoparticules. Pour ce faire, la procédure d'incorporation mise au point ainsi que les grades de polymères sélectionnés ont été choisis dans le but de suivre la migration des nanocharges pendant la mise en œuvre. Cette migration, qui correspond au passage d'un état thermodynamique initial instable en début de mise en œuvre, à un état thermodynamiquement stable en fin de mise en œuvre, a été vérifiée en utilisant des nanosilices industrielles et confirme que le système d'étude et le protocole expérimental choisis permettent d'aboutir à un nanocomposite ternaire dans lequel la localisation finale des nanocharges est gouvernée majoritairement par la thermodynamique.

Le chapitre suivant s'appuie fortement sur ces notions thermodynamiques pour contrôler la dispersion sélective de nanoparticules de silice « modèles » à l'interface du mélange d'étude PS/PA6-1 80/20.

Chapitre IV Dispersion sélective de nanoparticules de silice « modèles » à l'interface du mélange d'étude

Ce chapitre a pour but de prédire la localisation finale (d'un point de vue thermodynamique) de nanoparticules de silice vierges ou modifiées « modèles » dans l'objectif de contrôler leur dispersion sélective dans l'un des deux polymères ou à l'interface du mélange d'étude PS/PA6-1 80/20 choisi au chapitre précédent. L'effet de la dispersion sélective à l'interface sur la morphologie et la stabilité thermique de la microstructure du nanocomposite ternaire est ensuite étudié. Cette étude préliminaire doit permettre de vérifier qu'il est possible de gouverner la localisation des nanoparticules de silice dans le mélange d'étude en jouant de manière homogène sur leur chimie de surface avant de passer à des nanoparticules plus complexes. Ainsi, une première tentative d'incorporation des dimères asymétriques silice/PS obtenus à la fin du chapitre II est réalisée.



Sommaire

IV-1.	OBTENTION DE NANOPARTICULES DE SILICE « MODELES ».....	131
IV-1.1.	<i>Synthèse de nanoparticules de silice sphériques monodisperses</i>	131
IV-1.2.	<i>Modification de surface des nanoparticules de silice par le MPS</i>	132
IV-2.	CALCUL DU PARAMETRE DE MOUILLABILITE	136
IV-2.1.	<i>Mesures expérimentales de tension de surface</i>	136
IV-2.1.1	Approche d'Owens-Wendt via mesures d'angles de contact.....	137
IV-2.1.2	Validation de la méthode expérimentale	138
IV-2.1.3	Mesures expérimentales des polymères et nanocharges	140
IV-2.1.4	Localisation finale théorique calculée	141
IV-3.	MISE EN ŒUVRE DES NANOCOMPOSITES TERNAIRES	142
IV-4.	LOCALISATION FINALE EXPERIMENTALE DES NANOPARTICULES.....	142
IV-5.	STABILITE THERMIQUE DE LA MICROSTRUCTURE	145
IV-6.	ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE AU MICROCALORIMETRE	148
IV-7.	PREMIERE INCORPORATION DE DIMERES ASYMETRIQUES SILICE/PS	150
IV-7.1.	<i>Quelle signification pour le paramètre de mouillabilité ?</i>	150
IV-7.2.	<i>Localisation finale des dimères de type Janus : MEB-EDX</i>	153
IV-7.3.	<i>Comparaison qualitative : SiNPs modifiées vs dimères silice/PS</i>	155
IV-8.	CONCLUSION	156

IV-1. Obtention de nanoparticules de silice « modèles »

IV-1.1. Synthèse de nanoparticules de silice sphériques monodisperses

La synthèse des nanoparticules de silice (SiNPs) modèles est réalisée à partir de la méthode de type Stöber proposé par Huang *et al.* [77], précédemment décrite dans le chapitre bibliographique (cf. I-2.1.1, p.46). En jouant sur la quantité d'eau introduite durant la synthèse, il est possible de contrôler la taille finale des SiNPs vierges obtenues. Cette dernière a été fixée pour aboutir à des nanoparticules d'environ 100 nm. Les détails expérimentaux de la procédure de synthèse sont donnés dans la section « Materials and methods » de l'annexe n°1 (p.217).

A l'inverse de la formation de la miniémulsion du chapitre II qui devient de plus en plus translucide pendant le traitement aux ultrasons (cf. Figure 52, p.85), lors de la synthèse des SiNPs, le processus de croissance des nanoparticules se traduit par une opacification progressive du milieu réactionnel (cf. Figure 89).

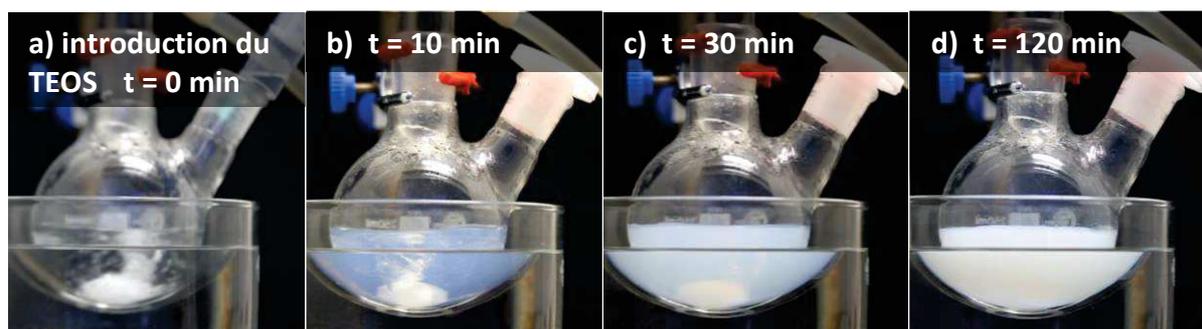


Figure 89 : Evolution de la transparence du milieu réactionnel lors de la synthèse des SiNPs

A la fin de la réaction (2h à 55 °C), les SiNPs obtenues sont analysées par DLS et par MEB pour vérifier le caractère sphérique et monodisperse attendu. La taille obtenue par DLS est de 96 nm avec un indice de polydispersité (Pdl) de 0,087 (cf. Figure 91), indiquant la présence de nanoparticules monodisperses. Ces résultats sont confrontés aux clichés MEB réalisés sur le même échantillon que celui utilisé en DLS (cf. Figure 90). Ces derniers confirment la présence de nanoparticules de silice sphériques et parfaitement monodisperses et ce, quelle que soit la zone d'observation (bord ou centre de la goutte) considérée.

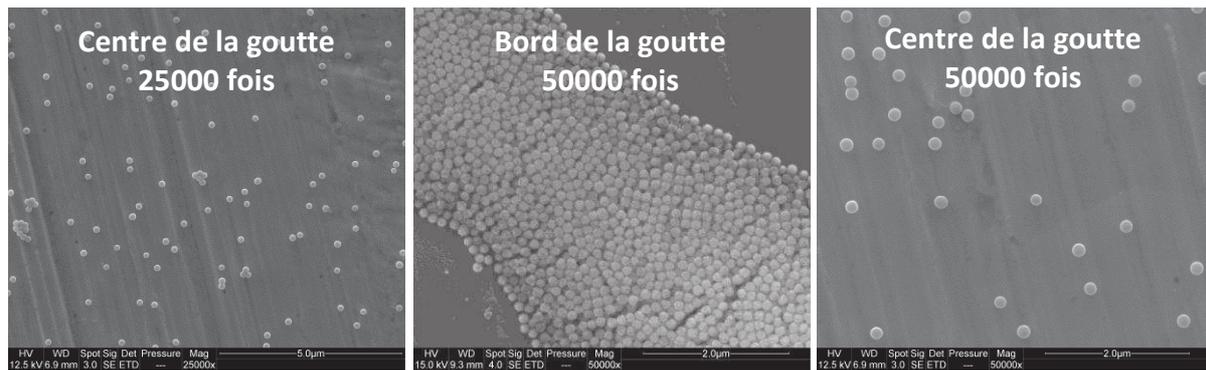


Figure 90 : Clichés MEB des SiNPs vierges obtenues en fin de synthèse

Ces silices vierges de type Stöber vont servir de support pour la modification de surface et seront notées « SiNPs vierges » pour la suite du manuscrit.

IV-1.2. Modification de surface des nanoparticules de silice par le MPS

En fin de synthèse, les SiNPs vierges obtenues précédemment sont séparées en deux suspensions de masse égale. La première n'est pas modifiée (« SiNPs vierges »), la seconde va subir une modification de surface via l'utilisation de MPS (méthacryloxypropyltriméthoxysilane) et est notée « SiNPs modifiées » pour la suite de ce chapitre. Les détails expérimentaux de la procédure de greffage sont donnés dans la section « Materials and methods » de l'annexe n°1 (p.217).

La taille et la polydispersité de la suspension de nanoparticules de silice avant et après greffage est suivie par DLS (cf. Figure 91). Une légère augmentation de taille (de 96 à 106 nm) est observée après greffage. L'indice de polydispersité (Pdl) augmente lui aussi légèrement (de 0,087 à 0,131) mais reste relativement faible. Des observations tout à fait similaires ont été faites dans la littérature [135] pour des SiNPs de type Stöber modifiées. Les auteurs observent des augmentations des diamètres moyens mesurés par DLS allant de 5 à 18 nm selon la molécule utilisée et qu'ils attribuent à la présence d'une couche organique à la surface de la nanoparticule. Ils observent également une augmentation plus ou moins importante du Pdl.

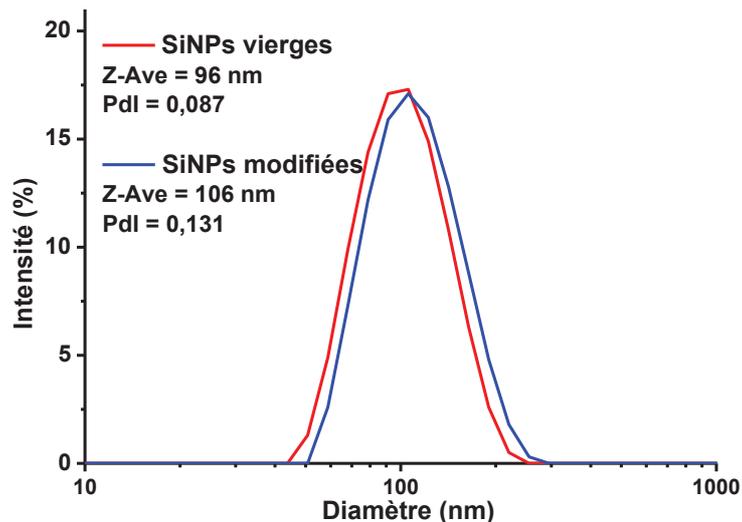


Figure 91 : Distributions des tailles via DLS des SiNPs avant (SiNPs vierges) et après greffage de MPS (SiNPs modifiées)

Compte tenu des conditions choisies pour réaliser le greffage, à savoir un mélange éthanol/eau 90/10 fortement basique, la formation d'un greffage de type multicouche de MPS à la surface de la silice est attendue [82,85] comme le montre le schéma de la Figure 92.

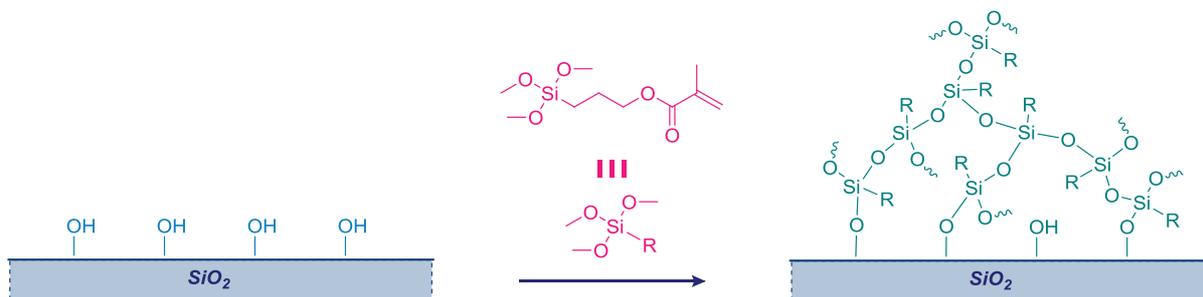


Figure 92 : Représentation schématique du greffage du MPS en multicouche à la surface d'une nanoparticule de silice

L'expérience la plus simple pour mettre en évidence l'efficacité du greffage réalisé est l'étude du comportement des SiNPs avant et après greffage dans un milieu biphasique eau/toluène (cf. Figure 93). Alors que les SiNPs vierges, naturellement hydrophiles, sont parfaitement dispersées dans l'eau, leurs équivalentes modifiées avec du MPS se retrouvent parfaitement dispersées dans le toluène, confirmant le bon déroulement de l'hydrophobisation réalisée (résultats similaires dans la littérature [103] cf. Figure 69.b, p.100). Le fait que les SiNPs après greffage ne soient pas détectables à l'œil nu dans l'eau va dans le sens d'un rendement élevé pour la modification de surface effectuée. En effet, si une fraction (même faible) de SiNPs n'avait pas été correctement modifiée, cette dernière

suffirait à troubler légèrement la partie inférieure du tube à essai contenant l'eau ce qui ne semble pas être le cas.

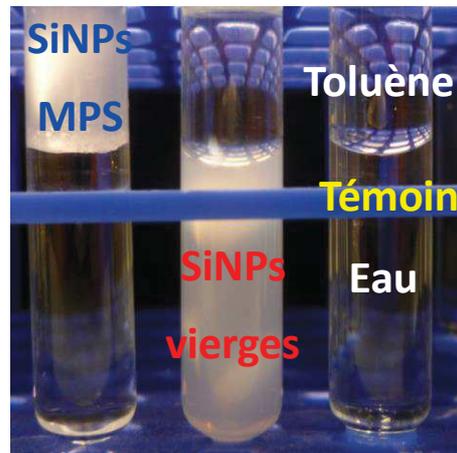


Figure 93 : Comportement en milieu biphasique eau/toluène des SiNPs vierges et modifiées

Afin de caractériser plus formellement la quantité de molécules de MPS greffées de manière covalente à la surface de la silice, des analyses thermogravimétriques (ATG) sont effectuées sur les deux lots de SiNPs (après lavage et séchage). Les échantillons subissent une rampe de 10 °C/min allant de 100 à 700 °C sous air. Afin d'éliminer les molécules d'eau physisorbées à la surface des SiNPs (notamment à la surface des SiNPs vierges polaires), un maintien isotherme préliminaire de 1 heure à 100 °C est réalisé avant chaque essai. La Figure 94 montre l'évolution de la masse des SiNPs vierges (en rouge) et des SiNPs modifiées (en bleu) en fonction de la température. Le résidu mesuré pour les SiNPs vierges est de 93,3 %. D'après la littérature, la perte de masse observée pour ce type de SiNPs est due à la lente condensation des groupements silanols et peut être décomposée en deux intervalles de température distincts [136,137]. Dans le premier intervalle de température considéré de 200 à 400 °C, la perte de masse est attribuée à la condensation des groupements silanols de surface (facilement accessibles), tandis que la perte de masse observée au-delà de 450 °C correspondrait aux groupements silanols plus difficilement accessibles car confinés à l'intérieur de la structure mésoporeuse correspondant à ce type de SiNPs. En ce qui concerne les SiNPs modifiées, le résidu mesuré à 700 °C est de 88,7 %, ce qui représente une perte de masse supplémentaire due au greffage de 4,9 % par rapport aux SiNPs vierges. La dégradation thermique du MPS greffé a elle aussi été étudiée dans la littérature [85,138]. Dans un premier temps, des ruptures de liaisons C-O interviennent dans l'intervalle de température (150-400 °C) et engendrent la perte des groupements acide méthacrylique du

MPS greffé. Ensuite, ce sont les ruptures des liaisons Si-C qui interviennent et engendrent la perte des radicaux allyliques. Enfin, au-delà de 500 °C, la dernière perte de masse correspond à l'oxydation de la partie silane du MPS et à la condensation des Si-OH de la SiNPs.

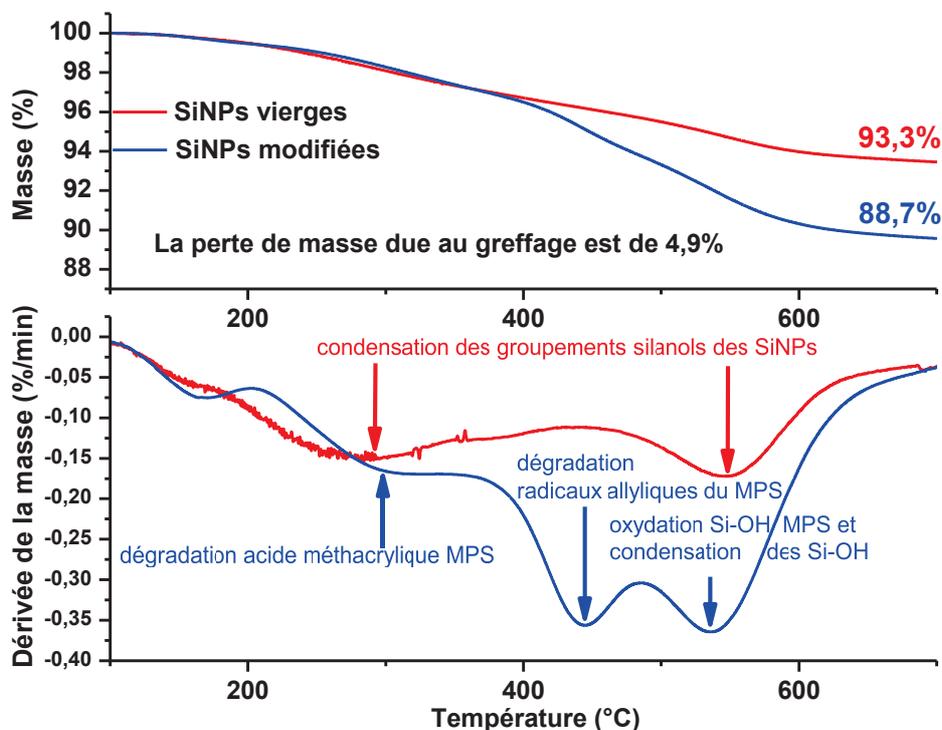


Figure 94 : Dégradation thermique des SiNPs vierges (en rouge) et des SiNPs modifiées (en bleu) obtenues par ATG (10 °C/min sous air)

La présence de cette couche organique de MPS à la surface des SiNPs modifiées est aussi indirectement visible via des observations MEB (cf. Figure 95). En effet, les SiNPs vierges de type Stöber sont connues pour se réorganiser en structures tridimensionnelles parfaitement ordonnées lors de l'évaporation du solvant dans lequel elles sont dispersées [79]. La formation de ce type de réseau ordonné dépend des interactions électrostatiques et capillaires mises en jeu [139]. Ainsi, l'assemblage ordonné de SiNPs observé sur la Figure 95.a est la conséquence des interactions de Van der Waals (VDW) entre les groupements silanols de surface des SiNPs vierges et confirme une nouvelle fois la monodispersité des nanoparticules de silices produites. A l'inverse, la présence de molécules organiques à la surface des SiNPs modifiées inhibe les interactions de VDW entre nanoparticules et produit des effets de répulsion stérique entre les groupements méthacrylate du MPS. En

conséquence, les SiNPs modifiées semblent désorganisées en comparaison des SiNPs vierges.

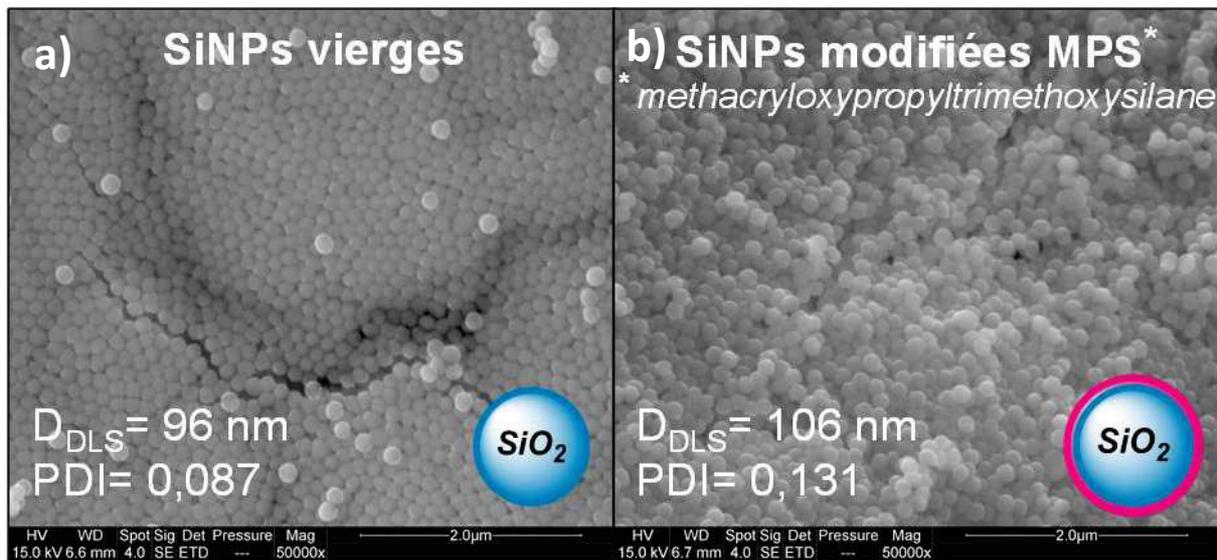


Figure 95 : Clichés MEB des poudres (a) SiNPs vierges et (b) SiNPs modifiées

A ce stade, deux échantillons de nanoparticules de silice dites « modèles » ont été obtenus grâce à une première étape de synthèse de SiNPs sphériques monodisperses via un procédé de type Stöber (SiNPs vierges) puis par une deuxième étape de traitement de surface avec du MPS (SiNPs modifiées). Il a été montré expérimentalement que la présence de cette couche organique à la surface de la silice modifie son comportement macroscopique (exemple de la Figure 93). Ces différences s'expliquent notamment, par la modification de l'énergie de surface engendrée par le greffage de composés organiques.

IV-2. Calcul du paramètre de mouillabilité

Le paramètre de mouillabilité permet d'évaluer la localisation finale d'une charge solide dans un mélange binaire de polymères immiscibles (cf. I-3.1, p.17). Afin de pouvoir calculer le paramètre de mouillabilité des SiNPs modèles dans le mélange d'étude, des mesures expérimentales de tension de surface de tous les constituants des nanocomposites ternaires ont été réalisées.

IV-2.1. Mesures expérimentales de tension de surface

La tension de surface d'une nanoparticule est un paramètre déterminant pour de nombreuses applications. Malheureusement, la mesure de cette propriété est rendue particulièrement délicate dans le cas d'échantillons de taille nanométrique.

IV-2.1.1 Approche d'Owens-Wendt via mesures d'angles de contact

L'approche d'Owens-Wendt [140] consiste à utiliser différents liquides dont les composantes polaires (γ_L^p) et dispersives (γ_L^d) sont connues pour déterminer les composantes inconnues d'un substrat solide (γ_S^p ; γ_S^d). Le dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la Figure 96. Les gouttes (volume contrôlé) des différents liquides utilisés sont déposées sur le substrat solide (polymère ou NPs) à étudier à l'aide d'un goniomètre (Digidrop GBX) tandis que l'angle de contact θ formé entre la goutte de liquide et le substrat solide est mesuré à l'aide d'une caméra 3-CDD (JVC KY-F55B).

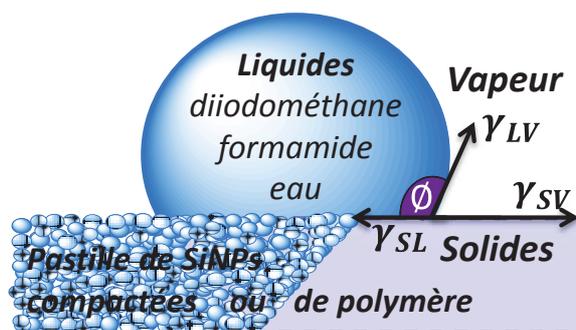


Figure 96 : Schéma de principe de la mesure de l'angle de contact θ formé par une goutte de liquide sur une surface plane de polymère ou un lit de nanoparticules compactées.

Ensuite, à partir de l'Équation 4 issue des travaux d'Owens-Wendt [140], il est possible de remonter aux valeurs γ_S^p et γ_S^d par une méthode graphique détaillée dans le paragraphe suivant.

$$\text{Équation 4} \quad \frac{\gamma_L(1+\cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \frac{\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d}$$

Cependant, cette technique, pour être fiable doit répondre à de très nombreuses conditions (solide parfaitement plat et non rugueux, homogénéité chimique de la surface de dépôt, absence totale de phénomène d'absorption du liquide dans le matériau ou de gonflement du solide etc...) dont il est souvent difficile de vérifier la validité en particulier

dans le cas de poudres compactées [141]. C'est pourquoi, il a été décidé de valider empiriquement la présente méthode d'Owens-Wendt.

IV-2.1.2 Validation de la méthode expérimentale

Etant données les nombreuses hypothèses devant être remplies pour pouvoir utiliser de manière satisfaisante la technique de mesure de l'angle de contact sur des pastilles nanoparticules solides compactées, il a été décidé de tenter de valider cette méthode sur une gamme de SiNPs commerciales (Aerosil A200 hydrophiles et R805 hydrophobes) dont les tensions de surface sont connues [18]. Pour ce faire, ces nanoparticules ont été compactées à l'aide d'une presse mécanique de laboratoire (10 bars à 250 °C pendant 3 min). Premier enseignement, la mesure des Aerosil A200 hydrophiles n'a malheureusement pas été possible en raison d'une forte absorption des liquides (en particulier de l'eau) à l'intérieur de la pastille. En revanche, ces problèmes d'absorption n'ont pas été rencontrés dans le cas des Aerosil R805 (hydrophobes).

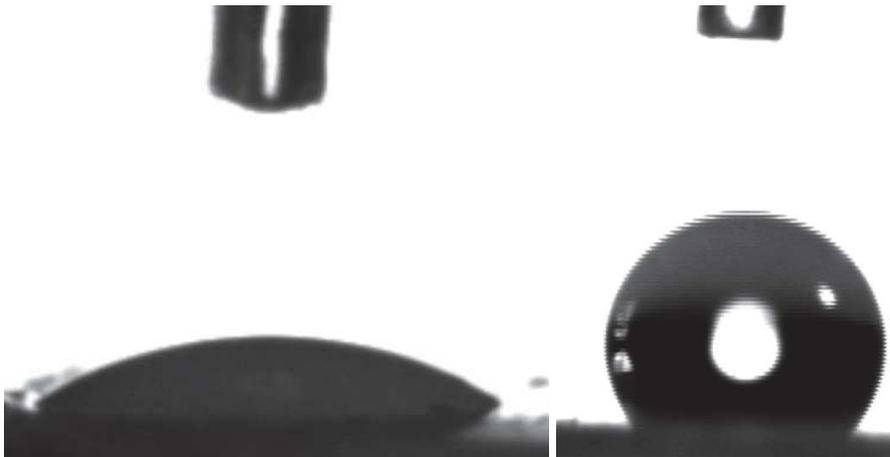


Figure 97 : Photos des angles de contact formés par une goutte de diiodométhane (à gauche) ou d'eau distillée (à droite) déposée sur une pastille de nanosilices hydrophobes R805

La Figure 97 met bien en évidence le caractère hydrophobe d'une fine couche compactée de nanosilices commerciales R805 lors des mesures d'angle de contact. Le diiodométhane (apolaire) mouille bien (θ faible) les silices hydrophobes tandis que l'eau déminéralisée (polaire) mouille très mal ces dernières (θ élevé). Les différents angles de contacts formés par les R805 et les trois liquides de référence sont répertoriés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs moyennes des angles de contact mesurés pour la pastille d'Aerosil R805

Liquides	Nombre d'essais	θ moyen (degré)	θ Min (degré)	θ Max (degré)	Précision (%)
Eau distillée	4	127,6	125,9	128,7	0,91
Formamide	5	103,7	99,2	108,1	3,91
Diiodométhane	6	41,6	39,9	45,1	4,75

Ces valeurs sont utilisées pour tracer l'équation de la droite représentée sur la Figure 98. L'ordonnée à l'origine et la pente de cette droite permettent d'obtenir les valeurs $\sqrt{\gamma_S^d}$ et $\sqrt{\gamma_S^p}$.

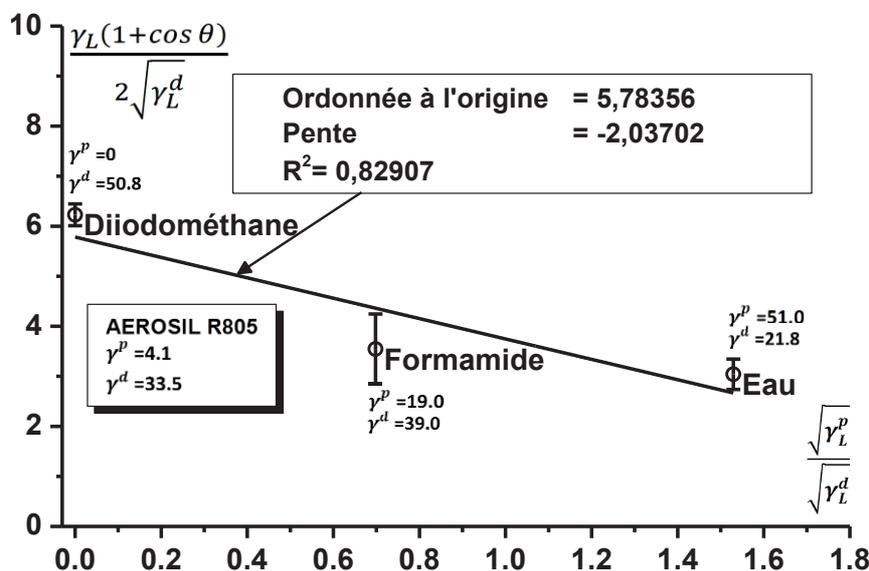


Figure 98 : Détermination de l'énergie de surface des silices hydrophobes R805 par l'approche d'Owens-Wendt

En appliquant cette méthode, les valeurs expérimentales suivantes $\gamma_{R805}^d = 33,5$ et $\gamma_{R805}^p = 4,1$ mN/m sont obtenues. Ces dernières sont proches de celles reportées dans la littérature [18] ($\gamma_{R805}^d = 30$ et $\gamma_{R805}^p = 2$). Ainsi, et malgré les nombreuses conditions à remplir pour pouvoir appliquer cette méthode expérimentale à des nanoparticules solides compactées, les résultats expérimentaux obtenus pour des nanoparticules commerciales hydrophobes sont cohérents avec les valeurs de la littérature et valident notre protocole. Cependant, les limites de cette méthode ont également été clairement mises à jour puisque seul un des deux échantillons commerciaux a pu être mesuré.

IV-2.1.3 Mesures expérimentales des polymères et nanocharges

Maintenant que la méthode expérimentale a été validée, cette dernière est appliquée aux deux polymères du mélange d'étude de ce chapitre (PS et PA6-1) et aux SiNPs modèles. Le Tableau 6 regroupe les résultats obtenus.

Tableau 6 : Energies de surface calculées par la méthode d'Owens-Wendt

Matériaux	γ_i (mN/m)	γ_i^d (mN/m)	γ_i^p (mN/m)
PS	31.9	11.3	20.7
PA6-1	41.2	8.8	32.4
SiNPs vierges [22]	80.0	29.4	50.6
SiNPs modifiées MPS	67.1	31.7	35.5
Fibre de cellulose modifiées MPS [142]	69	32	37
Dimères de type Janus silice/PS	41.8	39.4	2.4

De manière assez attendue, comme pour les nanosilices hydrophiles commerciales A200 du paragraphe précédent, un phénomène d'absorption à l'intérieur de la pastille de SiNPs vierges compactées lors du dépôt de la goutte d'eau a également été observé. Par conséquent, les valeurs communément utilisées dans la littérature pour les SiNPs A200 sont reprises [22] à défaut de pouvoir les mesurer expérimentalement de manière fiable. De même que pour les nanosilices hydrophobes commerciales R805, les phénomènes d'absorption des liquides à l'intérieur des pastilles compactées de SiNPs modifiées sont beaucoup plus limités (lents) et permettent de réaliser les mesures d'angle de contact dans des conditions satisfaisantes. Il est intéressant de noter que les valeurs mesurées pour les SiNPs modifiées par le MPS sont très proches de celles déterminées dans la littérature [142] dans des conditions similaires (mesures d'angles de contact et approche d'Owens-Wendt) pour des fibres de cellulose modifiées par du MPS pré-hydrolysé (multicouches).

En ce qui concerne les valeurs obtenues pour les polymères purs (PS et PA6-1), la mise en œuvre par thermocompression en température sous air provoque une oxydation des matériaux (cf. Figure 99). Cette oxydation expliquerait les valeurs importantes des composantes polaires du PS et du PA6-1 mesurées du Tableau 6 par rapport à celles couramment relevées dans la littérature [15].



Figure 99 : Photos de pastilles du mélange d'étude PS/PA6-1 80/20 obtenues par thermocompression (à gauche) et par mini presse à injecter (à droite)

Les nanocomposites ternaires de ce chapitre étant également mis en œuvre sous air au microcompounder, ils subissent donc eux aussi une oxydation limitée pendant le procédé. Il paraît alors plus acceptable d'utiliser les valeurs du PS et du PA6-1 du Tableau 6 pour les calculs de paramètre de mouillabilité du paragraphe suivant.

IV-2.1.4 Localisation finale théorique calculée

Les valeurs des tensions de surface mesurées des différents composants permettent à présent de calculer les paramètres de mouillabilité des SiNPs vierges et des SiNPs modifiées dans le mélange PS/PA6-1. Les différentes tensions interfaciales sont calculées via l'Équation 2 (cf. p.18) puis utilisées dans le calcul de ω_{AB} (cf. Figure 6, p.17). La Figure 100 représente les morphologies finales attendues d'après le paramètre de mouillabilité calculé pour les SiNPs vierges et les SiNPs modifiées.

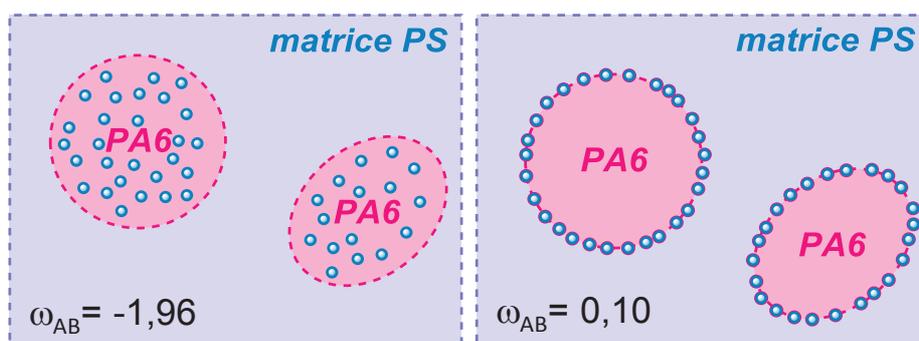


Figure 100 : Localisation finale théorique des SiNPs vierges (à gauche) et des SiNPs modifiées (à droite) dans le mélange d'étude PS/PA6-1 80/20

Pour les SiNPs vierges, une valeur $\omega_{AB} = -1,96$ est obtenue et ces dernières sont donc supposées être dispersées exclusivement dans le PA6 tandis que la valeur $\omega_{AB} = 0,10$ obtenues pour les SiNPs modifiées prévoit une ségrégation à l'interface. Il est nécessaire de rappeler que ces localisations finales théoriques sont valables si l'équilibre thermodynamique du système a été atteint [22].

IV-3. Mise en œuvre des nanocomposites ternaires

L'incorporation des nanoparticules dans le mélange d'étude PS/PA6-1 80/20 est réalisée selon la stratégie et les conditions développées dans le paragraphe III-3. La quantité de SiNPs à introduire correspond à 3 % du total massique des polymères du mélange (PS/PA6-1/SiNPs 80/20/3). Pour éviter la formation de trop nombreux nodules allongés durant l'extrusion (cf. III-4.2.3, p.119), la vitesse de vis est fixée à 40 tr/min pendant tout le procédé (4 min à 250°C sous air).

IV-4. Localisation finale expérimentale des nanoparticules

La localisation finale des deux échantillons de nanoparticules de silice est tout d'abord étudiée à partir de sections polies sur les joncs obtenus à la sortie du microcompounder (cf. Figure 101.a-d) où des différences majeures sont immédiatement observées. La forte concentration d'atomes de silicium et d'oxygène permet de facilement repérer les SiNPs sur les images en contraste de phase (cf. flèches blanches Figure 101.a-d). En ce qui concerne les SiNPs vierges, ces dernières se retrouvent exclusivement à l'intérieur des nodules de PA6 (cf. Figure 101.a,c). Une migration totale des SiNPs vierges de la matrice PS en début de mise en œuvre vers les nodules de PA6-1 a donc eu lieu. Par ailleurs, la présence de vide (décohésion interfaciale) entre les nodules de PA6 et la matrice PS est nettement visible (cf. ellipses blanches Figure 101.a,c). A l'inverse, les SiNPs modifiées se retrouvent exclusivement dispersées à l'interface (cf. Figure 101.b,d). De plus, la ségrégation des SiNPs modifiées à l'interface semble avoir supprimé la décohésion entre la matrice PS et les nodules de PA6. Les joncs sont également observés après fracture à température ambiante (cf. Figure 101.e,f). Dans le cas du mélange contenant les SiNPs modifiées, les nodules de PA6 semblent relativement bien enrobés par la matrice PS, la présence des SiNPs modifiées à la surface des nodules de PA6 est visible. A l'inverse, dans le cas du mélange contenant les SiNPs vierges, la décohésion entre les nodules de PA6 et la matrice PS semble importante, la présence de larges trous noirs provoqués par l'éjection de nodules de PA6 lors de la fracture en atteste (cf. flèches noires Figure 101.e). La comparaison de ces deux clichés (Figure 101.e,f) semble également mettre en évidence l'existence d'un effet émulsifiant des SiNPs modifiées aboutissant à une morphologie plus fine par rapport aux SiNPs vierges.

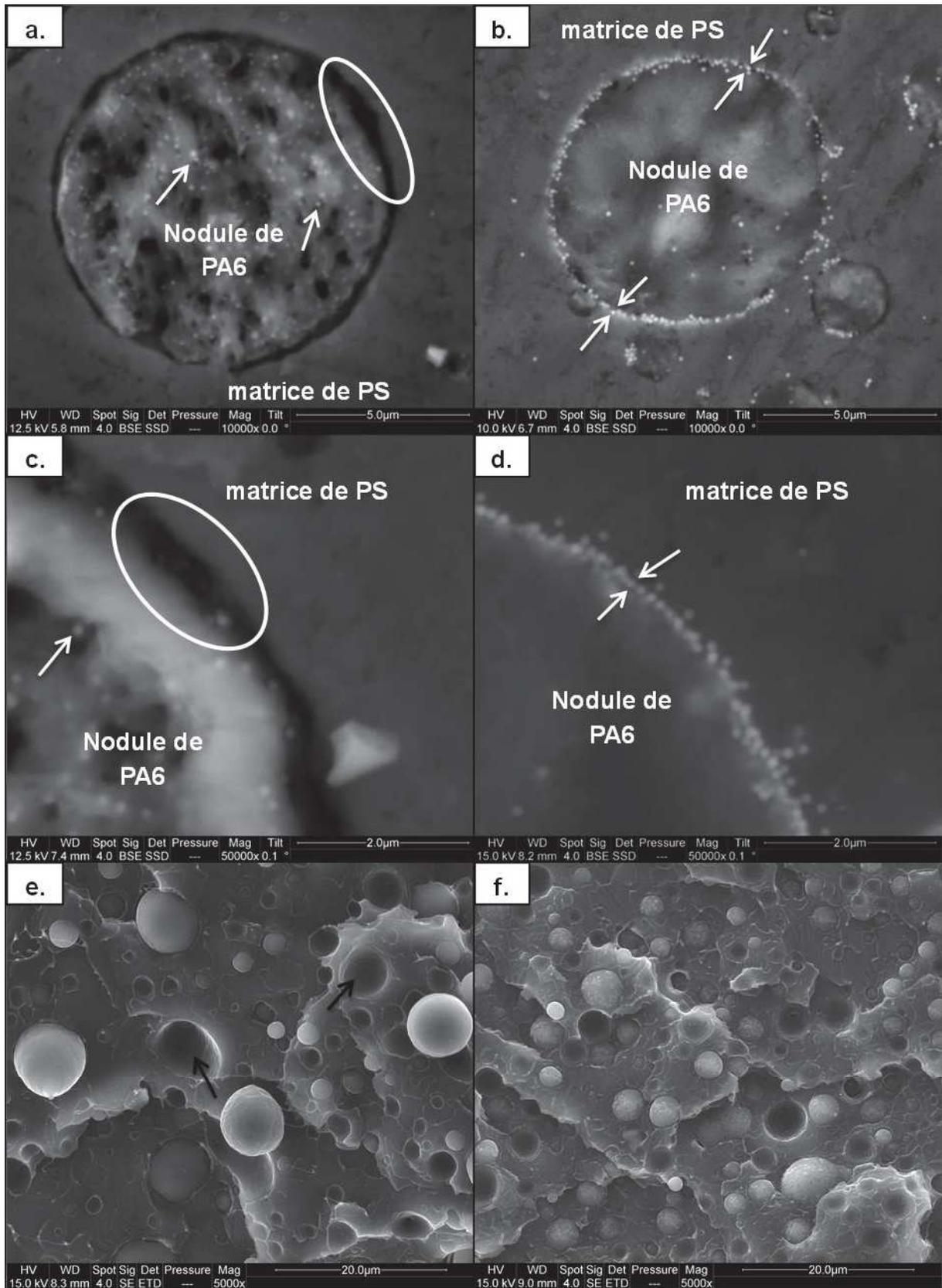


Figure 101 : Localisation finale expérimentale des SiNPs vierges (a,c,e) et des SiNPs modifiées (b,d,f) dans le mélange d'étude. Les micrographies de a. à d. sont obtenues par polissage du jonc, les micrographies e et f sont obtenues par cryofracture du jonc.

Ces premières observations MEB sont donc en parfait accord avec les morphologies finales théoriques de la Figure 100 issues des calculs de paramètre de mouillabilité réalisés.

Les nodules de PA6 issus des deux nanocomposites ternaires (chargé SiNPs vierges ou modifiées) sont également observés par MEB (cf. Figure 102) après extraction sélective (cf. III-4.2.2, p.118) de la matrice PS.

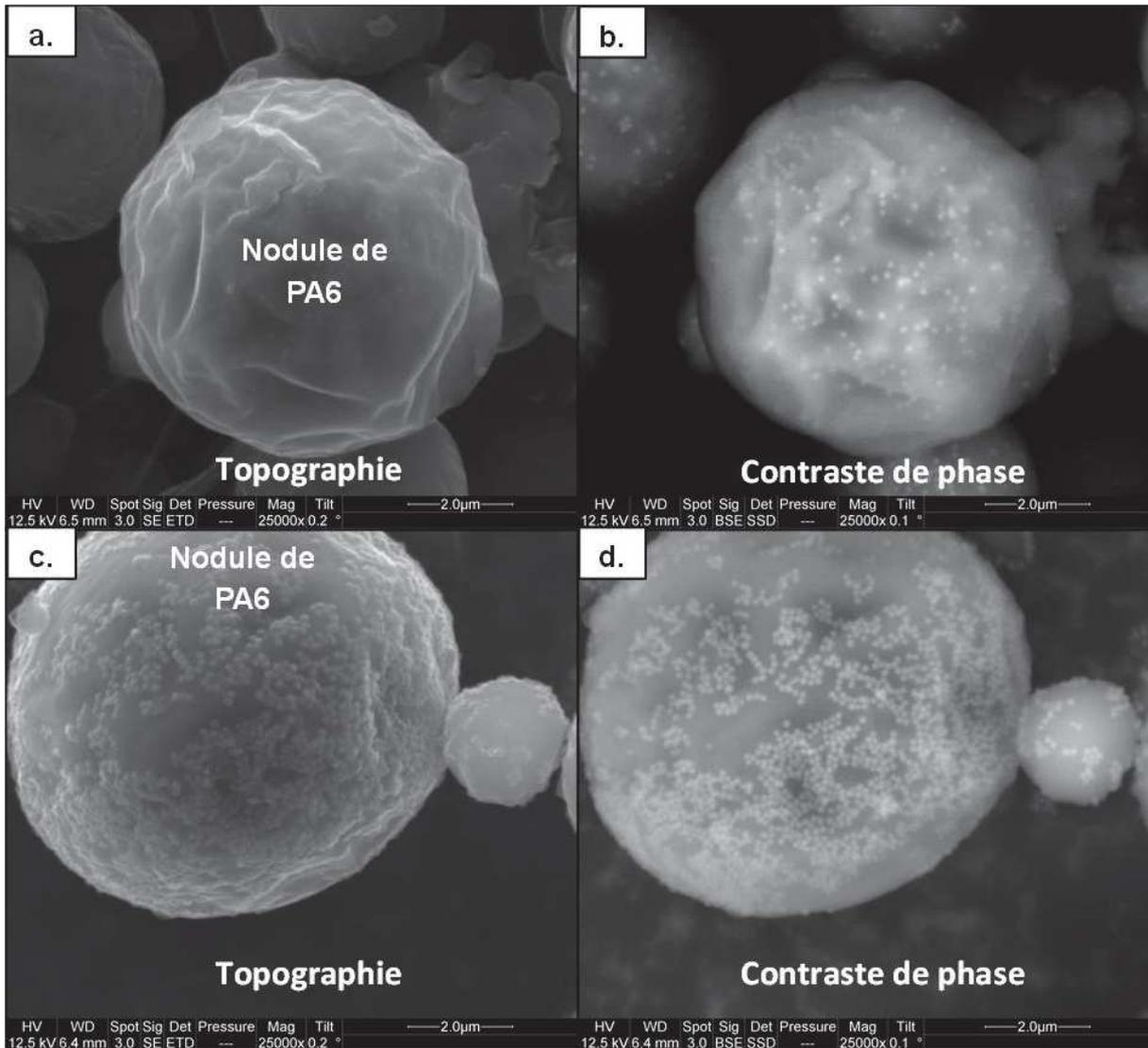


Figure 102 : Clichés MEB des nodules de PA6 extraits issus des mélanges contenant les nanosilices vierges (a,b) ou modifiées (c,d)

En comparant les images de topographie (électrons secondaires SE) et de contraste de phase (électrons rétrodiffusés BSE), il est possible de confirmer de nouveau les morphologies finales obtenues. En effet, l'image de topographie de la Figure 102.c révèle la présence de nombreuses SiNPs modifiées à la surface du nodule de PA6 observé et contraste avec l'absence de SiNPs vierges à la surface du nodule de PA6 de la Figure 102.a. Les images en

contraste de phase quant à elles, permettent d'une part, de confirmer la présence de SiNPs vierges à l'intérieur du nodule de PA6 (points blancs de la Figure 102.b) et, d'autre part, de s'assurer que les SiNPs modifiées sont exclusivement présentes à l'interface puisque tous les points blancs de la Figure 102.d se superposent parfaitement avec les SiNPs modifiées à l'interface identifiées sur le cliché de topographie équivalent (Figure 102.c). Il est intéressant de relever que les SiNPs modifiées sont bien restées ancrées à la surface des nodules de PA6-1 lors de processus d'extraction sélective et ce malgré les trois cycles de centrifugation.

IV-5. Stabilité thermique de la microstructure

Pour étudier l'effet de la localisation des silices dans le mélange d'étude, des essais de recuit (décrits au paragraphe III-4.3.2, p.123) sont effectués et confrontés aux morphologies équivalentes à l'état fondu observées (cf. Figure 103) via le protocole de microscopie optique (décrit au paragraphe III-4.3.1, p.122).

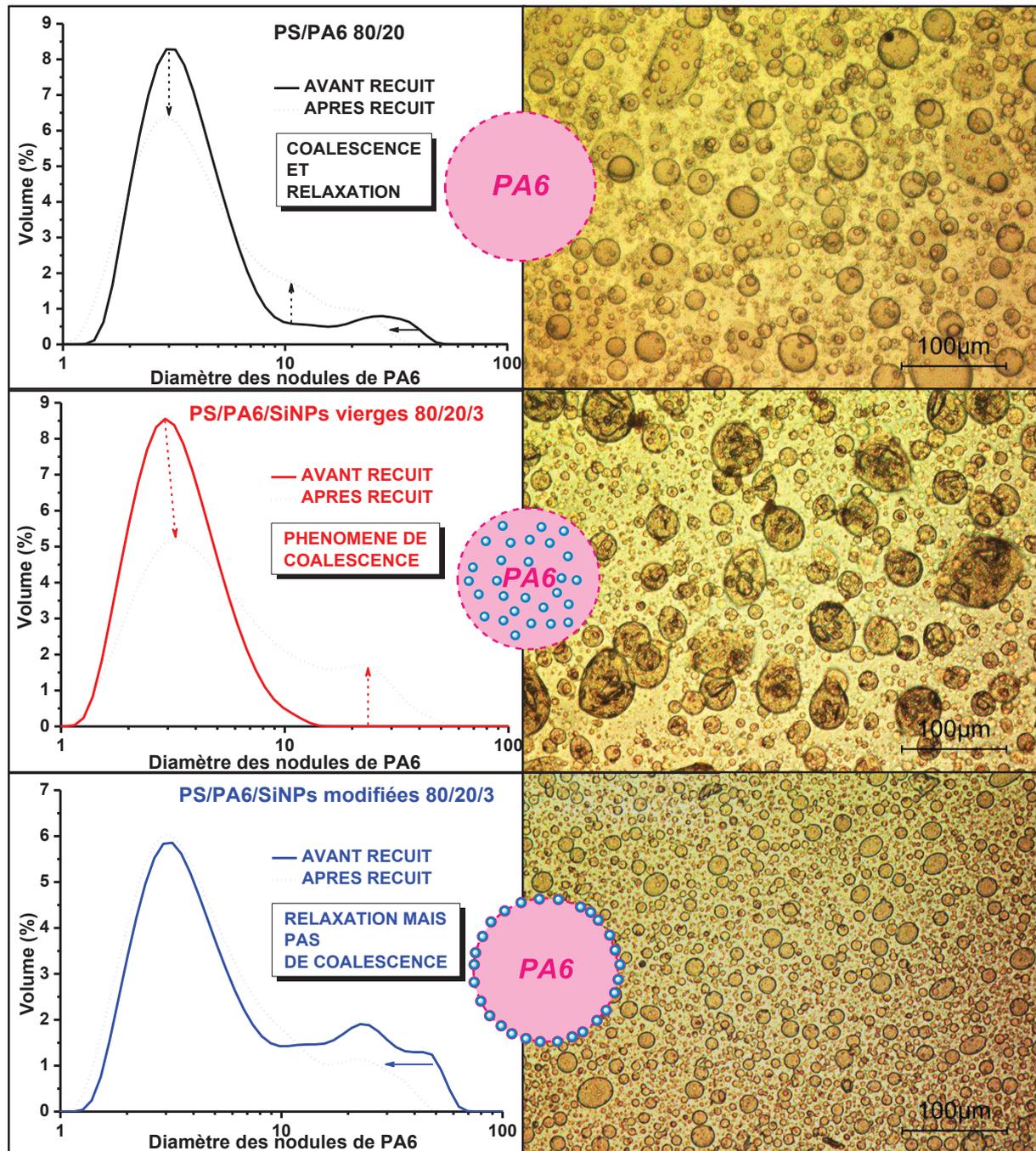


Figure 103 : Morphologies à l'état fondu en microscopie optique (à droite) et évolution des tailles des nodules lors d'essais de recuit (à gauche)

L'évolution de la distribution de taille des nodules de PA6 avant/après le post traitement thermique dans le cas du mélange d'étude non chargé a d'ores et déjà été discuté au paragraphe III-4.3.2 (p.123) et a conclu à la présence simultanée de deux phénomènes distincts : à savoir la relaxation des nodules à facteur de forme élevé et la coalescence. Dans le cas des nanocomposites ternaires, deux comportements antagonistes sont observés. Tout d'abord, dans le cas des silices vierges dispersées à l'intérieur des nodules de PA6, la

coalescence des phases dispersées est visible via l'apparition d'un nouveau pic entre 20 et 30 μm après recuit. A l'inverse, dans le cas des silices modifiées situées à l'interface PS/PA6, aucun nouveau pic n'apparaît et seule la relaxation des nodules allongés (cf. flèche horizontale bleu de la Figure 103) est observée, c'est donc le signe qu'il n'y a pas de coalescence.

La comparaison des clichés de microscopie optique à l'état fondu de la Figure 103 correspondant à chaque échantillon est cohérente avec les interprétations précédentes issues de l'évolution des granulométries avant/après recuit. En effet, la morphologie la plus grossière est obtenue pour le mélange d'étude contenant les silices vierges. A l'inverse, la morphologie la plus fine est obtenue pour le mélange d'étude contenant les silices modifiées et confirme ainsi la capacité de ces dernières à inhiber les phénomènes de coalescence. Le raffinement de morphologie observé dans ce dernier cas est dû à la formation d'une couche de nanoparticules solides à l'interface. La Figure 104 illustre bien ce phénomène. On y voit clairement (à deux échelles différentes) comment la présence des SiNPs modifiées à l'interface du mélange empêche la coalescence de nodules de taille relativement importante (Figure 104.a) et stabilise de petits nodules isolés (Figure 104.b).

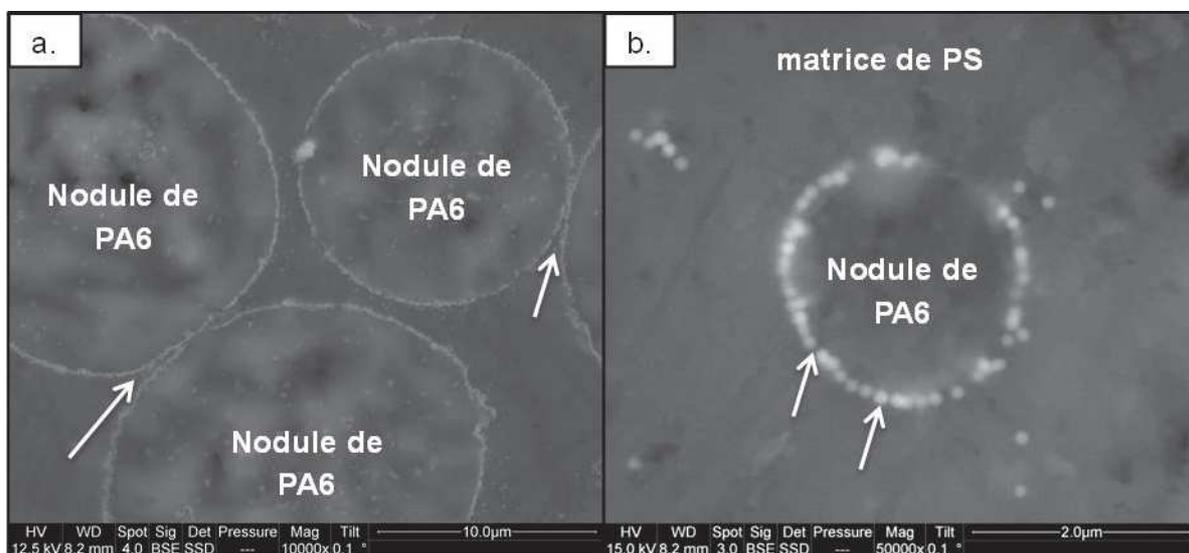


Figure 104 : Clichés MEB illustrant la formation d'une couche barrière de SiNPs modifiées à l'interface du mélange PS/PA6-1

Il a été indiqué précédemment que les polymères constituant le mélange d'étude (en particulier PA6 et, dans une moindre mesure, le PS) sont sensibles à l'oxydation lorsqu'ils sont exposés sous air à des températures élevées (cf. Figure 99). On rappelle ici que, dans ce

chapitre, le mélangeage des constituants au microcompounder est réalisé sous air. Ainsi, la couleur des joncs en fin de mise en œuvre donne un renseignement indirect et qualitatif sur le degré d'oxydation subi par le matériau. Une nouvelle fois, les nanocomposites ternaires ont des comportements antagonistes selon qu'ils contiennent des SiNPs vierges ou modifiées, tandis que le mélange d'étude de référence sans nanocharges a quant à lui un comportement intermédiaire. En effet, un léger brunissement (conséquence de l'oxydation partielle du matériau) est observé pour le mélange PS/PA6 de référence (cf. Figure 105). Ce brunissement est très prononcé dans le cas des SiNPs vierges tandis que le nanocomposite ternaire contenant les SiNPs modifiées apparaît quant à lui parfaitement blanc.

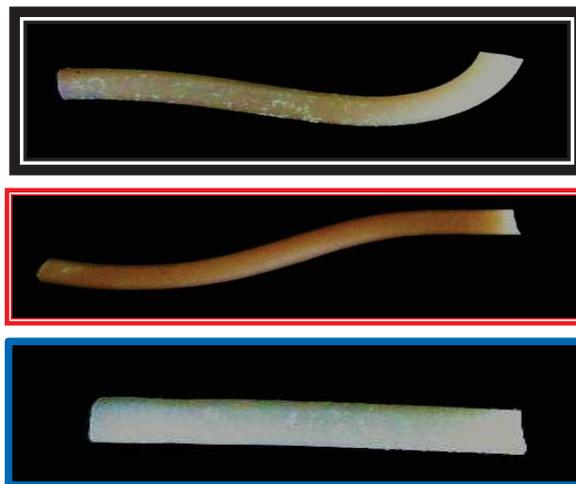


Figure 105 : Photos des joncs obtenus à la sortie du microcompounder de haut en bas, PS/PA6-1 80/20, PS/PA6-1/SiNPs vierges 80/20/3 et PS/PA6-1/SiNPs modifiées 80/20/3

Ainsi, la capacité des SiNPs modifiées à limiter les phénomènes d'oxydation des nanocomposites ternaires durant la mise en œuvre a été mise en évidence. Compte tenu des nettes différences observées en termes de couleur de jonc (cf. Figure 105) des essais complémentaires au microcalorimètre (noté PCFC pour Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry) sont réalisés dans le paragraphe suivant pour mettre en évidence un éventuel effet barrière à l'oxygène. Cet outil (PCFC) a déjà été utilisé dans la littérature pour étudier ce type d'effet barrière à l'oxygène [143].

IV-6. Etude de la dégradation thermique au microcalorimètre

Au vu des faibles quantités d'échantillons disponibles, la dégradation thermique des nanocomposites a été étudiée via des essais au microcalorimètre (PCFC) nécessitant seulement quelques milligrammes de matière alors que les essais de dégradation thermique

au cône calorimètre nécessitent plusieurs dizaines de grammes. Cette technique a été développée par Lyon et Walters [144] dans le but de pouvoir étudier la dégradation thermique d'échantillon ayant une masse d'environ $2 \pm 0,5$ mg. Les échantillons sont tout d'abord pyrolysés (rampe de $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) puis les produits de dégradation sont envoyés dans une chambre de combustion (maintenue à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour y être totalement oxydés. L'estimation du débit calorifique résultant de cette combustion (en W/g) est obtenue via la mesure de la quantité d'oxygène consommée d'après la relation de Huggett's [145]. La pyrolyse est, par définition, réalisée en l'absence d'oxygène (atmosphère anaérobie, ici un flux d'azote a été utilisé en accord avec la méthode A de la norme ASTM D7309), mais il est possible d'utiliser un flux d'air (méthode B, norme ASTM D7309). On parle alors de pyrolyse oxydante ou aérobie. La Figure 106 trace les débits calorifiques en fonction de la température de pyrolyse obtenus pour les polymères purs et les nanocomposites ternaires. Les deux méthodes de la norme (pyrolyse sous azote et pyrolyse oxydante) ont été réalisées dans l'idée de confirmer les hypothèses émises quant à la couleur des joncs obtenus (cf. Figure 105).

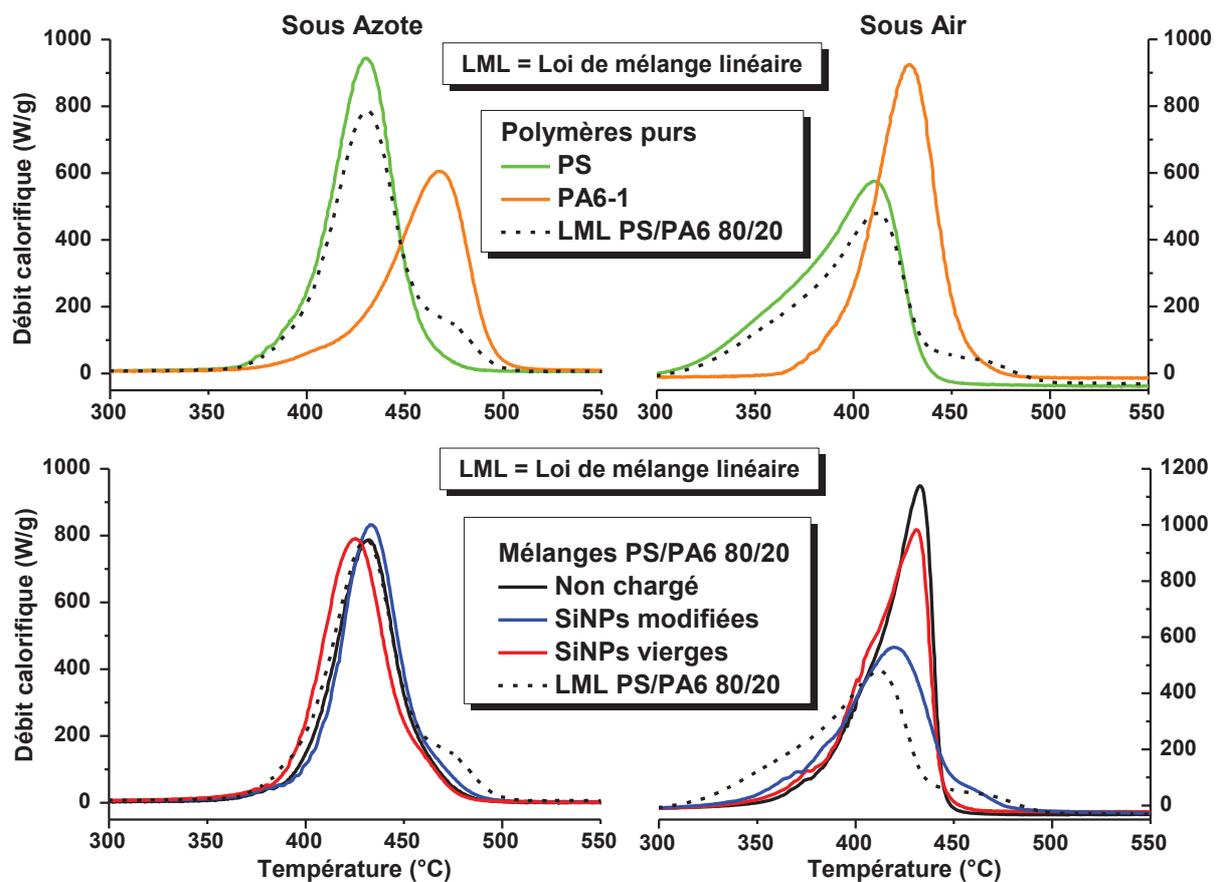


Figure 106 : Résultats des essais en microcalorimétrie réalisés sur les différents polymères purs et mélanges, sous air et sous azote.

Sur chacun des 4 graphiques de la Figure 106 ci-avant, la courbe noire en pointillés est une courbe calculée selon une loi de mélange linéaire (notée LML) pour un mélange d'étude de référence PS/PA6-1 80/20. Dans le cas de la pyrolyse sous azote, le mélange d'étude et les nanocomposites ternaires semblent tous suivre un même et unique chemin de dégradation qui se superpose avec la LML correspondante. A l'inverse, des différences majeures apparaissent dans le cas de la pyrolyse oxydante. Alors que les débits calorifiques maxima atteints par le mélange non chargé (1140 W/g à 433°C) et le nanocomposite chargé avec les SiNPs vierges (983 W/g à 431 °C) sont largement supérieurs à ceux attendus d'après la LML correspondante (563 W/g à 418 °C), dans le cas du nanocomposite chargé en SiNPs modifiées, un chemin de dégradation relativement proche de la LML est observé (564 W/g à 420 °C). Il est important de relever que ces différences majeures concernant les chemins de dégradation des mélanges sont uniquement observées dans le cas de la pyrolyse oxydante. Cela signifie que des interactions entre les produits de dégradation des deux polymères PS et PA6 peuvent intervenir en présence d'oxygène, mais que lorsque les SiNPs modifiées sont à l'interface du mélange elles limitent voire suppriment ces interactions. Ainsi, la dégradation thermique des deux polymères semble alors s'effectuer de façon indépendante.

Ces résultats sont cohérents avec les conclusions issues des observations de la Figure 105 où le mélange comportant les SiNPs modifiées à l'interface semble limiter les phénomènes d'oxydation. Néanmoins, ils sont à prendre avec précautions et mériteraient d'être reproduits sur d'autres systèmes. De plus, des essais supplémentaires au cône calorimètre seraient intéressants pour étudier plus en détails le comportement au feu de ces nanocomposites ternaires.

IV-7. Première incorporation de dimères asymétriques silice/PS

L'étude modèle de ce chapitre a renforcé notre connaissance du mélange d'étude et notre compréhension des phénomènes mis en jeu dans la migration de SiNPs à l'intérieur de ce dernier. Aussi, une première tentative d'incorporation des colloïdes hybrides asymétriques de type Janus silice/PS synthétisés au C2MA est réalisée.

IV-7.1. Quelle signification pour le paramètre de mouillabilité ?

Contrairement aux SiNPs « modèles » précédentes qui possèdent une énergie de surface homogène, les dimères de type Janus sont constitués de deux entités (silice/PS) aux tensions

de surface différentes. Dès lors, les calculs du paramètre de mouillabilité utilisés pour évaluer la localisation finale des SiNPs « modèles » ne sont plus adaptés puisqu'ils s'appliquent uniquement dans le cas de particules solides possédant une composition de surface homogène. En effet, la dispersion sélective à l'interface des dimères asymétriques silice/PS, si elle est vérifiée, est due aux propriétés amphiphiles de ces derniers. Toutefois, pour simple information, la tension de surface des dimères asymétriques silice/PS est mesurée. Les résultats sont donnés dans le Tableau 6 (p.140). Les valeurs mesurées correspondent à un caractère fortement hydrophobe et sont proches de celles disponibles pour un PS de la littérature (cf. Tableau 6), comme si la partie PS des dimères de type Janus silice/PS prédominait. Cette hypothèse paraît plausible à la lumière des observations MEB de la Figure 107 réalisées sur la pastille compactée de dimères asymétriques silice/PS. En effet, il semble que ces derniers s'orientent de manière à minimiser leur tension de surface. Alors que des morphologies de type « bonhomme de neige » sont visibles dans des zones de craquelures (intérieur) de la pastille (cercles verts de la Figure 107.b), un tapis de billes plutôt uniforme est observé à la surface de la pastille (cf. Figure 107.c). Leur diamètre d'environ 100 nm correspond bien à la taille de la partie PS des dimères silice/PS ce qui pourrait expliquer les valeurs obtenues proches de celles du PS.

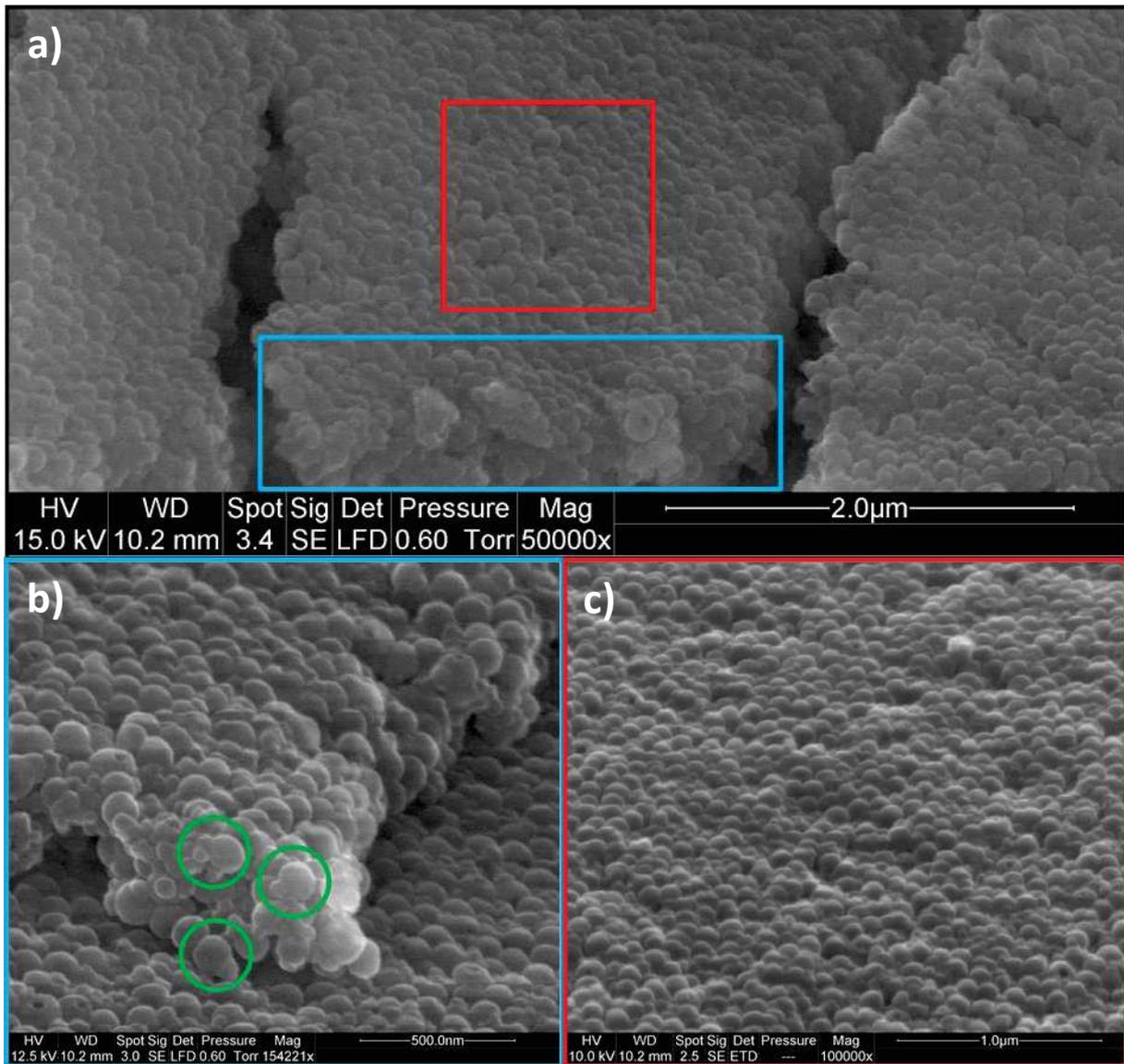


Figure 107 : Clichés MEB de la pastille compactée de dimères silice/PS (a) vue d'ensemble, (b) zoom de l'intérieur et (c) zoom de la surface

Dans ces conditions, le calcul du paramètre de mouillabilité réalisé pour cet échantillon indique logiquement que la partie PS des dimères asymétrique silice/PS est censée être dispersée dans la matrice PS ($\omega_{AB}=7,88$). En assimilant la partie silice des dimères de type Janus silice/PS aux silices modèles vierges ($\omega_{AB}=-1,96$) leur migration vers les phases dispersées de PA6 a d'ores et déjà été démontrée (cf. IV-4, p.142). On peut alors considérer que si la dispersion sélective à l'interface du mélange PS/PA6-1 des dimères de type Janus obtenus au chapitre II de ce manuscrit est vérifiée expérimentalement, cette dernière confirmerait à nouveau le caractère amphiphile des dimères silice/PS et montrerait

également que le lien covalent entre les deux entités chimiques (silice et PS) résiste bien aux conditions de mise en œuvre (250 °C, 5 min sous air).

IV-7.2. Localisation finale des dimères de type Janus : MEB-EDX

La localisation finale des dimères de type Janus est vérifiée par MEB, mais des différences importantes par rapport aux SiNPs modèles sont à prendre en compte. En effet, la composition chimique des colloïdes hybrides asymétriques silice/PS est majoritairement organique. En effet, dans la morphologie « bonhomme de neige » obtenue il a été clairement montré précédemment (Figure 67, p.98) que le plus gros nodule est formé de PS. De ce fait, le signal du silicium issu des dimères silice/PS est fortement atténué sur les images en contraste de phase et il est plus difficile de statuer sur la localisation finale via ce type de clichés (contraste de phase) par rapport aux SiNPs modèles. Par conséquent, les images MEB topographiques de la Figure 108 sont utilisées pour étudier l'état de surface des nodules de PA6. La fracture réalisée (cf. Figure 108.a) permet d'emblée de remarquer la présence de particules à la surface des nodules de PA6 et d'apprécier la relative bonne adhésion de ces derniers avec la matrice PS. L'analogie avec le cliché équivalent du nanocomposite ternaire contenant les SiNPs modifiées (cf. Figure 101.f, p.143) est intéressante. Le cercle blanc (trait plein) de la Figure 108.b met en évidence la ségrégation d'objets à la surface d'un nodule de PA6. Ces derniers provoquent même des traces (contre-empreintes) lorsque des nodules sont éjectés lors de la fracture (cercles blancs traits en pointillés). Comme pour les SiNPs modifiées (cf. Figure 102, p.144), le cliché de la Figure 108.c semble indiquer que le processus de dissolution/extraction sélective ne modifie pas la localisation des nanocharges. Ainsi, on retrouve la présence des particules (supposées être les dimères asymétriques silice/PS incorporés) dans un état plus ou moins agglomérés (flèches blanches de la Figure 108.c) à la surface du nodule de PA6 extrait.

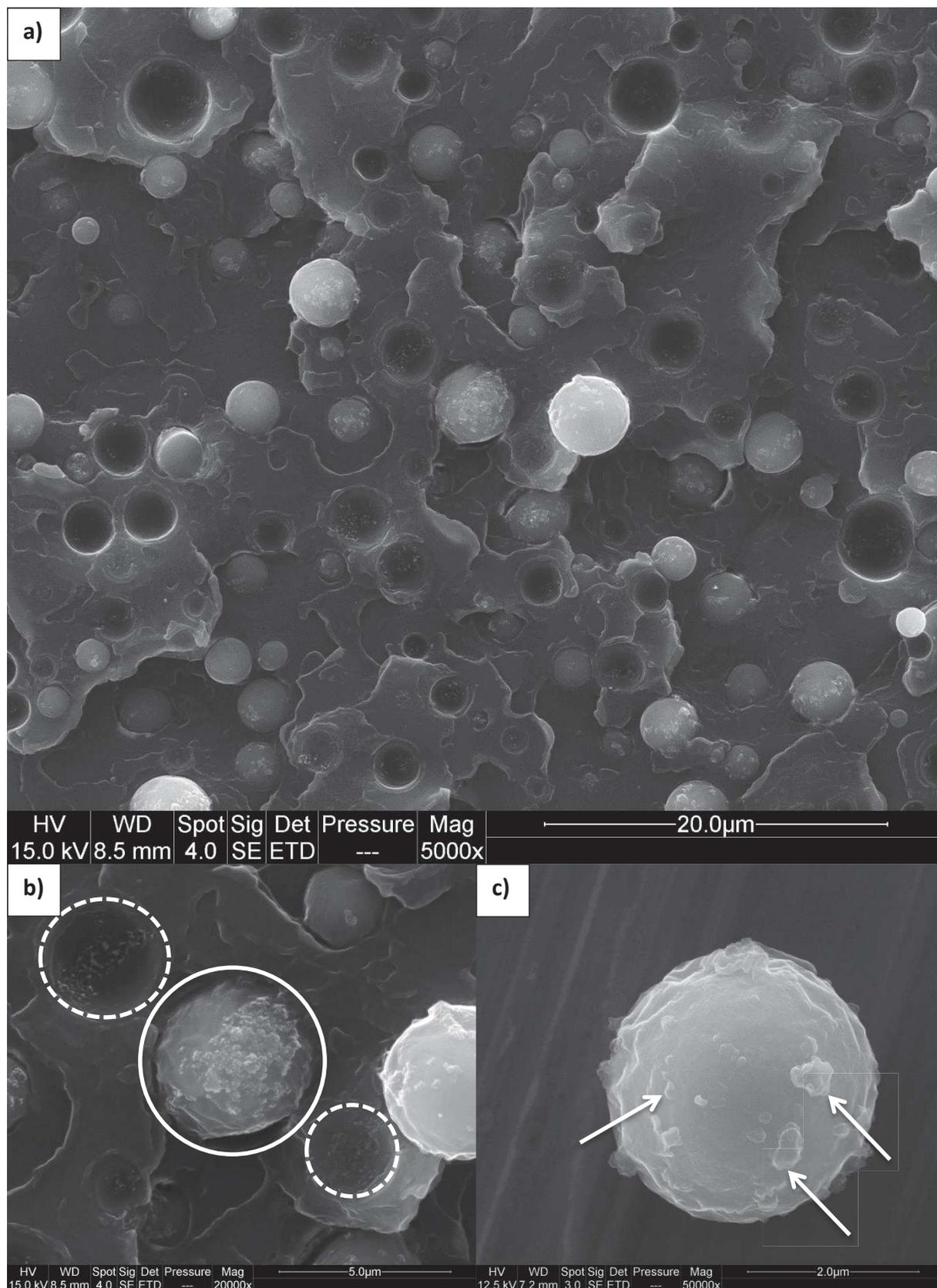


Figure 108 : Clichés MEB de (a-b) fractures du système ternaire PS/PA6-1/Janus (silice/PS) 80/20/3 et (c) d'un nodule isolé de PA6 après extraction sélective

Pour tenter de confirmer qu'il s'agit bien des dimères de type Janus silice/PS, des pointés EDX à la surface d'un nodule de PA6 extrait ont été réalisés. Deux spectres sont ainsi présentés sur la Figure 109 : le spectre n°1 est effectué sur un agglomérat de particules tandis que le spectre n°2 est réalisé sur une zone libre de la surface du nodule de PA6. Alors que seuls les atomes C et O constitutif du PA6 sont détectés sur le spectre n°2, un pic de silicium apparait pour le spectre n°1 correspondant à l'agglomérat de particules situées à la surface du nodule. Ce dernier ne peut être attribué qu'à la partie silice des dimères asymétriques introduits.

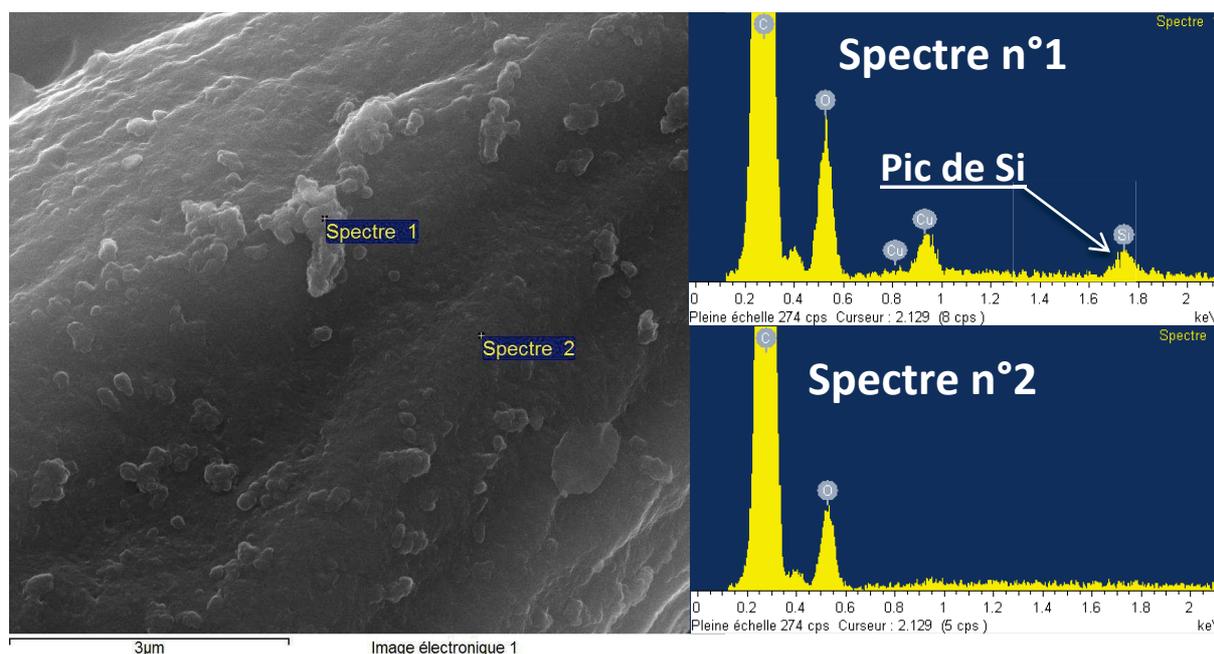


Figure 109 : Pointés EDX réalisés sur la surface d'un nodule extrait de PA6-1 (spectre 2) ou sur les nanoobjets présents sur sa surface (spectre 1)

Les observations MEB de la Figure 108 couplées aux analyses chimiques élémentaires locales (EDX) de la Figure 109 permettent d'affirmer que les colloïdes hybrides asymétriques silice/PS fabriqués au C2MA sont bien localisés à l'interface.

IV-7.3. Comparaison qualitative : SiNPs modifiées vs dimères silice/PS

A titre purement qualitatif, la morphologie à l'état fondu du nanocomposite ternaire contenant les dimères silice/PS (cf. Figure 110.b) a été observée par microscopie optique et comparée au mélange équivalent contenant les SiNPs modifiées (Figure 110.a).

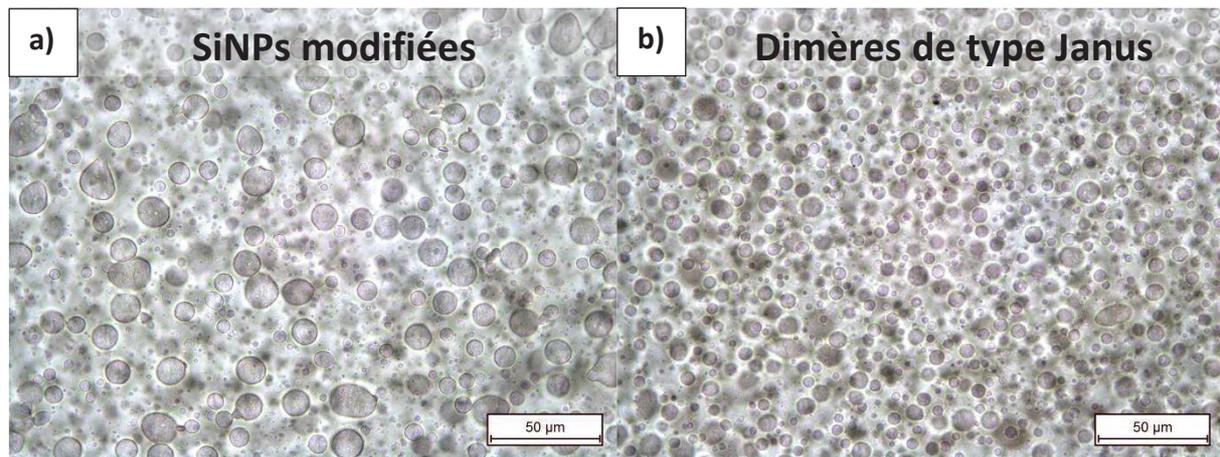


Figure 110 : Microscopies optiques des mélanges ternaires (a) PS/PA6-1/SiNPs modifiées 80/20/3 et (b) PS/PA6-1/Dimères Janus 80/20/3

Alors que l'effet émulsifiant des SiNPs modifiées a d'ores et déjà été mis en évidence (cf. IV-5 et Figure 103, p.146), ces nouveaux résultats laissent entrevoir un effet émulsifiant plus important des colloïdes hybrides asymétriques silice/PS pour une même quantité de SiNPs modifiées.

IV-8. Conclusion

Dans ce chapitre, des nanoparticules de silice « modèles » ont été synthétisées puis modifiées avec succès dans le but de réaliser leur dispersion sélective à l'interface du mélange d'étude PS/PA6-1. La localisation finale des SiNPs vierges ou modifiées a été évaluée à partir du calcul du paramètre de mouillabilité. Les observations MEB réalisées ont permis de vérifier que les morphologies recherchées avaient bien été obtenues. Ainsi, une migration totale des SiNPs vierges de la matrice PS vers les phases dispersées de PA6 est observée tandis que les SiNPs modifiées avec du MPS se retrouvent à l'interface du mélange. Alors qu'une nette décohésion apparaît à l'interface du mélange d'étude non chargé ou comportant les SiNPs vierges, une bonne cohésion apparente est relevée lorsque les SiNPs modifiées sont à l'interface. Les investigations suivantes ont permis de montrer la capacité des SiNPs modifiées à limiter les phénomènes de coalescence tandis que les SiNPs vierges équivalentes tendent à accentuer ces phénomènes. Cet effet stabilisant a été attribué à la formation d'une couche de nanoparticules solides à l'interface bloquant la coalescence des gouttes (analogie avec l'effet de Pickering). Il a également été montré par des essais de

microcalorimétrie que la présence de cette couche de SiNPs greffées à l'interface modifie le chemin de dégradation thermique du nanocomposite ternaire concerné.

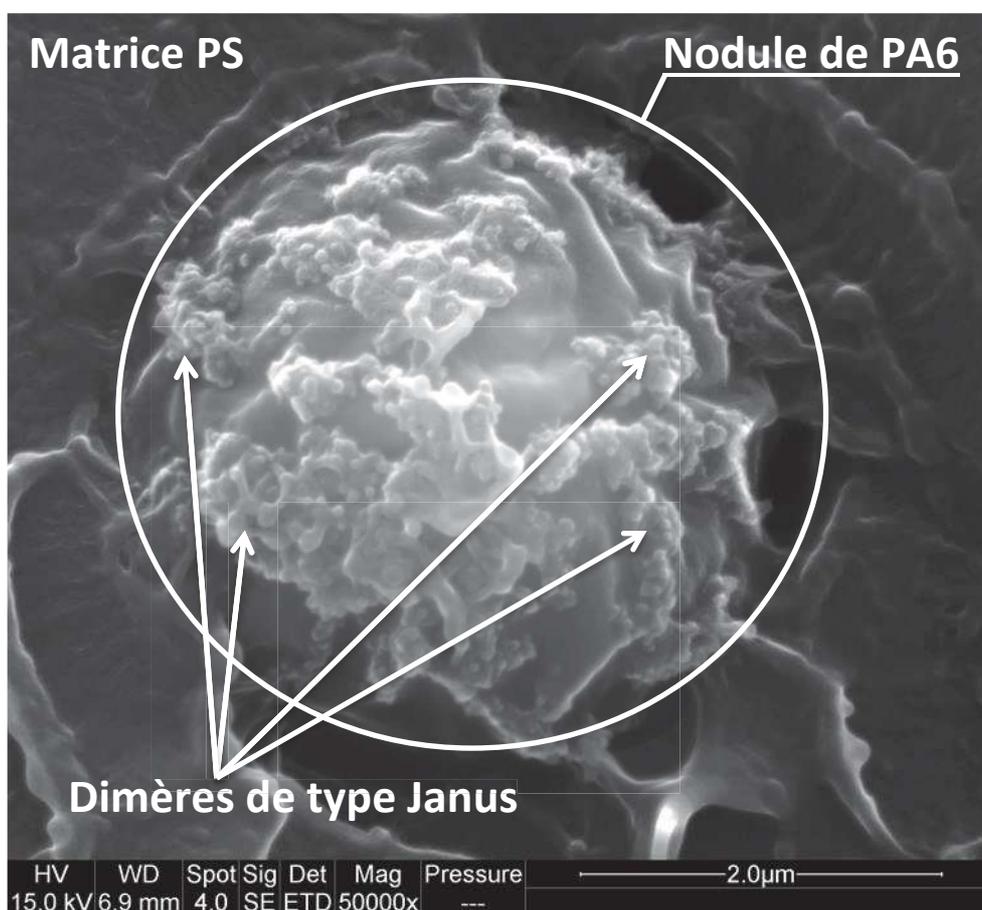
Enfin, une première tentative d'incorporation des colloïdes hybrides asymétriques silice/PS synthétisées dans le Chapitre II a été réalisée. La migration de ces derniers à l'interface du mélange d'étude a été vérifiée et est attribuée à leur structure amphiphile. Toutes choses égales par ailleurs, l'effet émulsifiant observé par microscopie optique à l'état fondu semble plus intéressant que celui obtenu pour les SiNPs modifiées MPS précédemment obtenues. Une étude plus poussée pour quantifier les différents effets émulsifiants observés serait nécessaire pour confirmer ce constat.

Ces résultats sont donc particulièrement encourageants et ouvrent la voie au dernier chapitre de ce manuscrit qui a pour but principal de démontrer que la présence des dimères silice/PS de type Janus engendre une diminution de la tension interfaciale du nanocomposite ternaire.

Nb : les résultats majeurs de cette étude modèle sont résumés sur le poster (page suivante) présenté lors des journées industrielles du groupe NanoMines (10 et 11 avril 2014 à Paris) et ont également fait l'objet d'une publication [146] dans la revue Polymer.

Chapitre V Etude de l'effet compatibilisant des dimères de type Janus

Dans cet ultime chapitre, l'effet de l'incorporation des colloïdes hybrides de type Janus silice/PS dans le système d'étude PS/PA6-1 80/20 est investigué à travers la description de sa morphologie et de son comportement rhéologique notamment. Pour ce faire, une approche rhéologique en voie fondue s'appuyant, dans un premier temps sur le modèle de Palierne, puis sur une version étendue aux nanocomposites ternaires, est utilisée pour mesurer l'évolution de la tension interfaciale du mélange d'étude lors de l'ajout des nanoparticules complexes. L'influence du taux de charge en dimères asymétriques silice/PS est aussi étudiée via des courbes d'émulsification. Le premier enjeu de cette partie est d'appliquer le modèle de Palierne au système d'étude PS/PA6-1 80/20 et de retrouver des valeurs cohérentes avec la littérature. Puis, ce dernier sera appliqué sous certaines conditions aux différents nanocomposites ternaires réalisés.



Sommaire

V-1.	MODELE DE PALIERNE: UN ETAT DE L'ART	163
V-1.1.	<i>Introduction</i>	163
V-1.2.	<i>Modèle mathématique et méthode d'optimisation utilisée</i>	163
V-1.3.	<i>Avantages et limites d'utilisation</i>	165
V-1.4.	<i>Exemples d'application aux nanocomposites ternaires</i>	165
V-2.	ETUDE PRELIMINAIRE.....	168
V-2.1.	<i>Protocole rhéologique</i>	169
V-2.1.1	Balayage en fréquence	169
V-2.1.2	Essais de vieillissement sur les polymères purs PS et PA6-1	169
V-2.1.3	Essai de linéarité sur le mélange PS/PA6-1 80/20.....	170
V-2.2.	<i>Impact du procédé d'injection sur la morphologie des pastilles d'essai</i>	171
V-2.3.	<i>Tentative d'application sur le mélange d'étude PS/PA6-1 80/20</i>	174
V-2.4.	<i>Modification du ratio de viscosité du mélange d'étude</i>	177
V-2.5.	<i>Application au nouveau mélange d'étude PS/PA6-3 80/20</i>	178
V-3.	EFFETS DE L'INCORPORATION DES DIMERES DE TYPE JANUS.....	181
V-3.1.	<i>Courbes rhéologiques</i>	182
V-3.2.	<i>Observations MEB</i>	183
V-3.3.	<i>Distributions granulométriques et courbes d'émulsification</i>	188
V-3.4.	<i>Evaluation des tensions interfaciales des nanocomposites ternaires</i>	190
V-3.4.1	Le modèle de Palierne	190
V-3.4.2	Le modèle de Kerner.....	191
V-3.4.3	Le modèle de Palierne avec ajustement de la fraction volumique via Kerner ...	192
V-4.	CONCLUSION	194

V-1. Modèle de Palierne: un état de l'art

V-1.1. Introduction

Le modèle éponyme de Palierne a été formulé par le rhéologue français, Jean-François Palierne, en 1990 [51]. Il permet de prédire le comportement viscoélastique linéaire de mélanges de polymères. D'un point de vue mathématique, le modèle de Palierne est un cas particulier (matériaux élastiques et incompressibles) du modèle de Kerner [147] et une simplification du modèle d'Oldroyd [148] faisant l'hypothèse que les fluides en présence (matrice et phases dispersées à l'état fondu) ont un comportement newtonien et considérant que les nodules dispersés sont sphériques. Les variables du modèle sont : le comportement viscoélastique respectif des deux polymères en présence, la distribution de taille des nodules, la fraction volumique des nodules, et enfin la tension interfaciale. Quelques années plus tard, son collègue Didier Graebing démontra que ce nouveau modèle rhéologique pouvait être utilisé sous certaines conditions pour mesurer expérimentalement avec succès des tensions interfaciales entre deux polymères immiscibles à l'état fondu [149]. Pour cela, plutôt que de générer une courbe représentative du comportement expérimental attendu, il faut venir ajuster (« fitter ») la courbe expérimentale en faisant varier la tension interfaciale dans le modèle de Palierne correspondant. Ainsi, les tensions interfaciales entre de nombreux polymères immiscibles (PS/PMMA [150,151], PS/PE [152], PS/polyéthylméthacrylate [153] ou encore polyéthylène téréphtalate glycol/EVA [154]) ont pu être prédites avec succès en utilisant cette méthode.

V-1.2. Modèle mathématique et méthode d'optimisation utilisée

Le modèle de Palierne [51,155] permet de décrire le comportement viscoélastique linéaire d'une matrice incompressible viscoélastique comportant des inclusions viscoélastiques incompressibles. Si l'indice de polydispersité ($d=d_w/d_n$) de la distribution des nodules est inférieur à 2, le modèle permet de prédire le module de cisaillement complexe du mélange G^* en fonction des modules complexes de la matrice G_m^* et de la phase dispersée G_d^* pour chaque fréquence d'acquisition d'après l'Équation 5 :

$$\text{Équation 5} \quad G^*(w) = G'(w) + i G''(w) = G_m^* \left[\frac{1+3\phi H^*(w)}{1-2\phi H^*(w)} \right]$$

avec

$$H^*(w) = \frac{\frac{4\sigma}{R_v} (2G_m^*(w) + 5G_d^*(w)) + (G_d^*(w) - G_m^*(w))(16G_m^*(w) + 19G_d^*(w))}{\frac{40\sigma}{R_v} (G_m^*(w) + G_d^*(w)) + (2G_d^*(w) + 3G_m^*(w))(16G_m^*(w) + 19G_d^*(w))}$$

σ est la tension interfaciale

ϕ est la fraction volumique de la phase dispersée

R_v est le rayon volumique moyen de la phase dispersée

Dans le cas où l'hypothèse de polydispersité limitée ne serait pas respectée il est possible de réécrire l'Équation 5 précédente en tenant compte de la granulométrie réelle des nodules. Les formules deviennent :

$$\text{Équation 6} \quad G^*(w) = G'(w) + i G''(w) = G_m^* \left[\frac{1+3\sum_i \phi_i H_i^*(w)}{1-2\sum_i \phi_i H_i^*(w)} \right]$$

avec

$$H_i^*(w) = \frac{\frac{4\sigma}{R_i} (2G_m^*(w) + 5G_d^*(w)) + (G_d^*(w) - G_m^*(w))(16G_m^*(w) + 19G_d^*(w))}{\frac{40\sigma}{R_i} (G_m^*(w) + G_d^*(w)) + (2G_d^*(w) + 3G_m^*(w))(16G_m^*(w) + 19G_d^*(w))}$$

Il est à noter que dans ces expressions, les données des rayons sont supposées être indépendantes de la pulsation. Or, des phénomènes de coalescence et/ou de rupture de gouttes sont tout à fait envisageables pendant l'essai de balayage en fréquence. Idéalement, il conviendrait de vérifier que l'évolution du facteur R_v entre le début et la fin de l'essai peut être considérée comme nulle.

Cette modélisation permet, à travers une procédure d'optimisation, d'obtenir une valeur de tension interfaciale pour laquelle les modules complexes expérimentaux et issus de la modélisation correspondent. La démarche adoptée est la suivante : on forme un résidu fonction de la tension interfaciale (cf. fonction J de l'Équation 7) qui est la somme normalisée des écarts au carré des modules :

$$\text{Équation 7} \quad J = \sum_w \frac{(G'(wi) - G'_{exp}(wi))^2}{G'_{exp}(wi)^2} + \frac{(G''(wi) - G''_{exp}(wi))^2}{G''_{exp}(wi)^2}$$

Si l'on suppose connues les données sur les modules, ce résidu devient uniquement fonction de la tension interfaciale. Il suffit alors de résoudre l'Équation 8 :

$$\text{Équation 8} \quad \min_{\sigma \geq 0} J(\sigma)$$

Nous avons programmé ces équations sous Matlab et, pour résoudre le problème de minimisation, l'algorithme SQP (Sequential Quadratic Programming) est utilisé, algorithme particulièrement robuste dès qu'il s'agit de résoudre des problèmes non-linéaires.

V-1.3. Avantages et limites d'utilisation

Les avantages du modèle de Palierne dans la détermination expérimentale de la tension interfaciale (éventuellement apparente) de mélanges de polymères fondus voire de nanocomposites ternaires sont nombreux. Tout d'abord, et contrairement à la plupart des autres méthodes expérimentales existantes, cette approche rhéologique peut être qualifiée de quantitative dans le sens où elle s'appuie sur la relaxation des nodules de l'ensemble du matériau quand d'autres méthodes s'intéressent à la relaxation d'un seul et unique nodule (ou fibre). Si l'hypothèse de monodispersité ($R_v/R_n < 2$) n'est pas remplie, il est possible de prendre en compte une distribution de taille complète.

En ce qui concerne ses limites, elles sont tout d'abord expérimentales. En effet, pour être appliquée dans de bonnes conditions, le second plateau de la courbe $G'(w)$ du mélange aux basses fréquences (après relaxation des nodules) doit être accessible par le rhéomètre utilisé (couple et gamme de fréquence de l'appareil à considérer). La précision de l'estimation de la taille moyenne des nodules est déterminante puisqu'elle affecte directement la valeur de tension interfaciale obtenue (paramètre d'optimisation en σ/R_v). D'un point de vue plus conceptuel, dans le modèle de Palierne, aucune interphase n'est considérée. Dès lors, ce modèle a de fortes chances de devenir caduc, dans le cas où des agents compatibilisants quels qu'ils soient créent une zone de transition entre les polymères immiscibles. En d'autres termes, l'existence d'une viscosité de l'interphase ne peut être prise en compte avec ce modèle.

V-1.4. Exemples d'application aux nanocomposites ternaires

Le but premier du modèle de Palierne est donc d'estimer la tension interfaciale entre deux polymères immiscibles non chargés. Cependant, les travaux de Cassagnau *et al.* sur les nanocomposites ternaires ont permis de montrer que, sous certaines conditions, le modèle de Palierne pouvait être étendu (« adapté ») aux mélanges de polymères nanochargés. On parlera alors de tension interfaciale apparente. Ainsi, il devient possible de mettre en

évidence la capacité de certaines nanoparticules à modifier la tension interfaciale apparente de nanocomposite ternaire.

Par exemple, Elias *et al.* [18] utilisent le modèle de Palierne pour estimer la diminution de la tension interfaciale due à l'incorporation de 3 % en masse de nanoparticules de silice hydrophiles ou hydrophobes (A200 et R805 respectivement) dans un mélange PP/PS 70/30. Néanmoins, l'extrapolation du modèle de Palierne aux nanocomposites ternaires demeure extrêmement complexe. En effet, selon leur localisation dans le mélange, les nanosilices introduites peuvent modifier le ratio de viscosité du système. Lorsque les nanoparticules sont exclusivement dispersées dans l'un ou l'autre des polymères, il est possible d'estimer la fraction massique des nanoparticules dans la phase concernée et de l'intégrer au modèle [18]. La situation devient encore plus complexe lorsque les nanoparticules se retrouvent inégalement réparties dans l'ensemble du système puisqu'il devient très difficile d'accéder expérimentalement au coefficient de partage de ces dernières dans le mélange. Enfin, dans la dernière situation où les nanosilices se retrouvent partiellement ou totalement dispersées à l'interface, l'existence d'une couche barrière solide à l'interface et/ou la création d'une interphase ne peuvent pas être prises en compte par le modèle de Palierne.

Ce travail d'Elias *et al.* [18] illustre bien les limites du modèle de Palierne en présence de nanoparticules. En effet, quel que soit le type de nanosilices (hydrophiles ou hydrophobes) utilisées, une importante diminution de la taille moyenne des nodules est observée (de $3,25 \mu\text{m}$ à $1 \pm 0,25 \mu\text{m}$). Pourtant, les valeurs de tensions interfaciales obtenues via le modèle de Palierne sont très différentes. En effet, la tension interfaciale passe de $2,15 \text{ mN/m}$ pour le mélange non chargé à $0,085 \text{ mN/m}$ avec 3 % en masse de silices hydrophiles en considérant une dispersion exclusive dans le PS et augmente de $2,15$ à $3,1 \text{ mN/m}$ pour les silices hydrophobes en considérant une dispersion exclusive dans le PP. Dans ce dernier cas, les auteurs nuancent la valeur de $3,1 \text{ mN/m}$ obtenue puisque les analyses morphologiques ont clairement montré de nombreuses silices hydrophobes à l'interface du mélange PP/PS. Or, la contribution de cette interface solide sur la viscosité globale du système n'a pas pu être prise en compte par le modèle. Le raffinement morphologique observé ne pouvant être attribué à une diminution de la tension interfaciale, les auteurs concluent que c'est la présence d'une couche de particules solides à l'interface qui est majoritairement responsable de cette diminution des tailles via un effet de Pickering.

Conscients des limites du modèle de Palierne dans ce genre de système ternaire complexe, ces mêmes auteurs ont proposé une alternative à l'utilisation du modèle de Palierne plus adaptée à l'étude des nanocomposites ternaires [156]. L'idée est de décomposer le modèle de Palierne en deux termes distincts (cf. Équation 9) :

$$\text{Équation 9} \quad G_{Palierne}^*(\omega) = G_{loi\ de\ mélange\ linéaire}^*(\omega) + G_{nodule}^*(\omega)$$

Le premier terme correspond à une loi de mélange linéaire tandis que le second correspond à la contribution des nodules dispersés, contribution qui est directement liée aux effets interfaciaux (déformation/relaxation des nodules et tension interfaciale, notamment). Pour isoler ce terme, le modèle de Kerner [147] (qui correspond au modèle de Palierne dans le cas particulier où $\sigma = 0$) doit être vérifié dans la gamme des hautes fréquences (> 2 rad/s). Il s'agit donc d'une modélisation déterministe, ne dépendant que des propriétés rhéologiques des phases en présence. La Figure 111.a montre la bonne corrélation obtenue dans les hautes fréquences par Elias *et al.* [156].

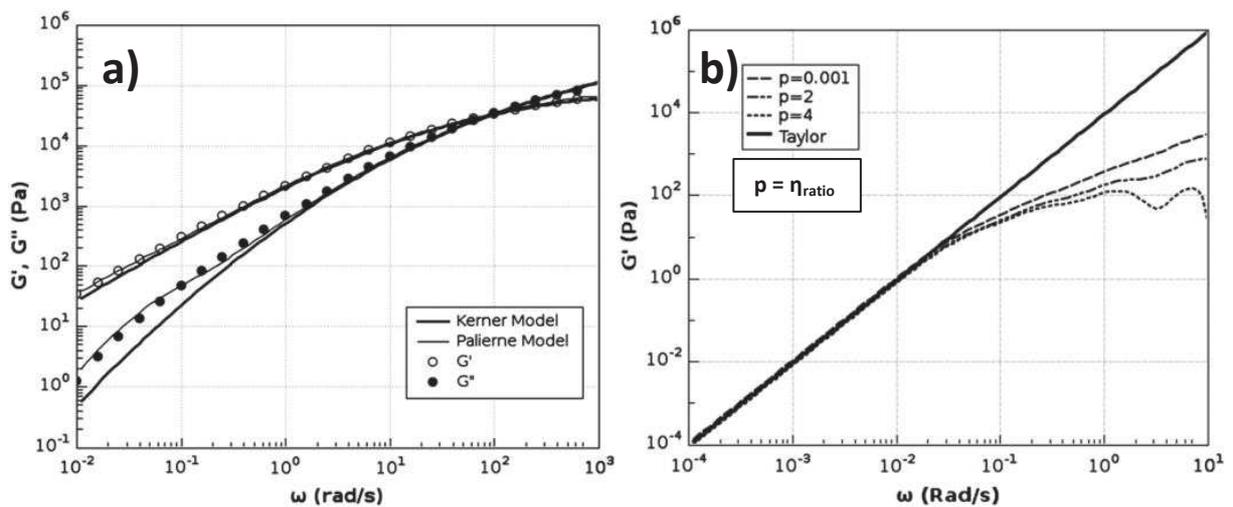


Figure 111 : Système PP/EVA 80/20 chargé 3 % en masse de nanoparticules de silice (a) modélisation de Kerner et (b) équation de Taylor [156]

La corrélation avec le modèle de Kerner étant vérifiée, la contribution de la relaxation des nodules $G'_{nodule}(\omega)$ est facilement isolée en soustrayant le module de conservation calculé à partir du modèle de Kerner au module de conservation réel du matériau noté $G'_{expérimental}(\omega)$ (cf. Équation 10) :

$$\text{Équation 10} \quad G'_{nodule}(\omega) = G'_{expérimental}(\omega) - G'_{Kerner}(\omega)$$

Dans la zone des très basses fréquences, on s'aperçoit que l'augmentation linéaire du module $G'_{\text{nodule}}(\omega)$ (cf. Figure 111.b) peut être décrite par l'Équation 11 de Taylor en considérant que, dans cette zone, les deux polymères en présence ont un comportement de fluide newtonien :

$$\text{Équation 11} \quad G'_{\text{Taylor}}(\omega) = \frac{\phi\sigma\eta_{\text{matrice}}^2}{80R_v} \left(\frac{19\eta_{\text{ratio}}+16}{\eta_{\text{ratio}}+1} \right)^2 \omega^2$$

C'est ainsi que l'estimation du paramètre $\frac{\sigma}{R_v}$ est obtenue en ajustant la courbe $G'_{\text{Taylor}}(\omega)$ de l'Équation 11 précédente avec la courbe $G'_{\text{nodule}}(\omega)$ (aux basses fréquences, G'_{Taylor} est proportionnel à la fréquence). Les auteurs indiquent que, dans le cas d'une dispersion aléatoire des nanoparticules dans le système, le ratio de viscosité devient très difficile à évaluer. Cependant, la sensibilité réalisée sur ce paramètre (cf. facteur p de la Figure 111.b) leur a permis d'affirmer qu'avec cette procédure, ce dernier n'a qu'une faible influence sur le résultat final obtenu.

Avec cette nouvelle méthode (nommée Kerner-Taylor pour la suite du manuscrit), Elias *et al.* [156] ont montré une diminution systématique des tailles des nodules (de 2,2 μm à environ 0,5 μm) mais aussi de la tension interfaciale apparente et ce quelle que soit la nature des 3 pourcents massiques de nanoparticules de silice (hydrophiles ou hydrophobes) incorporées dans les deux mélanges PP/EVA 80/20 étudiés.

Ce bref état de l'art a le mérite de montrer que l'estimation des tensions interfaciales par rhéologie en voie fondue semble robuste pour des systèmes binaires immiscibles simples via l'utilisation du modèle de Palierne mais devient délicate dès qu'un troisième composant (agent copolymère [157] et/ou nanoparticules solides) est introduit.

V-2. Etude préliminaire

Cette étude préliminaire a pour but de nous familiariser avec l'utilisation du modèle de Palierne. Pour ce faire, et dans un premier temps, une tentative d'application de ce dernier sur le mélange d'étude PS/PA6-1 80/20 est effectuée afin de vérifier que la tension interfaciale évaluée est cohérente avec les estimations trouvées dans la littérature à savoir $7,2 \pm 2 \text{ mN/m}$ [111].

V-2.1. Protocole rhéologique

Dans un premier temps, la température de mesure a été fixée à 240 °C. En effet, la température de fusion du PA6-1 étant de 220 °C (norme ISO 3146, cf. Tableau 4, p.115) il nous a semblé préférable de travailler à 240 °C plutôt que 230 °C [111,115] afin d'être sûr que les nodules de PA6 soient bien à l'état fondu. Pour limiter au maximum les phénomènes d'hydrolyse ou d'oxydation durant les mesures rhéologiques, tous les matériaux utilisés dans ce chapitre ont été systématiquement étuvés pendant 12h à 80 °C sous vide avant chaque montée en température (microcompounder, mini presse à injecter et enfin caractérisation rhéologique à l'état fondu). La mise en œuvre au microcompounder ainsi que tous les essais rhéologiques ont été systématiquement réalisés sous flux d'azote. Les plateaux utilisés pour les essais de rhéologie à l'état fondu de ce dernier chapitre sont des plateaux circulaires parallèles de 25 mm de diamètre. L'écart entre les plateaux (« gap ») est fixé à 1 mm. La mise en place de l'échantillon dure environ quatre minutes, une minute pour faire monter la pastille d'essai en température, puis une minute pour passer des 1,5 mm d'épaisseur de la pastille injectée au 1 mm fixé pour l'essai et enfin deux minutes d'équilibrage thermique avant le début des mesures. Les sollicitations appliquées sont des oscillations plan-plan.

V-2.1.1 Balayage en fréquence

L'essai permettant d'appliquer le modèle de Palierne est un balayage en fréquence. Ce dernier s'effectue des hautes vers les basses fréquences, habituellement de 100 rad/s à minimum 0,1 rad/s [109,115] voire vers des fréquences encore plus basses (0,03 rad/s [111] et 0,01 rad/s [18]). Plus le balayage effectué diminue vers les très basses fréquences, meilleure sera l'estimation obtenue via le modèle de Palierne. Cependant, plus les fréquences de mesure sont basses et plus la mesure (par point) est longue. Dès lors, il faut s'assurer que les échantillons ne se dégradent pas pendant la mesure. Pour ce faire, des essais de vieillissement sont réalisés sur les deux phases polymères constitutives du mélange d'étude PS/PA6-1.

V-2.1.2 Essais de vieillissement sur les polymères purs PS et PA6-1

Hormis le temps de mise en place de l'échantillon (environ 4 min), le temps nécessaire à la réalisation du balayage en fréquence dépend de la gamme de fréquence de travail et du nombre de points de mesure par décade. Ainsi, un balayage allant de 100 à 0,03 rad/s avec 7

points de mesure par décade nous a semblé être un bon compromis entre précision et temps de mesure. En tenant compte de la mise en place de l'échantillon, le temps total de mesure est d'environ 1500 s. En conséquence, des essais de vieillissement d'une durée de 1500 s sont effectués sur le PS et sur le PA6-1. Les différentes courbes de viscosités complexes (η^*), du module de conservation (G') et du module de perte (G'') en fonction du temps pour le PS et le PA6-1 sont tracées sur la Figure 112.

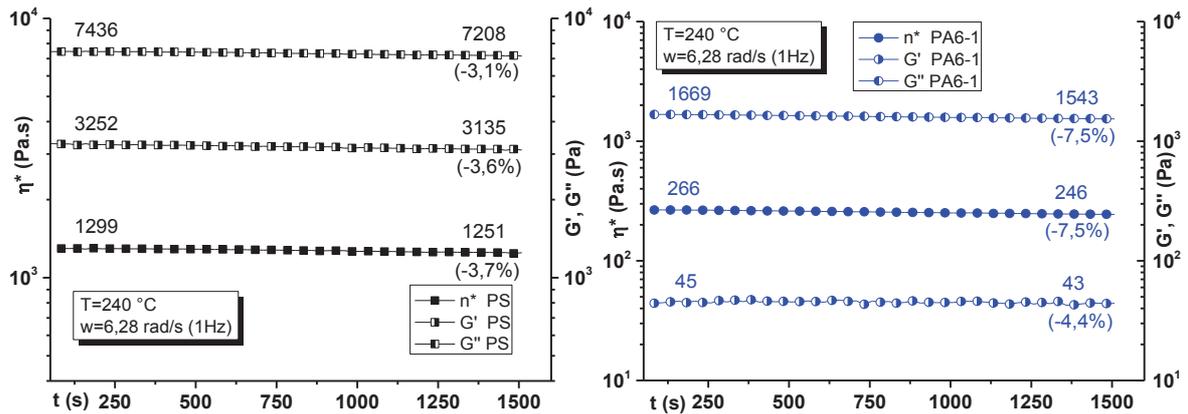


Figure 112 : Essai de vieillissement sur le PS (à gauche) et le PA6-1 (à droite)

Les deux matériaux subissent une chute linéaire des modules $G'(t)$ et $G''(t)$ de quelques pourcents au bout de 1500 s ce qui ne semble pas compromettre les essais envisagés.

V-2.1.3 Essai de linéarité sur le mélange PS/PA6-1 80/20

Le modèle de Palierne s'applique dans le domaine viscoélastique linéaire. Pour vérifier que la déformation (notée Γ) choisie de 3 % appartient à ce domaine, un essai de balayage en déformation est réalisé sur le mélange d'étude PS/PA6-1 80/20.

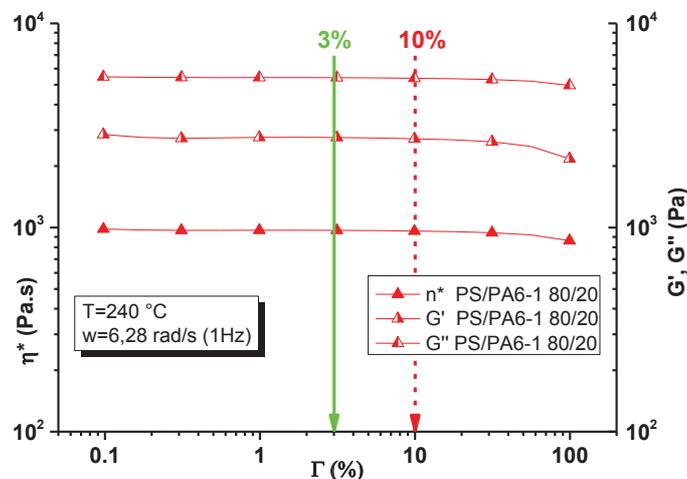


Figure 113 : Essai de linéarité sur le mélange PS/PA6-1 80/20

Les résultats de la Figure 113 confirment que pour une déformation de 3 % nous travaillons bien dans le domaine viscoélastique linéaire. En effet, les déformations subies ne sortent du domaine viscoélastique linéaire qu'à partir de 10 % et plus.

V-2.2. Impact du procédé d'injection sur la morphologie des pastilles d'essai

La température de fusion du PA6 nous empêche d'utiliser une presse de compression laboratoire (limitée à 180°C) pour thermoformer les pastilles circulaires nécessaires à la réalisation des essais rhéologiques. Une mini-presse à injecter a donc été utilisée. L'avantage de la mini-presse est le temps relativement court (2 minutes) de mise en forme en comparaison avec la presse de compression laboratoire. En revanche, les cisaillements importants rencontrés lors du procédé d'injection pourraient perturber les morphologies complexes obtenues aux microcompounder. C'est pourquoi nous avons voulu vérifier la morphologie des pastilles injectées obtenues.

Pour ce faire, une pastille injectée du mélange d'étude PS/PA6-1 80/20 est fracturée et sa morphologie est étudiée au MEB. Les clichés de la Figure 114 mettent en évidence deux zones distinctes : au centre de la pastille (cœur) les nodules de PA6 sont sphériques (cf. Figure 114.c) tandis que près de la surface (peau) des structures beaucoup plus irrégulières mélangeant petits nodules sphériques et fibres (nodules très allongés) sont observés (cf. Figure 114.b). Ces constatations rappellent celles faites sur la morphologie du jonc extrudé de la Figure 81 (cf. p.120). L'allongement des phases dispersées est plus prononcé dans le cas de la pastille injectée en comparaison aux joncs extrudés au microcompounder puisque les cisaillements subis pendant le procédé d'injection sont bien plus importants.

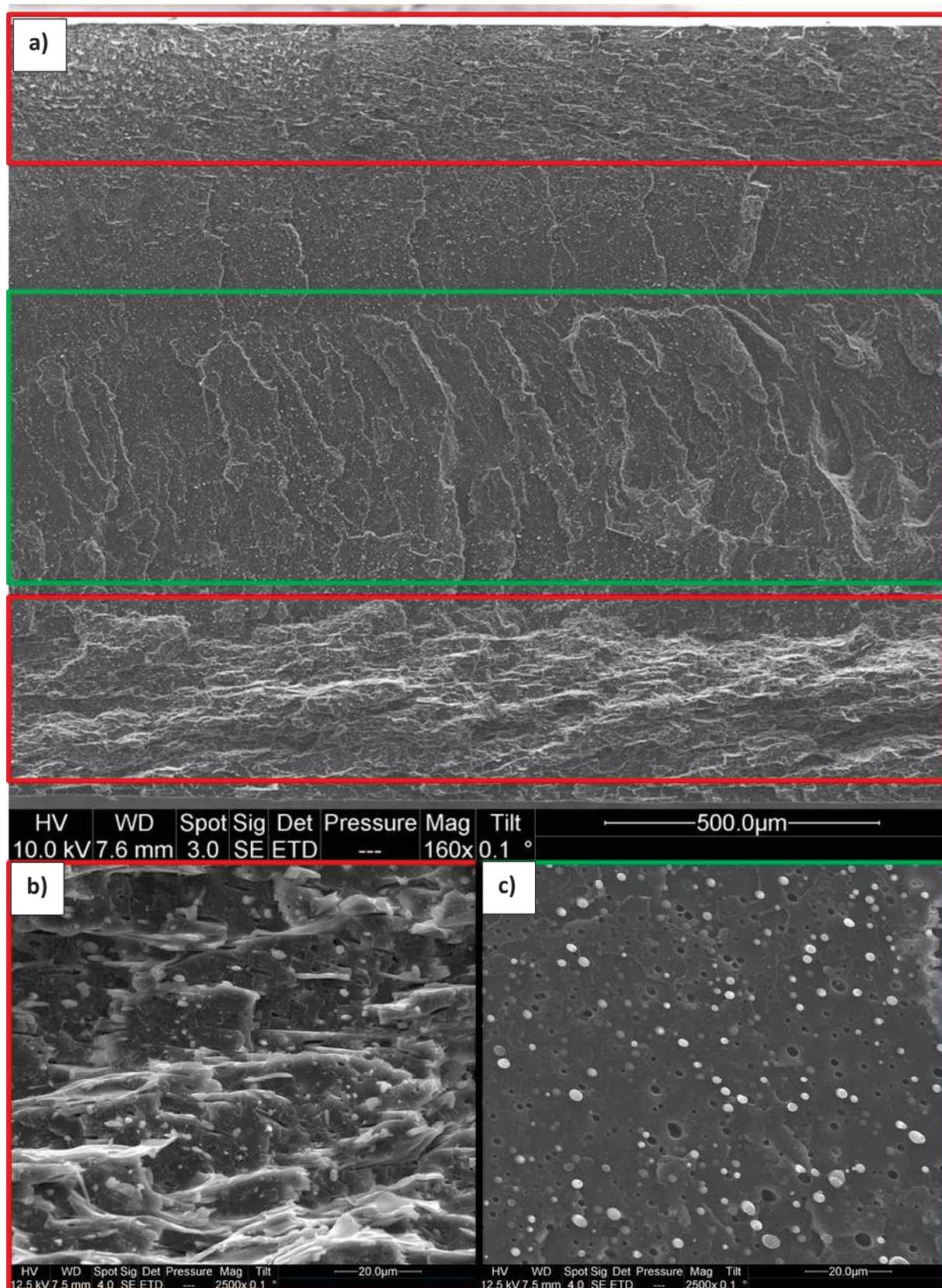


Figure 114 : Clichés MEB d'une pastille PS/PA6-1 80/20 fracturée (a) vue d'ensemble, (b) zoom dans la peau et (c) zoom dans le cœur

Dès lors, on peut se demander si ces taux de cisaillement élevés ne seraient pas en mesure de venir perturber les morphologies obtenues au microcompounder et en particulier celles où les nanoparticules sont dispersées sélectivement à l'interface.

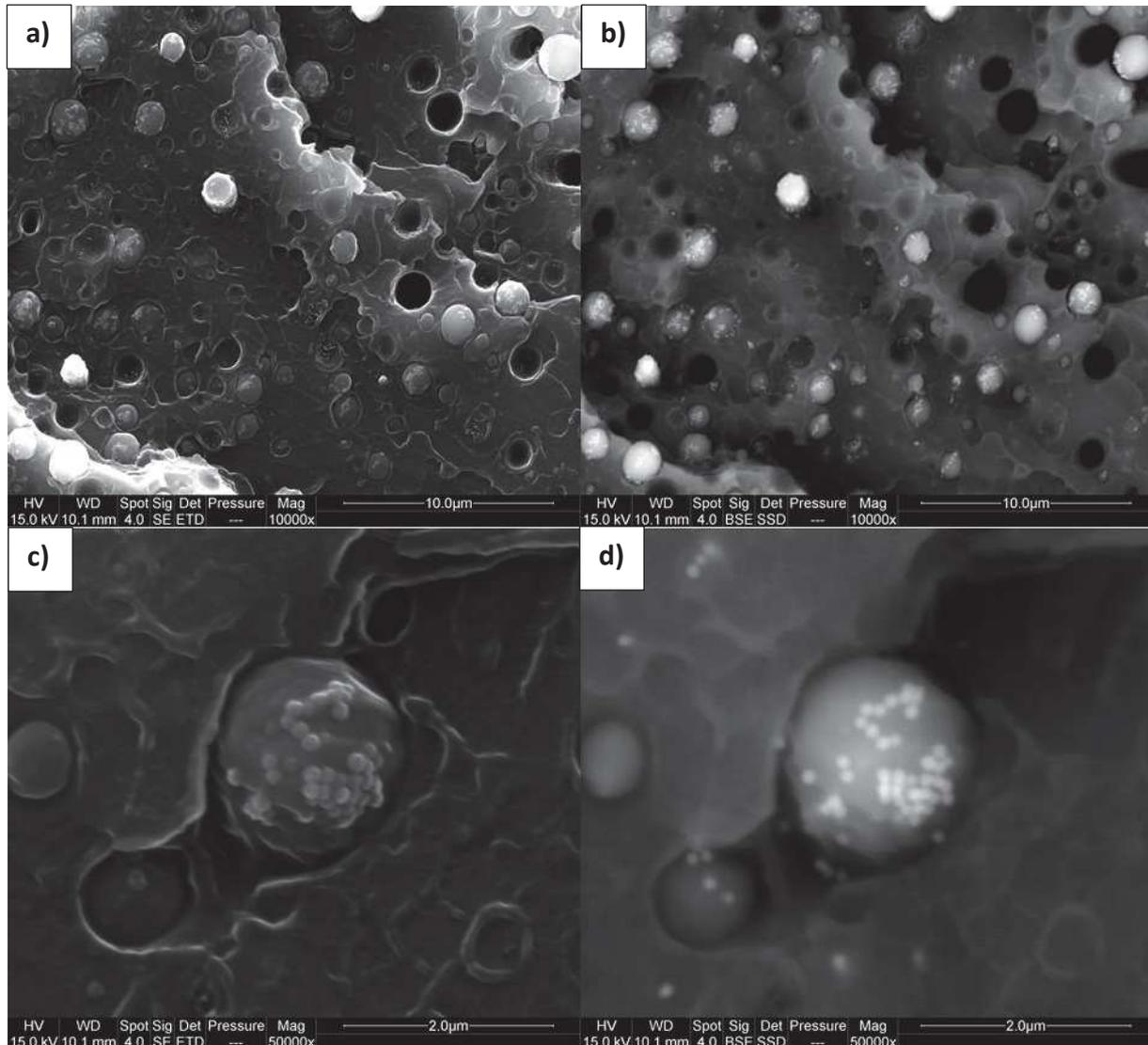


Figure 115 : Clichés MEB d'une pastille injectée du mélange ternaire PS/PA6-1/silice modifiées 80/20/3

Il est rassurant de constater via les images MEB de la Figure 115 que le fort taux de cisaillement appliqué au matériau lors de l'étape d'injection ne perturbe pas la localisation finale des nanoparticules dans le système. En effet, les silices modifiées du chapitre précédent sont toujours à l'interface du mélange après injection de la pastille.

Le détail des paramètres d'injection pour la réalisation des différentes pastilles est donné dans l'annexe n°2 (cf. p.221).

V-2.3. Tentative d'application sur le mélange d'étude PS/PA6-1 80/20

Il est temps de tenter d'évaluer la tension interfaciale du mélange d'étude PS/PA6-1 80/20 des chapitres III et IV précédents. Malheureusement, avant même de s'intéresser de plus près à l'optimisation des courbes de G' et G'' , les différentes courbes de viscosités complexes de la Figure 116 interpellent. En effet, la viscosité complexe du mélange PS/PA6-1 dépasse celle de chacun des deux polymères purs qui le constituent (en particulier aux basses fréquences).

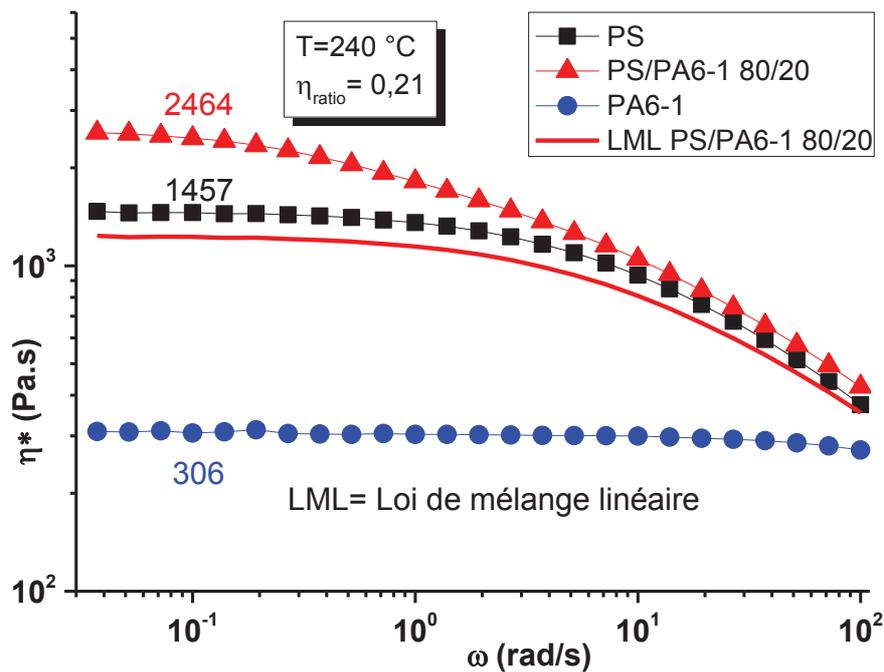


Figure 116 : Courbes de viscosité complexe des polymères purs et du mélange PS/PA6-1 80/20 ainsi que la loi de mélange linéaire correspondante

D'après la littérature connue sur ce type de mélange [115], un comportement rhéologique proche de celui décrit sur le graphique de la Figure 117 était attendu.

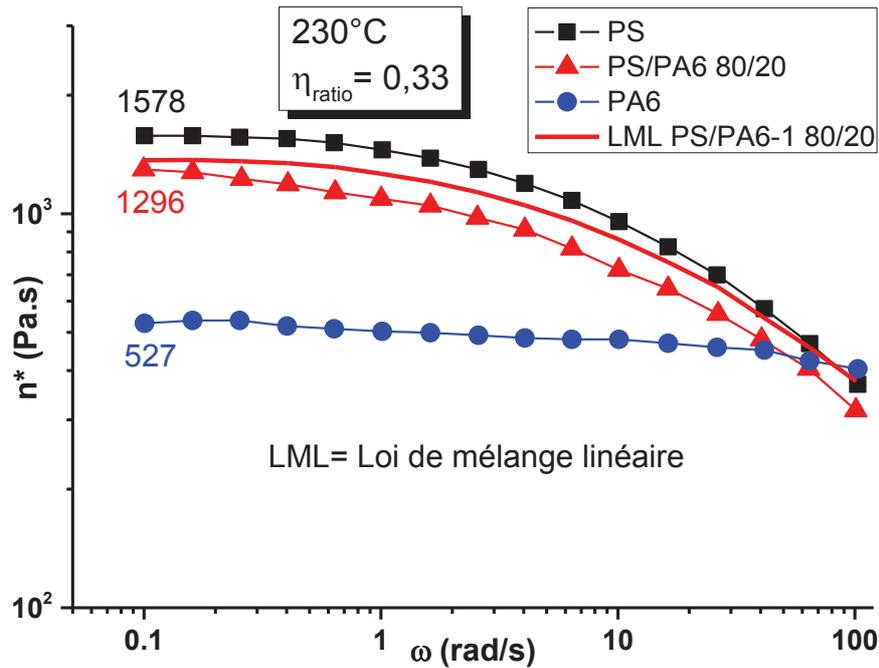


Figure 117 : Courbes de viscosité complexe des polymères purs et du mélange PS/PA6 80/20 de Zhang et al [115] ainsi que la loi de mélange linéaire correspondante

L'hypothèse émise pour comprendre les résultats de la Figure 116 concerne la viscosité du grade PA6 utilisé. En effet, le PA6-1 a une viscosité très faible par rapport à la matrice PS en présence. Or, des comportements similaires ont pu être trouvés dans la littérature pour des systèmes à morphologie nodulaire où la viscosité de la phase nodulaire est très inférieure à celle de la matrice. Dans ce cas, il est fréquent d'observer une viscosité supérieure du mélange par rapport aux polymères constituant le mélange [149,158]. Cet effet serait dû, toujours d'après la littérature, à la compétition entre les forces de cisaillement (favorable à la déformation) et les tensions interfaciales (favorables à la relaxation des nodules).

L'hypothèse émise précédemment, directement liée à l'impact du ratio de viscosité du mélange d'étude PS/PA6-1 80/20, est renforcée par l'observation MEB de la Figure 118. En effet, de nombreux nodules allongés (cf. ellipses rouges de la Figure 118) sont visibles en fin de caractérisation rhéologique (basses fréquences). Cela signifie que ces derniers n'ont pas pu totalement relaxer. Or, le modèle de Palierne repose sur l'hypothèse de la relaxation des nodules.

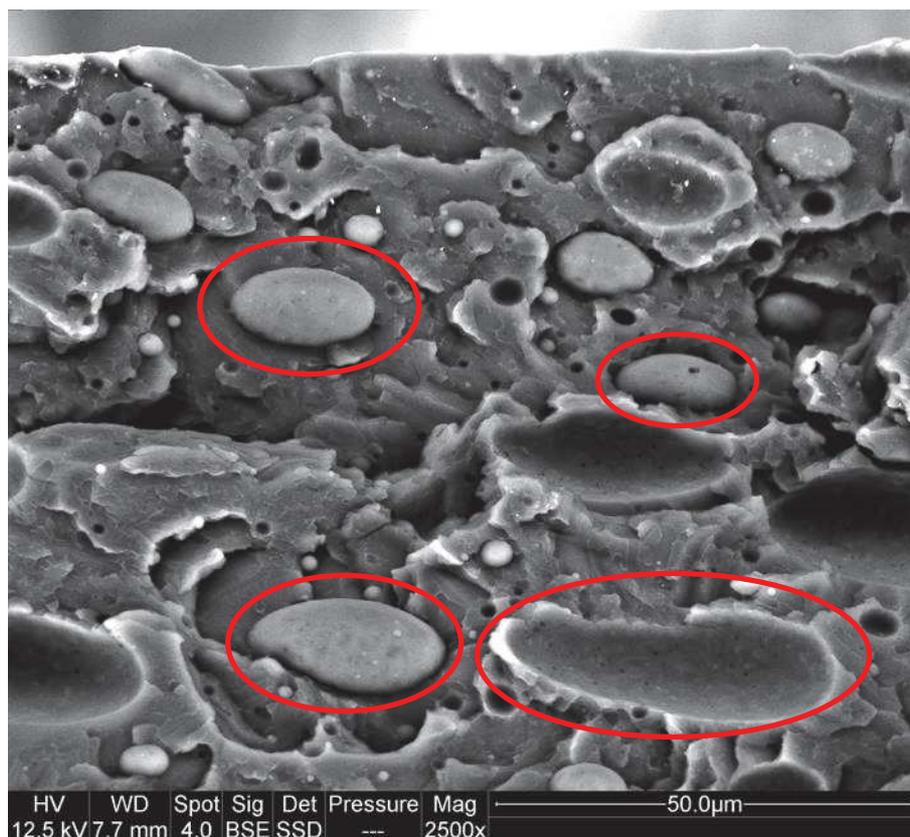


Figure 118 : Observation MEB d'une pastille fracturée PS/PA6-1 80/20 après essai ARES

Compte-tenu des courbes rhéologiques de la Figure 116 et des observations MEB de la Figure 118, il apparaît que le modèle de Palierne n'est pas applicable avec le mélange d'étude PS/PA6-1 80/20. L'hypothèse émise pour expliquer ce constat repose sur le ratio de viscosité trop faible ($\ll 1$) pour ce mélange. En effet, la matrice PS est environ 10 fois plus visqueuse que les nodules de PA6-1 aux basses fréquences ce qui semble bloquer la relaxation de ces derniers.

En conséquence, le paragraphe suivant s'attache à caractériser et à choisir un nouveau ratio de viscosité pour le mélange d'étude.

Il est important de noter que pour se donner un maximum de chances d'accéder au second plateau en G' aux basses fréquences la température de mesure est ramenée à 230 °C (idem Xing *et al.* [111]) pour la suite des essais. En ce qui concerne les balayages en fréquence, ces derniers seront étendus vers les très basses fréquences (de 0,03 rad/s à 0,01 rad/s) pour les mêmes raisons.

V-2.4. Modification du ratio de viscosité du mélange d'étude

Pour ce faire, un inventaire des grades de PA6 disponibles au laboratoire (aucun autre grade de PS dit « cristal » n'était disponible) a été réalisé. Deux autres grades ont été sélectionnés (cf. Tableau 4, p.115). La Figure 119 regroupe l'ensemble des 3 PA6 et du PS utilisés pour ce manuscrit.

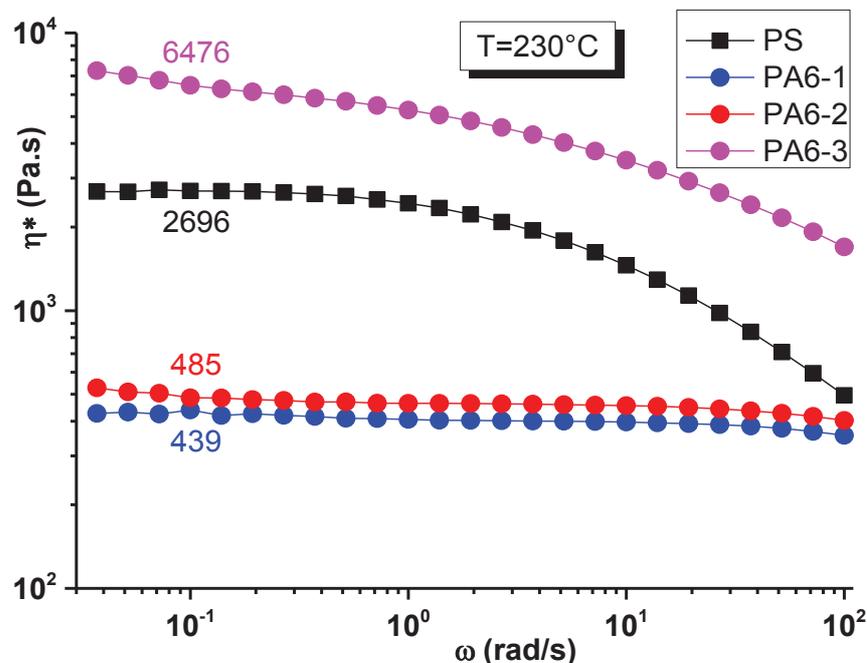


Figure 119 : Viscosités complexes des différents polymères purs testés

Les deux nouveaux PA6 (notés PA6-2 et PA6-3) ont un comportement rhéologique très différents. Le PA6-2 a un comportement rhéologique très similaire au PA6-1 et ne devrait donc pas convenir à nos attentes pour les mêmes raisons que celles énoncées pour le PA6-1 (trop fluide comparé au PS). Le PA6-3, quant à lui, est un grade spécial extrusion, avec en conséquence une viscosité beaucoup plus élevée et un léger comportement rhéofluidifiant assez inhabituel pour un PA6. Le Tableau 7 ci-dessous présente les différents ratios de viscosité possibles en utilisant les 3 PA6 et le PS présentés sur la Figure 119. Ces derniers sont calculés à partir des valeurs de viscosités complexes relevées à 0,1 rad/s et à une température de 230°C. Deux autres ratios de viscosité issus de la littérature (système PS/PA6 à 230°C) sont également affichés.

Tableau 7 : Ratios de viscosité de différents mélanges PS/PA6 80/20

	PA6-1	PA6-2	PA6-3	Zhang <i>et al.</i> [115]	Xing <i>et al.</i> [111]
PS	0,16	0,18	2,40	0,33	1,08

On s'aperçoit que le premier mélange d'étude PS/PA6-1 a un ratio de viscosité très inférieur à 1 (0,16) soit plus de deux fois plus faible que celui utilisé par Zhang *et al.* [115] (0,33) qui, il est important de préciser, n'ont pas utilisé le modèle de Palierne dans leur travail. En revanche, la publication de Xing *et al.* [111] s'intéresse tout particulièrement à la mise en pratique du modèle de Palierne et l'on remarque que, cette fois-ci, le ratio de viscosité utilisé est légèrement supérieur à 1 (1,08). On peut noter également, que le mélange PS/PA6-3 a un ratio de viscosité largement supérieur à 1 (2,40). Dans ces conditions, les nodules de PA6-3 devraient être beaucoup plus visqueux que la matrice PS qui les cisaille et vont pouvoir relaxer plus facilement.

En conséquence, un mélange PS/PA6-3 80/20 est mis en œuvre conformément à la procédure décrite au paragraphe III-3.2 (p.113) puis injecté (cf. annexe n°2 p.221).

V-2.5. Application au nouveau mélange d'étude PS/PA6-3 80/20

Les courbes de viscosité complexe du nouveau mélange d'étude PS/PA6-3 80/20 choisi, des polymères PS et PA6-3 purs ainsi que la loi de mélange linéaire (LML) associée sont tracées sur la Figure 120. Cette fois-ci, la viscosité complexe de ce nouveau mélange suit presque parfaitement la LML sur la majorité de la gamme de fréquences étudiées (exception faite des hautes fréquences).

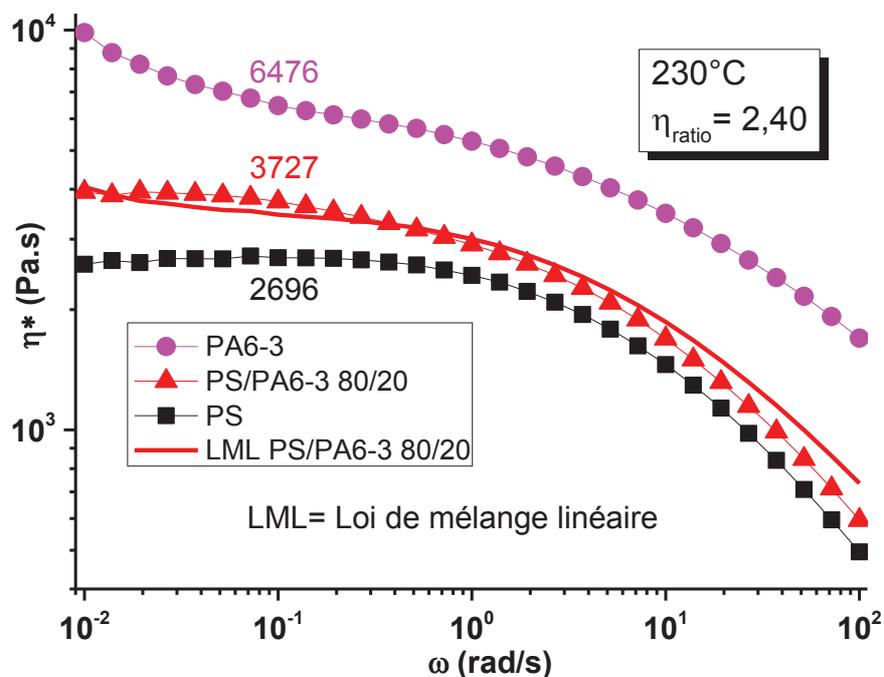


Figure 120 : Courbes de viscosité complexe des polymères purs et du mélange PS/PA6-3 80/20 ainsi que la loi de mélange linéaire correspondante

Ce nouveau mélange d'étude PS/PA6-3 80/20 semble donc être adéquat pour appliquer dans de bonnes conditions le modèle de Palierno. Les observations MEB de la Figure 121 effectuées sur une pastille fracturée après essais d'ARES (balayage 100-0.01 rad/s) vont également dans le bon sens.

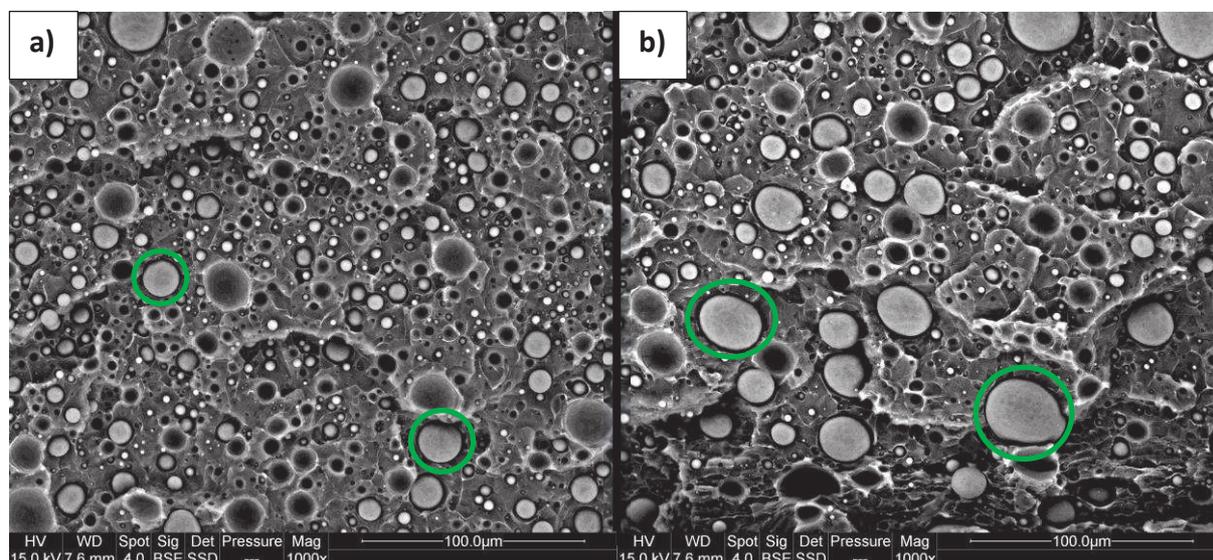


Figure 121 : Clichés MEB du (a) cœur et (b) de la peau d'une pastille du nouveau mélange d'étude PS/PA6-3 80/20 après essai ARES

Contrairement aux nodules allongés (cf. ellipses rouge de la Figure 118) observés en fin d'essai sur le mélange d'étude PS/PA6-1 précédent, cette fois-ci, ce sont uniquement des nodules sphériques (aussi bien dans le cœur que dans la peau de la pastille d'essai) qui sont observés (cf. cercles verts de la Figure 121). Cela signifie que les nodules ont bel et bien relaxé. En ce qui concerne la caractérisation de la distribution de taille des nodules de PA6 (donnée d'entrée indispensable du modèle de Palierno), ces observations rendent valide l'utilisation sans restriction des distributions granulométriques obtenues par granulométrie laser. Les distributions de taille en volume et en nombre des nodules de PA6 extraits de la pastille (après essai) de la Figure 121 précédente sont données sur le graphique de la Figure 122 ci-dessous :

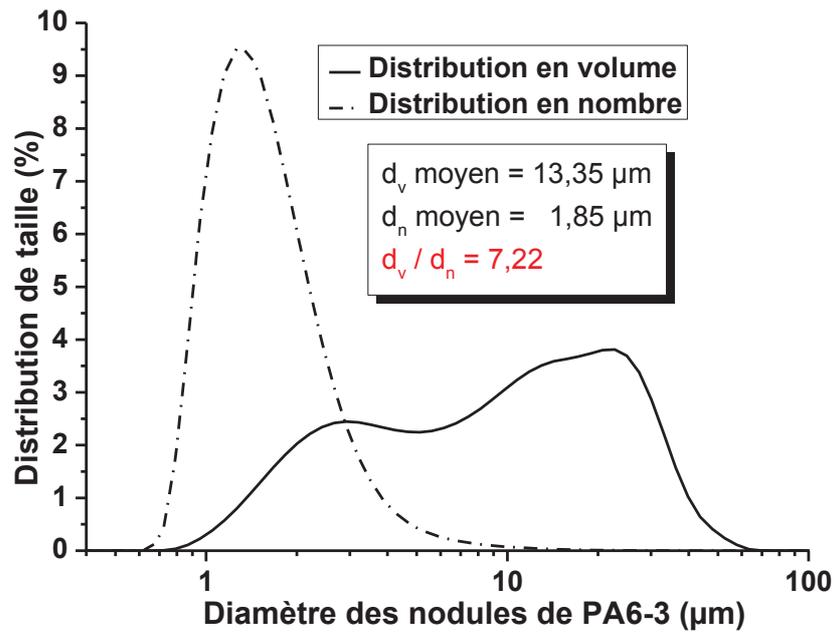


Figure 122 : Distribution de taille des nodules de PA6-3 après essai ARES obtenue par extraction sélective

En accord avec les clichés MEB réalisés, on retrouve bien une distribution bimodale. Compte-tenu de la valeur de l'indice de polydispersité $d = d_v/d_n$ qui est égal à 7,22, il n'est pas possible d'utiliser l'hypothèse de monodispersité des nodules (valable pour $d < 2$) et c'est l'intégralité de la distribution en volume des nodules de PA6-3 de la Figure 122 qui est utilisée dans l'optimisation du modèle de Palierne (cf. Équation 6). La Figure 123 montre les résultats obtenus pour les courbes de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ du nouveau mélange d'étude PS/PA6-3 80/20. En ce qui concerne la fraction volumique ($\phi = 0,187$) du mélange d'étude, cette dernière a été calculée à partir des densités et des fractions massiques respectives du PS et du PA6-3 (cf. Tableau 4).

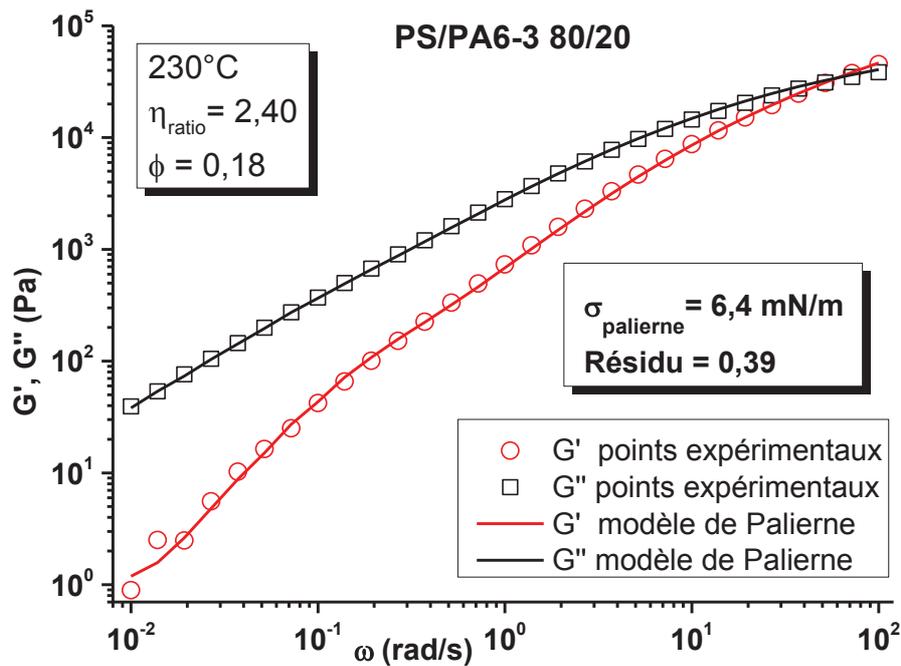


Figure 123 : Résultats de la minimisation de la tension interfaciale du système PS/PA6-3 80/20 par ajustement du modèle de Palierne correspondant

Une bonne corrélation entre les points expérimentaux et le modèle de Palierne est obtenue. Le résidu le plus faible (0,395) est obtenu pour une valeur de tension interfaciale de 6,4 mN/m. Il est intéressant de noter que cette valeur est très proche de celle donnée par Xing *et al.* [111] sur un système équivalent (7,2 mN/m).

L'objectif de cette pré-étude est donc rempli puisque nous disposons désormais d'un système d'étude PS/PA6-3 80/20 sur lequel nous avons réussi à appliquer, avec succès, le modèle de Palierne. La valeur trouvée est cohérente avec la littérature [111]. Cependant, la partie la plus délicate de notre étude reste encore à venir. En effet, il s'agira d'estimer les tensions interfaciales apparentes pour les différents nanocomposites.

Le paragraphe suivant s'intéresse aux effets induits par l'incorporation des dimères silice/PS Janus obtenus à la fin du Chapitre II.

V-3. Effets de l'incorporation des dimères de type Janus

Pour cette partie consacrée à l'étude de l'effet de l'incorporation des dimères silice/PS de type Janus, quatre nanocomposites ternaires PS/PA6-3/Dimère Janus 80/20/X ont été réalisés comportant respectivement 1,5 ; 3 ; 5 et 10 parts massiques de colloïdes hybrides asymétriques pour 100 parts de mélange (phr).

V-3.1. Courbes rhéologiques

En ce qui concerne le comportement rhéologique des mélanges, une augmentation progressive de la viscosité complexe en fonction du taux de charge en dimères de type Janus est observée sur la Figure 124.

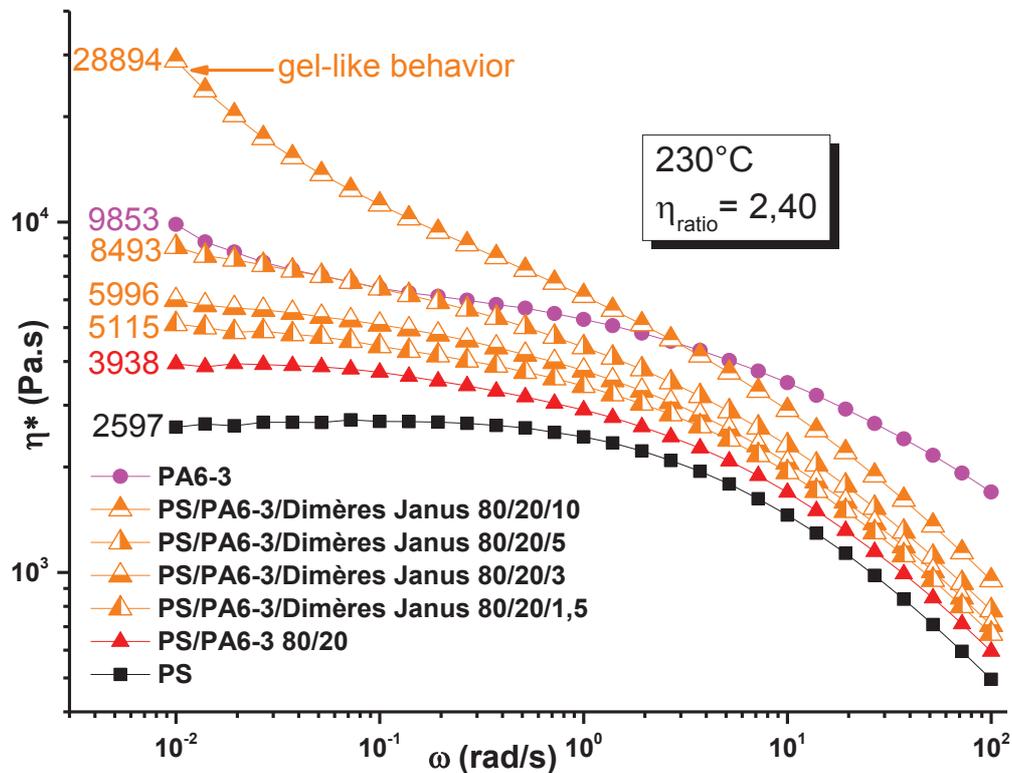


Figure 124 : Courbes de viscosité complexe (η^*) des différents nanocomposites ternaires PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/X réalisés

L'ensemble des nanocomposites ternaires sont encadrés dans la gamme des hautes fréquences par la viscosité complexe de la matrice PS (borne basse) et celle du PA6-3 (borne haute). Aux basses fréquences, la courbe du nanocomposite 80/20/5 est tangente avec celle du PA6-3 tandis que la courbe du mélange 80/20/10 dépasse très largement cette dernière. Le croisement entre ces deux courbes intervient aux alentours de 3 rad/s.

L'effet semble encore plus prononcé sur les courbes de $G'(\omega)$ de la Figure 125. En effet, aux basses fréquences, seul le nanocomposite 80/20/1,5 reste encadré par les deux polymères purs constitutifs du mélange. Cette constatation laisse entrevoir de sérieuses difficultés pour appliquer le modèle de Palierne sous sa forme classique. L'apparition d'un plateau aux basses fréquences (« gel-like behavior ») pour le nanocomposite 80/20/10 est caractéristique d'un comportement de type solide.

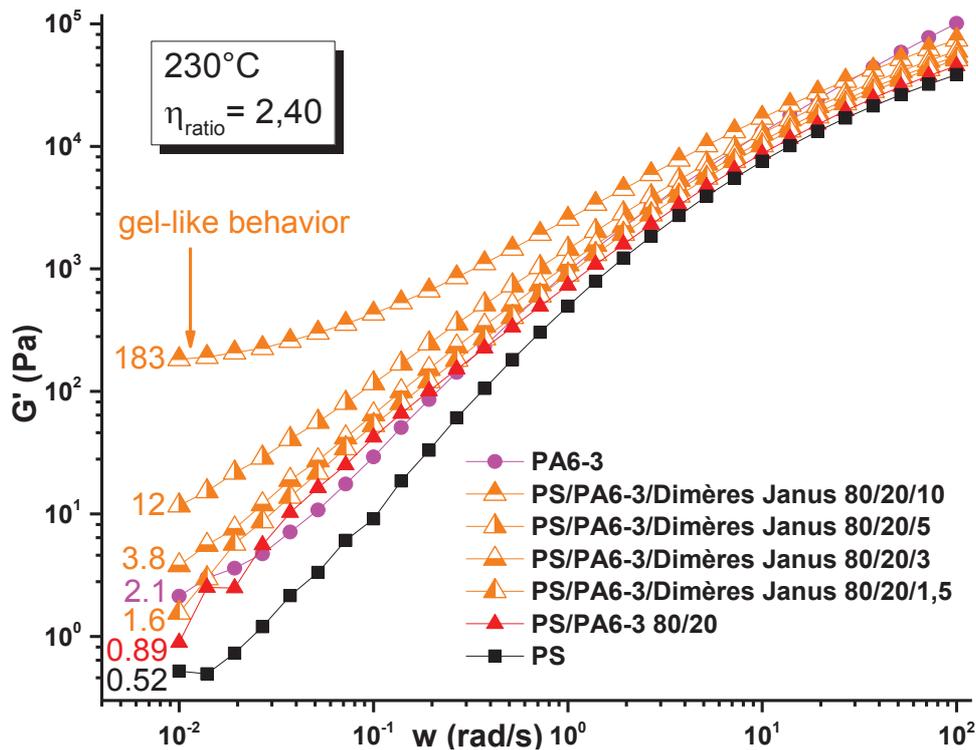


Figure 125 : Courbes du module de conservation $G'(\omega)$ des différents nanocomposites ternaires PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/X réalisés

Ces premiers résultats montrent que le taux de dimères silice/PS de type Janus a un impact important sur le comportement rhéologique des différents nanocomposites. Avant de pouvoir appliquer le modèle de Palierne, il nous faut plus d'informations sur la morphologie des pastilles et, en particulier, la granulométrie des nodules de PA6-3 pour chacun des nanocomposites étudiés.

V-3.2. Observations MEB

Les pastilles des essais de rhéologie présentés ci-dessus sont récupérées en fin de balayage et fracturées pour être observées par MEB. La Figure 126 permet de comparer les faciès de rupture du mélange d'étude PS/PA6-3 80/20 sans ou avec 3, 5 et 10 phr de dimères silice/PS de type Janus dans le système. Alors que les nodules de PA6-3 sont clairement visibles avant l'introduction des dimères de type Janus (cf. Figure 126.a), les nodules deviennent quasiment indécélables pour le grandissement utilisé sur l'ensemble de la Figure 126 (250 X) dès que 3 phr de dimères de type Janus sont introduits. En revanche, et même si l'effet émulsifiant semble intact, des agglomérats de dimères silice/PS sont observés (cf. cercles blancs des Figure 126.c-d) pour les deux taux de charge les plus élevés (à savoir 5 et 10 phr).

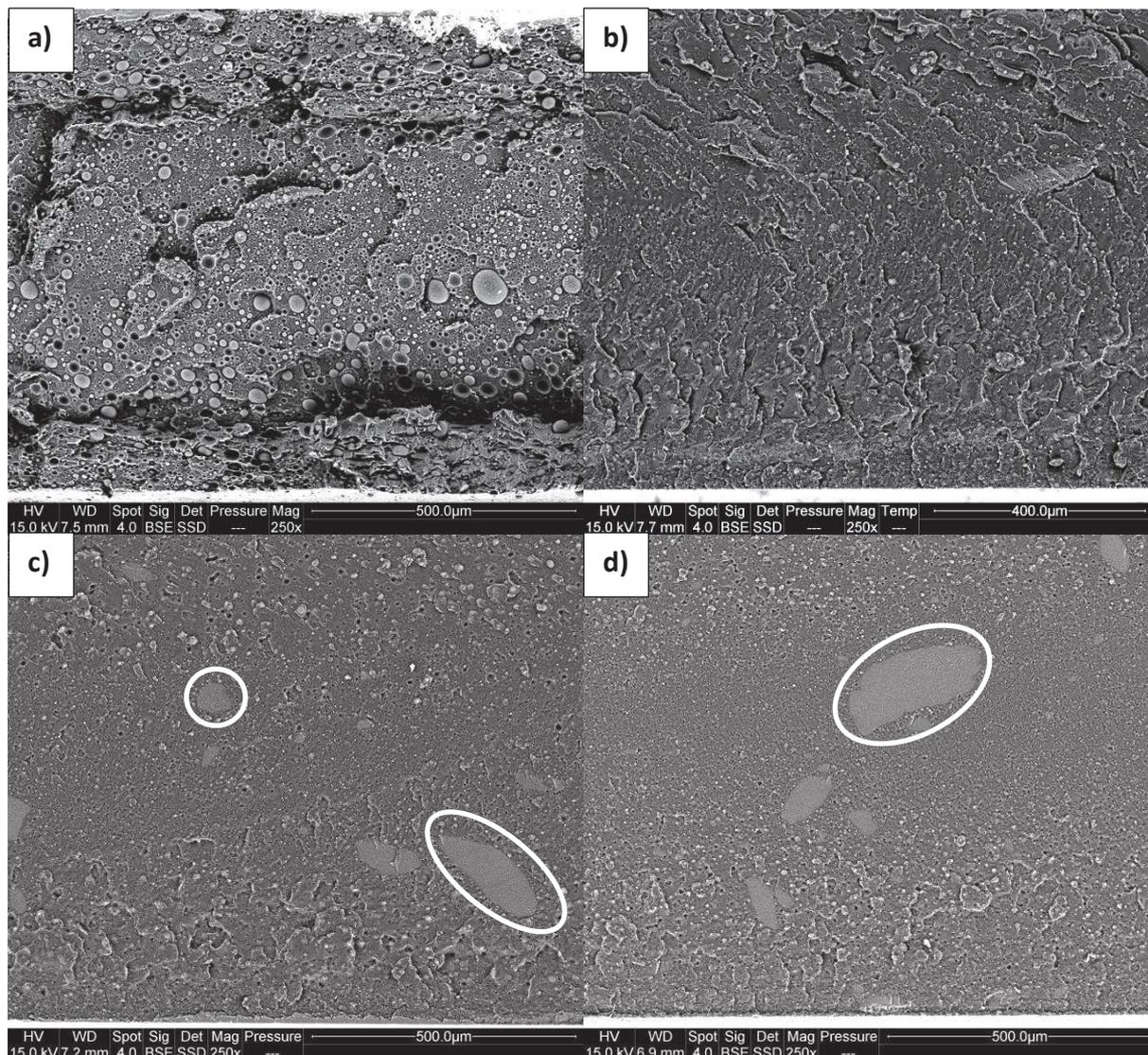


Figure 126 : Clichés MEB de pastilles fracturées à la fin du balayage en fréquence, mélanges PS/PA6-3 80/20 (a) sans et avec (b) 3, (c) 5 ou (d) 10 phr de dimères Janus

La Figure 127 montre deux clichés MEB du mélange contenant 3 phr de colloïdes hybrides asymétriques de type Janus et se focalise sur la caractérisation de l'interface nodules/matrice. On constate que, même en utilisant de forts grossissements, il est difficile de distinguer clairement les nodules de PA6-3 (cf. cercles blancs de la Figure 127.a) tant ces derniers semblent recouverts de dimères de type Janus (cf. flèches blanches de la Figure 127.b). De plus, aucun signe de décohésion entre ces derniers et la matrice de PS n'apparaît.

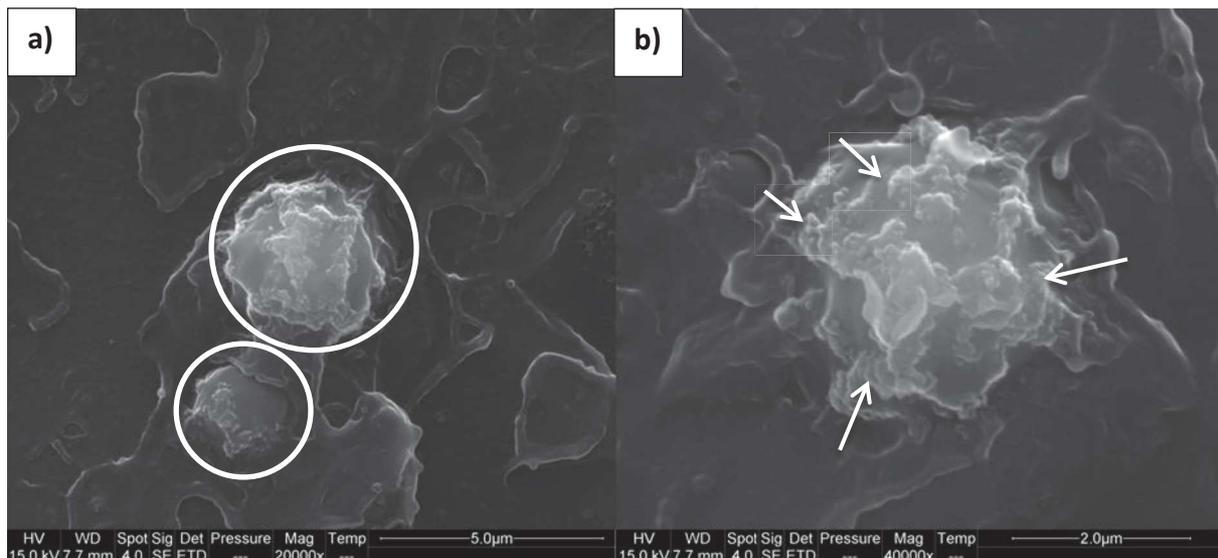


Figure 127 : Pastille de PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/3 fracturée à la fin du balayage en fréquence et grossie (a) 20000 fois et (b) 40000 fois au MEB

Pour tenter de comprendre le comportement rhéologique des nanocomposites en fonction du taux de charge en dimère de type Janus, ces derniers sont récupérés en fin de balayage (0,01 rad/s), fracturés puis observés au MEB. Les clichés de la Figure 128 fournissent plusieurs informations. Premièrement, si l'on compare les clichés effectués à un grossissement de 10000 fois (colonne de gauche de la Figure 128), on observe une diminution progressive de la taille des nodules (effet émulsifiant) en fonction du taux de charge. Deuxièmement, à partir de 5 phr en dimères de type Janus, l'environnement autour des nodules de PA6-3 change et l'on remarque une sorte de réseau (« nid d'abeilles ») à travers la matrice soulevant plusieurs hypothèses. D'un point de vue mécanique, on peut imaginer que si les interfaces sont saturées, des dimères se retrouvent alors dans la matrice PS (de façon plus ou moins agglomérés) modifiant son comportement mécanique et donc le profil de rupture obtenu. D'un point de vue morphologique, les hypothèses de la formation d'un réseau solide de nanoparticules voire d'un effet de double percolation (cf. schémas de la Figure 129) sont posées. Ces hypothèses pourraient aussi expliquer l'apparition d'un plateau sur la courbe $G'(\omega)$ aux basses fréquences (cf. Figure 125) observé pour le mélange le plus fortement chargé (10 phr). Enfin, si l'on s'intéresse à la colonne de droite de la Figure 128 (grossissement 50000 fois), on observe une nouvelle fois un recouvrement de plus en plus complet de la surface des nodules de PA6-3 observés en fonction du taux de charges en dimères silice/PS.

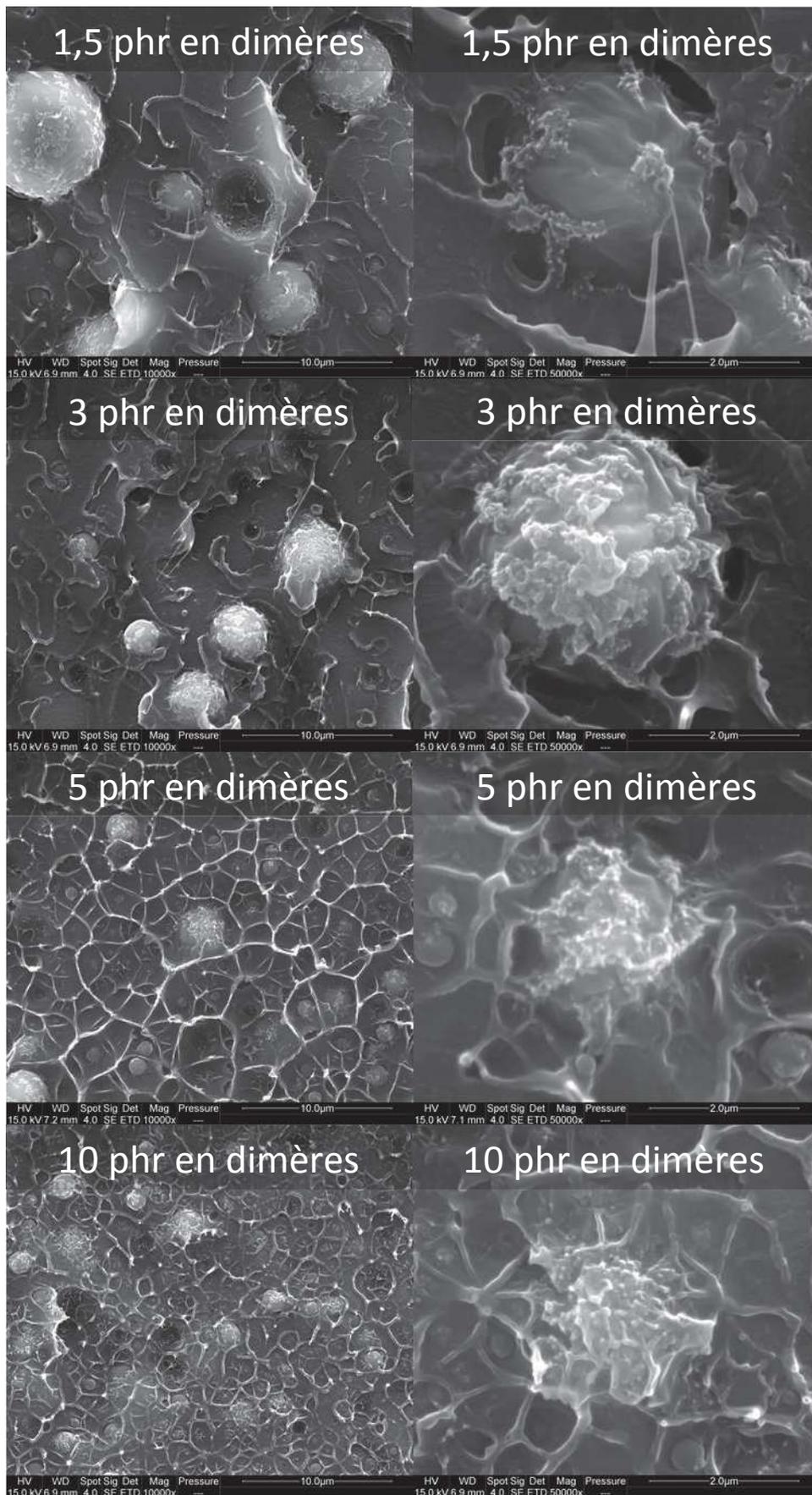


Figure 128 : Clichés MEB de pastilles fracturées après essai de PS/PA6-3 80/20 chargés de 1,5 à 10 phr en dimères de type Janus et grossis 10000 fois (à gauche) ou 50000 fois (à droite)

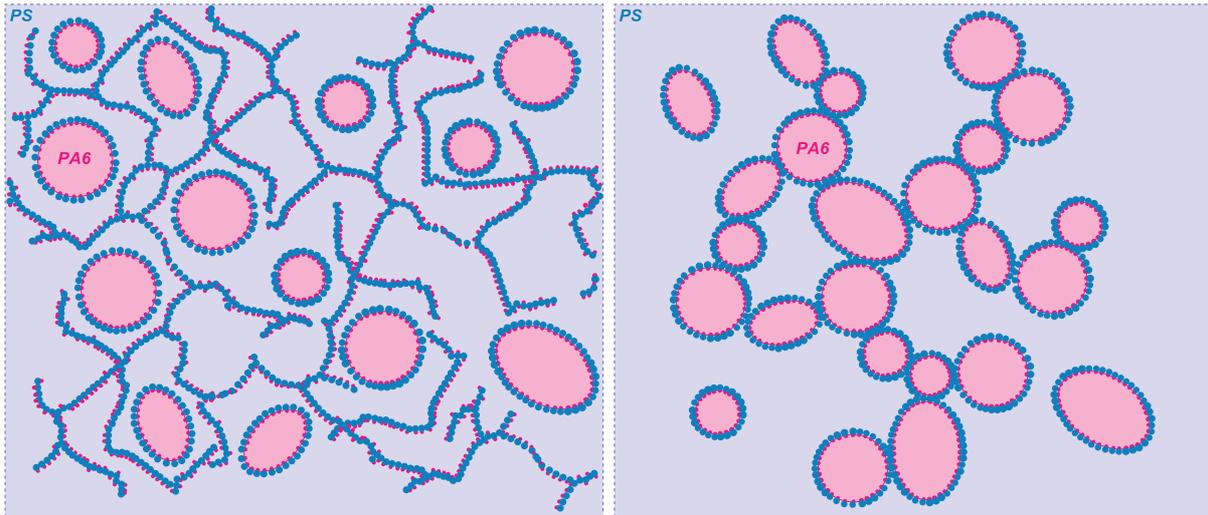


Figure 129 : Schémas des hypothèses de formation de réseaux solides de dimères silice/PS à travers le matériau : type « nid d'abeille » (à gauche) ou double percolation (à droite)

Des analyses complémentaires de cartographie du silicium sur ces morphologies complexes ont été réalisées pour tenter de valider ou non les hypothèses de la Figure 129. Il apparaît que la résolution de la cartographie du silicium obtenue (cf. Figure 130.b) ne permet, malheureusement pas, de conclure. Les questions relatives à la formation de réseaux solides de dimères silice/PS ou encore à l'apparition d'un plateau sur la courbe du module de conservation $G'(\omega)$ aux basses fréquences du nanocomposite le plus fortement chargé en dimères de type Janus restent donc ouvertes.

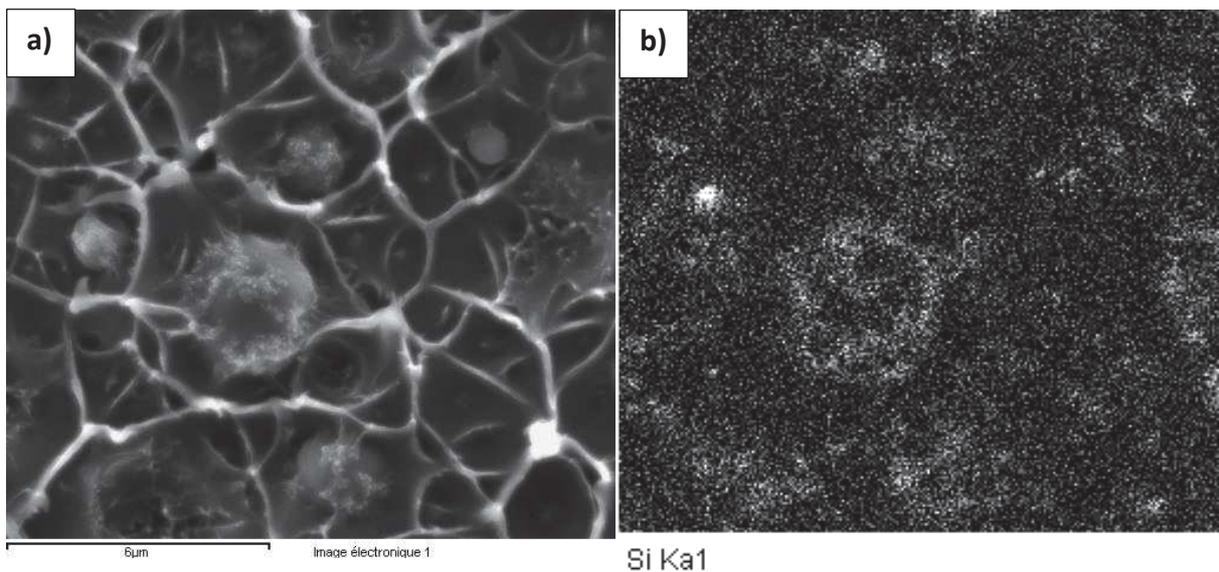


Figure 130 : Cliché MEB (a) du nanocomposite avec 5 phr de dimères de type Janus et (b) cartographie du silicium correspondante

Les analyses de microscopie électronique de la Figure 128 semblent indiquer une diminution progressive de la taille des nodules. Il s'agit maintenant de vérifier si cet effet émulsifiant se retrouve sur les courbes granulométriques de distribution de taille des nodules.

V-3.3. Distributions granulométriques et courbes d'émulsification

La granulométrie des différents nanocomposites ternaires est obtenue via la procédure d'extraction sélective des nodules précédemment décrite (cf. III-4.2.2, p.118). Les courbes obtenues pour le mélange d'étude PS/PA6-3 80/20 ainsi que pour les quatre nanocomposites réalisés sont représentées sur la Figure 131. Il est difficile de tirer des conclusions en comparant directement les courbes « brutes ». Cependant, on remarque aisément un décalage progressif du pic majoritaire des grands diamètres ($> 10 \mu\text{m}$) vers les petits diamètres (de l'ordre de quelques μm) au fur et à mesure que le taux de dimères de type Janus augmente.

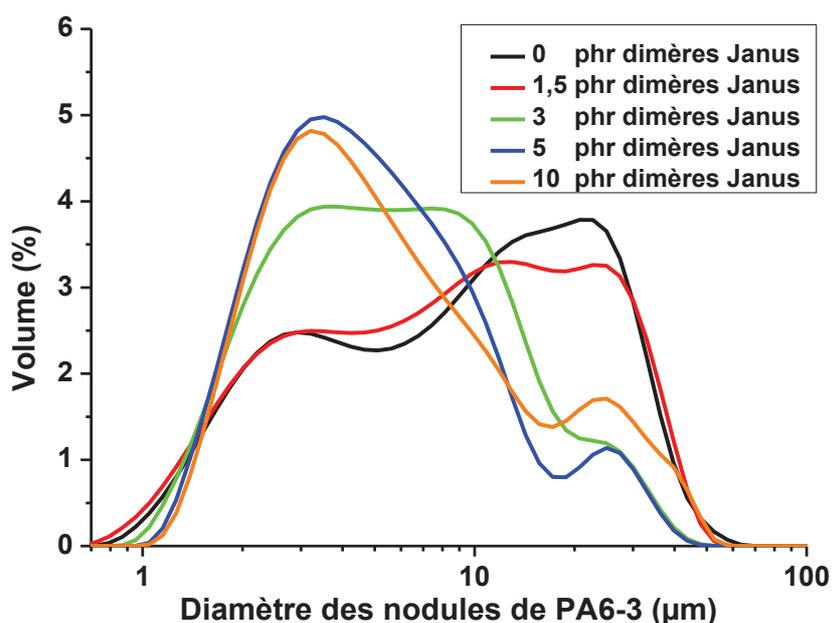


Figure 131 : Distributions granulométriques des différents systèmes PS/PA6-3/Dimères Janus en fin d'essai d'ARES

Les données granulométriques de la Figure 131, telles que les diamètres médians et moyens en volume, le diamètre moyen en nombre ainsi que l'indice de polydispersité d_w/d_n sont répertoriées dans le Tableau 8 :

Tableau 8 : Grandeurs granulométriques des différents systèmes étudiés en fonction du taux de charge en phr de dimères de type Janus

	Diamètre médian en volume d_m (μm)	Diamètre moyen en volume d_v (μm)	Diamètre moyen en nombre d_n^* (μm)	$d = d_v/d_n$
0 phr	10,12	13,35	1,85	7,22
1,5 phr	9,18	12,72	1,72	7,40
3 phr	5,64	7,77	2,10	3,70
5 phr	4,77	7,17	2,31	3,10
10 phr	5,03	9,05	2,36	3,83

* Les diamètres moyens en nombre ont été obtenus via l'hypothèse de la sphère parfaite

On note qu'aucun des cinq matériaux étudiés ne respecte la condition sur l'indice de polydispersité ($d < 2$), les courbes granulométriques de la Figure 131 seront donc systématiquement utilisées dans toutes les modélisations qui suivront. Les résultats du Tableau 8 sont utilisés pour tracer les deux courbes d'émulsification de la Figure 132.

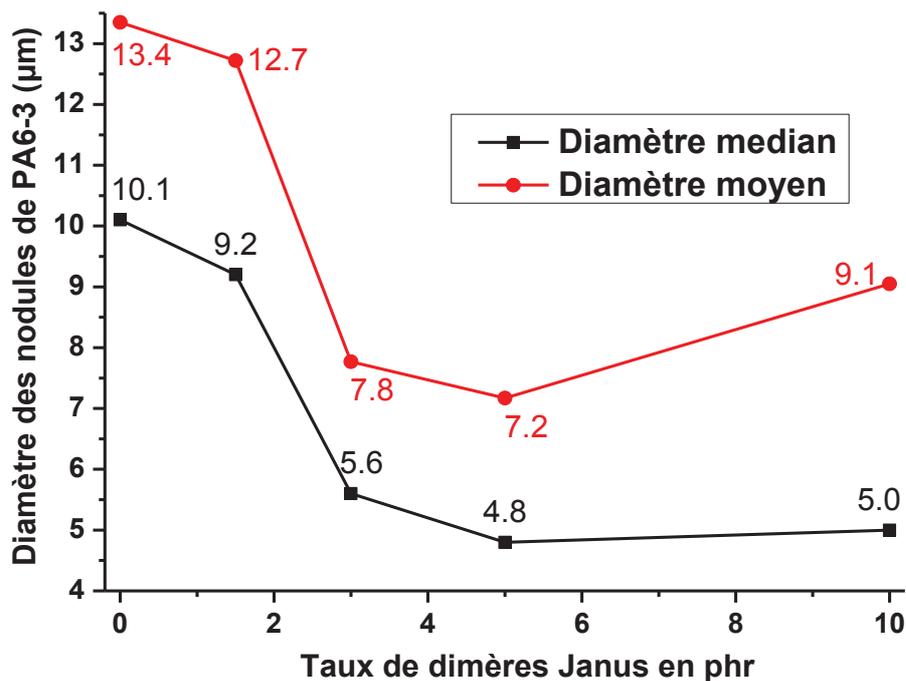


Figure 132 : Evolution des diamètres volumiques moyens (en rouge) et médians (en noir) des nodules de PA6-3 en fonction de la quantité de dimères Janus introduite

On retrouve une allure assez classique pour une courbe d'émulsification avec une diminution progressive de la taille des nodules en fonction du taux d'agents compatibilisants (ici les dimères de type Janus) introduits jusqu'à atteindre un palier synonyme de saturation de l'interface [28] (cf. Figure 11, p.25). L'augmentation des diamètres observée pour la

dernière formulation contenant 10 phr de dimères Janus (en particulier sur la courbe rouge des diamètres moyens) semble confirmer que le taux de saturation des interfaces est atteint voire dépassé et confirmerait l'hypothèse du phénomène de double percolation de la Figure 129. Il se trouve également que ce dernier échantillon a été particulièrement difficile à dissoudre dans le THF, observation une fois de plus favorable à l'hypothèse de la formation d'un réseau solide dimères Janus à l'interface (double percolation) liant les nodules de PA6 les uns avec les autres et faussant ainsi les diamètres mesurés.

V-3.4. Evaluation des tensions interfaciales des nanocomposites ternaires

V-3.4.1 Le modèle de Palierne

La procédure d'optimisation appliquée sur le mélange d'étude PS/PA6-3 80/20 au paragraphe V-2.5 (cf. p.178) est reproduite sur le système ternaire PS/PA6-3/Dimère Janus 80/20/3. En raison de la polydispersité du nanocomposite considéré (ratio $d_v/d_n = 3,7$), l'ensemble de la granulométrie est prise en compte dans l'Équation 6 du modèle de Palierne utilisée. Les résultats obtenus sont tracés sur la Figure 133.

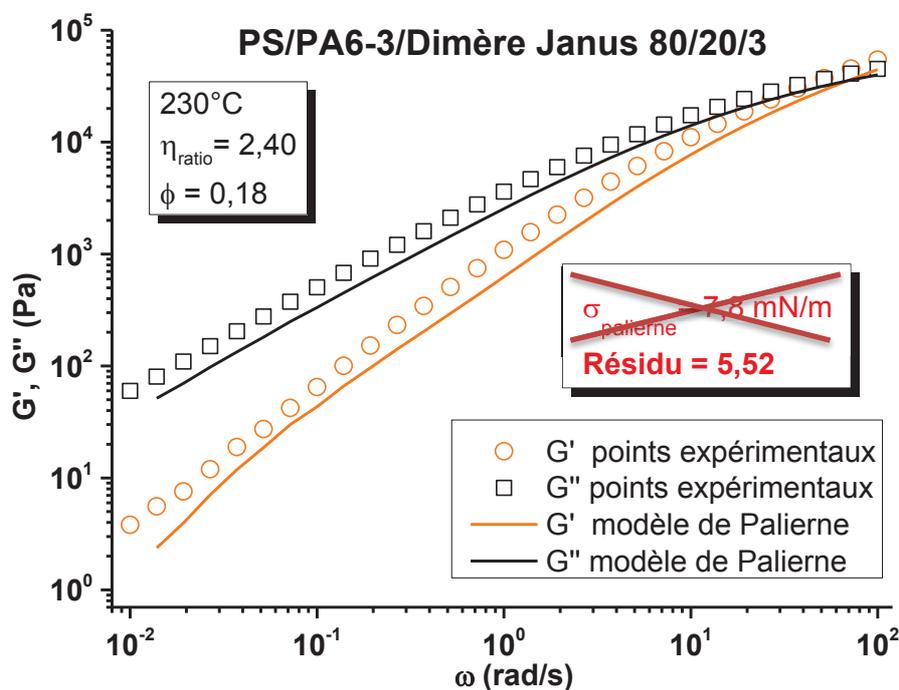


Figure 133 : Résultats de l'optimisation de la tension interfaciale via le modèle de Palierne appliqué au système PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/3

Contrairement aux courbes de la Figure 123 pour le mélange PS/PA6-3 non chargé où une très bonne corrélation est observée (Résidu = 0,395), cette fois-ci, la meilleure optimisation

du modèle de Palierne possible sous-estime significativement les modules dynamiques expérimentaux $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ du système ternaire PS/PA6-3/Dimère Janus 80/20/3. La valeur estimée de tension interfaciale de 7,8 mN/m est inutilisable compte-tenu de la valeur du résidu obtenue. Les paragraphes suivant s'attacheront à tenter de trouver une alternative.

V-3.4.2 Le modèle de Kerner

Afin de pouvoir espérer conclure quant à l'éventuel effet compatibilisant des dimères silice/PS introduits, nous allons essayer d'appliquer la méthode de Kerner-Taylor issue des travaux d'Elias *et al.* [156], d'ores et déjà détaillée dans le paragraphe V-1.4 (p.165). La première étape consiste à vérifier que le comportement des courbes de $G'(\omega)$ des différents nanocomposites considérés corrélerent bien avec le modèle de Kerner correspondant aux hautes fréquences. Commençons donc, par vérifier ce premier point. Pour ce faire, la courbe calculée (trait plein rouge) à partir du modèle de Kerner correspondant au mélange d'étude PS/PA6-3 80/20 (fraction volumique ϕ des nodules PA6-3 = 0,187) est comparée aux courbes expérimentales $G'(\omega)$ des différents nanocomposites sur la décade (10 à 100 rad/s). Les résultats sont affichés sur la Figure 134. Alors que le modèle de Kerner s'ajuste parfaitement sur le mélange d'étude non chargé, dès que des nanoparticules sont introduites, la condition de corrélation n'est plus vérifiée. La méthode proposée par Elias *et al.* [156] semble, une fois de plus, inapplicable avec nos nanocomposites puisque la première condition de corrélation n'est pas vérifiée.

Le modèle Kerner dépendant très fortement de la fraction volumique de phase dispersée considérée, est-il logique d'appliquer la même valeur de fraction volumique pour tous les nanocomposites ternaires réalisés ? A la lumière de l'état de surface des nodules du nanocomposite contenant 3 phr de dimère Janus (cf. observations MEB de la Figure 127), le doute est permis. On peut envisager, en effet, que les nombreux dimères de type Janus présents à la surface des nodules augmentent la fraction volumique relative de ces derniers dans le nanocomposite. Nous décidons alors d'ajuster la fraction volumique ϕ utilisée dans le modèle de Kerner à partir des courbes expérimentales $G'(\omega)$ de chaque nanocomposite ternaire.

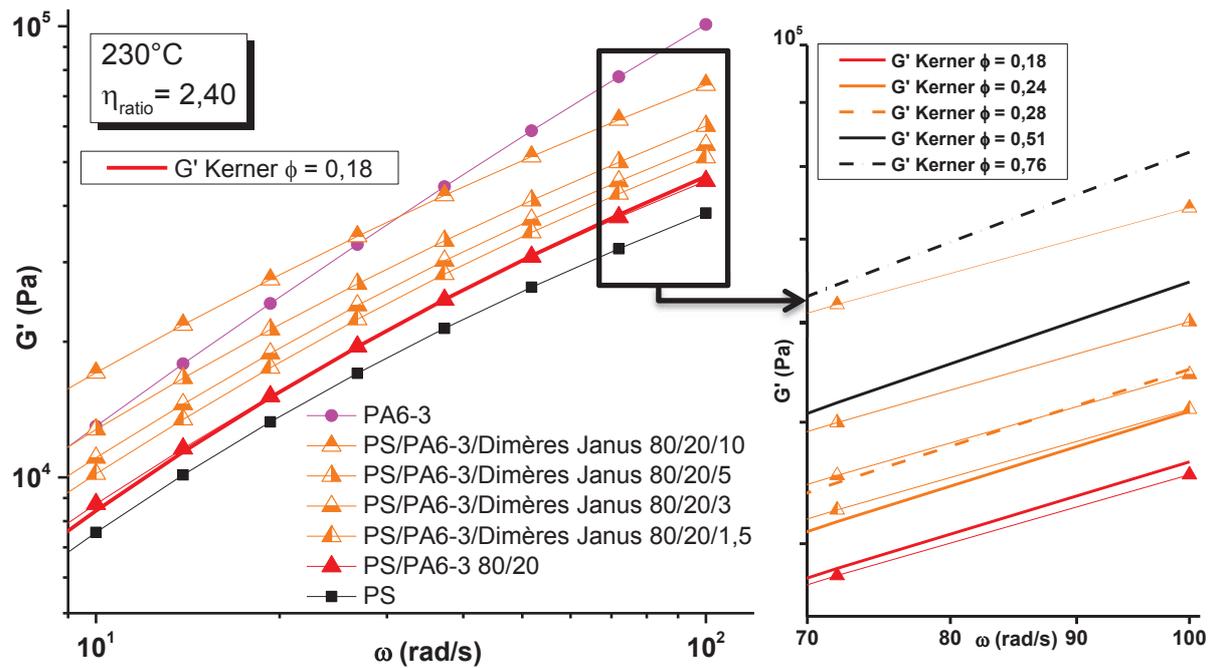


Figure 134 : Modèle de Kerner appliqué aux différents systèmes PS/PA6-3/Dimères Janus

On constate sur le zoom (carré noir) de la Figure 134 que pour les nanocomposites 80/20/1,5 et 80/20/3, il est possible d'ajuster la fraction volumique relative avec les courbes expérimentales $G'(\omega)$ aux très hautes fréquences. Les fractions volumiques ainsi obtenues, augmentent avec le taux de charge en dimères passant de 0,18 pour le mélange d'étude à 0,24 et 0,28 avec respectivement 1,5 phr et 3 phr de dimères de type Janus. En revanche, en ce qui concerne les deux nanocomposites les plus fortement chargés (5 et 10 phr), d'une part les meilleurs ajustements possibles ne sont pas encore satisfaisants et, d'autre part, les valeurs de fraction volumique qui résultent (respectivement $\phi = 0,51$ et $0,76$) paraissent déraisonnables. Encore une fois, ces valeurs aberrantes pourraient être la conséquence de la formation d'un réseau de nanoparticules dans le système qui se formerait à partir de 5 phr de colloïdes hydrides asymétriques.

Par conséquent, les estimations de tensions interfaciales apparentes du paragraphe suivant ne sont réalisées que sur les nanocomposites contenant 1,5 et 3 phr de dimères silice/PS.

V-3.4.3 Le modèle de Palierne avec ajustement de la fraction volumique via Kerner

Les fractions volumiques obtenues dans le paragraphe précédent par ajustement du modèle de Kerner aux hautes fréquences pour les nanocomposites contenant

respectivement 1,5 et 3 phr de dimères asymétriques silice/PS sont reprises et utilisées dans le modèle de Palière. Les résultats des minimisations de tensions interfaciales apparentes ainsi obtenues sont affichés sur la Figure 135 et sur la Figure 136.

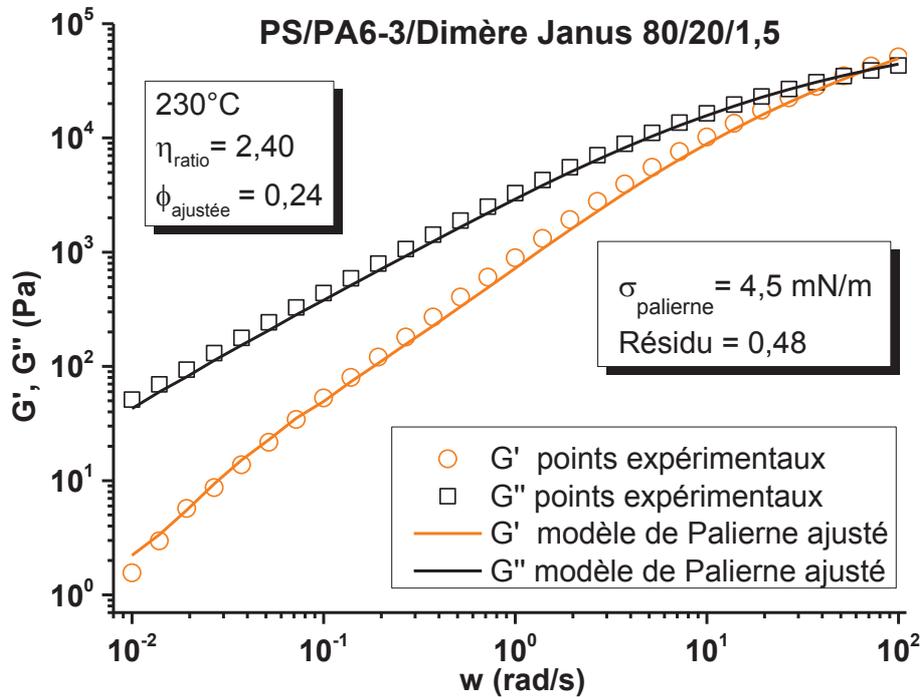


Figure 135 : Minimisation de la tension interfaciale apparente du système PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/1,5 par ajustement du modèle de Palière

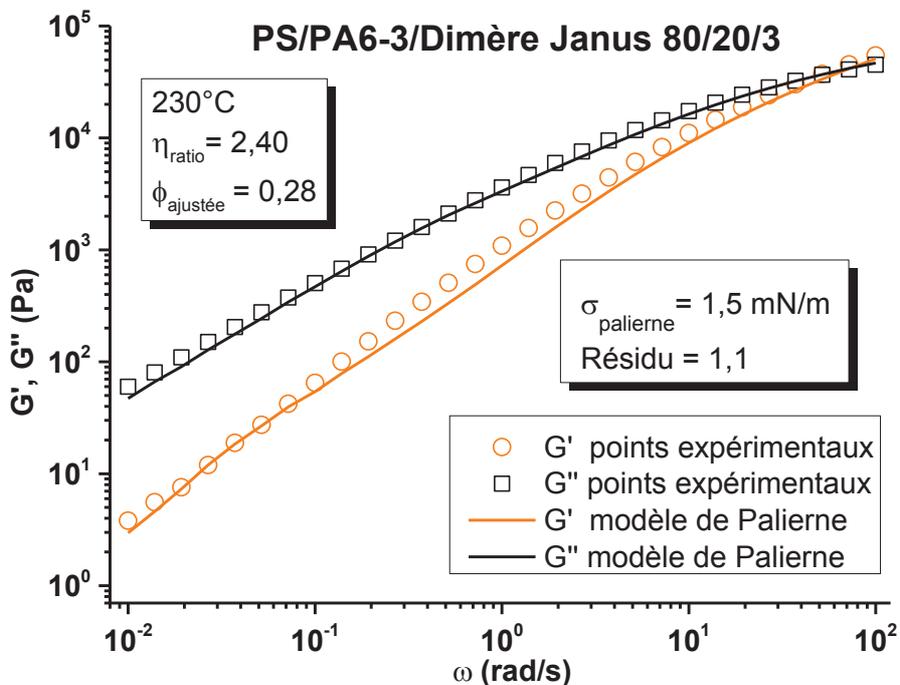


Figure 136 : Minimisation de la tension interfaciale apparente du système PS/PA6-3/Dimères Janus 80/20/3 par ajustement du modèle de Palière

Tout d'abord, et contrairement à la première tentative d'application du modèle de Palierne réalisée sur le nanocomposite 80/20/3 (cf. Figure 133, p.190), cette fois-ci les résidus sont tout à fait satisfaisants. Les résultats obtenus vont dans le sens d'une diminution de la tension interfaciale apparente du système ternaire PS/PA6-3/Dimères Janus lors de l'incorporation des nanoparticules hybrides asymétriques silice/PS. De plus, cette diminution est sensible au taux de charge. En effet, alors que la tension interfaciale du mélange d'étude a été estimée à 6,4 mN/m, la tension interfaciale apparente estimée des nanocomposites contenant 1,5 et 3 phr de dimères de type Janus chute respectivement à 4,5 et 1,5 mN/m.

Même si il faut rester particulièrement prudent sur les conclusions que nous pouvons tirer de ce modèle de Palierne ajusté, il semble bien qu'après la mise en évidence de l'effet émulsifiant des dimères asymétriques (cf. clichés MEB de la Figure 126 p.184 ou les courbes d'émulsification de la Figure 132 p.189), on puisse désormais aussi parler d'effet compatibilisant de ces derniers. En effet, l'utilisation du modèle de Palierne avec ajustement de la fraction volumique via le modèle de Kerner permet de mettre en évidence de façon quantitative leur capacité à diminuer la tension interfaciale apparente du système, cependant ces dimères asymétriques semblent également modifier de façon plus importante le système pour des proportions de 5 et 10 phr ce qui rend inapplicable ce modèle modifié.

V-4. Conclusion

Ce dernier chapitre a eu pour but de mettre en évidence les différents effets induits par l'incorporation, à différents taux de charge (de 1,5 à 10 parts pour 100 parts de mélange), des colloïdes hybrides asymétriques silice/PS fabriqués dans le second chapitre.

D'un point de vue morphologique, l'incorporation des dimères de type Janus diminue progressivement la taille moyenne des nodules dispersés en venant se placer à l'interface jusqu'à atteindre un taux de saturation estimé à 5 phr d'après les courbes d'émulsification réalisées, mais il serait nécessaire d'étudier plus de formulations autour de ce taux de charge pour affiner cette valeur. Néanmoins, la capacité émulsifiante des dimères silice/PS a pu être clairement mise en évidence aussi bien par les analyses de microscopie électronique que par

granulométrie laser. Les images de microscopie montrent également un changement total de la morphologie des nodules de PA6 ainsi que de l'interface avec la matrice.

D'un point de vue rhéologique, une augmentation progressive de la viscosité complexe (en particulier aux basses fréquences) en fonction du taux de charges en nanoparticules est observée. La forte augmentation de la viscosité complexe du nanocomposite le plus fortement chargé (10 phr) peut être attribuée, soit à un phénomène de double percolation créant un réseau de nanoparticules à travers l'interface du système, soit à l'existence d'une interphase avec une viscosité propre formant une couche rigide autour des nodules de PA6 (« coquille d'œuf ») ou encore à la présence d'agglomérats solides de dimères de type Janus. Le comportement rhéologique du mélange d'étude et des nanocomposites ternaires a ensuite fait l'objet de différentes modélisations ayant pour but de remonter à des estimations de tension interfaciale (apparente dans le cas des nanocomposites ternaires). Le modèle de Palierne a été appliqué pour estimer la tension interfaciale du nouveau mélange d'étude PS/PA6-3. La valeur de 6,4 mN/m est classique pour ce type de système [111]. En ce qui concerne les nanocomposites ternaires, le modèle de Palierne ne peut s'appliquer (même avec de faibles taux de charge) en raison de l'interphase créée entre la matrice PS et les nodules de PA6 par les dimères silice/PS de type Janus dispersés à l'interface, cette interface ne pouvant pas être prise en compte par ce modèle sous sa forme classique. Le modèle de Kerner a alors été utilisé pour estimer les fractions volumiques des différents nanocomposites par analyse inverse de ce dernier aux hautes fréquences (10 à 100 rad/s). Les valeurs de fractions volumiques obtenues pour les nanocomposites contenant 1,5 et 3 phr de dimères de type Janus ont pu être réinjectées dans le modèle de Palierne. Cette méthode a permis de mettre en évidence une diminution de la tension interfaciale apparente estimée du système ternaire en fonction du taux de charge, prouvant l'effet compatibilisant des dimères silice/PS introduits. Cependant, nous restons prudents par rapport à ces premiers résultats car ce type d'estimation de tension interfaciale apparente dans des nanocomposites ternaires reste d'une grande complexité. Ces résultats devront faire l'objet d'autres travaux pour les confirmer notamment par l'utilisation d'une autre méthode et/ou la validation avec un autre système.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont le fruit de la rencontre de deux domaines de recherche, à savoir : la synthèse de colloïdes (nanoparticules) hybrides par voie sol-gel et la compatibilisation de matrices polymères immiscibles via l'ajout de nanocharges. L'étude de la littérature récente de ces deux domaines de recherche respectifs a fait naître l'idée d'une combinaison possible permettant d'atteindre une synergie nouvelle et intéressante. En effet, de nombreux articles récents ont rapporté l'effet compatibilisant de nanoparticules (en particulier à base de silice) dans les mélanges de polymères et dans le même temps, de nombreux protocoles de synthèse de nanoparticules (ou colloïdes) amphiphiles à architecture complexe ont été publiés.

En partant de ce constat, le principal objectif de ce travail de thèse a été de tenter d'ouvrir une nouvelle voie de compatibilisation basée sur l'utilisation d'agents nanoparticulaires asymétriques originaux. L'idée initiale étant de réussir à coupler de façon efficace les propriétés des nanoparticules de silice avec le caractère amphiphile des copolymères couramment utilisés pour la compatibilisation de mélanges de polymères.

Concernant la fabrication de nanoparticules amphiphiles, un nouveau protocole comportant deux étapes distinctes a permis l'obtention de colloïdes hybrides asymétriques silice/PS à morphologie de type « bonhomme de neige ». La dualité de composition chimique considérée a été clairement mise en évidence notamment par des essais d'analyse chimique élémentaire. De plus, la fabrication de ces colloïdes hybrides asymétriques a été réalisée par chimie qu'on peut qualifier de « douce » et permet d'envisager un développement industriel dans des conditions raisonnables.

Concernant la méthode d'incorporation des colloïdes hybrides de type Janus silice/PS obtenus et le choix du mélange d'étude, un système binaire PS/PA6 80/20 a été choisi. Dans un premier temps une étude sur des nanoparticules de silice dites « modèles » a permis de valider la procédure d'introduction des différents constituants et de mise en œuvre pour

permettre une localisation finale de ces dernières selon les facteurs thermodynamiques (paramètre de mouillabilité) et non cinétiques (procédure et paramètres de mise en œuvre). Ainsi, pour des nanoparticules de silice vierges, une migration totale de la matrice PS vers les phases dispersées de PA6 a été observée tandis que ces mêmes nanoparticules de silice modifiées par du γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane se retrouvent localisées à l'interface du mélange. Une première incorporation des dimères silice/PS de type Janus obtenus au chapitre II dans le mélange d'étude PS/PA6-1 80/20 a alors été réalisée et la présence à l'interface de ces derniers a également été mise en évidence.

Concernant l'étude de l'effet compatibilisant des colloïdes asymétriques silice/PS, les observations en microscopie électronique à balayage et les analyses par granulométrie laser ont clairement montré l'effet émulsifiant induit par les colloïdes hybrides asymétriques introduits. Ensuite, afin d'appliquer le modèle de Palierne, le mélange de polymères a été modifié par le choix d'un nouveau grade de PA6 de viscosité plus élevée. La tension interfaciale du système d'étude PS/PA6 a été estimée par le modèle de Palierne à 6,4 mN/m. Dans le cas des nanocomposites ternaires, les tensions interfaciales apparentes ont pu être également estimées par le modèle de Palierne, cependant un ajustement de la fraction volumique dispersée via le modèle de Kerner a été nécessaire. Ainsi, des diminutions allant de 4,5 mN/m pour le mélange avec 1,5 phr, à 1,5 mN/m pour le mélange avec 3 phr de dimères asymétriques silice/PS ont pu être observées, mettant en évidence l'effet compatibilisant attendu.

Ces derniers résultats méritent d'être approfondis, mais dès à présent ils semblent confirmer l'hypothèse directrice de ce travail de thèse. Oui, l'idée d'utiliser des nanoparticules hybrides asymétriques en tant que nouvel agent compatibilisant dans des mélanges de polymères immiscibles semble possible.

Les résultats obtenus semblent encourageants et peuvent ouvrir de nombreuses perspectives aussi bien académiques qu'applicatives.

D'un point de vue académique, il serait intéressant d'une part, de confirmer l'effet compatibilisant observé le système PS/PA6 par une autre méthode que celle utilisée dans ce travail à savoir l'ajustement de modèles rhéologiques du comportement viscoélastique à l'état fondu et d'autre part, de réussir à élargir cette nouvelle voie de compatibilisation à d'autres mélanges de polymères. Pour ce faire, un travail de développement sera

probablement nécessaire au niveau de la fabrication des colloïdes hybrides asymétriques pour réussir à étendre la gamme de dimères de type Janus silice/polymère disponible.

D'un point de vue applicatif, pour juger de l'intérêt de ces nouveaux agents de type Janus, une étude comparative de ces derniers avec des agents compatibilisants plus courants type copolymères devrait être menée. La comparaison des taux de saturation et des tailles des nodules via des courbes d'émulsification fournirait de premières informations. Une fois les taux renforts optimum pour chaque type d'agent compatibilisant (dimères de type Janus ou copolymères) déterminés il serait très intéressant de caractériser et comparer plusieurs propriétés macroscopiques des matériaux ainsi obtenus telles que le comportement au feu, les propriétés barrières ou encore les propriétés mécaniques. En effet, l'une des finalités de la compatibilisation de mélanges de polymères est l'amélioration de l'adhésion à l'interface découlant sur une amélioration des propriétés mécaniques (allongement à la rupture, par exemple). Il s'agirait donc dans la poursuite de cette étude, de caractériser mécaniquement (traction uniaxiale) les nanocomposites ternaires obtenus. Enfin, même si la majorité des études portant sur la compatibilisation de mélange de polymères est réalisée sur des systèmes à morphologie de type matrice/nodule, il ne faut pas négliger l'intérêt que pourraient avoir des dimères de type Janus dans des systèmes polymères à morphologie co-continue.

Références

- [1] Utilisation du pétrole par secteur d'activité en Europe. [Http://toutsurleplastique.e-Monsite.com/pages/content/partie-li-Le-Plastique-Petrochimique-Fait-Suite-a-La-Revolution-Industrielle-et-Repond-Aux-Attentes-de-La-Societe-de-Consommation/a-Des-Matieres-Premieres-Aux-Constituants-Du-Plastique-Le-Petrole-Est-A](http://toutsurleplastique.e-Monsite.com/pages/content/partie-li-Le-Plastique-Petrochimique-Fait-Suite-a-La-Revolution-Industrielle-et-Repond-Aux-Attentes-de-La-Societe-de-Consommation/a-Des-Matieres-Premieres-Aux-Constituants-Du-Plastique-Le-Petrole-Est-A).
- [2] Utracki LA. Compatibilization of Polymer Blends. *Can J Chem Eng* 2002;80:1008–16.
- [3] Sinha Ray S, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Prog Mater Sci* 2005;50:962–1079, doi:10.1016/j.pmatsci.2005.05.002.
- [4] Taguet A, Cassagnau P, Lopez-Cuesta J-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends. *Prog Polym Sci* 2014, doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002.
- [5] Binks BP, Fletcher PDI. Particles Adsorbed at the Oil–Water Interface: A Theoretical Comparison between Spheres of Uniform Wettability and “Janus” Particles. *Langmuir* 2001;17:4708–10, doi:10.1021/la0103315.
- [6] Lu W, Chen M, Wu L. One-step synthesis of organic-inorganic hybrid asymmetric dimer particles via miniemulsion polymerization and functionalization with silver. *J Colloid Interface Sci* 2008;328:98–102, doi:10.1016/j.jcis.2008.08.043.
- [7] Koning C, van Duin M, Pagnouille C, Jerome R. STRATEGIES FOR COMPATIBILIZATION POLYMER BLENDS. *Prog Polym Sci* 1998;23:707–57.
- [8] Brown B. Reactive compatibilization of polymer blends. In: Utracki L a., editor. *Polym. Blends Handb.*, Klumer Academic; 2002, p. 339–416.
- [9] Sonnier R, Taguet A. Modification of Polymer Blends by E-beam and Gamma-Irradiation. In: Press C, editor. *Funct. Polym. Blends Synth. Prop. Perform.*, 2012, p. 261–304.
- [10] Nesterov A., Lipatov Y. Compatibilizing effect of a filler in binary polymer mixtures. *Polymer* 1999;40:1347–9, doi:10.1016/S0032-3861(98)00277-8.

- [11] Ginzburg V V. Influence of Nanoparticles on Miscibility of Polymer Blends. A Simple Theory. *Macromolecules* 2005;38:2362–7, doi:10.1021/ma0482821.
- [12] Nesterov A. Effect of an interface with solid on the component distribution in separated phases of binary polymer mixtures. *Eur Polym J* 2001;37:281–5, doi:10.1016/S0014-3057(00)00065-3.
- [13] Lipatov YS, Nesterov A. Effect of filler concentration on the phase separation in poly(vinyl acetate)-poly(methyl methacrylate) mixtures. *Polym Eng Sci* 1992;32:1261–3, doi:10.1002/pen.760321712.
- [14] He G, Ginzburg V V., Balazs AC. Determining the Phase Behavior of Nanoparticle-Filled Binary Blends. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2006;44:2389–403, doi:10.1002/polb.
- [15] Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté J-C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends. *Polymer* 2009;50:1333–50, doi:10.1016/j.polymer.2008.12.029.
- [16] Xing P, Bousmina M, Rodrigue D, Kamal MR. Critical Experimental Comparison between Five Techniques for the Determination of Interfacial Tension in Polymer Blends: Model System of Polystyrene/Polyamide-6. *Macromolecules* 2000;33:8020–34, doi:10.1021/ma000537x.
- [17] Wu souheng. Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Interfacial and Rheological Effects. *Polym Eng Sci* 1987;27:335.
- [18] Elias L, Fenouillot F, Majeste JC, Cassagnau P. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. *Polymer* 2007;48:6029–40, doi:10.1016/j.polymer.2007.07.061.
- [19] Guggenheim EA. The principle of corresponding states. *J Chem Phys* 1945;13:253–61.
- [20] Feng J, Chan C, Li J. A method to control the dispersion of carbon black in an immiscible polymer blend. *Polym Eng Sci* 2003;43:1058–63, doi:10.1002/pen.10089.
- [21] Zhou P, Yu W, Zhou C, Liu F, Hou L, Wang J. Morphology and Electrical Properties of Carbon Black Filled LLDPE / EMA Composites. *J Appl Polym Sci* 2007;103:497–492, doi:10.1002/app.
- [22] Elias L, Fenouillot F, Majesté J-C, Martin G, Cassagnau P. Migration of nanosilica particles in polymer blends. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2008;46:1976–83, doi:10.1002/polb.21534.

- [23] Li W, Karger-Kocsis J, Schlarb AK. Dispersion of TiO₂ Particles in PET/PP/TiO₂ and PET/PP/PP-g-MA/TiO₂ Composites Prepared with Different Blending Procedures. *Macromol Mater Eng* 2009;294:582–9, doi:10.1002/mame.200900123.
- [24] Zaikin AE, Karimov RR, Arkhireev VP. A Study of the Redistribution Conditions of Carbon Black Particles from the Bulk to the Interface in Heterogeneous Polymer Blends. *Colloid J* 2001;63:57–9, doi:10.1023/A:1009490108111.
- [25] Gubbels F, Jerome R, Vanlathem E, Deltour R, Blacher S, F B. Kinetic and Thermodynamic Control of the Selective Localization of Carbon Black at the Interface of Immiscible Polymer Blends. *Chem Mater* 1998;10:1227–35, doi:10.1021/cm970594d.
- [26] Koning C. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Prog Polym Sci* 1998;23:707–57, doi:10.1016/S0079-6700(97)00054-3.
- [27] Utracki LA. *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2003, doi:10.1007/0-306-48244-4.
- [28] Favis BD. Phase size/interface relationships in polymer blends: the emulsification curve. *Polym Commun* 1994;35:1552–5.
- [29] Taylor GI. The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 1934;146:501–23, doi:10.1098/rspa.1934.0169.
- [30] Taylor GI. The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 1932;138:41–8, doi:10.1098/rspa.1932.0169.
- [31] Lepers J-C, Favis BD, Lacroix C. The influence of partial emulsification on coalescence suppression and interfacial tension reduction in PP/PET blends. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1999;37:939–51, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19990501)37:9<939::AID-POLB6>3.0.CO;2-O.
- [32] Abdul Razak NC, Inuwa IM, Hassan A, Samsudin SA. Effects of compatibilizers on mechanical properties of PET/PP blend. *Compos Interfaces* 2013;20:507–15, doi:10.1080/15685543.2013.811176.
- [33] Teyssandier F, Cassagnau P, Gérard JF, Mignard N. Reactive compatibilization of PA12/plasticized starch blends: Towards improved mechanical properties. *Eur Polym J* 2011;47:2361–71, doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.09.017.

- [34] Chevalier Y, Bolzinger M-A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2013;439:23–34, doi:10.1016/j.colsurfa.2013.02.054.
- [35] Cigana P, Favis BD, Jerome R. Diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends: Influence of molecular weight, architecture, and chemical composition. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1996;34:1691–700, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19960715)34:9<1691::AID-POLB18>3.0.CO;2-2.
- [36] Lyu S, Jones TD, Bates FS, Macosko CW. Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence. *Macromolecules* 2002;35:7845–55, doi:10.1021/ma020754t.
- [37] Fine T, Pascault J-P. Structured Thermoplastic/Thermoset Blends Using Block Copolymers. *Macromol Symp* 2006;245-246:375–85, doi:10.1002/masy.200651352.
- [38] Mathew M, Thomas S. Compatibilisation of heterogeneous acrylonitrile–butadiene rubber/polystyrene blends by the addition of styrene–acrylonitrile copolymer: effect on morphology and mechanical properties. *Polymer* 2003;44:1295–307, doi:10.1016/S0032-3861(02)00356-7.
- [39] Li J, Favis BD. Strategies to measure and optimize the migration of the interfacial modifier to the interface in immiscible polymer blends. *Polymer* 2002;43:4935–45, doi:10.1016/S0032-3861(02)00277-X.
- [40] Yuan Z, Favis BD. Influence of the efficacy of interfacial modification on the coarsening of cocontinuous PS/HDPE blends during quiescent annealing. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2006;44:711–21, doi:10.1002/polb.20733.
- [41] Adedeji A, Lyu S, Macosko CW. Block Copolymers in Homopolymer Blends: Interface vs Micelles. *Macromolecules* 2001;34:8663–8, doi:10.1021/ma001944b.
- [42] Zhao H, Huang B. Compatibilization of blends of polybutadiene and poly(methyl methacrylate) with poly(butadiene-block-methyl methacrylate). *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1998;36:85–93, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19980115)36:1<85::AID-POLB10>3.0.CO;2-A.
- [43] Pickering SU. CXCVI.-Emulsions. *J Chem Soc Trans* 1907;91:2001, doi:10.1039/ct9079102001.
- [44] Gubbels F, Jérôme R, Teyssié P. selective localization of carbon black in immiscible polymer blends: a useful tool to design electrical conductive composites. *Macromolecules* 1994;27:1972, doi:10.1002/bit.260190912.

- [45] Gubbels F, Jrme SBEVR, Deltour JR. Design of Electrical Conductive Composites : Key Role of the Morphology on the Electrical Properties of Carbon Black Filled Polymer Blends. *Macromolecules* 1995;28:1559–66.
- [46] Yoo Y, Park C, Lee S-G, Choi K-Y, Kim DS, Lee JH. Influence of Addition of Organoclays on Morphologies in Nylon 6/LLDPE Blends. *Macromol Chem Phys* 2005;206:878–84, doi:10.1002/macp.200400526.
- [47] Khatua BB, Lee DJ, Kim HY, Kim JK. Effect of Organoclay Platelets on Morphology of Nylon-6 and Poly(ethylene- ran -propylene) Rubber Blends. *Macromolecules* 2004;37:2454–9, doi:10.1021/ma0352072.
- [48] Voulgaris D. Emulsifying effect of dimethyldioctadecylammonium-hectorite in polystyrene/poly(ethyl methacrylate) blends. *Polymer* 2002;43:2213–8, doi:10.1016/S0032-3861(02)00039-3.
- [49] Hong JS, Kim YK, Ahn KH, Lee SJ, Kim C. Interfacial tension reduction in PBT/PE/clay nanocomposite. *Rheol Acta* 2006;46:469–78, doi:10.1007/s00397-006-0123-1.
- [50] Hong JS, Namkung H, Ahn KH, Lee SJ, Kim C. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. *Polymer* 2006;47:3967–75, doi:10.1016/j.polymer.2006.03.077.
- [51] Palierne JF. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheol Acta* 1990;29:204–14, doi:10.1007/BF01331356.
- [52] Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté J-C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends. *Polymer* 2009;50:1333–50, doi:10.1016/j.polymer.2008.12.029.
- [53] Huitric J, Ville J, Médéric P, Moan M, Aubry T. Rheological, morphological and structural properties of PE/PA/nanoclay ternary blends: Effect of clay weight fraction. *J Rheol (N Y N Y)* 2009;53:1101, doi:10.1122/1.3153551.
- [54] Sinha Ray S, Bousmina M, Maazouz A. Morphology and properties of organoclay modified polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blend. *Polym Eng Sci* 2006;46:1121–9, doi:10.1002/pen.20598.
- [55] Hong JS, Kim YK, Ahn KH, Lee SJ, Kim C. Interfacial tension reduction in PBT/PE/clay nanocomposite. *Rheol Acta* 2007;46:469–78, doi:10.1007/s00397-006-0123-1.

- [56] Hong JS, Namkung H, Ahn KH, Lee SJ, Kim C. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. *Polymer* 2006;47:3967–75, doi:10.1016/j.polymer.2006.03.077.
- [57] Kontopoulou M, Liu Y, Austin JR, Parent JS. The dynamics of montmorillonite clay dispersion and morphology development in immiscible ethylene–propylene rubber/polypropylene blends. *Polymer* 2007;48:4520–8, doi:10.1016/j.polymer.2007.05.068.
- [58] Mackay ME, Tuteja A, Duxbury PM, Hawker CJ, Van Horn B, Guan Z, et al. General strategies for nanoparticle dispersion. *Science* 2006;311:1740–3, doi:10.1126/science.1122225.
- [59] Gomez C, Porcar I, Monzo I, Abad C, Campos A. Modelling the influence of nanoparticles in the phase behaviour of an epoxy/polystyrene mixture. *Eur Polym J* 2007;43:360–73, doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.10.005.
- [60] Figueruelo JE, Gómez CM, Monzó IS, Abad C, Campos A. Modelling the Influence of Nanoparticles in the Phase Behaviour of an Epoxy/Polystyrene Mixture, 2. *Macromol Theory Simulations* 2007;16:458–75, doi:10.1002/mats.200600089.
- [61] Gharachorlou A, Goharpey F. Rheologically Determined Phase Behavior of LCST Blends in the Presence of Spherical Nanoparticles. *Macromolecules* 2008;41:3276–83, doi:10.1021/ma7020985.
- [62] Kwon T, Kim T, Ali FB, Kang DJ, Yoo M, Bang J, et al. Size-Controlled Polymer-Coated Nanoparticles as Efficient Compatibilizers for Polymer Blends. *Macromolecules* 2011;44:9852–62, doi:10.1021/ma2020134.
- [63] Zhang W, Lin M, Winesett A, Dhez O, Kilcoyne a. L, Ade H, et al. The use of functionalized nanoparticles as non-specific compatibilizers for polymer blends. *Polym Adv Technol* 2011;22:65–71, doi:10.1002/pat.1875.
- [64] Fang Z, Harrats C, Moussaif N, Groeninckx G. Location of a nanoclay at the interface in an immiscible poly(ϵ -caprolactone)/poly(ethylene oxide) blend and its effect on the compatibility of the components. *J Appl Polym Sci* 2007;106:3125–35, doi:10.1002/app.26331.
- [65] Gödel A, Marmur A, Kasaliwal GR, Pötschke P, Heinrich G. Shape-Dependent Localization of Carbon Nanotubes and Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend during Melt Mixing. *Macromolecules* 2011;44:6094–102, doi:10.1021/ma200793a.

- [66] Borah JS, Karak N, Chaki TK. Effect of organoclay platelets on morphology and properties of LLDPE/EMA blends. *Mater Sci Eng A* 2011;528:2820–30, doi:10.1016/j.msea.2010.12.067.
- [67] Kelarakis A, Giannelis EP, Yoon K. Structure–properties relationships in clay nanocomposites based on PVDF/(ethylene–vinyl acetate) copolymer blends. *Polymer* 2007;48:7567–72, doi:10.1016/j.polymer.2007.11.005.
- [68] Karim A, Liu D-W, Douglas JF, Nakatani AI, Amis EJ. Modification of the phase stability of polymer blends by fillers. *Polymer* 2000;41:8455–8, doi:10.1016/S0032-3861(00)00245-7.
- [69] Walther A, Matussek K, Müller AHE. Engineering nanostructured polymer blends with controlled nanoparticle location using Janus particles. *ACS Nano* 2008;2:1167–78, doi:10.1021/nn800108y.
- [70] Erhardt R, Böker A, Zettl H, Kaya H, Pyckhout-Hintzen W, Krausch G, et al. Janus Micelles. *Macromolecules* 2001;34:1069–75, doi:10.1021/ma000670p.
- [71] Landgraf L, Ernst P, Schick I, Köhler O, Oehring H, Tremel W, et al. Anti-oxidative effects and harmlessness of asymmetric Au@Fe₃O₄ Janus particles on human blood cells. *Biomaterials* 2014;35:6986–97, doi:10.1016/j.biomaterials.2014.04.111.
- [72] Weiss S, Hirsemann D, Biersack B, Ziadeh M, Müller AHE, Breu J. Hybrid Janus particles based on polymer-modified kaolinite. *Polymer* 2013;54:1388–96, doi:10.1016/j.polymer.2012.12.041.
- [73] Représentation du Dieu Romain Janus.
[Http://annbourgogne.wordpress.com/mythologie/janus-Le-Dieu-Aux-Deux-Visages](http://annbourgogne.wordpress.com/mythologie/janus-Le-Dieu-Aux-Deux-Visages).
- [74] Parvole J, Chaduc I, Ako K, Spalla O, Thill A, Ravaine S, et al. Efficient Synthesis of Snowman- and Dumbbell-like Silica/Polymer Anisotropic Heterodimers through Emulsion Polymerization Using a Surface-Anchored Cationic Initiator. *Macromolecules* 2012;45:7009–18, doi:10.1021/ma301355g.
- [75] Du J, O'Reilly RK. Anisotropic particles with patchy, multicompartiment and Janus architectures: preparation and application. *Chem Soc Rev* 2011;40:2402–16, doi:10.1039/c0cs00216j.
- [76] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci* 1968;26:62–9, doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5.

- [77] Huang Y, Pemberton JE. Synthesis of uniform, spherical sub-100nm silica particles using a conceptual modification of the classic LaMer model. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2010;360:175–83, doi:10.1016/j.colsurfa.2010.02.031.
- [78] LaMer VK, Dinegar RH. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J Am Chem Soc* 1950;72:4847–54, doi:10.1021/ja01167a001.
- [79] Watanabe R, Yokoi T, Kobayashi E, Otsuka Y, Shimojima A, Okubo T, et al. Extension of size of monodisperse silica nanospheres and their well-ordered assembly. *J Colloid Interface Sci* 2011;360:1–7, doi:10.1016/j.jcis.2010.09.001.
- [80] Yokoi T, Sakamoto Y, Terasaki O, Kubota Y, Okubo T, Tatsumi T. Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids. *J Am Chem Soc* 2006;128:13664–5, doi:10.1021/ja065071y.
- [81] Hartlen KD, Athanasopoulos APT, Kitaev V. Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to >200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays. *Langmuir* 2008;24:1714–20, doi:10.1021/la7025285.
- [82] Bourgeat-Lami E, Ph Espiard, Guyot A. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 1. Functionalization and dispersion of silica. *Polymer* 1995;36:4385–9, doi:10.1016/0032-3861(95)96843-W.
- [83] Ph Espiard, Guyot A. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 2. Grafting process onto silica. *Polymer* 1995;36:4391–5.
- [84] Ph Espiard, Guyot A. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 3. Morphology and mechanical properties of reinforced films. *Polymer* 1995;36:4397–403.
- [85] Hashemi-Nasab R, Mirabedini SM. Effect of silica nanoparticles surface treatment on in situ polymerization of styrene–butyl acrylate latex. *Prog Org Coatings* 2013;76:1016–23, doi:10.1016/j.porgcoat.2013.02.016.
- [86] Takeda Y, Komori Y, Yoshitake H. Direct Stöber Synthesis of Monodisperse Silica Particles Functionalized with Mercapto-, Vinyl- and Aminopropylsilanes in Alcohol-Water mixed Solvents. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2013;422:68–74, doi:10.1016/j.colsurfa.2013.01.024.
- [87] Louguet S, Kumar AC, Sigaud G, Duguet E, Lecommandoux S, Schatz C. A physico-chemical investigation of poly(ethylene oxide)-block-poly(L-lysine) copolymer

- adsorption onto silica nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* 2011;359:413–22, doi:10.1016/j.jcis.2011.03.093.
- [88] Pánek J, Filippov SK, Koňák Č, Nallet F, Noirez L, Karlsson G, et al. Polymeric Nanoparticles Stabilized by Surfactants Investigated by Light Scattering, Small-Angle Neutron Scattering, and Cryo-TEM Methods. *J Dispers Sci Technol* 2011;32:888–97, doi:10.1080/01932691.2010.488475.
- [89] De Gennes PG. Soft matter. *Science* 1992;256:495–7, doi:10.1126/science.256.5056.495.
- [90] Casagrande C, Fabre P, Raphaël E, Veyssié M. “Janus Beads”: Realization and Behaviour at Water/Oil Interfaces. *Europhys Lett* 1989;9:251–5, doi:10.1209/0295-5075/9/3/011.
- [91] Perro A. Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées. Bordeaux 1, 2006.
- [92] Perro A, Reculosa SSS, Ravaine S, Bourgeat-Lami E, Duguet E. Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles. *J Mater Chem* 2005;15:3745, doi:10.1039/b505099e.
- [93] Wurm F, Kilbinger AFM. Polymeric janus particles. *Angew Chem Int Ed Engl* 2009;48:8412–21, doi:10.1002/anie.200901735.
- [94] Lattuada M, Hatton TA. Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles. *Nano Today* 2011;6:286–308, doi:10.1016/j.nantod.2011.04.008.
- [95] Hu J, Zhou S, Sun Y, Fang X, Wu L. Fabrication, properties and applications of Janus particles. *Chem Soc Rev* 2012;41:4356–78, doi:10.1039/c2cs35032g.
- [96] Hong L, Jiang S, Granick S. Simple method to produce Janus colloidal particles in large quantity. *Langmuir* 2006;22:9495–9, doi:10.1021/la062716z.
- [97] Perro A, Meunier F, Schmitt V, Ravaine S. Production of large quantities of “Janus” nanoparticles using wax-in-water emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2009;332:57–62, doi:10.1016/j.colsurfa.2008.08.027.
- [98] Kaewsaneha C, Tangboriboonrat P, Polpanich D, Eissa M, Elaissari A. Preparation of Janus colloidal particles via Pickering emulsion: An overview. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2013;439:35–42, doi:10.1016/j.colsurfa.2013.01.004.

- [99] Perro A, Reculosa S, Pereira F, Delville M-H, Mingotaud C, Duguet E, et al. Towards large amounts of Janus nanoparticles through a protection-deprotection route. *Chem Commun (Cambridge, United Kingdom)* 2005:5542–3, doi:10.1039/b507486j.
- [100] Yin Y, Zhou S, You B, Wu L. Facile fabrication and self-assembly of polystyrene-silica asymmetric colloid spheres. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2011;49:3272–9, doi:10.1002/pola.24762.
- [101] Kim J-W, Lee D, Shum HC, Weitz D a. Colloid Surfactants for Emulsion Stabilization. *Adv Mater* 2008;20:3239–43, doi:10.1002/adma.200800484.
- [102] Kim J, Larsen RJ, Weitz DA. Synthesis of nonspherical colloidal particles with anisotropic properties. *J Am Chem Soc* 2006;128:14374–7, doi:10.1021/ja065032m.
- [103] Wang Y, Xu H, Ma Y, Guo F, Wang F, Shi D. Facile one-pot synthesis and morphological control of asymmetric superparamagnetic composite nanoparticles. *Langmuir* 2011;27:7207–12, doi:10.1021/la200749w.
- [104] Shen L, Laibinis PE, Hatton TA. Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces. *Langmuir* 1999;15:447–53, doi:10.1021/la9807661.
- [105] Westcott SL, Oldenburg SJ, Lee TR, Halas NJ. Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces. *Langmuir* 1998;14:5396–401, doi:10.1021/la980380q.
- [106] Dahmam M, Hocheplid J-F. Caractérisation de l'hydrolyse/condensation du mélange TEOS/MPS par spectroscopie Raman. ENSMP-MAT, 2013.
- [107] Houillot L, Nicolas J, Save M, Charleux B, Li Y, Armes SP. Miniemulsion polymerization of styrene using a pH-responsive cationic diblock macromonomer and its nonreactive diblock copolymer counterpart as stabilizers. *Langmuir* 2005;21:6726–33, doi:10.1021/la050495b.
- [108] Tong Z, Deng Y. Synthesis of polystyrene encapsulated nanosaponite composite latex via miniemulsion polymerization. *Polymer* 2007;48:4337–43, doi:10.1016/j.polymer.2007.05.032.
- [109] Kong M, Huang Y, Chen G, Yang Q, Li G. Retarded relaxation and breakup of deformed PA6 droplets filled with nanosilica in PS matrix during annealing. *Polymer* 2011;52:5231–6, doi:10.1016/j.polymer.2011.08.052.

- [110] Li Y, Wang D, Zhang J-M, Xie X-M. Influences of component ratio of minor phases and charge sequence on the morphology and mechanical properties of PP/PS/PA6 ternary blends. *Polym Bull* 2010;66:841–52, doi:10.1007/s00289-010-0380-0.
- [111] Xing P, Bousmina M, Rodrigue D, Kamal MR. Critical Experimental Comparison between Five Techniques for the Determination of Interfacial Tension in Polymer Blends: Model System of Polystyrene/Polyamide-6. *Macromolecules* 2000;33:8020–34, doi:10.1021/ma000537x.
- [112] Zhang C-L, Feng L-F, Zhao J, Huang H, Hoppe S, Hu G-H. Efficiency of graft copolymers at stabilizing co-continuous polymer blends during quiescent annealing. *Polymer* 2008;49:3462–9, doi:10.1016/j.polymer.2008.06.003.
- [113] Puig JE, Gonza R. Mechanical Properties of Polystyrene / Polyamide 6 Blends Compatibilized with the Ionomer Poly (Styrene-co-sodium Acrylate) 2003.
- [114] Wang J-J, Li Z-Z, Gu X-P, Feng L-F, Zhang C-L, Hu G-H. A dissipative particle dynamics study on the compatibilizing process of immiscible polymer blends with graft copolymers. *Polymer* 2012;53:4448–54, doi:10.1016/j.polymer.2012.08.030.
- [115] Zhang C-L, Feng L-F, Gu X-P, Hoppe S, Hu G-H. Efficiency of graft copolymers as compatibilizers for immiscible polymer blends. *Polymer* 2007;48:5940–9, doi:10.1016/j.polymer.2007.07.042.
- [116] Lu C, Guo S, Wen L, Wang J. Weld line morphology and strength of polystyrene/polyamide-6/poly(styrene-co-maleic anhydride) blends. *Eur Polym J* 2004;40:2565–72, doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.06.016.
- [117] Pei A, Liu A, Xie T, Yang G. Effect of in situ synthesized macroactivator on morphology of PA6/PS blends via successive polymerization. *J Appl Polym Sci* 2007;105:1757–65, doi:10.1002/app.25650.
- [118] Tol RT, Mathot VBF, Groeninckx G. Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro- and nanometer sized PA6 droplets, part 2: reactively compatibilized PS/PA6 and (PPE/PS)/PA6 blends. *Polymer* 2005;46:383–96, doi:10.1016/j.polymer.2004.10.070.
- [119] Tseng F-P, Tseng C-R, Chang F-C, Lin J-J, Cheng I-J. Compatibilization of PS and PA6 Blends by Means of Poly(oxyalkylene)amine Modified Styrene-Maleic Anhydride Copolymer. *J Polym Res* 2005;12:439–47, doi:10.1007/s10965-004-1875-x.

- [120] Harrats C, Dedecker K, Groeninckx G, Jérôme R. Reactively and physically compatibilized immiscible polymer blends: stability of the copolymer at the interface. *Macromol Symp* 2003;198:183–96, doi:10.1002/masy.200350816.
- [121] Li H-M, Shen Z-G, Zhu F-M, Lin S-A. Polymer blends of sPS/PA6 compatibilized by sulfonated syndiotactic polystyrene. *Eur Polym J* 2002;38:1255–63, doi:10.1016/S0014-3057(01)00286-5.
- [122] Li Y, Wang D, Zhang J, Xie X. Compatibilization and toughening of immiscible ternary blends of polyamide 6, polypropylene (or a propylene-Ethylene copolymer), and polystyrene. *J Appl Polym Sci* 2011;119:1652–8, doi:10.1002/app.32839.
- [123] Yan D, Yang G. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the morphology and electrical properties of polyamide 6/polystyrene blends prepared via successive polymerization. *J Appl Polym Sci* 2012;125:E167–74, doi:10.1002/app.35680.
- [124] Choi J-H, Kim H-G, Han D-H, Lim J-C, Oh D-H, Min K-E. Effect of processing conditions on compatibility of nylon 6/polystyrene blend. *J Appl Polym Sci* 2006;101:1–7, doi:10.1002/app.22081.
- [125] Tol R., Groeninckx G, Vinckier I, Moldenaers P, Mewis J. Phase morphology and stability of co-continuous (PPE/PS)/PA6 and PS/PA6 blends: effect of rheology and reactive compatibilization. *Polymer* 2004;45:2587–601, doi:10.1016/j.polymer.2003.12.072.
- [126] Guo T, Ding X, Han H, Zhang L, Zhang Y, Zhou K. Wide-angle X-ray diffraction investigation on crystallization behavior of PA6/PS/SEBS-g-MA blends. *J Polym Res* 2012;19:9813, doi:10.1007/s10965-011-9813-1.
- [127] Liu Y, Chen Z, Xie T, Yang G. Effect of montmorillonite on the morphologies and properties of monomer casting polyamide 6/polystyrene blends via successive in situ polymerization. *J Mater Sci* 2010;46:2700–8, doi:10.1007/s10853-010-5138-4.
- [128] Hu G-H, Li H, Feng L-F. A Two-Step Reactive Extrusion Process for the Synthesis of Graft Copolymers with Polyamides as Grafts. *Macromolecules* 2002;35:8247–50, doi:10.1021/ma020641+.
- [129] Hu G-H, Li H, Feng L-F. Rate of the activated anionic polymerisation of ϵ -caprolactam onto an isocyanate bearing polypropylene in the melt. *Polymer* 2005;46:4562–70, doi:10.1016/j.polymer.2005.03.075.

- [130] Jouault N, Dalmas F, Boué F, Jestin J. Multiscale characterization of filler dispersion and origins of mechanical reinforcement in model nanocomposites. *Polymer* 2012;53:761–75, doi:10.1016/j.polymer.2011.12.001.
- [131] Sen S, Xie Y, Bansal A, Yang H, Cho K, Schadler LS, et al. Equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films: Effect of processing conditions and molecular origins of observed behavior. *Eur Phys J Spec Top* 2007;141:161–5, doi:10.1140/epjst/e2007-00034-x.
- [132] Takahashi J, Suito H. Evaluation of the accuracy of the three-dimensional size distribution estimated from the schwartz-saltykov method. *Metall Mater Trans A* 2003;34:171–81, doi:10.1007/s11661-003-0218-6.
- [133] Lyu S, Jones TD, Bates FS, Macosko CW. Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence. *Macromolecules* 2002;35:7845–55, doi:10.1021/ma020754t.
- [134] Sundararaj U, Macosko CW. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. *Macromolecules* 1995;28:2647–57, doi:10.1021/ma00112a009.
- [135] Lin I-C, Liang M, Liu T-Y, Jia Z, Monteiro MJ, Toth I. Effect of polymer grafting density on silica nanoparticle toxicity. *Bioorg Med Chem* 2012;20:6862–9, doi:10.1016/j.bmc.2012.09.045.
- [136] Ek S. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ^1H MAS NMR results. *Thermochim Acta* 2001;379:201–12, doi:10.1016/S0040-6031(01)00618-9.
- [137] Mueller R, Kammler HK, Wegner K, Pratsinis SE. OH Surface Density of SiO_2 and TiO_2 by Thermogravimetric Analysis. *Langmuir* 2003;19:160–5, doi:10.1021/la025785w.
- [138] Abboud M, Turner M, Duguet E, Fontanille M. PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part 1.—Chemical modification and characterisation of ceramic particles. *J Mater Chem* 1997;7:1527, doi:10.1039/a700573c.
- [139] Cortalezzi MM, Colvin V, Wiesner MR. Controlling submicron-particle template morphology: effect of solvent chemistry. *J Colloid Interface Sci* 2005;283:366–72, doi:10.1016/j.jcis.2004.08.171.
- [140] Owens DK, Wendt RC. Estimation of the surface free energy of polymers. *J Appl Polym Sci* 1969;13:1741–7, doi:10.1002/app.1969.070130815.

- [141] Pegoretti A, Dorigato A, Brugnara M, Penati A. Contact angle measurements as a tool to investigate the filler–matrix interactions in polyurethane–clay nanocomposites from blocked prepolymer. *Eur Polym J* 2008;44:1662–72, doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.04.011.
- [142] Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN, Duarte AP, Ben Salah A, Gandini A. Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. *Int J Adhes Adhes* 2004;24:43–54, doi:10.1016/S0143-7496(03)00099-X.
- [143] Sonnier R, Vahabi H, Ferry L. *Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science*. Washington, DC: American Chemical Society; 2012, doi:10.1021/bk-2012-1118.
- [144] Lyon RE, Walters RN. Pyrolysis combustion flow calorimetry. *J Anal Appl Pyrolysis* 2004;71:27–46, doi:10.1016/S0165-2370(03)00096-2.
- [145] Huggett C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. *Fire Mater* 1980;4:61–5, doi:10.1002/fam.810040202.
- [146] Parpaite T, Otazaghine B, Taguet A, Sonnier R, Caro AS, Lopez-Cuesta JM. Incorporation of modified Stöber silica nanoparticles in polystyrene/polyamide-6 blends: Coalescence inhibition and modification of the thermal degradation via controlled dispersion at the interface. *Polymer* 2014;55:2704–15, doi:10.1016/j.polymer.2014.04.016.
- [147] Kerner EH. The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media. *Proc Phys Soc Sect B* 1956;69:808–13, doi:10.1088/0370-1301/69/8/305.
- [148] Oldroyd JG. The Elastic and Viscous Properties of Emulsions and Suspensions. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 1953;218:122–32, doi:10.1098/rspa.1953.0092.
- [149] Graebling D, Muller R, Palierne JF. Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. *Macromolecules* 1993;26:320–9, doi:10.1021/ma00054a011.
- [150] Gramespacher H. Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends. *J Rheol (N Y N Y)* 1992;36:1127, doi:10.1122/1.550304.
- [151] Bousmina M. Linear viscoelasticity in the melt of impact PMMA. Influence of concentration and aggregation of dispersed rubber particles. *J Rheol (N Y N Y)* 1993;37:663, doi:10.1122/1.550389.

- [152] Bousmina M. Rheology of polymer blends: linear model for viscoelastic emulsions. *Rheol Acta* 1999;38:73–83, doi:10.1007/s003970050157.
- [153] Graebling D, Benkira A, Gallot Y, Muller R. Dynamic viscoelastic behaviour of polymer blends in the melt—experimental results for PDMS/POE-DO, PS/PMMA and PS/PEMA blends. *Eur Polym J* 1994;30:301–8, doi:10.1016/0014-3057(94)90290-9.
- [154] Lacroix C, Bousmina M, Carreau PJ, Favis BD, Michel A. Properties of PETG/EVA blends: 1. Viscoelastic, morphological and interfacial properties. *Polymer* 1996;37:2939–47, doi:10.1016/0032-3861(96)89389-X.
- [155] Erratum. *Rheol Acta* 1991;30:497–497, doi:10.1007/BF00396534.
- [156] Elias L, Fenouillot F, Majesté JC, Alcouffe P, Cassagnau P. Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension. *Polymer* 2008;49:4378–85, doi:10.1016/j.polymer.2008.07.018.
- [157] Jiang W-R, Bao R-Y, Yang W, Liu Z-Y, Xie B-H, Yang M-B. Morphology, interfacial and mechanical properties of polylactide/poly(ethylene terephthalate glycol) blends compatibilized by polylactide-g-maleic anhydride. *Mater Des* 2014;59:524–31, doi:10.1016/j.matdes.2014.03.016.
- [158] Mekhilef N, Carreau PJ, Favis BD, Martin P, Ouhlal A. Viscoelastic properties and interfacial tension of polystyrene-polyethylene blends. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2000;38:1359–68, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(20000515)38:10<1359::AID-POLB130>3.0.CO;2-D.

Annexe 1 : Publication

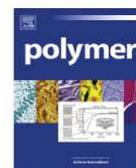
Cette publication [146] reprend la majorité des résultats obtenues dans le chapitre IV du manuscrit.



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer



Incorporation of modified Stöber silica nanoparticles in polystyrene/
polyamide-6 blends: Coalescence inhibition and modification of the
thermal degradation via controlled dispersion at the interface



T. Parpaite, B. Otazaghine*, A. Taguet, R. Sonnier, A.S. Caro, J.M. Lopez-Cuesta

Centre des Matériaux des mines d'Alès, 6, avenue de Clavières, 30319 Alès, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 February 2014

Received in revised form

4 April 2014

Accepted 11 April 2014

Available online 21 April 2014

Keywords:

Silica nanoparticles

Selective dispersion

Compatibilization

ABSTRACT

The controlled dispersion of Stöber silica nanoparticles (SiNPs) at the interface of a PS/PA6 (80/20 wt%) blend was achieved by means of surface modifications using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS). The final localization of SiNPs in the blend was predicted using wetting parameter calculation and confirmed by scanning electronic microscopy (SEM) observations. Stability of blends during annealing was evaluated qualitatively by laser diffraction particle size analyzer. Morphologies of the blends in the molten state were observed using optical microscopy. Flammability of blends was investigated using pyrolysis-combustion flow calorimeter (PCFC). Results showed that both microstructure stability during annealing and thermal degradation of the blend, were improved when MPS-modified SiNPs are located at the interface. SEM pictures revealed that the MPS-modified SiNPs form a solid barrier between PS and PA6 phases which inhibits coalescence process and modifies the thermal degradation mechanisms.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Materials and methods

Synthesis of monodisperse silica nanoparticles via Stöber method

Silica nanoparticles (SiNPs) were prepared using a modified Stöber method[77]. Into a 100 ml glass reactor were introduced 41.09 g of ethanol solution 96% ([EtOH]= 1.1 M), 1.77 g of aqueous ammonia solution 28% wt ([NH₃]=0.8M) and 0.05 g of water ([H₂O]_{total}= 3.3 M). The reactor was then placed under magnetic stirring of 500 rpm and heated at 55°C. After 10 minutes, 1.65 g of TEOS ([TEOS]= 0.17 M) as silica precursor was quickly added to the mixture. Reaction took place in 2 h keeping the same conditions (55 °C, 500 rpm) to complete the hydrolysis-condensation of all TEOS molecules into mesoporous SiNPs. Ethanol was removed and replaced by water using successive evaporations of ethanol under vacuum. Finally the aqueous solution was lyophilized and the obtained particles were called bare silica nanoparticles (bare-SiNPs).

Surface modification of silica nanoparticles

At the end of synthesis of SiNPs by Stöber method (before purification), the obtained suspension was treated using MPS silane coupling agent. The mixture was cooled at room temperature and the silane coupling agent (10% of the total weight of SiNPs) and water (the ethanol/water ratio was modified to 9/1) were added. The solution was kept under magnetic stirring (500 rpm) one hour at room temperature and then heated at ethanol reflux overnight. Finally, ethanol was removed and replaced by water using successive evaporations of ethanol under vacuum. The aqueous solution was lyophilized and the modified particles obtained were called grafted silica nanoparticles (grafted-SiNPs).

Annexe 2 : Paramètres d'injection des pastilles d'essai

Toutes les pastilles utilisées dans le chapitre V de ce manuscrit (polymères purs et nanocomposites) ont été réalisées de la façon suivante :

Après extrusion au microcompounder, les joncs sont découpés en petites sections (assimilables à des granulés) et placés à 80 °C sous vide pendant 12 h.

En ce qui concerne les paramètres d'injection, les consignes suivantes ont été appliquées :

- Température fourreau réglée à 250 °C
- Température moule réglée à 80°C
- Temps de fonte des granulés dans le fourreau fixé à 160 s
- Pression d'injection réglée à 3,5 bars
- Pression de maintien réglée à 3,5 bars
- Temps de maintien fixé à 10 s
- Démoulage manuel par simple ouverture du moule à la fin du temps de maintien

Notons ici que seules les pastilles de PA6-3 (matériau le plus visqueux) n'ont pas pu être obtenues en suivant ce protocole en raison d'une pression d'injection trop faible. En conséquence, un compresseur à air comprimé a été utilisé en remplacement du réseau d'air comprimé (limité à 5 bars environ) et nous a permis d'obtenir une pression d'injection maximale disponible de 7 bars. Dans ces conditions, les pastilles de PA6-3 ont pu être injectées correctement en modifiant uniquement les pressions d'injection et de maintien utilisées (passant de 3,5 à 7 bars).

Synthèse de nanoparticules hybrides asymétriques et étude de leur effet compatibilisant dans des mélanges de polymères

Résumé

Les matériaux polymères appelés communément "Plastiques" sont très présents dans notre vie quotidienne. Leurs propriétés intrinsèques nécessitent souvent d'être améliorées pour répondre aux normes et autres cahiers des charges régissant leur utilisation. Ainsi, deux grandes stratégies sont aujourd'hui utilisées. La première consiste à incorporer des renforts (exemple de la fibre de verre) pour augmenter certaines propriétés mécaniques. La seconde consiste à mélanger deux polymères distincts possédant chacun des caractéristiques spécifiques pour obtenir un matériau combinant les propriétés des deux polymères de base, Il s'agit alors de "compatibilisation". L'objectif de ce travail de thèse est de fabriquer des nanoparticules capables de combiner les notions de renfort et de compatibilisation précédemment évoquées. Pour ce faire, une stratégie de synthèse en miniémulsion reposant sur un phénomène de séparation interne de phase a permis de produire des nanoparticules hybrides asymétriques. Ces dernières sont formées d'un cœur de silice d'environ 50 nanomètres de diamètre dont l'un des hémisphères seulement a été greffé par des chaînes de polystyrène (PS) formant un nodule d'environ 80 nanomètres de diamètre. Ces nanoparticules asymétriques silice/PS ont ensuite été introduites dans un mélange de polystyrène et de polyamide-6 (PS/PA6). La migration des nanoparticules silice/PS à l'interface de ce mélange a été vérifiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les phénomènes mis en jeu dans cette migration ont été étudiés de façon approfondie via une étude modèle. Des nanocomposites PS/PA6 comportant différents taux de charges de nanoparticules asymétriques ont été réalisés pour vérifier l'effet compatibilisant de ces dernières. Ainsi, une nette diminution des tailles des phases dispersées de PA6 a pu être mise en évidence par MEB et par granulométrie à diffraction laser correspondant à un effet émulsifiant. Enfin, des essais rhéologiques à l'état fondu qui finalisent cette étude et ont permis de montrer via l'utilisation d'un modèle de Palierne ajusté, une diminution de la tension interfaciale apparente du mélange liée au taux de charges en nanoparticules silice/PS.

Mots clés : nanoparticules, mélanges de polymères, compatibilisation, Janus, silice.

Synthesis of hybrid asymmetric nanoparticles and study of their compatibilizing effect in polymer blends

Abstract

Polymers materials usually named « plastics » are widely present in our daily life. Their intrinsic properties often need to be improved in order to respect regulations, standards and others specifications governing their commercial use. Thus, two main strategies are used. The first one consists in incorporating solid fillers to improve some mechanical properties. The second one is based on the mixing of two polymers with specific characteristics to obtain a new material combining the properties of the two initial polymers used. The main goal of this work is to synthesize nanoparticles able to combine the both strategies presented before. To do this, a protocol of synthesis by miniemulsion based on an intern phase separation process was employed and hybrid asymmetric nanoparticles were obtained. These hybrid asymmetric nanoparticles correspond to a silica core (around 50 nanometers diameter) with only one hemisphere grafted by polystyrene (PS) chains resulting in a PS nodule (around 80 nanometers diameter). Then, these asymmetric silica/PS nanoparticles were incorporated into a polystyrene/polyamide-6 (PS/PA6) blend and their migration to the matrix/nodule interface was highlighted by scanning electron microscope (SEM). Experimental and theoretical investigations were focus on the phenomena involved in this migration. To evaluate the compatibilizing effect of silica/PS nanoparticles, several PS/PA6 nanocomposites with various contents of nanoparticles were prepared. A significant decrease of PA6 nodules size as function of nanoparticles concentration was observed by SEM and diffraction particle size analyzer which prove an emulsifying effect for silica/PS nanoparticles. Finally, the rheological tests at the melted state combined with an adjusted Palierne model method, show a decrease of the apparent interfacial tension of the blend as function of the silica/PS nanoparticles content.

Key words: nanoparticles, polymer blends, compatibilization, Janus, silica.