



**HAL**  
open science

# Elastomères renforcés modèles : effet de la physico-chimie d'interface à structure constante sur les propriétés viscoélastiques

Thomas Chaussée

► **To cite this version:**

Thomas Chaussée. Elastomères renforcés modèles : effet de la physico-chimie d'interface à structure constante sur les propriétés viscoélastiques. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : 2008PA066023 . tel-00811904

**HAL Id: tel-00811904**

**<https://theses.hal.science/tel-00811904>**

Submitted on 11 Apr 2013

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

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



# THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité  
PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Présentée par  
THOMAS CHAUSSEE

Pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS 6

Sujet de la thèse :

ÉLASTOMERES RENFORCES MODELES : EFFET DE LA  
PHYSICO-CHIMIE D'INTERFACE A STRUCTURE  
CONSTANTE SUR LES PROPRIETES VISCOELASTIQUES

Jury :

Madame	Bernadette Charleux
Monsieur	Julian Oberdisse
Monsieur	Jean-François Tassin
Monsieur	Gregory B. McKenna
Monsieur	Paul Sotta
Monsieur	François Lequeux
Monsieur	Yves Bomal

Présidente du jury  
Rapporteur  
Rapporteur

Directeur de Thèse  
Rhodia recherche – Lyon

Invités :

Madame	Hélène Montes
Monsieur	Laurent Guy

Directrice de Thèse  
Rhodia silice – Collonges au mont d'or

## Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Milieux Dispersés de l' Ecole de Physique et de Chimie Industriel de la Ville de Paris. Sa direction a été assurée conjointement par Hélène Montes et François Lequeux. Y.Bomal et L.Guy.

Mes premiers remerciements vont à Hélène Montes et François Lequeux qui m'ont guidé dans ce travail de thèse. Je les remercie également pour tout le savoir et les connaissances qu'ils m'ont apporté au cours de ma thèse.

Je dois remercier tout particulièrement Hélène pour sa grande disponibilité et son intérêt qu'elle a pu porter au sujet pendant ces trois années.

Je remercie Bernadette Charleux, Paul Sotta, Gregory B. McKenna, Jean-François Tassin pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Et je remercie également François Lequeux, Yves Bomal, Hélène Montes et Laurent Guy pour leur participation au jury de thèse.

Je remercie Freddy pour m'avoir initié à la synthèse de silice monodisperse. Je le remercie également pour sa disponibilité et sa connaissance du laboratoire qui sera toujours utile.

Je remercie Bruno Bresson pour son aide dans la réalisation des mesures RMN ainsi que des discussions qui ont pu avoir lieu lors de ces séances épuisantes.

Je remercie également toutes les personnes que j'ai pu côtoyer lors de mes périples de diffusion des neutrons. Et en premier lieu au personnel de l'IFF de Juelich (H. Frielinghaus, M. Heinrichs, A. Radulescu) qui nous ont autorisé un accès à leur appareillage afin que nous puissions réaliser les premiers tests et débloquer ainsi la thèse. Je remercie également les autres responsables d'appareils de diffusion pour m'avoir accueilli dans leur structure : L. Noirez (LLB – Saclay), A. Heineman (HMI – Berlin), B. Deme (ILL – Grenoble)

Je remercie également l'ensemble des doctorants, stagiaire, post doc et autre personnel du PPMO que j'ai pu côtoyer au laboratoire. Je n'ai pas le temps détailler la liste complète qui serait bien trop longue et jamais exhaustive.

## **INTRODUCTION GENERALE**

### **CHAPITRE 0 : CONTEXTE GENERAL, MODELES DE LA LITTERATURE**

<b>Introduction</b>	<b>8</b>
<b>Partie I Propriétés viscoélastiques d'un élastomère renforcé</b>	<b>10</b>
I.1 Caractéristiques viscoélastiques	10
I.2 Superposition temps température	12
I.2.1 Influence de la structure des charges	12
<b>Partie II Régime non-linéaire</b>	<b>13</b>
II.1 Description du phénomène	13
II.2 Influence de la structure de l'échantillon	13
<b>Partie III Concepts de la littérature</b>	<b>15</b>
III.1 Dynamique interfaciale, ou dynamique des chaînes :	15
III.2 Interprétations géométriques, Réseau de charge	16
III.2.1 Domaine linéaire	16
III.2.2 Effet Payne	17
III.2.3 Bilan des modèles	19
III.3 Modification de la mobilité des chaînes en surface des particules	20
III.3.1 Parallèle avec les films minces de polymère supportés ou non	20
III.3.2 Retour sur les élastomères renforcés	22
<b>Partie IV Problématique générale de la Thèse</b>	<b>27</b>
<b>Références bibliographique : Contexte général, modèles de la littérature</b>	<b>29</b>

### **CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE, ELABORATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ECHANTILLONS**

<b>Introduction</b>	<b>35</b>
<b>Partie I Elaboration des échantillons</b>	<b>36</b>
I.1 Synthèse Stöber	36
I.1.1 Nucléation	36
I.1.2 Croissance	37
I.2 Greffage des silices, stabilité et taux de greffage	37
I.2.1 Choix des silanes	37
I.3 Greffage des silanes	39
I.3.1 Cas des alcoxysilanes	39
I.3.2 Autres types de silanes (chlorosilane et HMDS)	39
I.4 Taux de greffage effectif	40
I.5 Méthodes de synthèse	41
I.5.1 Synthèse des élastomères renforcés avec des silices recouvertes de greffons réactifs	42
I.5.2 Synthèse des élastomères renforcés avec des silices recouvertes de greffons inertes	42
I.5.3 Bilan des protocoles de synthèse	43
<b>Partie II Caractérisation physico-chimique des échantillons</b>	<b>45</b>
II.1 Etat de dispersion et distance moyenne entre particules – SANS et cryo-TEM	45
II.1.1 Aspects théoriques - Diffusion des neutrons	45
II.1.2 Détermination du facteur de forme des silices	50
II.1.3 Facteur de structure, distance moyenne et clichés cryo-TEM	51
II.1.4 Les clichés cryo-TEM associés sont les suivants :	54
II.1.5 Bilan	56

<b>Partie III</b>	<b>Nature et force des interactions aux interfaces particules/matrice</b>	<b>57</b>
III.1	Simulation numérique des interactions silice greffée matrice PEA	58
III.2	Analyse par RMN <sup>1</sup> H de l'élasticité caoutchoutique de la matrice élastomère	60
III.2.1	Réponse d'une matrice non renforcée en fonction de sa densité de réticulation	61
III.2.2	Etalonnage du taux de réticulation	62
III.2.3	Mesure du taux de réticulation induit par l'interaction particule/matrice	63
III.2.4	Résultats	64
III.2.5	Bilan RMN	65
III.3	Gonflement maximum à l'équilibre des élastomères renforcés	67
III.3.1	Protocole de mesures et équations	68
III.3.2	Etude de l'élastomère	69
III.3.3	Bilan gonflement	74
<b>Partie IV</b>	<b>Bilan du chapitre 1</b>	<b>76</b>
IV.1	Synthèse	76
IV.2	Bilan des interactions	76
<b>Références Bibliographiques : Synthèse, élaboration et caractérisation physico-chimique des échantillons</b>		<b>78</b>

## **CHAPITRE 2 : MOBILITE DES CHAINES DE POLYMERES EN PRESENCE DE CHARGES DE SILICES : MESURES RMN ET VISCOELASTIQUE LINEAIRE ET NON-LINEAIRE**

<b>Introduction</b>		<b>83</b>
<b>Partie I</b>	<b>Caractérisation dynamique près des surfaces : RMN <sup>1</sup>H</b>	<b>84</b>
I.1	Existence d'une couche de polymère vitreux près des surfaces	85
I.2	Systèmes renforcés de type IC	85
I.3	Systèmes renforcés de type INC	87
I.4	Comportement de la fraction solide avec la fraction volumique de silice	88
I.4.1	Systèmes renforcés IC	88
I.5	Diagramme d'état	90
I.5.1	Détermination du paramètre $\delta$ pour les systèmes C8TES et influence de la concentration	98
I.6	Effet de solvant	99
I.6.1	Système renforcé IC	101
I.6.2	Système renforcés de type INC	105
I.7	Bilan des mesures RMN	107
<b>Partie II</b>	<b>Propriétés mécaniques dans le domaine linéaire</b>	<b>108</b>
II.1	Systèmes renforcés IC	108
II.1.1	Préambule : définition des différents renforcements et protocole	108
II.1.2	Régime des basses températures : $T < T_g + 50$ K	109
II.1.3	Régime des hautes températures : $T > T_g + 50$ K	115
II.2	Systèmes INC	120
II.2.1	Régime des basses températures : $T < T_g + 50$ K	120
II.3	Régime des hautes températures : $T > T_g + 50$ K	122
II.4	Influence de la nature des interactions aux interfaces	126
II.4.1	Renforcement dans le régime des basses températures	126
II.4.2	Comportement à haute température	128
II.5	Bilan des mesures viscoélastiques dans le domaine linéaire	129
<b>Partie III</b>	<b>Propriétés plastique des polymères confinés</b>	<b>131</b>
III.1	Systèmes IC	131
III.1.1	Non-linéarité sans ajout de solvant	131
III.1.2	Non-linéarité en présence de solvant	135
III.2	Systèmes INC	137
III.2.1	Comportement non linéaire des échantillons secs.	137
III.2.2	Comportement non linéaire en présence de solvant	140
III.3	Bilan	143
<b>Bilan du chapitre 2</b>		<b>144</b>
<b>Références bibliographiques : Mobilité des chaînes de polymères en présence de charges de silices</b>		<b>146</b>

## **CHAPITRE 3 : DISCUSSION DES RESULTATS**

<b>Introduction</b>	<b>149</b>
<b>Partie I Existence d'une couche vitreuse</b>	<b>153</b>
I.1 Diagramme d'état $e(T,h)$	154
I.1.1 Cas des systèmes INC	154
I.1.2 Cas des systèmes IC	157
<b>Partie II Effet de la couche vitreuse sur le comportement mécanique en régime linéaire</b>	<b>160</b>
II.1 Diagramme d'état et mécanique linéaire près de $T_g$	160
II.2 $R'(T,\omega,h)$ : modélisation	162
II.2.1 Le modèle en $h/2$	163
II.2.2 Modèle de Palierne inversé	164
II.2.3 Bilan de la modélisation	166
II.2.4 Variation de la hauteur de $R'_{max}$ en fonction du système	166
II.3 Superposition température-fréquence dans le domaine caoutchoutique	167
II.3.1 Systèmes renforcés IC	167
II.3.2 Systèmes renforcés INC	167
<b>Partie III Existence de deux non linéarités différentes en nature</b>	<b>171</b>
III.1 Systèmes renforcés INC	172
III.2 Non linéarité en présence de solvant	175
Rappel gonflement	175
III.3 Conclusion	180
<b>Bilan des mesures RMN et viscoélastiques</b>	<b>182</b>
<b>Référence Bibliographique : Discussion des résultats</b>	<b>183</b>

## **CONCLUSION GENERALE**

### **ANNEXES**

<b>Annexe 1 : Système utilisé et Mesure du taux de charge</b>	<b>191</b>
<b>Annexe 2 : Etude des propriétés de la matrice synthétisée en présence de solvant</b>	<b>193</b>
<b>Annexe 3 : Nomenclature des échantillons</b>	<b>197</b>
<b>Annexe 4 : Mesure de la relaxation de l'aimantation par RMN <math>^1H</math></b>	<b>199</b>
<b>Annexe 5 : Mesure de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (SANS)</b>	<b>201</b>
<b>Annexe 6 : Mesures Viscoélastiques</b>	<b>203</b>

## Introduction Générale

De nombreuses industries utilisent le caoutchouc ou les élastomères pour leurs propriétés viscoélastiques intrinsèques intéressantes. Cependant dans les industries tels que la fabrication de pneumatiques, de boyaux pour vélos ou de semelles pour chaussures les propriétés d'usages sont nombreuses, et un polymère seul ne peut pas remplir l'ensemble du cahier des charges. Pour améliorer les propriétés d'usage il est donc nécessaire d'introduire dans la matrice d'autres composants. Les manufacturiers ont donc introduit des charges minérales pour obtenir des propriétés d'usages intéressantes. Deux des charges les plus utilisées pour améliorer les propriétés sont : la silice et le noir de carbone.

L'introduction de charge n'est pas une opération miracle, il est nécessaire d'adapter le traitement de la charge avant de l'introduire en fonction du cahier des charges préétabli par les manufacturiers de pneumatique et des autres industries. Pour le noir de carbone nous pouvons traiter thermiquement la charge pour moduler l'activité de surface en fonction du polymère et du cahier des charges. Ce traitement thermique modifie non seulement l'interaction polymère matrice mais également la forme de l'agrégat insécable.

Pour la silice il existe de nombreuses études pour modifier la chimie de surface une fois que la particule est formée. L'avantage est qu'il existe alors une large gamme de molécules que nous pouvons mettre sur la surface pour obtenir les propriétés d'usages nécessaire. Il est également possible de combiner l'effet de plusieurs molécules pour modifier l'interaction entre le polymère et la matrice et donner ainsi les bonnes propriétés d'usage.

Bien que nous ayons compris depuis longtemps quels étaient les charges minérales permettant d'améliorer les propriétés d'usage. Il n'existe pas encore de théorie permettant de relier les propriétés mécaniques ou viscoélastiques mesurées aux phénomènes qui se produisent réellement lors de l'introduction de charges. Nous allons dans ce manuscrit mettre en évidence l'effet de l'introduction de charges de silices modèles sur la matrice élastomère. Nous allons voir si les effets que nous pouvons observer peuvent expliquer les variations de propriétés viscoélastiques observées. Nous allons également tenter de relier les modifications observées avec l'interaction entre le polymère et la surface de la silice.

Pour répondre à ce problème nous avons choisi la démarche suivante. Nous allons préparer des systèmes silice-élastomère de même morphologie, mais ayant des physico-chimie de surface différentes. Pour cela nous prenons :

- des particules de silice sphérique (pour pouvoir mesurer le facteur de structure et en déduire la distance entre objets par diffusion de neutrons).
- Une matrice poly(acrylate d'éthyle) car nous en maîtrisons bien la synthèse au laboratoire
- Des silanes qui forment des liens covalents ou non entre les particules et la matrice

Nous utiliserons ensuite essentiellement deux techniques de caractérisation :

- La RMN qui nous permet de mesurer la couche de polymère immobilisée autour des particules
- La rhéologie linéaire et non-linéaire

Les observations sur nos systèmes nous permettrons de discuter les effets des silanes sur les propriétés viscoélastiques des élastomères renforcés.

## CHAPITRE 0

# CONTEXTE GENERAL, MODELES DE LA LITTERATURE



## Introduction

Les élastomères renforcés sont composés d'une matrice élastomère dans laquelle une dispersion de charge a été introduite. Ils présentent une grande richesse de comportements mécaniques aux faibles déformations.

Ces matériaux « hybrides » présentent un comportement en température modifié par rapport à celui de la matrice pure près de la transition vitreuse. L'insertion de particules dures dans la matrice élastomère entraîne également la présence d'un phénomène non-linéaire qui apparaît pour des déformations croissantes. Cet effet est plus connu dans le milieu sous le nom d'effet Payne.

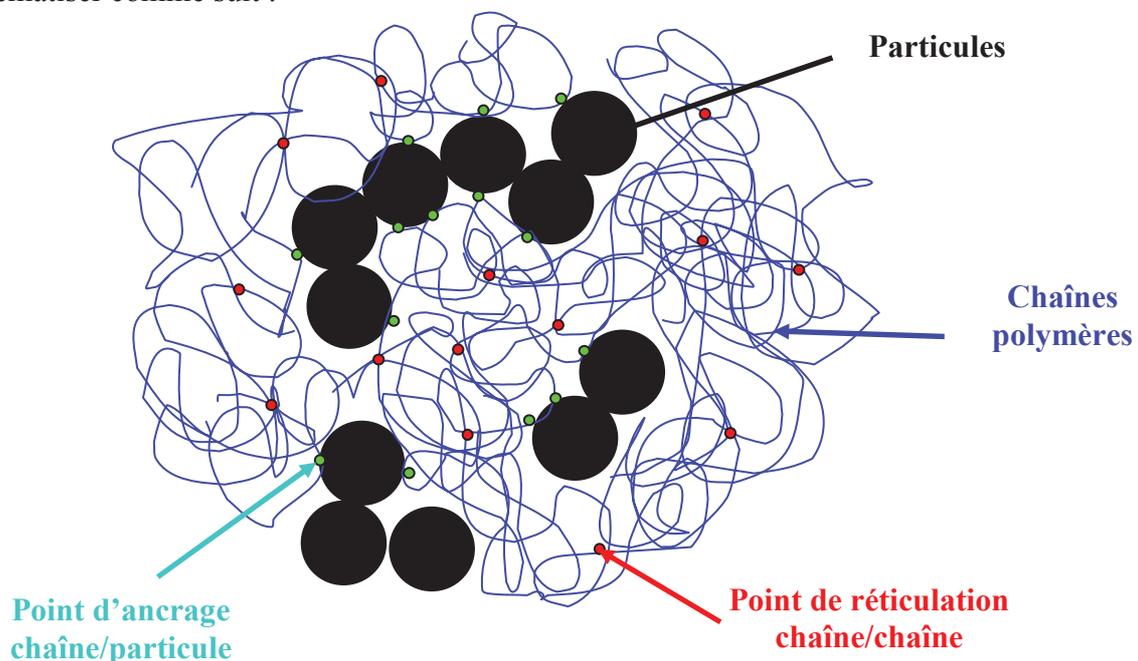
Dans ce premier chapitre nous allons nous attacher à décrire rapidement les phénomènes principaux rencontrés dans les élastomères chargés. Puis nous allons faire un état de l'art sur les théories permettant de comprendre ou de décrire ces mêmes phénomènes.

### *Elastomère renforcé*

Un élastomère est un réseau tridimensionnel composé de chaînes de polymères reliées entre elles par des liaisons covalentes. Utilisé au-dessus de sa température de transition vitreuse les chaînes sont à l'état liquide (ou fondu) mais le matériau ne flue pas en raison des liaisons covalentes entre les chaînes. Le réseau peut subir sans dommage des faibles déformations.

Le module élastique augmente avec la température, et sa faible valeur en fait un matériau de choix pour des applications industrielles variées : semelles, pneumatiques, etc...

Pour améliorer les propriétés du matériau il est d'usage d'incorporer des renforts inorganiques constitués de particules. On les appelle des charges. Les deux charges traditionnelles sont le noir de carbone et la silice incorporée sous forme d'agrégats. Le réseau peut alors se schématiser comme suit :



**Schéma 0.1 : Schématisation d'un élastomère réticulé chimiquement renforcé par des particules de silice ou de noir de carbone sous forme d'agrégat**

Ces charges possèdent des caractéristiques qui leur sont propres :  
Surface spécifique et structure :

La surface spécifique, surface accessible par unité de masse, est une mesure de la surface de contact entre la charge et l'élastomère

La structure désigne la morphologie du renfort. Les charges traditionnelles sont formées d'agrégats de particules élémentaires insécables. Ces agrégats sont plus ou moins compacts, et leur état de dispersion dépend uniquement du procédé de mélange et de la chimie de surface.

### ***Physico-chimie de surface***

Les charges peuvent entrer en interaction avec la chaîne de polymère. La force de l'interaction est directement dépendante de la chimie de surface de la charge. Nous pouvons créer des interactions spécifiques type liaisons hydrogène ou covalentes ou non spécifiques (van Der Waals). La surface de la charge peut être modifiée soit par traitement thermique, soit par traitement chimique.

L'état de dispersion de ces charges est totalement dépendant de la chimie de surface et du mode de malaxage utilisé. Il est donc très difficile, voir impossible, de comprendre le rôle respectif de la structure et de la physico-chimie de surface.

## Partie I Propriétés viscoélastiques d'un élastomère renforcé

### I.1 Caractéristiques viscoélastiques

Le régime linéaire correspond au régime de faible déformation où les propriétés du réseau chargé n'évoluent pas lorsque l'amplitude de déformation augmente.

Considérons la mesure de la transition vitreuse basée sur la position du pic de  $G''$  mesuré par cisaillement. Si l'on regarde alors l'évolution de  $G''$  avec la température pour différents concentrations en renfort :

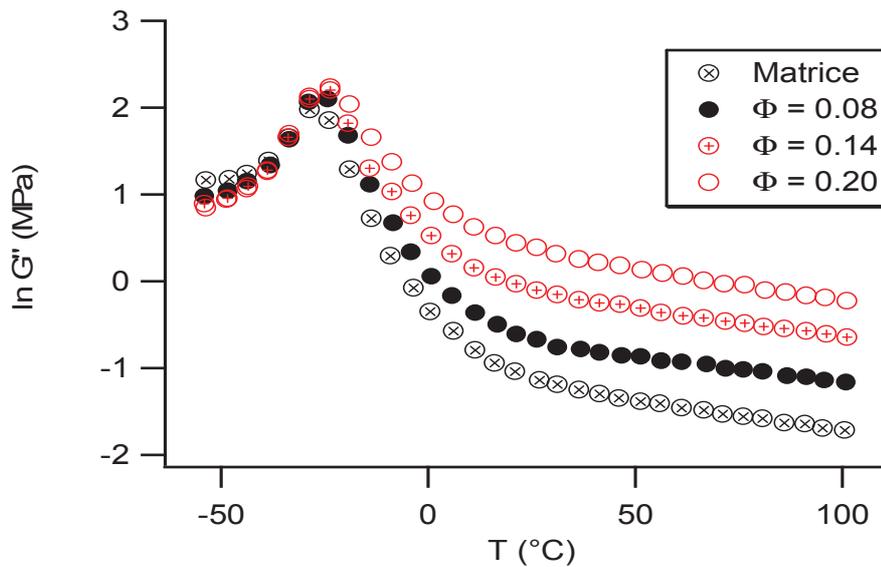


Figure I.1 : Evolution du module de perte  $G''$  en température avec la fraction de silice à la fréquence  $\omega = 1$  Hz [1]

La présence de renforts influence les propriétés viscoélastiques des élastomères renforcés. Si l'on compare une matrice pure et une matrice renforcée on se rend compte que la transition vitreuse est décalée de quelques degrés aux fortes fractions volumiques de charge.

Regardons maintenant comment évolue le module élastique en présence de renfort :

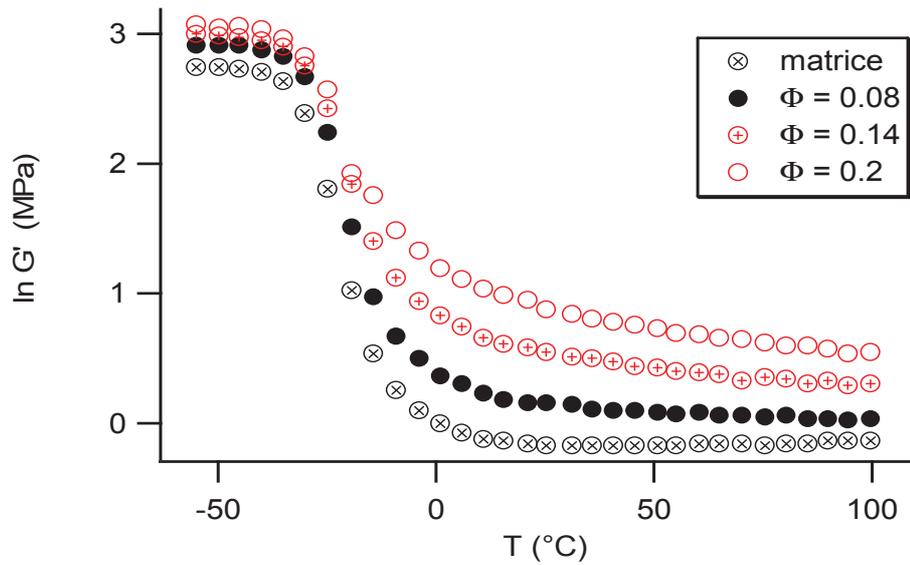


Figure I.2 : Evolution du module élastique  $G'$  en température avec la fraction de silice à la fréquence  $\omega = 1$  Hz [1]

On se rend également compte que la décroissance du module  $G'$  s'étale vers les hautes valeurs de température, il n'existe plus alors la remontée entropique liée à l'élasticité du réseau de polymère dans la gamme de température correspondant au régime caoutchoutique de la matrice renforcée.

Nous avons pu voir des effets du renfort sur les modules  $G'$  et  $G''$ , comment les modifications apportées se répercutent-elles sur  $\tan(\delta)$  qui représente la dissipation d'énergie :

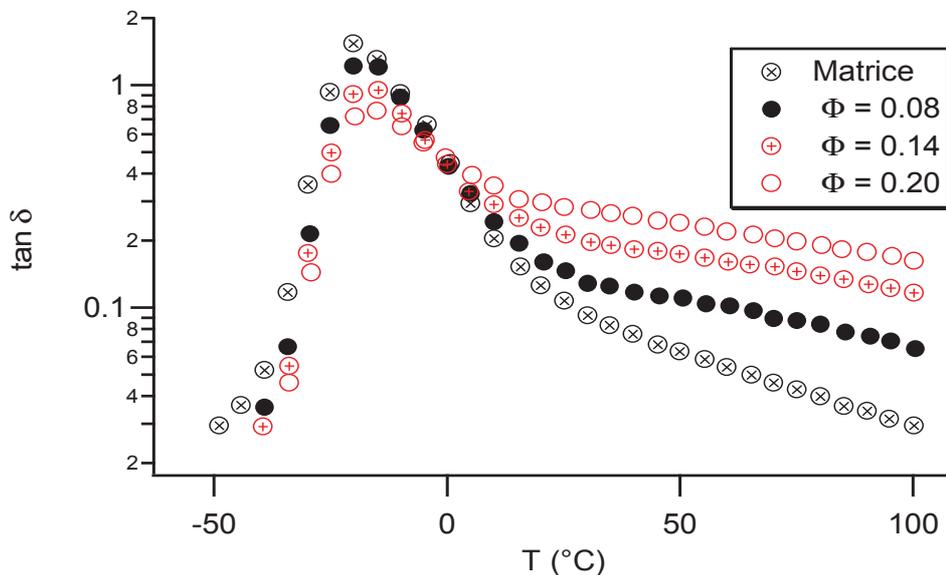


Figure I.3 : Evolution de l'amortissement  $\tan(\delta)$  en température avec la fraction de silice à la fréquence  $\omega = 1$  Hz [1]

L'amortissement  $\tan(\delta)$  est également affecté par la présence de renforts. D'une part l'amplitude du maximum d'amortissement diminue avec le taux de renfort. D'autre part la valeur de  $\tan(\delta)$  est plus importante à haute température. Le matériau renforcé est donc plus dissipatif.

## **1.2 Superposition temps température**

Dans le cas d'une matrice pure il existe une loi, WLF, décrite par Ferry [2] qui permet à haute température de réaliser la superposition des courbes.

Payne a longuement étudié ce phénomène pour les élastomères renforcés et a montré que cette relation pouvait s'appliquer. Ainsi même si la forme des spectres était influencée par la présence de charges l'évolution des facteurs de glissement avec la température reste la même. A l'exception du décalage de quelques degrés de la  $T_g$ , la dynamique ne semble pas altérée. L'élargissement du pic de  $G''$  traduit une distribution des temps de relaxation dans l'élastomère renforcé. Cet étalement ne peut être directement transposé aux processus moléculaires, mais traduit le sens de variation des temps caractéristiques. Les élastomères renforcés montrent donc ici un comportement singulier : un étalement des temps de relaxation vers les temps longs et une sensibilité de la relaxation à la température assez proches de ceux de la matrice.

### **1.2.1 Influence de la structure des charges**

La modification des modules  $G'$ ,  $G''$  et de  $\tan(\delta)$  sont liés à la présence de charge. La fraction volumique détermine le décalage de  $T_g$  observé ainsi que la hauteur du module  $G'$ . Selon plusieurs études [3] plus la dispersion du renfort est bonne moins les propriétés viscoélastiques sont modifiées à concentration constante.

Wang [1] décrit dans une revue le rôle de l'interaction interfaciale sur les propriétés viscoélastiques. Malheureusement d'un point de vue expérimental, la modification de l'interaction entraîne également une modification de l'état de dispersion des particules. Il devient alors impossible de déterminer le rôle de chacun des deux paramètres.

## Partie II Régime non-linéaire

Dans la gamme de déformation  $\gamma$  correspondant au régime linéaire de la matrice non renforcée ( $\gamma < 100\%$ ) les propriétés de la matrice renforcée deviennent non linéaires.

### II.1 Description du phénomène

Lors d'une expérience de cisaillement mécanique, le module de l'élastomère pur ne dépend pas de l'amplitude de la déformation pour  $\gamma < 100\%$ . Dans les matériaux renforcés le comportement viscoélastique varie dès les faibles amplitudes de déformations. Ce phénomène a été historiquement décrit par Payne [4]. Son nom est d'ailleurs associé au phénomène.

Le module de conservation  $G'$  évolue de manière monotone de sa valeur en régime linéaire jusqu'à une valeur limite  $G'_\infty$  aux grandes déformations. Parallèlement le module de perte  $G''$  passe par un maximum. Ce phénomène très général est rencontré dans une variété de milieux divisés tels que les suspensions colloïdales [5,6]. L'effet Payne dans les élastomères renforcés a été étudié pour différentes natures de matrice polymère [7, 8, 9] et de charges inorganiques [10] et organiques [11, 12].

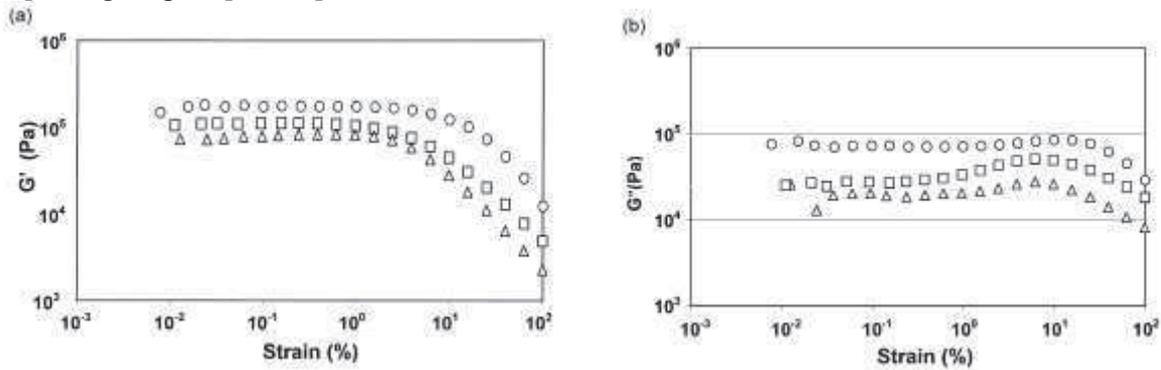


Figure II.1 : Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  avec la déformation à  $\omega = 1$  Hz pour une fraction de silice de 16 w% pour de l'EVA28-03 ( $\circ$ ,  $T = 100^\circ\text{C}$ ), du PP ( $\Delta$ ,  $T = 200^\circ\text{C}$ ) et du PS ( $\square$ ,  $T = 200^\circ\text{C}$ ) [13]

Payne [14] a montré que la forme de la non linéarité était identique pour un même grade de noir de carbone dans différentes nature de matrice polymère. Il détermine alors l'équation suivante pour décrire ce comportement :

$$G'_r(\gamma) = \frac{G'(\gamma) - G'_\infty}{G'_0 - G'_\infty} \quad \text{Équation II-1}$$

Où  $G'_0$  et  $G'_\infty$  sont respectivement les modules à amplitude nulle et à forte amplitude. La courbe maîtresse obtenue pour les différents noirs de carbone indique une origine commune aux effets non linéaires observés. L'amplitude de l'effet Payne est quant à elle une fonction des caractéristiques du système (morphologie de la charge, fraction volumique). Néanmoins pour d'autres systèmes (polymère, type de charge) la forme des courbes est sensiblement modifiée [15]. Il n'y a donc pas de forme universelle de l'effet Payne.

### II.2 Influence de la structure de l'échantillon

La fraction volumique de renfort augmente l'amplitude de la non linéarité de manière monotone. Il n'existe pas de rupture de pente que l'on pourrait associer à un seuil de percolation.

La morphologie de la particule initiale modifie le module initial et le module aux grandes déformations [16]. Le module  $G'_0$  augmente avec la surface spécifique de l'échantillon et est sensible à la structure de la particule. Le module  $G'_\infty$  dépend de la structure de l'agrégat mais pas de la surface spécifique.

L'amélioration de l'état de dispersion réduit notablement l'effet Payne [4].

## Partie III Concepts de la littérature

Dans la littérature il existe essentiellement trois approches pour interpréter le comportement viscoélastique des élastomères renforcés.

La première école considère que le comportement mécanique est lié aux effets de la géométrie du système : la taille des particules, leur arrangement dans l'échantillon et leur forme.

Typiquement les observations donnent une interprétation de l'effet Payne résumé par le schéma suivant :

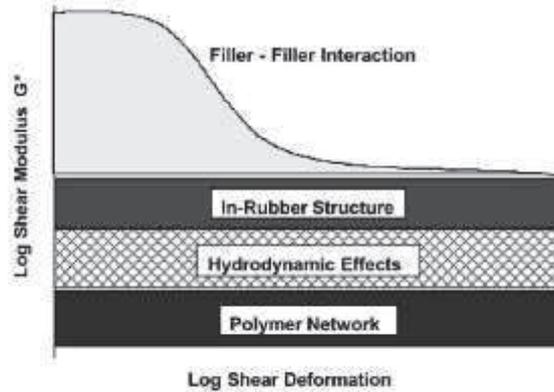


Figure III.1 : Forme idéalisée du module élastique, estimation des différents composants responsable du module [17]

L'ajout de particule modifie le taux de réticulation de la matrice. Cette modification entraîne une augmentation du module qu'il faut prendre en compte.

L'effet hydrodynamique est dû à la présence de particules solides indéformables. La déformation du polymère est alors plus importante que la déformation macroscopique. Ceci induit une augmentation du module.

L'effet « in-rubber structure » est attribué au polymère occlus qui ne participe pas à la déformation. Ceci induit une augmentation du volume effectif de la charge et induit alors une augmentation du module.

La seconde approche consiste à prendre en compte la dynamique à l'interface et plus particulièrement les phénomènes d'adsorption/désorption de chaînes.

La dernière idée considère que la particule modifie la mobilité de la chaîne dans une région proche de sa surface. Cette modification de mobilité entraîne un grand nombre de modifications de comportement viscoélastique de la matrice polymère.

Les deux premières approches que nous allons présenter, très phénoménologiques, ne sont pas suffisantes pour expliquer les phénomènes rencontrés dans les élastomères renforcés. Cependant, le concept de modification de la mobilité à courte distance permet d'englober ces deux théories et de les compléter comme nous allons essayer de le montrer maintenant.

### III.1 Dynamique interfaciale, ou dynamique des chaînes :

L'interaction entre la particule et la matrice constitue un point d'ombre dans la compréhension des mécanismes. Si il existe une interaction entre la particule et la matrice polymère on peut supposer l'adsorption de chaînes sur la surface par interaction type van der Waals, hydrogène ou électrostatique.

L'adsorption des chaînes à la surface de la particule peut être à l'origine de la création de points de réticulation multifonctionnels. Ce phénomène mènerait alors à l'augmentation du module élastique et serait à l'origine du renforcement. Cependant comme nous le verrons dans la suite cette augmentation n'est pas suffisante pour expliquer les phénomènes observés.

Maier et Göritz [18, 19] proposent à partir de ces observations de construire un modèle pour expliquer les effets viscoélastiques observés. Ils distinguent alors trois contributions :

Les jonctions dues à l'agent de réticulation chimique

Des liens chaînes particules (lié à du polymère fortement lié, nous reviendrons plus tard sur ce point)

Des liens chaînes particules instables qui seraient alors dépendant de la température, de la contrainte (ou de la déformation).

Ces derniers liens seraient, pendant un cycle de déformation, détruits et recréés. En régime permanent il existerait un équilibre. Pendant une déformation croissante, le nombre de liens détruits augmenterait sensiblement et seraient alors à l'origine de l'effet Payne.

Les dissipations seraient, pour Maier et Göritz, liés aux frottements entre les chaînes de polymère et la surface. Le modèle proposé décrit plutôt bien l'effet Payne sur le module de conservation. Il ne décrit par contre pas très bien les dissipations d'énergie.

## III.2 Interprétations géométriques, Réseau de charge

### III.2.1 Domaine linéaire

La première approche a été de considérer que les élastomères renforcés se comportaient comme une suspension diluée de particules sphériques. L'augmentation du module est alors obtenu par l'équation suivante [20] :

$$\frac{G}{G_0} = 1 - \frac{15 \cdot (1 - \nu_m) \cdot \left(1 - \frac{G_i}{G_0}\right)}{7 - 5 \cdot \nu_m + 2 \cdot (4 - 5 \cdot \nu_m) \cdot \frac{G_i}{G_0}} \cdot \phi \quad \text{Équation III-1}$$

Où  $\nu_m$  est le coefficient de poisson et  $i$  et  $0$  correspondent respectivement aux indices pour la particule solide et l'élastomère.  $F$  étant la fraction volumique de solide.

Dans le cas d'une matrice incompressible avec des inclusions parfaitement rigide l'équation devient celle d'Einstein-Smallwood [21] :

$$G = G_0 \cdot (1 + 2.5 \cdot \phi) \quad \text{Équation III-2}$$

Où  $G$  et  $G_0$  sont les modules respectivement de l'élastomère renforcé et de l'élastomère pur.

Guth et Gold [22] ont ensuite étendu cette relation, celle-ci reste cependant valable pour des concentrations faibles. On a alors :

$$G = G_0 \cdot (1 + 2.5 \cdot \phi + 14.1 \cdot \phi^2) \quad \text{Équation III-3}$$

Cette équation n'est toujours pas suffisante pour expliquer les phénomènes observés à haute température.

Les renforts utilisés dans les élastomères présentent des caractéristiques bien connues et typiques. Ils sont généralement formés d'agrégats de particules sphériques insécables d'environ 100 nm. La structure des agrégats est de type fractale.

Il est donc nécessaire d'introduire par la suite un facteur de forme,  $f$ , des particules tenant compte de l'anisotropie du système :

$$G = G_0 \cdot (1 + 2.5 \cdot f \cdot \phi + 14.1 \cdot f^2 \cdot \phi^2) \quad \text{Équation III-4}$$

Medalia [23] a par la suite introduit le concept de polymère occlu. Ce polymère est piégé par la structure et ne peut donc pas se déformer sous l'application d'une contrainte.

A partir de ces modèles nous décrivons de façon phénoménologique la variation du module élastique linéaire avec la fraction volumique de charge. Cependant il n'explique pas les variations observées avec la température.

Ces théories ne sont, en plus, valables que dans un domaine assez limité en concentration.

### III.2.2 Effet Payne

Les agrégats sont généralement mal dispersés dans le caoutchouc et forment des agglomérats qui eux peuvent se rompre sous l'effet d'une contrainte. La percolation des agrégats forme alors un réseau continu et étendu dans l'échantillon. Cette structure est un chemin privilégié de la contrainte.

Si on suppose que sous l'effet de la contrainte les agglomérats se cassent [24, 25], nous pouvons ainsi prédire une diminution du module élastique sous l'effet de la déformation et donc comprendre l'effet Payne.

Plusieurs théories, qui font l'objet d'une revue [26], modélisent l'évolution du réseau de charge avec la déformation. Nous allons maintenant détailler ces modèles.

#### *Modèle de Kraus – phénoménologique*

Le modèle de Kraus [27] part du principe que l'effet Payne est uniquement du à l'agglomération désagglomération des agrégats de noir de carbone. Il fait alors référence à la rupture et reformation des interactions de van der Waals pendant la déformation.

Le module élastique est alors déterminé par le nombre initial de contacts entre les agrégats de noir de carbone. Lors de la déformation de l'échantillon ces contacts se rompent et se reforment suivant les lois de cinétiques :

$$R_b = k_b \cdot N \cdot f_b \text{ et } R_r = k_r \cdot (N_0 - N) \cdot f_r \text{ Équation III-5}$$

Où les indices b et r correspondent respectivement à l'agglomération et à la désagglomération. N étant le nombre de contacts, N<sub>0</sub> le nombre de contacts initial, k les constantes de vitesse et f les fonctions de formation et rupture des agglomérats.

Il introduit ensuite une loi de variation des fonctions de rupture (*i.e.* formation) des agglomérats qu'il décrit par une fonction croissante (*i.e.* décroissante) :

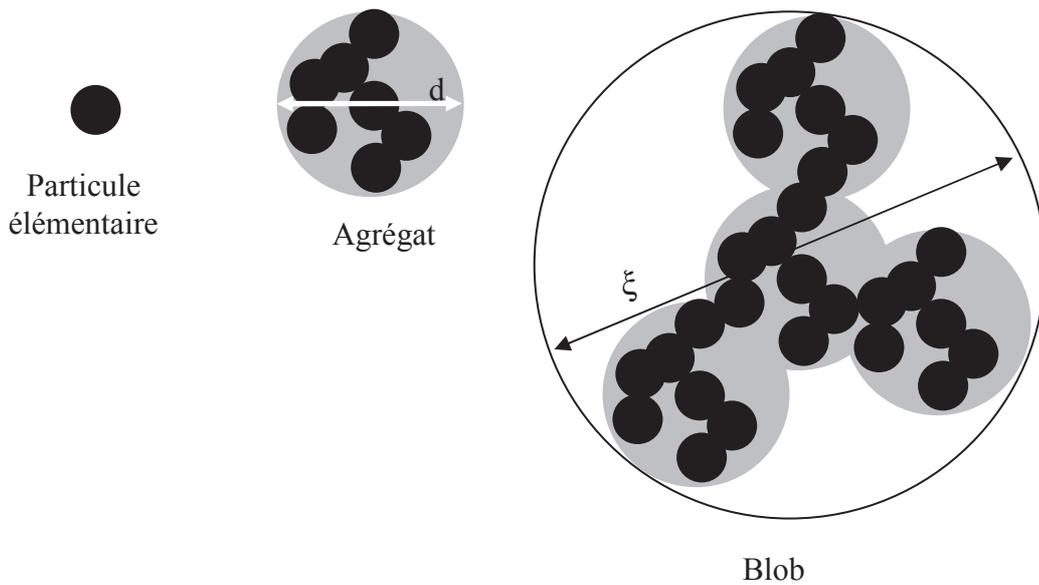
$$f = (\gamma_0)^{\pm m} \text{ Équation III-6}$$

Dans le régime permanent le nombre de ruptures et de formations des contacts est constant et expliquent alors le plateau observé aux faibles déformations. L'augmentation de la rupture des contacts lors de la déformation introduit alors une dissipation d'énergie. Cependant même si ce modèle à deux paramètres ajustables décrit bien l'évolution du module de conservation il ne traduit pas très bien les phénomènes dissipatifs. De plus les phénomènes associés aux fonctions f ne sont pas donnés.

Pour améliorer le modèle de Kraus il est nécessaire de prendre en compte le caractère fractal du réseau formé. Huber et Vilgis [28] introduisent alors la notion de cluster dont la taille peut être définie. Il faut alors introduire le nombre d'agrégats insécables dans le cluster ayant un diamètre défini :

$$N = \left( \frac{\xi}{d} \right)^{d_f} \text{ Équation III-7}$$

On peut schématiser le modèle comme suit :



**Schéma III.2 : Schématisation d'un agglomérat de noir de carbone, schématisation de la taille du blob de polymère/particule selon Vilgis et Huber**

Le modèle proposé par Vilgis et Huber, basé également sur la rupture et la reformation des agglomérats conduit aux mêmes résultats que le modèle de Kraus. Il permet cependant de relier les paramètres ajustables du modèle de Kraus à des phénomènes liés à la structure fractale de l'échantillon. L'exposant  $m$  du modèle de Kraus devant être relié à la structure de l'échantillon par :

$$m = \frac{1}{(C - d_f + 2)} \quad \text{Équation III-8}$$

Où  $C$  et  $d_f$  caractérisent les dimensions fractales de l'échantillon.

Ulmer [29] améliore également le travail de Kraus en introduisant un terme lié à la dissipation qui n'était jusqu'alors pas décrite par les modèles. Ce terme dissipatif décrit un phénomène lié à la thixotropie des ruptures–reformations d'agglomérats.

### **Modèle VTG**

Van de Walle, Tricot et Gerspracher [30] ont été également modélisé le comportement non-linéaire des élastomères renforcés. Ils supposent que deux phénomènes sont à l'origine du module complexe de ces échantillons renforcés : la réponse linéaire de la matrice et le comportement non-linéaire lié au réseau d'agrégats. Comme dans le modèle de Kraus, ils supposent que sous contraintes les agglomérats se rompent et se reforment. Leur apport consiste principalement en l'ajout d'une fonction de pondération qui dépend du nombre de contact entre les agrégats. Cette fonction de pondération correspondant sous contrainte au nombre de contacts résiduels.

### **Modèle Network junction (NJ)**

Le modèle NJ décrit par Ouyang [31] focalise la modélisation de la structure du noir de carbone et de ses effets sur la dissipation d'énergie liée aux points de jonction. La base de ce modèle est l'existence de forces attractives entre les agrégats et le contrôle de la force de cette interaction par la distance entre les agrégats. A partir de ces bases ils remontent à une équation pour déterminer la dissipation d'énergie. Ils ont besoin pour cela de déterminer le

nombre de points de jonction à partir du nombre d'agrégat  $N_a$  et le nombre de plus proches voisins  $\zeta$ .

$$\tan(\delta) \approx \frac{\Sigma \left( \frac{\eta}{E_0} \right) \left( \frac{\zeta}{n_p} \right)^{1.1/3} \cdot \phi^{1.1/3}}{\left[ 1 - \left( \frac{\phi}{\phi_{\max}} \right)^{1/3} \right]^{1.1}} \quad \text{Équation III-9}$$

Où  $\frac{\eta}{E_0}$  est le temps caractéristique induit par le glissement de l'élastomère sur la surface du renfort,  $n_p$  est le nombre de particules par agrégats,  $\Sigma$  la surface spécifique et  $\Phi_{\max}$  la fraction maximale de renfort.

Cette description marche plutôt bien pour décrire le comportement de la dissipation avec la déformation.

### **Modèle cluster-cluster agregation (CCA)**

Le modèle CCA [32, 33, 34, 35, 36] se base le fait que le réseau est formé cinétiquement par l'agrégation de clusters. Les clusters peuvent bouger autour de leur position d'équilibre. La longueur de fluctuation est comparable à la longueur de fluctuation dans l'élastomère. Lorsque des agrégats se rencontrent ils se collent irréversiblement entre eux. Ils forment ainsi un réseau d'agrégats au travers de l'échantillon lorsque la concentration est suffisante. A faible concentration cela crée des zones de clusters agrégés n'interagissant pas entre elles.

Lorsque qu'ils effectuent le calcul il leur est nécessaire d'introduire une couche de polymère à la surface de la particule. Ils parlent alors de couche vitreuse. Cependant il ne vont pas plus loin dans l'interprétation de cette couche vitreuse et corrige leur équation en introduisant un terme constant qui leur permet de corriger la fraction solide.

Le modèle qu'ils proposent est encore incomplet, ils proposent de le croiser avec le modèle de Huber et Vilgis [37, 38] pour expliquer les phénomènes qui se produisent à grandes déformations. Les phénomènes, liés à la dissipation, ne sont pas encore clairs.

Tous les modèles présentés ici ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des phénomènes liés au renforcement des élastomères par des particules solides. De plus, les modèles décrits ont tous des bases phénoménologiques et décrivent seulement l'effet de décroissance du module avec la déformation et pour certains expliquent la dissipation observée par des arguments mathématiques ou phénoménologiques.

Dans la dernière partie de leur article Heinrich et Klüppel [39] mettent en avant une modification de la dynamique des chaînes liée à la présence d'interfaces c'est sur cette base que nous allons maintenant travailler

### **III.2.3 Bilan des modèles**

Les différents modèles décrits à partir du réseau de charge par Kraus, Vilgis, Klüppel et Heinrich permettent de bien rendre compte des mesures observés. Cependant dans chacun de ces modèles il existe des paramètres ajustables en fonction de l'expérience. Ce paramètre n'a pas de base physique clairement établi.

De plus dans l'ensemble de ces modèles ils ne tiennent pas vraiment compte du polymère autour de la particule et des modifications engendrées par la présence du renfort.

De plus les effets de températures ne sont pas du tout abordés, et ne peuvent d'ailleurs pas être expliqué à partir des éléments décrits.

Ces modèles ne sont donc pas suffisants pour tenir compte de ce qui se passe réellement dans notre échantillon.

### III.3 Modification de la mobilité des chaînes en surface des particules

Il existe de nombreux exemples où les auteurs [40, 41, 42, 38, 1] font état d'un polymère dont la mobilité est affectée par la présence d'une interface. Et notamment Wang [1] qui le premier parle d'interphase vitreuse.

Des études de gonflement avec des polymères non réticulés ont montré qu'une partie des chaînes n'était pas désorbée. Cette fraction de chaîne, fortement liée, est supposée former une couche de mobilité réduite lorsque le polymère est réticulé.

Cette fraction de polymère peut faire l'objet d'études RMN [43, 44, 45, 46, 47] qui mettent en évidence l'existence d'une première couche fortement liée où les chaînes ont une mobilité réduite et d'une seconde associée aux chaînes prises dans la couche fortement liée.

#### III.3.1 Parallèle avec les films minces de polymère supportés ou non

Dans les films minces il existe de nombreuses études qui mettent en évidence la modification de la dynamique des chaînes. Bien que certaines études soient contradictoires, nous pouvons dans l'ensemble tirer quelques conclusions importantes.

Dans le cas de films non supportés, ou bien supportés par un substrat liquide, une diminution de la  $T_g$  dans les films minces (d'épaisseur inférieure à quelques dizaines de nanomètres) est observée.

Lorsque le film est supporté par un substrat solide on observe selon le cas soit une diminution [48] de la  $T_g$  soit une augmentation [49].

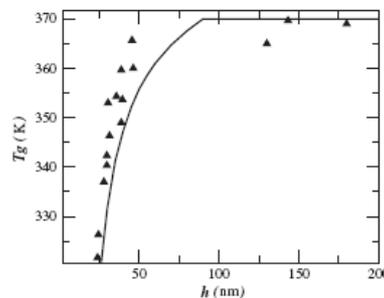


Figure III.3 : Variation de la transition vitreuse avec l'épaisseur de films suspendus de PS, datas de Mattson, Forrest et Borjesson [50]

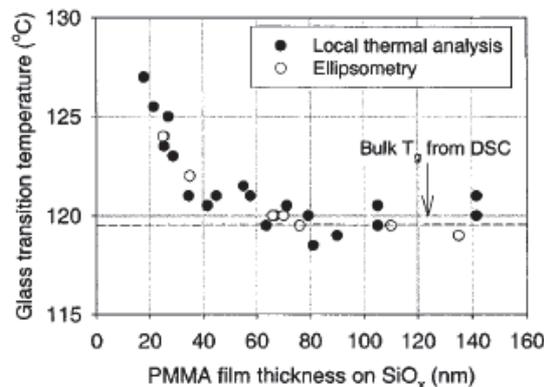


Figure III.4 : Comparaison des évolutions  $T_g$  en DSC et en ellipsométrie pour des films minces de PMMA sur wafer de silicium

Dans une publication récente Fryer [49] montre qu'il existe une relation entre l'effet observé sur la  $T_g$  et l'énergie interfaciale.

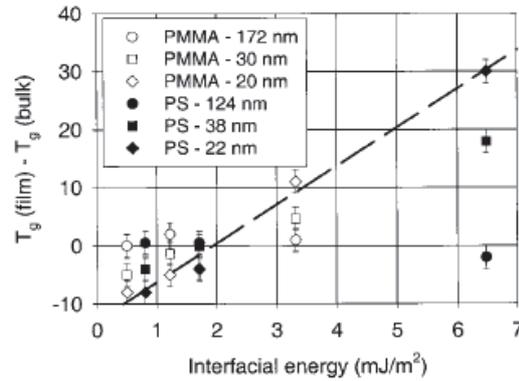


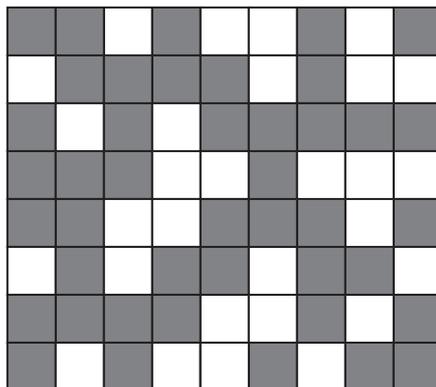
Figure III.5 : Variation de la transition vitreuse du film mince avec la force d'interaction avec le substrat pour des films de PS et de PMMA

A partir de ce point de départ Long et Lequeux [51] ont alors développé une équation qui permet de rendre compte pour les films minces de l'évolution de la  $T_g$  avec l'épaisseur du film :

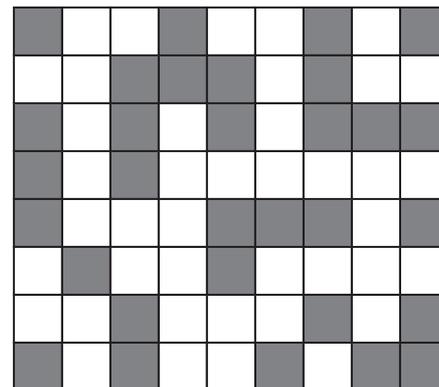
$$T_g^S = T_g^{bulk} \left( 1 \pm \frac{\delta}{h} \right) \quad \text{Équation III-10}$$

Où  $T_g^S$  est la température de transition vitreuse du film ultramince,  $T_g^{bulk}$  la  $T_g$  du polymère massif,  $\delta$  la distance d'interaction (de l'ordre du nm) et  $h$  l'épaisseur du film.

Pour comprendre d'où vient cette équation il est intéressant de voir ce qu'il se passe dans notre échantillon de film mince de polymère. Long et Lequeux [52] suppose qu'à la température de travail il existe dans notre polymère deux type de zones : une de forte mobilité qui apparaît alors molle et une de faible mobilité qui apparaît solide. On peut le schématiser comme suit :



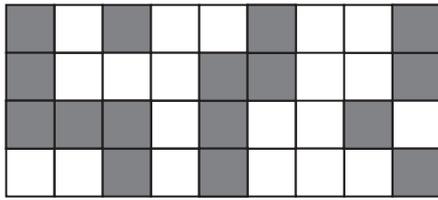
Echantillon vitreux  
 $T < T_g$



Echantillon caoutchoutique  
 $T > T_g$

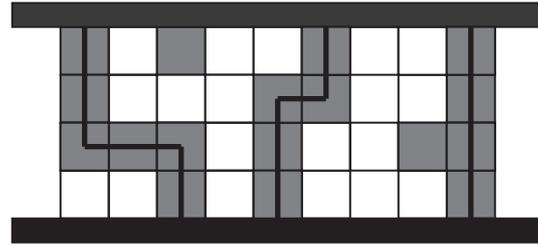
Le polymère devient vitreux lorsque nous pouvons traverser l'ensemble de l'échantillon sans passer par des zones molles. Ce qui est le cas dans le schéma de droite en partant de n'importe quel point vitreux nous pouvons atteindre les extrémités de l'échantillon sans sortir des domaines vitreux. On parle alors de percolation de l'échantillon par les zones vitreuses.

Si maintenant on se place dans un film mince supporté par un substrat solide en interaction forte avec le polymère nous pouvons schématiser cela comme suit :



Film polymère non supporté

$$T > T_{g, \text{bulk}}$$



Film polymère supporté

$$T > T_{g, \text{bulk}}$$

$$T < T_{g, \text{film}}$$

Dans ce cas le substrat joue un rôle fort, en effet il induit des chemins rigides qui permettent de faire le lien entre les zones vitreuses de notre échantillon. Lorsque celui-ci n'est pas supporté dans les mêmes conditions de température il apparaît caoutchoutique, ce pendant une fois déposé sur un substrat solide en interaction forte avec le polymère le film nous apparaît à la même température comme vitreux.

Le signe positif traduit des interactions fortes entre la surface et la particule, le signe négatif est le fait d'interactions faibles entre le substrat et le film mince. Ce signe est donc à mettre en relation avec les résultats de Fryer [49] sur la dépendance du décalage de  $T_g$  avec l'énergie interfaciale.

On peut supposer que le gradient de  $T_g$  existe également dans les élastomères renforcés. Il se traduirait alors par un gradient de  $T_g$  ayant la même forme que pour les films minces en supposant que  $h$  est la distance à la particule. Le signe du gradient dépend de la force de l'interaction avec le renfort.

$$T_g^S = T_g^{bulk} \left( 1 \pm \frac{\delta}{h} \right) \text{ Équation III-11}$$

### III.3.2 Retour sur les élastomères renforcés

Dans de nombreuses études la notion de couches fortement immobilisées en surface est introduite afin d'interpréter les phénomènes observés.

Notamment Heinrich [53] introduit l'existence d'une couche immobilisée pour expliquer l'effet Payne.

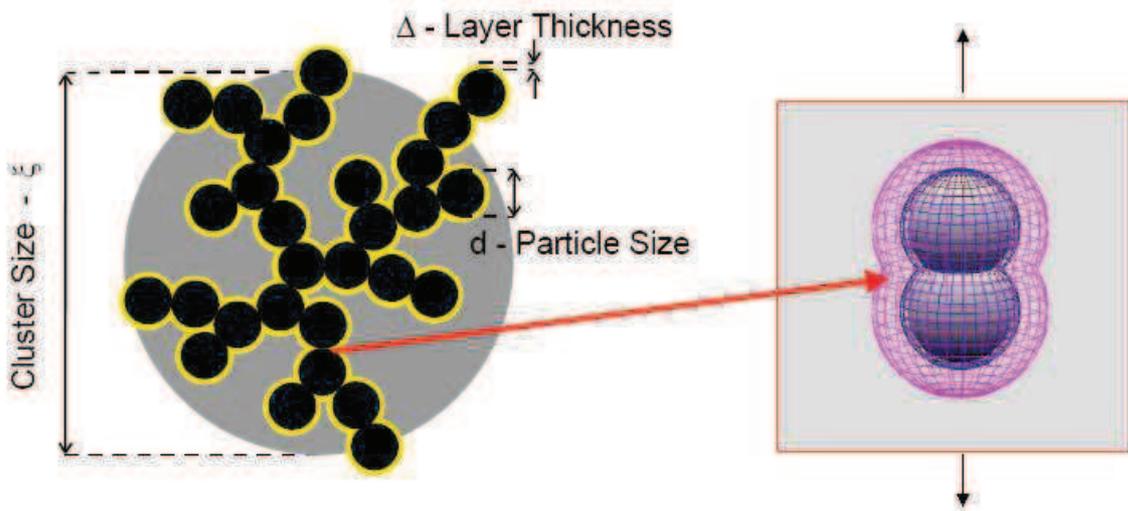


Schéma III.6 : Schématisation d'un agrégat de noir de carbone recouvert d'une couche de silice immobilisée

Des simulations numériques [54] ont même montré qu'il existait une couche dont l'épaisseur dépendait de la température dans le cas de polymère en présence de particules nanométriques.

Struik a lui mis en évidence par des mesures de vieillissement physique [55] l'existence d'une couche vitreuse. Il montre que dans le domaine caoutchoutique les élastomères renforcés présentent un vieillissement physique qui est identique à celui d'un polymère vitreux.

L'une des premières références sur l'étude de la couche est la thèse de Martine Wagner [56]. A Lapra [41] et F Clément [42] font également référence à cette couche immobilisée en surface de la particule. Ils estiment qu'il existe à proximité de la particule des chaînes de polymères à mobilité réduite sur une épaisseur qui s'étend sur une distance équivalente à la distance entre points de réticulation.

Wang [1] va même plus loin lorsqu'il parle d'un gradient de  $T_g$  autour de la particule. Ce gradient définirait un profil de module ( $G'$  et  $G''$ ) autour de la particule.

On peut schématiser cela ainsi :

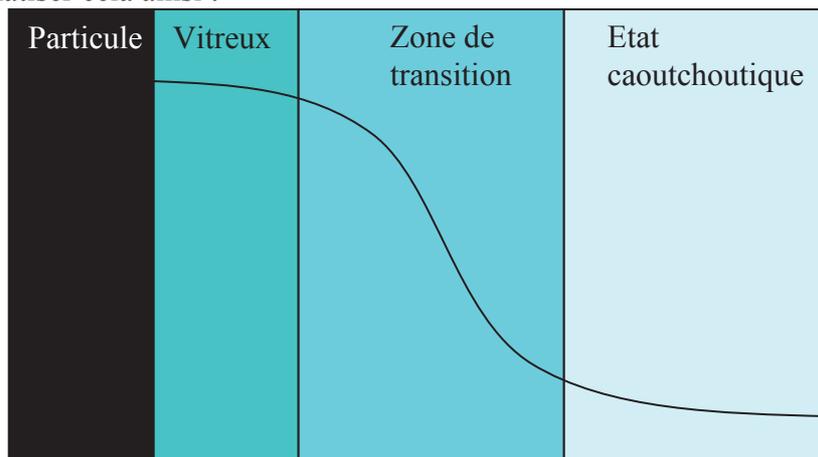
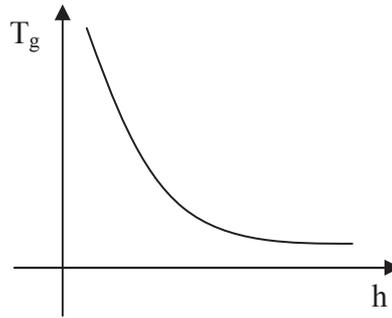


Schéma III.7 : Profil de module en fonction de la distance à la particule, définition des différentes zones de polymère en fonction du module



**Figure III.8 : Evolution de la Tg de la couche vitreuse en fonction de la distance à la particule de renfort selon le modèle de F. Lequeux et de D. Long**

L'existence de la phase vitreuse à trois conséquences. La première est l'augmentation de la phase solide effective dans le matériau. Le deuxième est que lorsque les particules sont suffisamment proches, comme dans le cas d'agglomérats, il y a un pont vitreux et donc un couplage mécanique des particules ensemble.

Le troisième effet pourrait être un effet de la dépendance thermique de la couche vitreuse qui serait à l'origine des effets observés en régime linéaire.

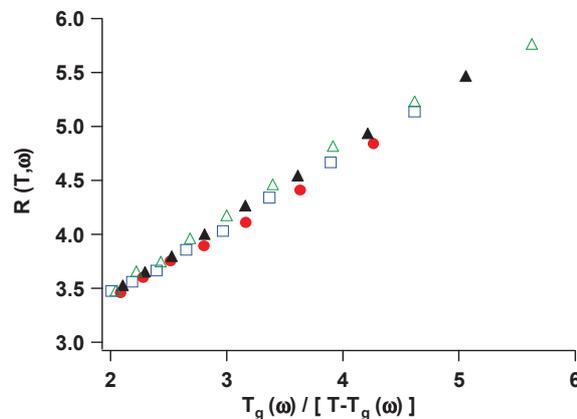
C'est à partir de ce constat que F. Lequeux, J. Berriot et H. Montes [57] ont développé une méthodologie d'étude pour les élastomères renforcés. Dans l'étude ils ont tenté de supprimer les effets d'agrégation réversible sous contrainte pour regarder le comportement viscoélastique des élastomères renforcés. Ils ont donc étudiés des systèmes modèles dans lesquels les particules, de tailles contrôlées, bien dispersées dans la matrice.

L'étude est principalement centrée sur le cas bien particulier de liaisons covalentes entre la particule et la matrice. Le premier point intéressant est la mise en évidence expérimentale d'une couche vitreuse par RMN [58] et d'une évolution de cette couche avec la température.

La dépendance avec la température est du type :

$$e = e_0 + \delta \cdot \frac{T_{g,vol}(\omega_{RMN})}{T - T_{g,vol}(\omega_{RMN})} \quad \text{Équation III-12}$$

Cette loi permet de comprendre les effets de la température dans le domaine linéaire à  $T > T_g + 50 \text{ K}$ . Cette loi permet de créer une courbe maîtresse température-fréquence pour le renforcement :

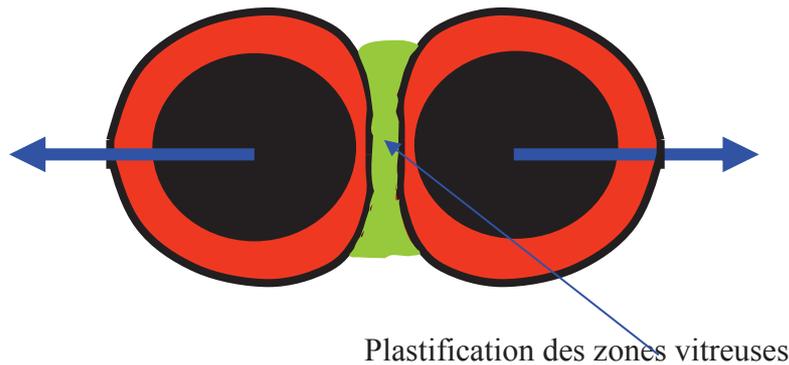


**Figure III.9 : Evolution du renforcement  $R' = G'$ renforcé/ $G'$ matrice avec la variable réduite  $T_{g,vol}(\omega) / (T - T_{g,vol}(\omega))$  quatre fréquence 0.01 HZ, 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz. Données J.Berriot [56]**

A partir de cette courbe il est possible de définir un paramètre d'interaction particule matrice en supposant une loi de type :

$$e(\omega, T) = \delta \cdot \left( \frac{T_{g,vol}(\omega)}{T - T_{g,vol}(\omega)} \right)^v \quad \text{Équation III-13}$$

D'un point de vue expérimental ils ont également montré que l'effet Payne était toujours présent lorsque la concentration en particule était suffisante. Les échantillons n'étant pas agrégés il n'est alors pas possible d'attribuer l'effet à la destruction du réseau de charge. Pour expliquer le phénomène ils supposent une percolation des couches vitreuses plus ou moins importante avec la concentration en particule. Lorsque l'on soumet l'échantillon à une contrainte on a alors une forte amplification de contrainte dans la zone de jonction des couches vitreuses. Comme dans le cas d'un polymère vitreux sous contrainte, on peut alors avoir une plastification du pont vitreux en son milieu qui entraîne une chute du module observé. La destruction du réseau percolé par les couches vitreuses est alors accompagnée par une diminution du module et une dissipation d'énergie liée à la plastification.



**Schéma III.10 : Relaxation de l'aimantation transversale avec le temps de relaxation  $\tau$  pour de la silice MIST TPM 30**

La plastification de la zone vitreuse s'accompagne d'une chute du module.

Cette étude a permis, par analogie avec les films minces de polymère, de construire un modèle reposant sur l'existence d'un gradient de  $T_g$  autour de la particule pour comprendre le comportement à haute température des élastomères. La variation d'épaisseur de la couche vitreuse avec la fréquence, la température et la contrainte contrôle les propriétés viscoélastiques liées à ces mêmes paramètres. Le renforcement est ainsi relié à un paramètre interne au polymère sa  $T_g$ , et à un paramètre d'interaction entre le polymère et le renfort.

## Partie IV Problématique générale de la Thèse

Les propriétés viscoélastiques d'un élastomère renforcé sont riches tant dans le domaine des faibles déformations que des grandes déformations. En régime linéaire l'élargissement de la transition vitreuse dépend de la structure du renfort.

Les modèles proposés historiquement (Heinrich, Klüppel, Maier et Göritz etc...) pour expliquer les phénomènes viscoélastiques observés sont très phénoménologiques. Ils permettent de rendre compte des effets observés à une température et à une fréquence, les effets dus à ces paramètres ne sont donc pas expliqués.

Cependant dans presque toutes ces études ils mentionnent l'existence d'une couche de polymère modifiée à la surface de l'élastomère. C'est à partir de cette observation qu'une nouvelle approche a été développée par Berriot, et al. En se basant sur une analogie avec les films minces ils ont montré qu'il était possible, dans le cas de liaisons covalentes entre la particule et la matrice, d'expliquer à la fois les variations en fréquence, en température mais également les effets de renforcement  $R' = G'/G'_{EA_{pur}}$  et l'effet Payne.

L'intérêt de cette dernière approche est la description de phénomène viscoélastique sur un système modèle de particules de silices sphériques non agrégées. Ce bon état de dispersion permet de s'affranchir d'effets d'agrégation de particules qui doivent influencer les propriétés viscoélastique comme fait référence par Payne [5] et Wang [1].

C'est à partir de cette dernière approche que nous allons baser notre travail. Notre but est d'élargir l'étude menée par Berriot et al, sur des systèmes à liaisons covalente, à des systèmes présentant des interactions plus faibles. Nous allons ensuite partir du modèle de couche vitreuse développée dans cette étude pour expliquer le comportement de nos systèmes en température et en déformation.

Dans l'étude de Berriot et al ils faisaient état d'un bon état de dispersion dans le cas d'interactions covalentes. Cependant leur mode de synthèse ne leur a pas permis d'obtenir le même état de dispersion pour des interactions plus faibles. Cet état de fait a été également montré dans de nombreuses autres études [57] qui mettent en avant que l'état de dispersion dépend fortement de l'interaction entre la particule et le polymère.

Le contrôle de l'état de dispersion du renfort lors de l'étape de synthèse du polymère. La chimie de surface, les forces d'interactions particules-particules et les effets de déplétion liés à la croissance du polymère sont les paramètres cruciaux qu'il nous faudra contrôler.

La première étape de ce travail a donc consisté en l'élaboration d'échantillons modèles avec des chimies de surface modulées en conservant un état de dispersion identique. Ces échantillons ont ensuite été soigneusement contrôlés :

- L'état de dispersion de nos échantillons a été contrôlée par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et par cryo-TEM
- L'élasticité du polymère a lui été caractérisé par RMN  $^1H$  et des mesures de gonflement.

Les protocoles de synthèses qui nous ont permis d'obtenir les échantillons bien dispersés en modulant la force de l'interaction sont décrits dans le premier chapitre de ce manuscrit.

Dans leur approche Berriot et al ont caractérisé la mobilité des chaînes en surface pour ensuite comprendre le comportement viscoélastique de leurs élastomères renforcés. Nous avons donc appliqué cette méthodologie pour des interactions plus faibles. Nous allons également poursuivre l'étude en complétant les mesures par une étude RMN en présence de solvant.

Puis nous caractériserons dans un second temps les propriétés viscoélastiques dans le domaine linéaire et dans le domaine non linéaire.

A partir de ces deux études nous tenterons de comprendre l'impact de la modification de la mobilité de surface sur l'ensemble des propriétés viscoélastique. Nous pourrons ainsi tenter de proposer un modèle plus complet que ceux de la littérature pour expliquer pour la première fois les effets en température près de la  $T_g$  et dans le domaine caoutchoutique ainsi que les effets non linéaire.

## Références bibliographique : Contexte général, modèles de la littérature

- [1] Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates; M.J. Wang; *Rubber Chemistry and Technology*; **1998**; pp 520; vol. 71
- [2] JD Ferry; Viscoelastic properties of polymers; Wiley; New York; 2<sup>nd</sup> Edition; **1970**
- [3] Payne; Reinforcement of Elastomers; chapitre 3; Interscience Publisher; **1965**
- [4] AR Payne; *applied polymer science*; **1962** (6:57)
- [5] Payne, Watson; *Rubber chem tech*; **1963**; 36: 147
- [6] Payne effect and shear elasticity of silica-filler polymers in concentrated solutions and in molten stat; Cassagnau; *polymer*; 44; **2003**; p2455-2462
- [7] Dutta, tripathy; *kautsch gummi Kunststoffe*; 42:665; **1989**
- [8] Amari, Mesugi, Suzuki; *Prog org coat*; **1997**; 31:171
- [9] Analysis of the non linear viscoelastic behaviour of silica filler styrene butadiene rubber ; Gauthier, Reynaud, Vassoille, Ladouce-stelandre; *polymer*; 45; p2761-2771; **2004**
- [10] Payne, wittaker; *rheol acta*; 9:91 et 9:97
- [11] Vieweg S, Unger R, Heinrich G, Donth E; Comparison of dynamic shear properties of styrene-butadiene vulcanizates filled with carbon black or polymeric fillers; *Journal of applied polymer science* 73 (4): 495-503 Jul 25 **1999**
- [12] Bischoff A, Kluppel M, Schuster RH; Mechanical behavior at low strain of microgel containing elastomers; *Polymer Bulletin* 40 (2-3): 283-290 FEB-MAR **1998**
- [13] Non-linear viscoelastic behaviour and modulus recovery in silica filled polymers; Cassaganau, Mélis; *Polymer*; 44; **2002**
- [14] AR Payne, *applied polymer science*; **1962** (6:57); **1963** (7:873); **1964** (8:2661)
- [15] Chazeau, Brown, Yanyo, Sternstein; *Polymer composite*; 21; 202; **2000**
- [16] Klüppel; The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scale; *Advance polymer sciences*; 164:1-86; **2003**
- [17] The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement; J.Fröhlich, W.Niedermeier, H.D. Luginsland; *composites part A: applied science and manufacturing*; vol. 36; p 449; **2005**
- [18] Surface structure of carbon black and reinforcement; D.Göritz, H.Raab, J.Fröhlich, P.Maier; *Rubber Chemistry and Technology*; vol.72; pp 929; **1999**
- [19] Molecular interpretation of the Payne effect; P.Maier, D. Göritz; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*; vol. 49; n°1/96; **1996**
- [20] Christensen RM; Mechanics of composite materials, New York, Wiley interscience, **1979**
- [21] Limiting law of the reinforcement of rubber; Smallwood HM; **1944**; *Journal of applied physics*; p 758-766; vol 15 (11)
- [22] On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions; *Phys Review*; **1938**; 53; 322; Guth et Gold

- [23] Medalia AI; Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates, *Rubber chemistry and Technology*; 51 (3); 437-523; **1978**
- [24] Time scales in the reinforcement of elastomers; T.A. Vilgis; **2005**, *polymer*, 45, 4223-4229
- [25] The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scales; M.Klüppel; *adv polym science*, **2003**, 164, 1-86
- [26] Heinrich et Klüppel, recent advances in the theory of filler networking in elastomers, **2002**, vol 160, *advances in polymer science*
- [27] Kraus G.; *applied polymer science, applied polymer symposium*; **1984**; 39:75
- [28] Huber, Vilgis; **1999**; *Kautsch gummi Kunststoffe*; 52:102 and PhD thesis (Huber), university of Mainz; Germany
- [29] Ulmer, Hess, Chirico; *Rubber chem tech*; **1974**; 47:729
- [30] Van de Walle, Tricot, Gerspracher; paper n°10, *ACS rubber division meeting*, Pittsburg pennsylvania; **1994**
- [31] Ouyang, Tokita, Wang; paper n°108, *ACS rubber division meeting*, Cleveland Ohio; **1995**
- [32] Witten, Rubinstein, colby; *phys II* (France); 3:367; **1993**
- [33] Klüppel, Heinrich; *Rubber chem tech*; 68:623; **1995**
- [34] Klüppel, Schuster, Heinrich; *Rubber chem tech*; 70:243; **1997**
- [35] Shuster, Klüppel, Schramm, Heinrich; paper n°56, *ACS rubber division meeting*, Indianapolis; **1998**
- [36] Klüppel; The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scale; *Advance polymer sciences*; 164:1-86; **2003**
- [37] Huber G, Vilgis TA, Heinrich G; Universal properties in the dynamical deformation of filled rubbers; *Journal of physics-condensed matter* 8 (29): L409-L412 JUL 15 **1996**
- [38] Huber G, Vilgis TA; On the mechanism of hydrodynamic reinforcement in elastic composites; *Macromolecules* 35 (24); 9204-9210; **2002**
- [39] Recent advances in the theory of filler networking in elastomers; G.Heinrich, M.Klüppel; *Advances in polymer science*; vol. 160; **2002**
- [40] A.Lapra; *Thèse de l'université de Paris 6*; **1999**
- [41] F.Clement; *Thèse de l'université de Paris 6*; **1999**
- [42] Heinrich Klüppel; *advances in polymer science*; 160; 1; **2002**
- [43] S.Kaufman, WP Schlichter, DD Davis; nuclear magnetic resonance study of rubber-carbon black interactions; *Journal of polymer science: part A2*; vol.9; p829; **1971**
- [44] An NMR investigation of the interaction between carbon black and cis-polybutadiene; O'Brien, Cashell, Wardell, McBrierty; *Macromolecules*; vol. 9; n°4; **1976**; p653
- [45] Characterisation of polymer adsorption on disordered filler surfaces by transversal <sup>1</sup>H NMR; Lüchow, Breier, Gronski; *Rub chem. Tech*; **1997**; vol 70; p 747
- [46] Carbon black filled natural rubber. 1. Structural investigations; J. C. Kenny, V. J. McBrierty, Z. Rigbi, D. C. Douglass; *Macromolecules*; 1991; 24(2); 436-443

- [47] EPDM-Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, As Studied by Low-Resolution  $^1\text{H}$  NMR; Litvinov, V. M.; Steeman, P. A. M.; *Macromolecules*; **1999**; 32(25); 8476-8490
- [48] Merabia, Sotta, Long; Heterogeneous nature of the dynamics and glass transition in thin polymer films; *European physical journal*; vol. 15; p 189; **2004**
- [49] D.S. Fryer, P.F. Nealey, J.J. de Pablo, *Macromolecules*, **2000**, 33
- [50] Mattson, Forrest, Borjesson; Quantifying glass transition behaviour in ultrathin free standing polymer films; *Physical review E* 62 (4); 5187-5200 Part B; Oct **2000**
- [51] Long D., Lequeux F.; Heterogeneous dynamics at the glass transition in van der Waals liquids, in the bulk and in thin films; *European Physical Journal E*; 4; (**2001**)
- [52] Long D., Lequeux F.; Glass transition in van der Waals liquids; *European physical J E* 4; 2001; 371-387
- [53] G. Heinrich; *Nanocomposites workshop*; Montpellier; April **2006**
- [54] Molecular dynamics simulation of a polymer melt with a nanoscopic particle; Starr, Schroder, Glotzer; *Macromolecules*, 35, **2002**
- [55] Struik in Physical aging in amorphous polymers and other materials, Elsevier, 1978
- [56] J. Berriot; *Thèse de l'université de paris* 6; **2003**
- [57] Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a  $^1\text{H}$  NMR study; Berriot, Lequeux, Monnerie, Montes, Long, Sotta; *Journal of non crystalline solids*; 307-310; **2002**; p 719-724
- [58] Montes H, Lequeux F, Berriot J; Influence of the glass transition temperature gradient on the nonlinear viscoelastic behavior in reinforced elastomers; *Macromolecules* 36 (21): 8107-8118 OCT 21 **2003**

# CHAPITRE 1

## SYNTHESE, ELABORATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ECHANTILLONS



## Introduction

J.Berriot et al ont tenté de décoréler les effets liés à l'arrangement des particules de ceux contrôlés par les interactions aux interfaces particule/matrice. Pour cela, ils ont comparé la réponse mécanique de différents systèmes dans lesquels les particules ont des états de dispersion variables à même force d'interaction particule/matrice. Les systèmes qu'ils avaient alors étudié étaient des matrices de poly(acrylate d'éthyle) réticulées renforcées par des silices de taille nanométriques (entre 30 et 100 nm de diamètre).

Pour fixer la force de l'interaction, ils avaient alors choisi de greffer les silices par différentes molécules organiques. En utilisant un protocole développé par Ford [1] ils ont pu faire varier l'état de dispersion des particules pour une même force d'interaction particule/matrice. Ceci a pu être réalisé dans des systèmes renforcés tels que les greffons recouvrant la surface des particules engagent des liaisons covalentes avec la matrice acrylate.

Cependant lorsque les greffons ne forment pas de liaisons covalentes avec la matrice polymère ils n'ont pas réussi à obtenir des bons états de dispersion. Il ne leur a donc pas été possible de faire varier indépendamment la force des interactions aux interfaces et l'état de dispersion pour des forces d'interactions différentes.

La première étape de ce travail de thèse a donc consisté à mettre au point un protocole permettant de fabriquer des matériaux modèles lorsque les interactions particules /matrice ne sont pas assurées par des liaisons covalentes.

Dans ce chapitre, nous allons décrire la nouvelle voie de synthèse que nous avons mise au point et qui permet de synthétiser des élastomères modèles pour des forces des interactions particule/matrice de forces variables. Pour cela nous allons d'abord décrire le système que nous avons choisi d'étudier : des sphères de silices Stöber greffées dispersées dans une matrice d'acrylate d'éthyle. Puis nous décrirons les deux méthodes de synthèse utilisées pour obtenir les échantillons. Nous caractériserons ensuite l'état de dispersion des particules dans nos matériaux par la technique de diffusion des neutrons. Enfin, nous sonderons la force des interactions existant aux interfaces particule/matrice dans nos différents systèmes renforcés. Nous le ferons en nous appuyant sur des résultats obtenus par modélisation moléculaire, mesure RMN  $^1\text{H}$  et de taux de gonflement.

## Partie I Elaboration des échantillons

Pour leur étude Berriot et al. [2] utilisent une voie de synthèse permettant, à partir de silices Stöber, d'obtenir des échantillons bien dispersés lorsque la matrice acrylate et la particule sont reliées par des liaisons covalentes.

A partir de cette étude et de ses résultats nous avons extrapolé des méthodes de synthèse pour d'autres types d'interactions particules/matrice :

Le procédé de synthèse est constitué des 4 étapes :

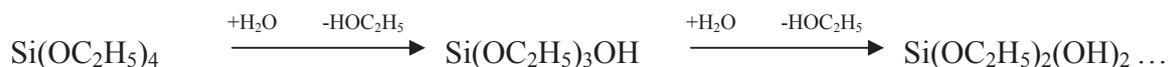
- Fabrication des suspensions de silices Stöber
- Greffage par des silanes
- Fabrication de suspensions mères de silices greffées en présence du monomère d'acrylate d'éthyle
- Polymérisation et réticulation sous UV

Les conditions opératoires utilisées pour les étapes 3 et 4 diffèrent selon la nature du greffon et de sa réactivité avec le monomère d'acrylate. Les points principaux de ces 4 étapes vont être détaillés dans ce qui suit.

### I.1 Synthèse Stöber

Pour obtenir des billes monodisperses et de tailles contrôlées nous avons opté pour la synthèse type Stöber d'hydrolyse et de condensation du tétraéthylorthosilicate (TEOS). L'équation de réaction de l'hydrolyse puis de la condensation du TEOS est la suivante :

#### Hydrolyse



#### Condensation

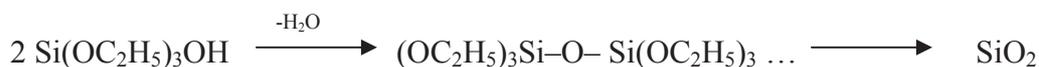


Schéma I.1 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse et de la condensation de la silice

La synthèse en milieu basique permet d'obtenir des particules nanométriques de taille contrôlée, monodisperses et denses.

#### I.1.1 Nucléation

Stöber et al ont montré que l'hydrolyse d'alkoxyde de silicium [1] conduit à la précipitation de sphères monodisperses de silice. En présence d'eau et d'ammoniaque, l'hydrolyse et la condensation du TEOS mis en solution dans l'éthanol conduit à la formation de billes de silice.

Dans ce mode de synthèse nous partons d'une solution homogène de TEOS dans l'éthanol en présence d'ammoniaque et d'eau. Cette solution conduit à la nucléation de billes en suspension. La taille initiale des particules de silices est déterminée par les concentrations initiales en réactif suivant l'équation [3] :

$$d = (\text{TEOS})^{0.5} \times [82 - 151 \times (\text{NH}_3) + 1200 \times (\text{NH}_3)^2 - 366 \times (\text{NH}_3)^3] \times (\text{H}_2\text{O})^2 \times \exp(-[1.05 + 0.523 \times (\text{NH}_3) - 0.128 \times (\text{NH}_3)^2] \times (\text{H}_2\text{O})^{0.5}) \quad \text{Équation I-1}$$

## I.1.2 Croissance

Pour obtenir une plus faible polydispersité nous procédons à une étape de croissance des billes de silice. La vitesse de croissance des billes dépend de la taille des particules : plus elles sont petites plus elles croîtront rapidement. Ainsi les plus petites billes grandiront plus en taille lors de l'ajout de TEOS et d'eau et la polydispersité sera plus faible.

Pour notre étude, nous avons choisi de réaliser des silices de diamètre initial égal à la moitié du diamètre final. Puis nous ajoutons successivement les réactifs dans un maximum de 1/3 du volume de TEOS dans la solution. La quantité de réactif ajouté est déterminée par le rapport des tailles comme suit :

$$\frac{V_{f,TEOS}}{V_{i,TEOS}} = \frac{d_f^3}{d_i^3} = 8 \quad \text{Équation I-2}$$

Où  $V_{f,TEOS}$  est le volume de TEOS à ajouter et  $V_{i,TEOS}$  le volume de TEOS déjà introduit ;  $d_f$  et  $d_i$  les diamètres après et avant l'ajout.

Le nombre de moles d'eau ajouté est fonction de la quantité de TEOS et doit être égal à au moins deux fois le nombre de moles de TEOS pour que la réaction soit totale.

## I.2 Greffage des silices, stabilité et taux de greffage

La réactivité en surface des particules de silice est assurée par les hydroxyles de surface de la silice. Il nous faut donc trouver des fonctions réactives pour modifier la chimie de surface. Il existe de nombreuses études présentant la modification de surface des silices [4, 5, 6, 7, 8]. Afin de moduler la force de l'interaction, nous avons décidé de nous limiter à un seul type de greffons : les organosilanes.

La réaction se fait à l'aide des hydroxyles de surface de la silice par condensation en milieu basique (pour les alcoxysilanes) ou à l'aide de groupes partant (chlorosilanes).

Le mode de synthèse diffère avec la fonction réactive du silane. Le greffage d'alkoxysilane se fait directement en milieu Stöber alors que pour les chlorosilanes ou le HMDS il faut que la réaction se fasse en milieu anhydre.

### I.2.1 Choix des silanes

Le but étant d'étudier l'impact de la force de l'interaction particule/matrice sur les propriétés mécaniques des élastomères renforcés, il est nécessaire de bien choisir la nature des greffons selon la force des interactions particule/matrice visée.

Nous savons que les particules de silices sont capables, de part leurs hydroxyles de surface, de réaliser des liaisons hydrogènes avec les monomères acrylates. Nous devons donc modifier la surface dans deux directions :

- Soit il faut augmenter la force de l'interaction en imposant des liaisons covalentes en surface.
- Soit il faut limiter, voire interdire, la création d'interaction de types liaisons hydrogènes entre la matrice élastomère et la surface.

#### **Liaisons covalentes : TPM**

Un certain nombre d'études ont déjà été réalisées sur ce sujet, par Philpse et Vrij [8] et J.Berriot [2]. Nous allons donc nous appuyer sur ces études et utiliser comme greffon le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (Aldrich) ou TPM

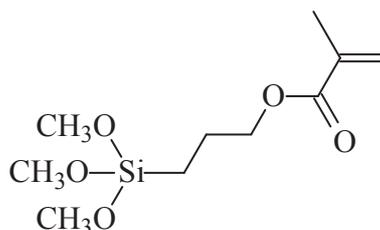


Schéma I.2 : Molécule de 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane

### **Limitation des liaisons hydrogènes : HMDS et C8TES**

Pour limiter la formation de liaisons hydrogènes, deux possibilités s'offrent à nous, soit nous essayons de greffer un maximum de silane en surface sur les hydroxyles, soit nous utilisons une chaîne carbonée longue pour diminuer la compatibilité entre la surface des silices et le polymère.

Nous avons décidé d'utiliser l'héxaméthylidisilazane ou HMDS (Aldrich). Ce greffon est en effet bien connu pour recouvrir la surface des silices Stöber [9] et pour neutraliser un maximum d'hydroxyles de surface.

Pour diminuer la compatibilité entre la surface et le polymère d'acrylate d'éthyle nous avons retenu deux greffons : le n-octyltriéthoxysilane ou C8TES (ABCR) et le n-octyldiméthyléthoxysilane ou C8MES (fourni par Rhodia).

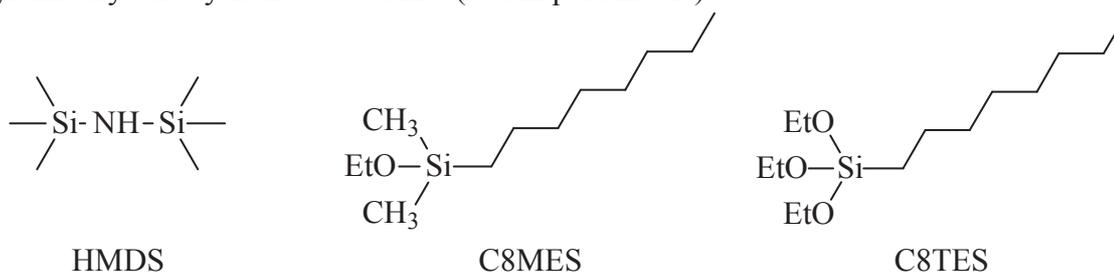


Schéma I.3 : Molécules de d'héxaméthylidisilazane (gauche), de n-octyldiméthyléthoxysilane (centre) et de n-octyltriéthoxysilane (droite)

### **Comptabilisation de la surface de silice et de l'élastomère : MCSNC**

Enfin lorsque la silice n'est recouverte d'aucun agent de surface elle s'agrège lors de la polymérisation in-situ. Nous allons donc essayer d'augmenter la compatibilité entre la surface des silices et le polymère en ajoutant un greffon de chimie proche de celle du polymère.

La molécule choisie est le 2-acétoxyéthyl diméthylchlorosilane ou MCSNC (ABCR)

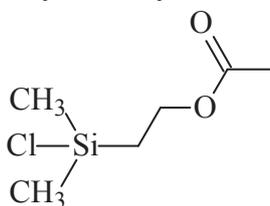


Schéma I.4 : Molécule de 2-acétoxyéthyl diméthylchlorosilane

Dans la suite de ce travail, on appellera greffon réactif, les greffons (TPM) capables d'engager des liaisons covalentes avec les monomères d'acrylates et greffon inertes ceux qui ne le peuvent pas (C8TES, C8MES, HMDS, MCSNC).

### 1.3 Greffage des silanes

Le mode de greffage des silanes sur la surface de la silice dépend du type de groupement partant : alkoxy ou chloro.

#### 1.3.1 Cas des alkoxy-silanes

Pour les alkoxy-silanes [10] il suffit de mettre en présence la surface de la silice, une base et l'alkoxy-silane pour obtenir une réaction de condensation du type :

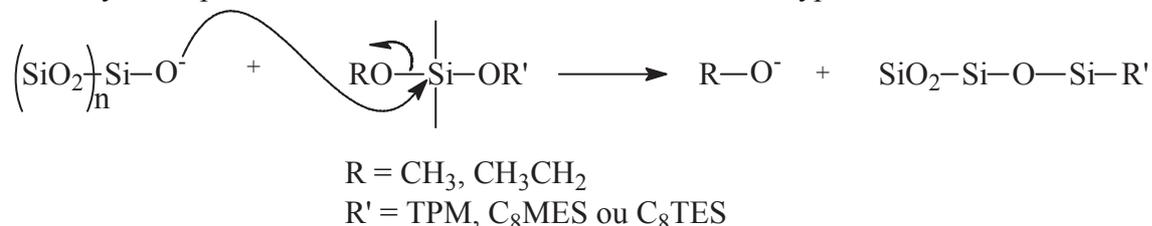


Schéma I.5 : Schéma réactionnel du greffage d'un alkoxy-silane sur la surface de la silice

La synthèse Stöber s'effectuant dans un milieu basique (ammoniaque), pour obtenir la condensation de la particule sur la surface il suffit donc d'ajouter l'alkoxy-silane directement dans le milieu Stöber en quantité suffisante.

#### Protocole de greffage :

Dans une suspension à 5% en masse de silice dans le milieu Stöber nous ajoutons, sous agitation, une quantité correspondant à 10 molécules par  $\text{nm}^2$  de surface de silice. Le mélange est agité pendant 24h, puis le taux de greffage est contrôlé par dosage du carbone et de silicium par analyse élémentaire.

#### 1.3.2 Autres types de silanes (chlorosilane et HMDS)

Dans le cas des chlorosilanes et du HMDS, les molécules sont très sensibles à la présence d'eau dans le mélange en raison de leur réactivité. Il est donc nécessaire, avant de procéder à un greffage, de transférer la suspension dans un solvant anhydre.

Cette étude a déjà été réalisée par J. Berriot lors de sa thèse. Le solvant retenu a été le propylène carbonate. Le transfert dans ce solvant se fait par dialyse. Les équations de réaction sont les suivantes :

HMDS :

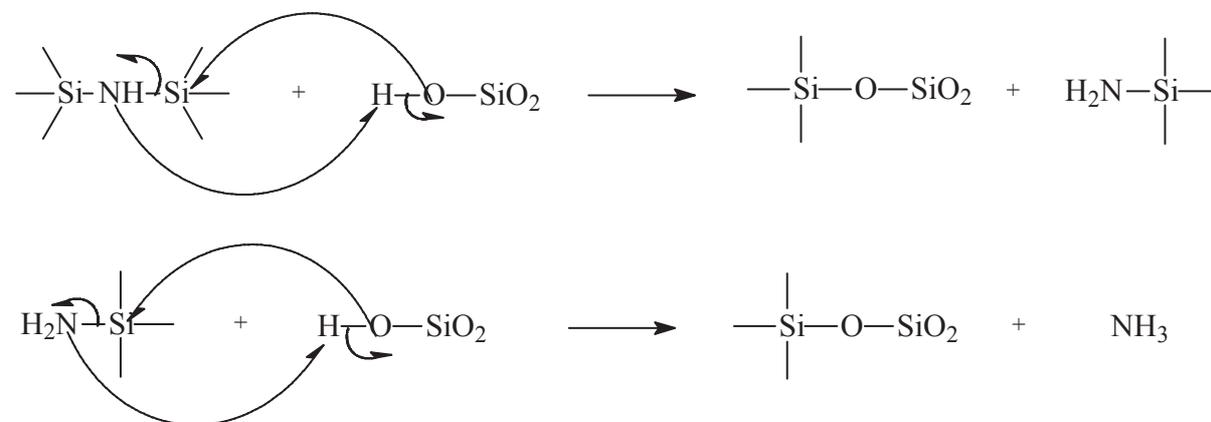


Schéma I.6 : Schéma réactionnel de greffage du HMDS sur la surface de la silice

Chlorosilane :

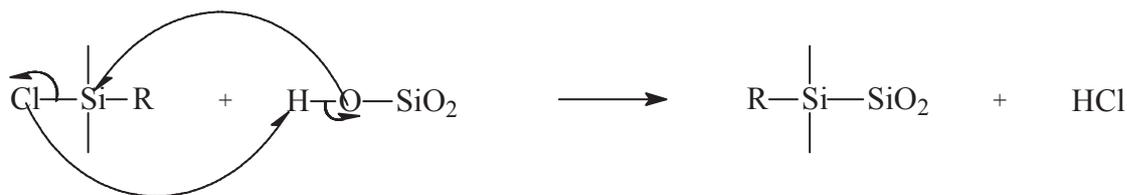


Schéma I.7 : Schéma réactionnel de greffage d'un chlorosilane sur la surface de la silice

### Protocole de greffage :

A une suspension à 3 % en masse de silice dans le propylène carbonate, nous ajoutons lentement (ampoule à brome avec équilibrage de la pression), et sous agitation, une solution à 10 % en volume de greffon dans le propylène carbonate. La quantité de greffon est ajoutée de telle sorte qu'il y ait 10 molécules/nm<sup>2</sup> à greffer au final sur la silice. La suspension est agitée 24h.

Le mélange devient alors opaque. Cette suspension est reprise avec un petit volume (1/100) de méthanol ; elle redevient alors translucide et bleutée. Le taux de greffage est contrôlé par dosage du carbone et de silicium par analyse élémentaire.

### 1.4 Taux de greffage effectif

Il est important de connaître le taux de greffage effectif de nos silices, puisqu'il fixe la force des interactions entre la particule et la matrice.

L'analyse élémentaire des silices pré et post greffage permet de remonter au nombre de greffon par unité de surface. Lors du greffage nous allons modifier l'ensemble des taux C, Si, H, et O.

Pour supprimer tout effet de conditions opératoires (présence d'eau) nous choisissons de regarder l'évolution du rapport C/Si avant le greffage et après le greffage.

Il subsiste une inconnue dans le problème : lors du greffage les éthoxy de surface sont-ils modifiés ?

La réaction de condensation du greffon s'effectue à partir des hydroxyles sous forme basique :

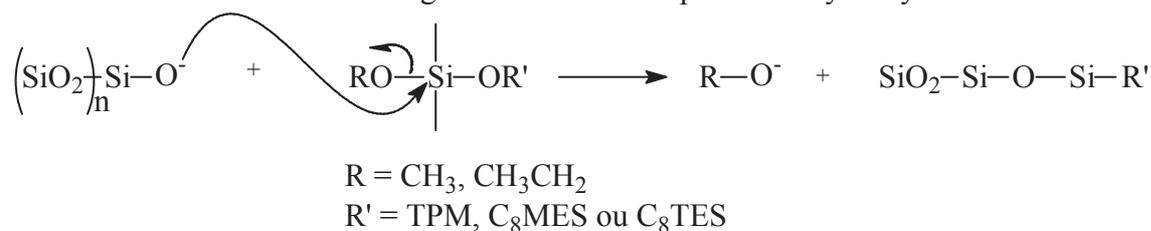


Schéma I.8 : Schéma réactionnel du greffage d'un alkoxy silane sur la surface de la silice

Pour calculer le taux de greffage des échantillons il faut se demander quel rôle peuvent jouer les éthoxy résiduels de surface. Il est légitime de se demander si leur nombre n'est pas affecté par la présence du greffon.

Comme la réaction se produit en milieu basique, il s'agit d'une condensation des hydroxyles de surface déprotonés qui attaquent les silanes de la solution. On obtient alors un alcool déprotoné en suspension. La tendance est alors d'aller arracher un proton de la surface de la silice. Il n'y a donc pas de modification importante entraînée par les greffons alkoxy silanes.

Dans le cas des chlorosilanes la réaction passe par l'oxygène de surface de la silice. L'encombrement des éthoxys de surface et du greffon ne permet pas un greffage par déplacement d'éthoxy. Il n'y a donc pas non plus de modification du nombre d'éthoxy de surface.

Dans notre calcul on négligera alors la quantité d'éthoxy de surface qui part de la surface.

En supposant que la silice a pour formule  $\text{SiO}_2$  nous obtenons l'équation suivante :

$$\Gamma = \frac{28}{60} \cdot \rho_{\text{silice}} \cdot \frac{R}{3} \cdot \frac{\left(\frac{\Phi_c}{\Phi_{\text{Si}}}\right)_i - \left(\frac{\Phi_c}{\Phi_{\text{Si}}}\right)_f}{28 \cdot \left(\frac{\Phi_c}{\Phi_{\text{Si}}}\right)_f - 12..x} \quad \text{Équation I-3}$$

Pour nos différents échantillons nous obtenons les taux de greffage suivant :

Nom de la silice l'échantillon	Taille de la silice (nm)	Nature du greffon	Taux de greffage (molécules/nm <sup>2</sup> )
MIST TPM	27	TPM	5
T50/1 TPM	43	TPM	3.2
T100/1 TPM	83	TPM	5.7
T30/7 C8MES	23	C8MES	1.5
T30/7 C8TES	23	C8TES	2
T30/8 C8MES	24	C8MES	1.5
T30/8 C8TES	24	C8TES	2
T30/F1 C8TES	26	C8TES	2
T30/F1 MCSNC	26	MCSNC	4
T50/F1 C8TES	43	C8TES	1.5
T50/6 HMDS	32	HMDS	6

**Tableau I-1 : Récapitulatif des taux de greffage en fonction de la nature du greffon et du lot de silice**

Le taux de greffage dépend principalement du type de greffon, les molécules courtes se fixant en plus grand nombre (HMDS) que les silanes longs (C8MES et C8TES). Ceci est lié au volume occupé par une chaîne de greffon silane.

Le deuxième facteur limitant le nombre de greffon est le nombre d'éthoxy résiduels et donc d'hydroxyles libres. Un fort taux d'éthoxy limitant le nombre de sites accessibles et donc le taux de greffage final.

Généralement il est admis qu'une silice type Stöber possède entre 8 et 10 sites réactifs par nm<sup>2</sup> [11]. Le taux de greffage maximum obtenu est autour de 6. Nous pouvons donc dire qu'il est impossible de saturer totalement la surface de greffons. Le polymère peut donc toujours créer des liaisons hydrogènes avec la surface si les forces d'interactions polymère/silice greffée permettent au polymère d'entrer en contact avec la surface.

## 1.5 Méthodes de synthèse

Après greffage nous obtenons une suspension de silice greffée en milieu Stöber. Cette solution est alors concentrée par évaporation du solvant sous rotavapor jusqu'à environ 20% en masse. Cette suspension est ensuite dialysée vers un solvant (méthanol ou acétone). Au cours de cette étape, la solution se dilue. Il faut donc après dialyse la concentrer à nouveau jusqu'à environ 20 % en masse.

A ce stade il s'agit ensuite de mélanger les billes de silices greffées aux monomères d'acrylate. Enfin la suspension obtenue est polymérisée et réticulée simultanément sous irradiation UV pour obtenir nos élastomères renforcés. Ces deux dernières étapes sont critiques du point de vue de l'état de dispersion final des particules dans la matrice élastomère. Par exemple, J.Berriot et al ont montré que l'étape de polymérisation est particulièrement sensible lorsque le greffon qui recouvre la silice ne crée pas de liaisons covalentes avec le polymère. Dans ce cas des forces de déplétion résultant de la croissance des chaînes polymères apparaissent pendant la polymérisation. Ce phénomène induit une agrégation des particules de silice. Cette agrégation n'est pas observée lorsque le greffon engage des liaisons covalentes avec le polymère constitutif de la matrice. Dans ce cas les chaînes de polymères peuvent croître à partir de la surface et stabiliser stériquement la

suspension. Cette stabilisation stérique est suffisante pour s'opposer aux phénomènes de déplétion générés par la polymérisation.

Notre objectif est de fabriquer des systèmes modèles dans lesquels les particules ne sont pas agrégées quelle que soit la nature du greffon qui recouvre les particules. Nous allons donc utiliser pour l'étape de polymérisation des conditions différentes suivant la nature du greffon : qu'il soit réactif (TPM) ou non réactif (HMDS, MCSNC, C8TES et C8MES) avec les monomères d'acrylate d'éthyle.

Selon les conditions opératoires requises pour l'étape de polymérisation, nous avons adapté la méthode de mélange des silices greffées avec le monomère d'acrylate. Nous avons également pris soin de vérifier que les conditions de synthèse n'influençaient pas les propriétés de la matrice (voir annexe). Nous allons maintenant détailler les deux modes de synthèse utilisés.

### **1.5.1 Synthèse des élastomères renforcés avec des silices recouvertes de greffons réactifs**

Dans ce cas nous avons repris la méthode mis au point par Ford et validée par Berriot et al. Les silices greffées sont transférées par dialyse du méthanol vers les monomères acrylate. La fraction massique finale est de l'ordre de 30 à 45%. On ajuste ensuite la concentration des particules dans la solution d'acrylate par dilution jusqu'à la valeur souhaitée. Nous ajoutons également un initiateur de polymérisation (Irgacure 819) – 0.1 % en masse de monomère d'acrylate – et un réticulant (1,4-butanedioldiacrylate) – 0.3 % molaire de monomère. La suspension est agitée pendant 1 heure pour bien homogénéiser le mélange.

Pour réaliser la polymérisation nous fabriquons un moule entre deux plaques de verre transparent fermées hermétiquement par un adhésif. Ce moule est ensuite placé sous UV sur un carrousel en rotation pour une illumination alternée du mélange. Après 10 minutes environ l'échantillon gélifie. La polymérisation est terminée après 1 heure d'irradiation. L'échantillon démoulé est ensuite recuit une nuit sous vide à 100°C.

### **1.5.2 Synthèse des élastomères renforcés avec des silices recouvertes de greffons inertes**

Nous avons développé une méthode de synthèse permettant de fabriquer des systèmes dans lesquels les silices greffées ne sont pas agrégées. Lorsque le greffon n'engage pas de liaisons covalentes avec la matrice, la croissance des chaînes génère des forces de déplétion importantes qui entraînent l'agrégation des particules de silice. Pour éviter ce phénomène nous avons décidé de polymériser les monomères en présence d'un solvant (acétone ou méthanol). Le choix du solvant a été fait en prenant en compte la qualité du solvant pour le monomère et sa qualité pour maintenir un bon état de dispersion des particules de silices.

La présence de solvant modifie la réactivité des différents composants du mélange. La matrice ainsi obtenue a des propriétés différentes de celle obtenue en l'absence de solvant dans les mêmes conditions de synthèse. Nous avons adapté les conditions de synthèse pour obtenir des propriétés similaires entre une matrice synthétisée en présence de solvant et celle fabriquée hors solvant. Pour cela, nous avons dû ajuster la quantité de réticulant qui passe de 0.3 % molaire pour une polymérisation hors solvant à 1.0 % molaire pour une polymérisation en solvant. Le taux d'initiateur reste inchangé – 0.1 % en masse. Enfin, la polymérisation en présence de solvant s'effectue sous UV direct pendant 6 heures.

En pratique, la suspension de silices greffées est transférée du milieu Stöber vers le solvant choisi. Cette suspension est ensuite concentrée à 35 % en masse. Deux cas de figures se présentent alors :

Pour les films à fraction massique supérieure à 35 % :

Dans ce cas nous ajoutons la quantité de monomère suffisante pour obtenir le film à la concentration souhaitée puis nous évaporons une partie du solvant pour obtenir un ratio solvant/monomère de 1 en masse. A cette suspension est ensuite ajoutée 0.1 % en masse d'initiateur et 1.0 % en mol de réticulant par rapport à la quantité de monomère d'acrylate.

La polymérisation s'effectue dans le même type de moule que celui utilisé pour la polymérisation effectuée hors de la présence de solvant, mais cette fois la réaction se fait sous UV direct pendant 6 heures.

L'échantillon est ensuite démoulé puis nous laissons le solvant s'évaporer doucement à température ambiante pendant 24 heures. Nous réalisons ensuite le recuit pendant 24 heures à 100°C sous vide pour enlever les molécules de solvant résiduelles.

Pour les films à fraction massique inférieure à 35 % :

Lorsque la concentration finale du film est inférieure à 35 % en masse il suffit de rajouter le monomère en quantité suffisante dans la suspension silices greffées dans le solvant puis d'ajuster la masse de solvant pour obtenir un ratio solvant/monomère de 1.

Le reste du protocole de synthèse est exactement identique à celui décrit précédemment pour les films très concentrés.

### I.5.3 Bilan des protocoles de synthèse

D'une façon générale, on notera dans la suite de ce travail :

- Systèmes IC, les matériaux contenant des silices greffées TPM, c'est-à-dire dans lesquels les particules et la matrice élastomères sont reliées par des liaisons covalentes.
- Systèmes INC, les échantillons contenant des silices traitées en surface par les greffons C8TES, C8MES, HMDS et MCSNC, pour lesquels les interactions particules/matrices ne sont pas covalentes.

Nom des échantillons	Rayon de la silice (nm)	Nature du greffon	Taux de greffage (molécules/nm <sup>2</sup> )	Polymérisation en solvant
MIST TPM	13.5	TPM	5	-
T50/1 TPM	21.5	TPM	3.2	-
T100/1 TPM	41.5	TPM	5.7	-
T30/1 C8TES Me	11.5	C8TES	2	Méthanol
T30/F1 C8TES Ac	13	C8TES	2	Acétone
T30/F1 MCSNC Ac	13	MCSNC	4	Acétone
T50/F1 C8TES Ac	21.5	C8TES	1.5	Acétone
T50/6 HMDS Me	16	HMDS	6	Méthanol
EA				-
EA/Ac				Acétone

**Tableau I-2 : Tableau récapitulatif du type de solvant utilisé pendant la synthèse et du taux de greffage avec le lot de silice et le type de greffon**

Le schéma suivant résume les protocoles de synthèse utilisés pour les différentes familles de greffons :

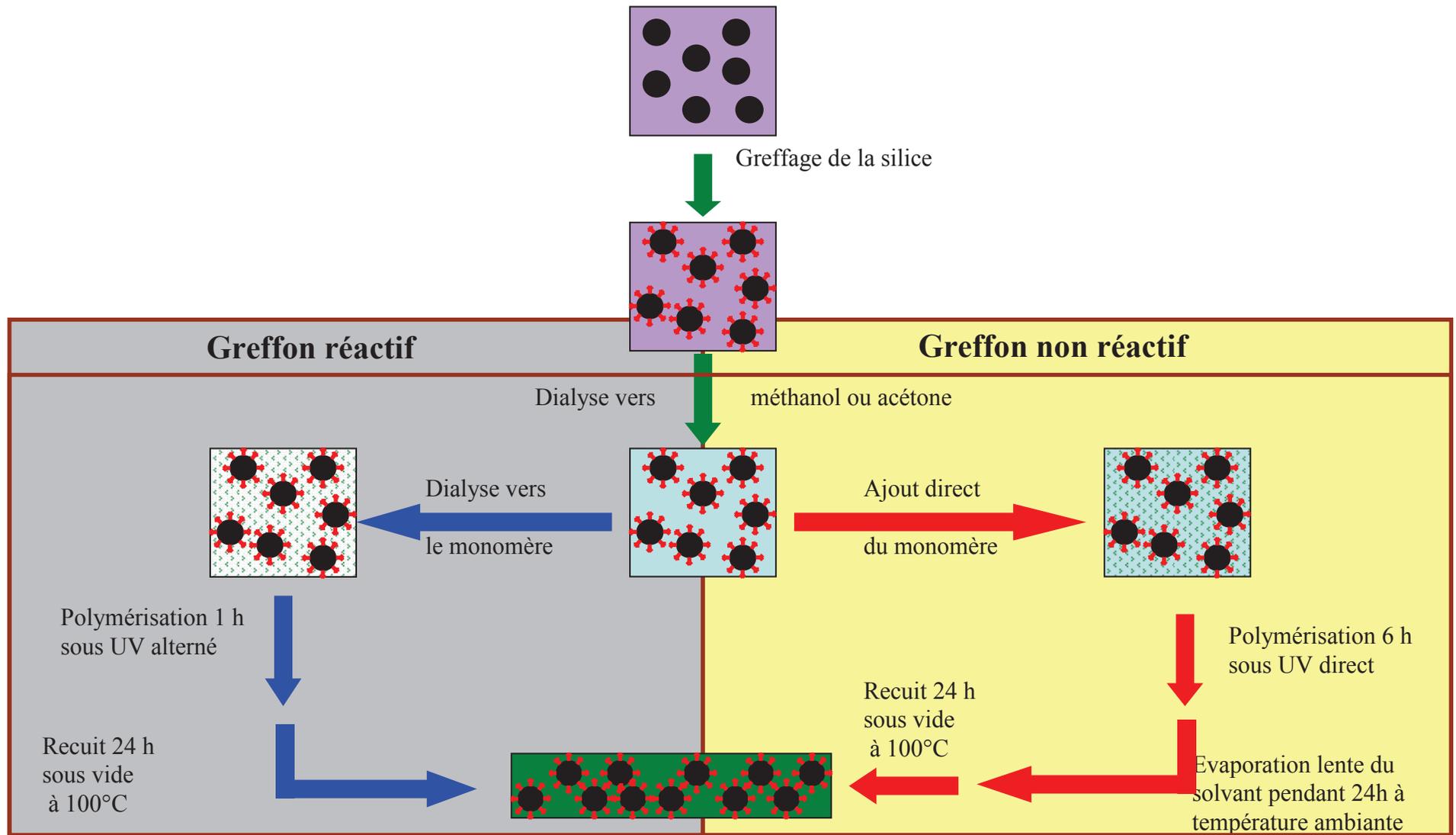


Schéma I.9 : Schéma des deux protocoles de synthèse en fonction du type d'interaction particule/matrice

## Partie II Caractérisation physico-chimique des échantillons

Dans les parties précédentes nous avons décrit les protocoles de synthèse utilisés pour fabriquer des systèmes renforcés ayant des forces d'interaction particules/matrice variables. Il faut maintenant vérifier que ces voies de synthèses permettent bien de fabriquer des systèmes modèles, c'est-à-dire des matériaux où l'arrangement des particules est contrôlé et indépendant de la force de l'interaction particule/matrice. Pour cela, nous avons mesuré l'état de dispersion des particules par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et par imagerie cryo-TEM pour nos différents systèmes.

Puis, nous avons caractérisé la force des interactions particules/matrice en utilisant différentes sondes :

- Tout d'abord, nous avons analysé par RMN  $^1\text{H}$  la réticulation induite par les interactions particules/matrice.
- Ensuite nous avons mesuré l'évolution du taux de gonflement maximum à l'équilibre en fonction de la nature du greffon et de la fraction volumique.
- Enfin ces résultats expérimentaux ont été complétés par un calcul théorique de la force d'interaction entre la particule greffée et le polymère d'acrylate d'éthyle pour différents types de greffons et de taux de greffage.

### II.1 Etat de dispersion et distance moyenne entre particules – SANS et cryo-TEM

Dans notre étude, nous souhaitons comparer les propriétés mécaniques de systèmes renforcés ayant des états de dispersion contrôlés. Notre objectif est donc de disposer de familles de matériaux ayant des états de dispersions identiques quel que soit le type de greffon utilisé. Une technique de choix pour l'étude de l'état de dispersion de particules de silices dans le réseau polymère est la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). Cette technique permet à la fois de mesurer la taille des particules et leur polydispersité, mais également de déterminer l'organisation des particules au sein du réseau élastomère.

La longueur d'onde des neutrons est de l'ordre de 0.6 nm aux petits angles elle permet de mesurer des distances et des tailles entre la dizaine et la centaine de nanomètre. Cette gamme de taille correspond à la taille typique des particules insérées pour renforcer les élastomères (typiquement la taille des particules est de la dizaine de nanomètre et celle des agrégats de l'ordre de quelques centaines de nanomètres). Dans notre cas nous étudions des particules entre 25 nm et 100 nm de diamètre.

Le rayonnement neutron interagit directement avec le noyau des particules. Le contraste qui existe entre les atomes de silice et ceux de la matrice élastomère est suffisamment fort pour garantir une intensité diffusée importante. Il est nécessaire cependant de contrôler la taille de l'échantillon pour obtenir le nombre d'objets nécessaires à la mesure et éviter tout phénomène de diffusion multiple qui altère le spectre de diffusion.

Dans un premier temps nous allons présenter la technique de diffusion des neutrons aux petits angles. Puis nous analyserons comment cette technique nous permet de mesurer la taille et la dispersité de taille de nos particules. Enfin nous analyserons l'état de dispersion des particules, dans nos échantillons, obtenus par les différentes méthodes de synthèse. Cette étude sera complétée par des images cryo-TEM.

### II.1.1 Aspects théoriques - Diffusion des neutrons

La diffusion des neutrons rentre dans le champ plus large de la déviation d'ondes électromagnétiques ou particulaires par des hétérogénéités de matériaux. Lorsque qu'une onde plane  $E(\vec{r}, t) = E_0 \cdot e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)}$  rencontre un objet diffusant, l'onde réémise l'est de manière élastique et elle prend la forme d'une onde sphérique qui atteint un récepteur placé à une distance R (position  $\vec{r}'$ ). L'amplitude s'écrit alors :

$$E(\vec{r}', t') = E_0 \cdot \frac{b}{R} \cdot e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} + \vec{k}_s \cdot \vec{r}' - \omega t')} \quad \text{Équation II-1}$$

Où  $\vec{q}$  est le vecteur de diffusion. Le terme  $\vec{q} \cdot \vec{r}$  mesure l'écart de phase entre l'onde diffusée en r et celle diffusée à l'origine lorsqu'elles atteignent le récepteur. Le terme b est la longueur de diffusion du noyau, ou de la molécule, considéré, il est à l'origine du contraste observé. Dans un échantillon le nombre d'éléments diffusants est N dans le volume V observé. La position de chacun des éléments est repérée par l'indice i. L'amplitude de la radiation diffusée s'écrit alors :

$$E(\vec{r}', t') = E_0 \cdot \frac{1}{R} \cdot e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} + \vec{k}_s \cdot \vec{r}' - \omega t')} \cdot \sum_i^N b_i e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_i)} \quad \text{Équation II-2}$$

La moyenne de l'intensité dans le temps atteignant le récepteur de surface S situé à une distance D est :

$$\langle E \cdot E^* \rangle = I_i \cdot \frac{S}{R^2} \cdot \left\langle \sum_{i,j}^{N,N} b_i \cdot b_j \cdot e^{iq \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad \text{Équation II-3}$$

Les crochets désignant la moyenne sur les isotopes, les états du spin et les positions du noyau. On définit alors une section efficace de diffusion  $\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}$  en écrivant qu'un échantillon soumis à un flux de rayonnement  $I_i$  réemet un nombre de neutrons par unité de temps  $I(\vartheta)$  dans l'angle solide  $\Delta \Omega = \frac{S}{R^2}$  donné par :

$$I(\vartheta) = I_i \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \cdot \Delta \Omega \quad \text{Équation II-4}$$

il vient finalement que :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = \langle A(\vec{q}) \cdot A(-\vec{q}) \rangle \quad \text{Équation II-5}$$

$$\text{Avec } A(\vec{q}) = \sum_i^N b_i \cdot e^{i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i}$$

En notation continue on obtient :

$$A(\vec{q}) = \iiint_V d_3 \vec{r} \cdot e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot b(\vec{r}) \quad \text{Équation II-6}$$

$$\text{Avec } b(\vec{r}) = \sum_i^N b_i \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

L'amplitude de diffusion s'exprime donc comme la transformée de Fourier de la densité  $\rho(\vec{r})$  du système, pondéré par la longueur de diffusion  $b_i$  de l'élément occupant la position  $\vec{r}_i$ . La fonction  $b(\vec{r})$  est parfois désignée comme la densité de longueur de diffusion.

Une fraction de l'intensité diffusée a pour origine les fluctuations de la longueur de diffusion  $b_i$  complètement décorrélées de la position pondérée. Elle est désignée comme la section efficace de diffusion incohérente :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{inc} + \sum_{i,j} \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \quad \text{Équation II-7}$$

Où  $\langle b_i \rangle$  désigne la longueur de diffusion incohérente de l'élément  $i$ . En SANS elle contribue au bruit de fond et sera oublié.

Notre système réel est plus simple, il s'agit d'un système binaire. On peut également le supposer incompressible. On simplifie alors la section efficace de diffusion par :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = (b_2 - b_1 \cdot \frac{v_2}{v_1})^2 \cdot S_{22} \quad \text{Équation II-8}$$

Où  $v_i$  est le volume molaire de l'élément  $i$  et  $b$  la longueur de diffusion cohérente.

Pour nos systèmes on a :

	Silice	Acrylate d'éthyle	Ethanol
Longueur de diffusion $b$ (cm <sup>2</sup> )	$3.23 \cdot 10^{10}$	$0.8 \cdot 10^{10}$	$0.003 \cdot 10^{10}$

**Tableau II-1 : Longueur de diffusion en fonction de la molécule pour la diffusion des neutrons**

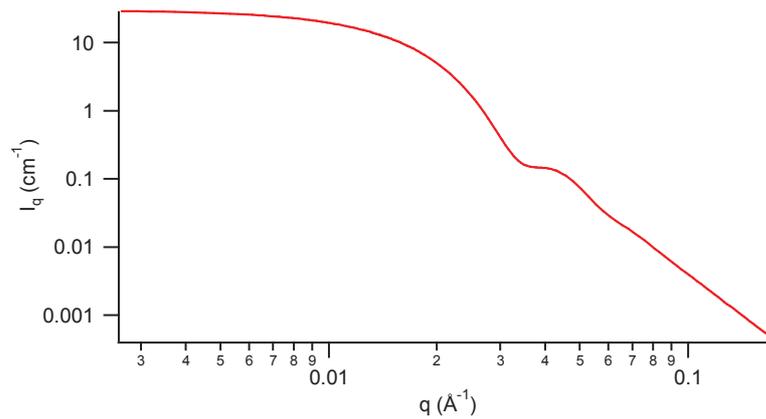
Le terme  $S_{22}$  peut être scindé en deux contributions : l'interaction entre éléments appartenant à la même particule et les interférences émises depuis deux particules. On obtient alors la décomposition suivante :

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right) = b^2 \cdot n \cdot N^2 \cdot P(\vec{q}) \cdot S(\vec{q}) \quad \text{Équation II-9}$$

$N$  est le nombre de diffusant élémentaire dans la particule de silice,  $n$  le nombre de particule dans le volume diffusant.  $P(\vec{q})$  est le facteur de forme de la particule et  $S(\vec{q})$  est un facteur de structure, il est caractéristique de leur état de dispersion. Nous allons dans la suite détailler la mesure de ces deux fonctions.

### **Facteur de forme**

En milieu très dilué les particules ne sont pas en interaction, il n'existe donc aucune structuration de l'échantillon dans le volume. Dans ces conditions,  $S(q) = 1$  sur la gamme de vecteur d'onde mesurée en SANS ( $10^{-3} < q < 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ ). L'intensité diffusée est donc contrôlée par le facteur de forme des particules isolées. La figure II.1 présente le facteur de forme typique mesuré pour des solutions diluées de silices Stöber.



**Figure II.1 : Facteur de forme typique pour une silice, intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde**  
 Dans le cas de particules sphériques de silice type Stöber, le facteur de forme est donné par la relation :

$$P(q, R) = \left( \frac{3 \cdot (\sin(q \cdot R) - q \cdot R \cdot \cos(q \cdot R))}{(qR)^3} \right)^2 \quad \text{Équation II-10}$$

Où R est le rayon des particules

Pour tenir compte de la polydispersité de taille des particules nous avons introduit une distribution de taille des particules. Nous avons décidé de nous baser sur une distribution de Schultz qui nous apparaît la mieux adaptée pour décrire la polydispersité des particules Stöber :

$$f(D) = \left( \frac{t+1}{D_{\text{moyen}}} \right)^{1+t} \cdot \frac{D^t}{t!} \cdot \exp\left( -\frac{t+1}{D_{\text{moyen}}} \cdot D \right) \quad \text{Équation II-11}$$

Où D = 2.R

Le diamètre moyen est D<sub>moyen</sub> et le paramètre de largeur de la distribution est déterminé par la valeur de t. Plus t augmente plus les particules se rapprochent de la monodispersité.

Dans ce cas le facteur de forme s'écrit :

$$P(q) = \frac{\int_0^{\infty} \left( \frac{\pi \cdot D^3}{6} \right)^2 \cdot P(q, D) \cdot f(D) \cdot dD}{\int_0^{\infty} \left( \frac{\pi \cdot D^3}{6} \right)^2 \cdot f(D) \cdot dD} \quad \text{Équation II-12}$$

### **Facteur de structure**

Le facteur de structure, lié à la distance entre les centres de masses des particules, est déterminé par la fonction de corrélation de paire  $g(\vec{r})$  :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i,j}^{n,n} \langle \exp(i \cdot \vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)) \rangle = \frac{1}{n} \cdot \int d_3 \cdot \vec{r} \cdot \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}) \langle \rho(0) \cdot \rho(\vec{r}) \rangle = 1 + n \cdot \int d_3 \cdot \vec{r} \cdot \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}) (g(\vec{r}) - 1)$$

$$\text{Équation II-13}$$

$g(\vec{r})$  est la densité de probabilité de paire.  $g(\vec{r}) \cdot d_3 \cdot \vec{r} \cdot C_m$  représente le nombre de particule à la distance  $\vec{r}$  d'une particule de référence dans un échantillon où la concentration est C<sub>m</sub>.

Dans le cadre d'une matrice polymère contenant des inclusions sphériques, l'allure du facteur de structure est contrôlé par la distribution de distances entre les particules. Le facteur de structure est donc une caractérisation précise de l'arrangement des particules dans la phase polymère.

Si les particules ont un arrangement ordonné, alors le facteur de structure va présenter un pic de corrélation dont la position est fixée par la distance moyenne existant entre 2 particules. Ce pic sera d'autant plus intense et étroit que l'ordre des particules dans la matrice sera élevé.

Si les inclusions sont isolées mais avec un arrangement désordonné, alors on observera un pic de structure peu intense et large. Pour un gaz de sphères dures, on peut calculer une expression approchée du facteur de structure. La résolution de l'équation proposée par Percus-Yevik [12] est basée sur la résolution de la fonction de corrélation de paire  $g(\vec{r})$  basée sur les relations de Ornstein-Zernike. La solution approchée est alors :

$$\frac{1}{S(q)} = 1 + \frac{24 \cdot \Phi}{u^3} \left( a \cdot (\sin(u) - u \cdot \cos(u)) + b \cdot \left[ \left( \frac{2}{u^2 - 1} \right) u \cdot \cos(u) + 2 \cdot \sin(u) - \frac{2}{u} \right] \right) + \frac{24 \cdot \Phi}{u^3} \left( \frac{a \cdot \Phi}{2} \left[ \frac{24}{u^3} + 4 \cdot \left( 1 - \frac{6}{u^2} \right) \cdot \sin(u) - \left( 1 - \frac{12}{u^2} - \frac{24}{u^4} \right) u \cdot \cos(u) \right] \right) \quad \text{Équation II-14}$$

Où  $\Phi$  est la fraction volumique de sphères dures dans le gaz,  $u = q \cdot D$ ,  $a = (1 + 2 \cdot \Phi^2)(1 - \Phi)^{-4}$  et  $b = -\frac{3}{2} \cdot \Phi \cdot (\Phi + 2)^2 \cdot (1 - \Phi)^{-4}$

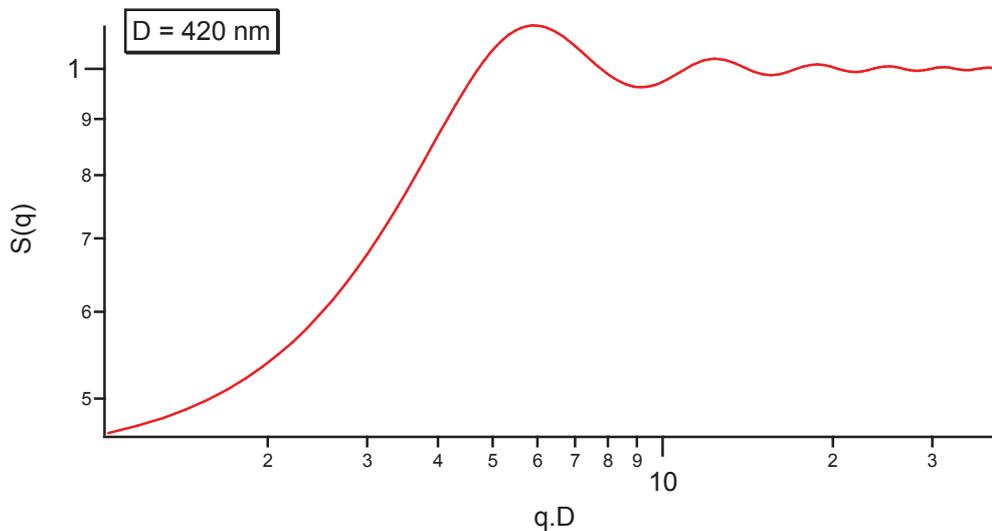
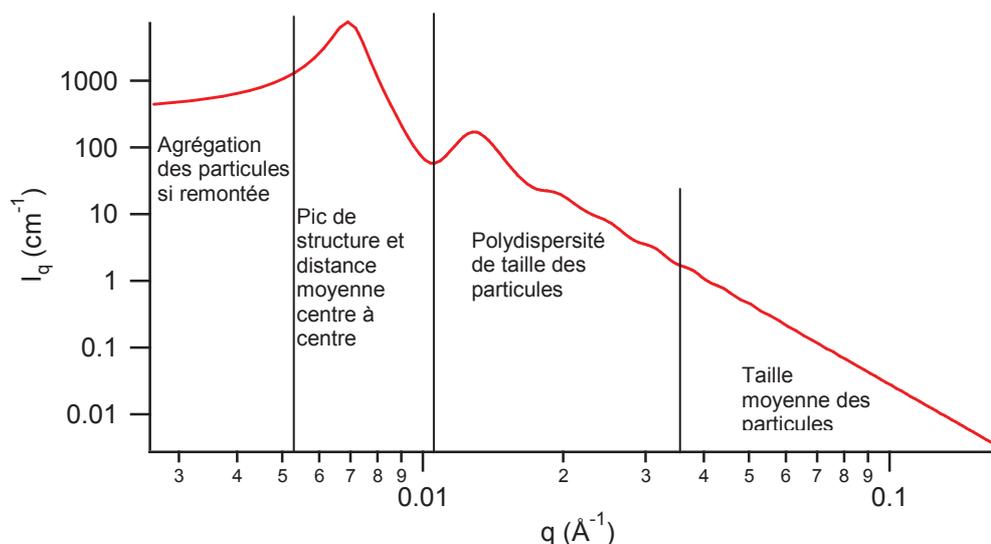


Figure II.2 : Facteur de structure théorique d'un gaz de sphère dur en fonction de q.D

Si les particules sont agrégées, alors le facteur de structure à une allure complexe, plus difficile à interpréter [13].

### Mesure expérimentale

La courbe de l'intensité diffusée  $I(q)$  nous donne alors différentes informations en fonction de la distance caractéristique mesurée.



**Figure II.3 : Mesure expérimentale typique  $I(q) = f(q)$ , détermination des zones intéressante**

Cette courbe complexe peut être décomposé en deux termes :

- Aux grandes valeurs de  $q$  ( $q > 5/R$ ), le facteur de forme  $P(q)$  domine le spectre de diffusion.
- Aux faibles valeurs de  $q$  ( $q < 5/R$ ), le facteur de structure  $S(q)$  est prépondérant. Dans cet intervalle  $q$  on peut observer la présence d'un pic de structure, dont la position permet d'estimer la distance moyenne entre plus proches voisins. Si les particules sont agrégées, alors on observe une augmentation de l'intensité pour des valeurs décroissantes de vecteur d'onde.

Nous avons donc réalisé ces mesures avec le spectromètre KWS 2 de l'IFF (Juelich), PAXY au LLB (Saclay), D11 à l'ILL (Grenoble) et sur V4 au HMI (Berlin) sur des gammes de vecteur d'onde allant de  $10^{-3}$  à  $2 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . Notre objectif est de connaître l'arrangement des particules dans nos élastomères renforcés modèles. Il faut donc être capable d'isoler le facteur de structure des particules de silice de l'intensité totale diffusée par chaque matériau renforcé. Pour cela il faut nécessairement mesurer le facteur de forme des particules pour chaque lot de silice.

### II.1.2 Détermination du facteur de forme des silices

Ces mesures ont été effectuées sur des solutions diluées de silices greffées dans un solvant deutéré :  $D_2O$  ou Ethanol- $d_6$ . La forme typique du facteur de forme obtenu expérimentalement est présentée sur la figure suivante :

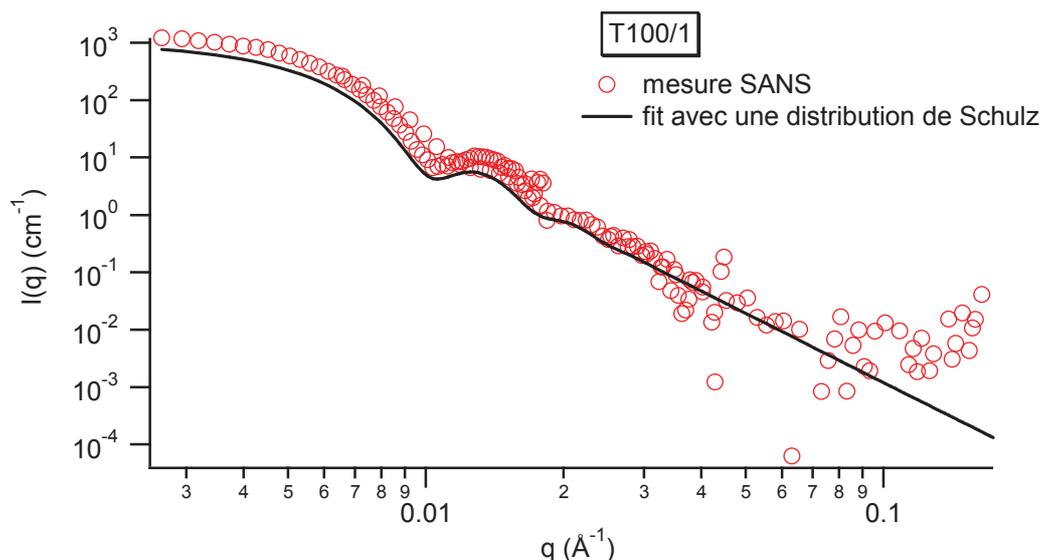


Figure II.4 : Facteur de forme mesurée d'une silice T100/1 non greffée dans de l'éthanol deutéré

L'ajustement donné par les équations II-11 et II-12 permet de décrire correctement les mesures expérimentales. La distribution de Shultz correspondant à l'ajustement du facteur de forme expérimental est le suivant :

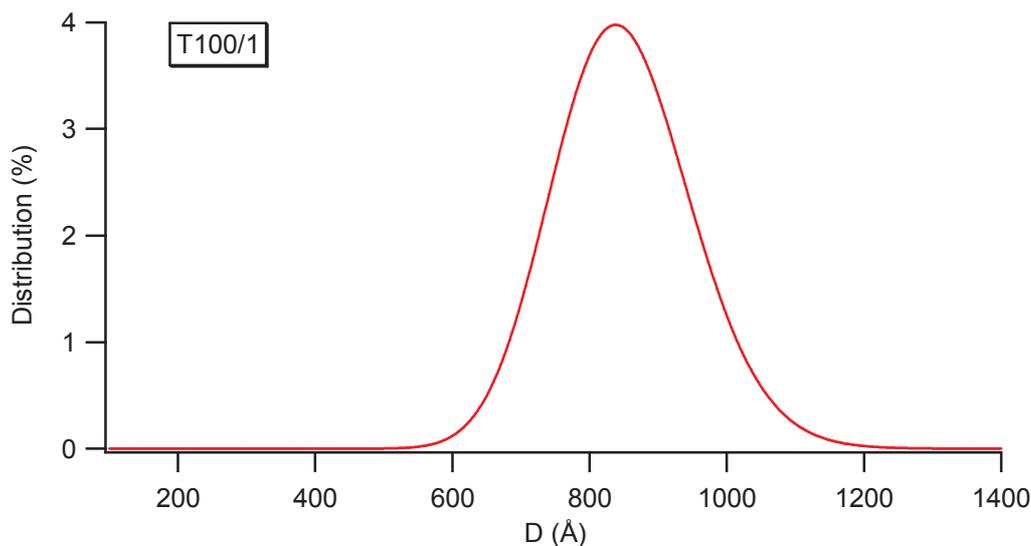


Figure II.5 : Distribution de taille en fonction du diamètre de la particule

Tout ceci nous permet de remonter à une taille vraie de nos particules de silices ainsi qu'à une distribution de taille.

Nom de la silice	Diamètre (nm)	Facteur de distribution 1/t (%)
MIST	27	2
T30/1	27	2.5
T30/7 et T30/8	23	2.9
T30/F1	26	3.3
T50/1	43	1.9
T50/F1	41	2.9
T100/2	83	1.4
T100/F1	95	3.3

Tableau II-2 : tableau récapitulatif des largeurs de distribution

Les paramètres ajustés de la fonction de distribution de Schultz indiquent une faible polydispersité en taille des particules de silice que nous avons synthétisées. Ce résultat

important nous indique l'intérêt des particules Stöber pour la fabrication d'élastomères renforcés modèles. Une trop grande polydispersité pourrait, en effet, compliquer la compréhension des propriétés mécaniques de nos systèmes renforcés modèles.

### II.1.3 Facteur de structure, distance moyenne et clichés cryo-TEM

L'organisation des particules dépend du type d'interaction existant aux interfaces et du protocole de synthèse utilisé. Dans cette partie nous allons vérifier que les protocoles de synthèse, utilisés dans ce travail, permettent bien d'obtenir des échantillons bien dispersés quelle que soit la nature du greffon et de sa réactivité vis-à-vis de la matrice polymère.

La présence d'une organisation régulière des particules se traduit sur le spectre de diffusion SANS par la présence d'un pic de structure caractéristique de la distance entre les particules (cf figure II.3). En revanche, la présence d'agrégat se traduit par une augmentation rapide de l'intensité diffusée aux faibles vecteurs d'onde.

Une analyse rapide des spectres – présence ou non d'une remontée aux petits  $q$ , présence du pic de corrélation – permet de déterminer l'état de dispersion des particules et de discriminer les différentes séries de matériaux synthétisés.

L'étude plus précise du spectre de diffusion nous permet de remonter à un paramètre clé : la distance moyenne entre particules. Nous avons isolé le facteur de structure de l'échantillon en divisant l'intensité totale  $I(q)$  par le facteur de forme  $P(q)$  mesuré sur une suspension de silice diluée.

Les figure II.6 et II.7 présentent des facteurs de structure mesurés sur nos différents échantillons renforcés.

La figure II.7 présentent les résultats typiques observés pour des systèmes IC<sup>1</sup> synthétisés avec la méthode de Ford, dans lesquels le greffon engage des liaisons covalentes avec les monomères acrylates pendant l'étape de polymérisation. On observe d'une part la présence nette d'un pic de structure autour de  $q.D = 0.32$  et d'autre part une intensité décroissante lorsque  $q.D$  tend vers 0. Ces éléments indiquent que les particules ne sont pas agrégées entre elles et qu'elles sont en partie ordonnées.

Comme le montre la figure II.6, on obtient des états d'arrangement similaires sur les systèmes INC<sup>2</sup>, pour lesquels les greffons ne réagissent pas pendant l'étape de polymérisation avec les monomères acrylates. On rappelle que ces échantillons ont été fabriqués en polymérisant les monomères en présence d'une grande quantité de solvant. Ce protocole avait été choisi pour éviter l'agrégation des particules pendant l'étape de polymérisation. Ces résultats valident notre protocole de synthèse et montrent que les particules de silices des systèmes INC ont de bons états de dispersion, similaires à ceux obtenus pour le matériaux IC.

---

<sup>1</sup> IC = systèmes à interactions covalentes entre la particule et la matrice

<sup>2</sup> INC = systèmes à interactions non-covalentes entre la particule et la matrice

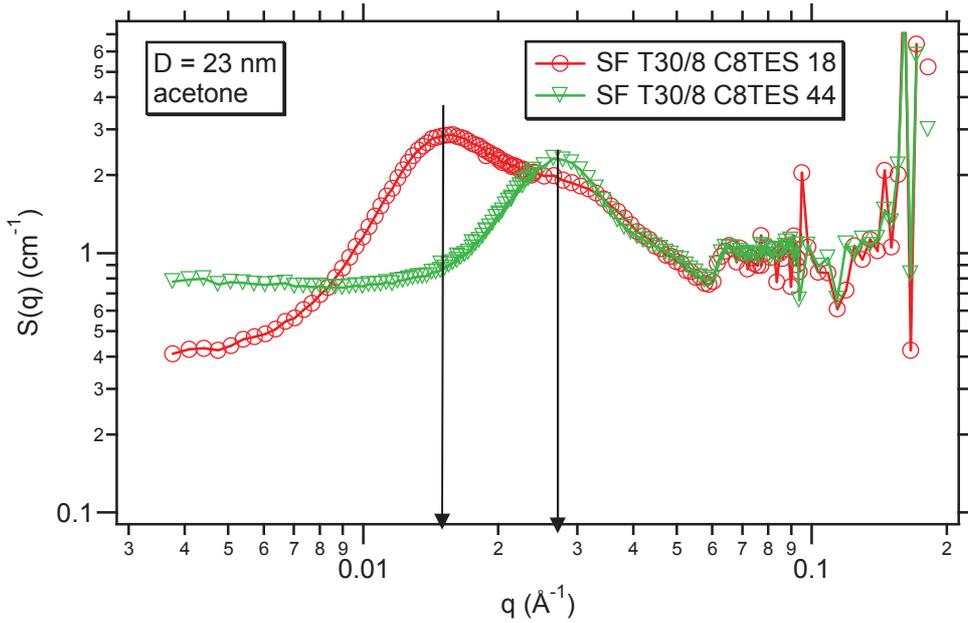


Figure II.6 : Facteur de structure obtenu pour des silices T30/8 greffée C8TES à des fractions volumiques de 0.111 (18) et 0.2801 (44)

La position du pic de structure est contrôlée par la distance moyenne entre les particules. On observe sur la figure II.6 que le pic de corrélation se décale vers les grandes valeurs du vecteur d'onde  $q$  lorsque la concentration en particule augmente, ce qui traduit une diminution de la distance entre à centre entre les sphères de silice.

Pour quantifier la distance moyenne  $T$ , nous avons utilisé l'expression du facteur de structure pour un gaz de sphères dures, dont l'expression est donnée par l'équation II.14 :

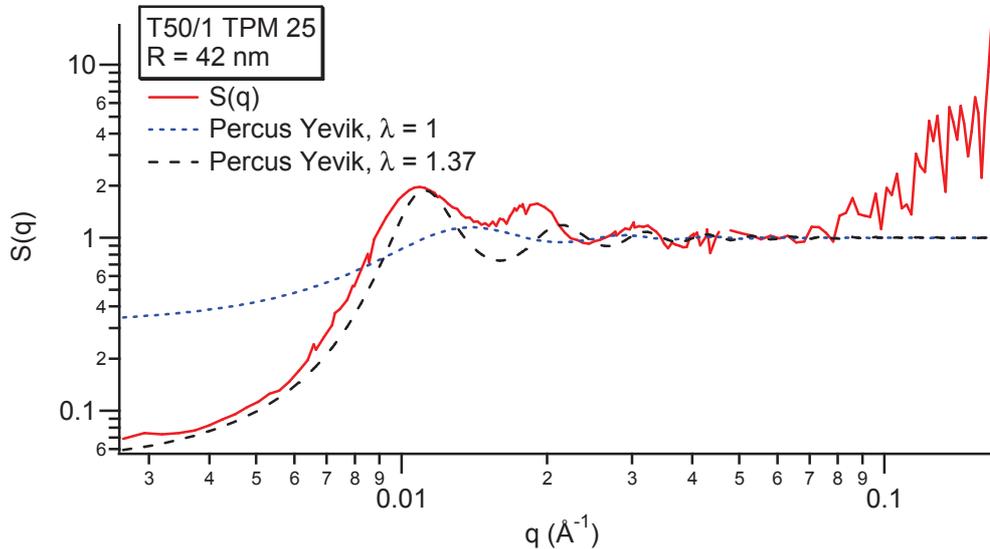


Figure II.7 : Facteur de structure obtenu pour de la silice T50/1 greffée TPM, fit des courbes par le modèle de Percus-Yevik simple (pointillés noirs) et à volume exclu (pointillés bleus)

Sur la figure II.7, on compare le facteur de structure expérimental à celui calculé à partir de l'équation II.14. On constate que le modèle de Percus-Yevik ne permet pas de rendre compte de la distance moyenne entre les particules, et donc de la position du premier pic de structure. Les particules dans nos échantillons modèles ont un arrangement plus ordonné que celui stipulé par ce modèle. Pour en tenir compte, nous avons choisi d'introduire un paramètre de

volume exclu  $\lambda$  dans ce modèle. C'est-à-dire que l'on va supposer que tout se passe comme si on mesurait le facteur de structure d'un gaz de sphères dures dont le diamètre est de  $\lambda.D_{\text{silice}}$ . En faisant cette modification il est ainsi possible de décrire la position du premier pic de corrélation observé. Et dans certains cas, elle permet aussi de décrire la baisse d'intensité observée aux petits  $q$  (cf figure II.6).

Nous pouvons ainsi estimer la distance moyenne  $\langle T \rangle$  entre les particules de silices dans nos échantillons en utilisant la relation :  $\langle T \rangle = \lambda.D_{\text{silice}}$ . Nous obtenons ainsi la distance moyenne entre le centre de nos particules.

Pour obtenir la distance bord à bord il suffit de soustraire le diamètre des particules à la valeur de  $\langle T \rangle$  obtenues :  $\langle h \rangle = (\lambda - 1).D_{\text{silice}}$

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des distances entre particules estimées via cette méthode d'analyse des spectres de diffusion neutroniques aux petits angles :

Nom de l'échantillon	Taille de la silice	Nature du greffon	Fraction volumique	$\langle h \rangle$ (nm)	Distance « close Packing » théorique (nm)
MIST TPM 30	27	TPM	0.202	5.4	12.6
MIST TPM 25	27	TPM	0.1632	6.75	15.6
MIST TPM 18	27	TPM	0.1129	8.64	21.1
T30/1 TPM 25	25	TPM	0.156	Non mesuré	16.2
T50/1 TPM 30	43	TPM	0.2158	6.45	18.8
T50/1 TPM 25	43	TPM	0.1465	15.9	27.3
T50/1 TPM 18	43	TPM	0.1129	21.5	60.4
T100/1 TPM 30	83	TPM	0.2893	12.5	25.1
T100/1 TPM 25	83	TPM	0.1738	20.75	45.2
T100/1 TPM 18	83	TPM	0.1241	37.35	60.4
T30/7 C8TES 37 Me	23	C8TES	0.2181	2.4	10.4
T30/7 C8TES 30 Me	23	C8TES	0.1717	9.6	13.2
T30/7 C8TES 18 Me	23	C8TES	0.1013	13.2	20.4
T30/7 C8MES 44 Me	23	C8MES	0.3326	1.2	5.9
T30/7 C8MES 30 Me	23	C8MES	0.1738	10	13.1
T30/7 C8MES 18 Me	23	C8MES	0.1019	13.2	20.3
T30/F2 C8TES 44 Ac	26	C8TES	0.275	Agrégé	8.4
T30/F1 C8TES 37 Ac	26	C8TES	0.228	Agrégé	10.7
T30/F1 C8TES 30 Ac	26	C8TES	0.1688	Agrégé	15.4
T30/F1 C8TES 25 Ac	26	C8TES	0.1478	21.5	16.4
T30/F1 C8TES 18 Ac	26	C8TES	0.1019	24.5	22.0
T30/F1 MCSNC 44 Ac	26	MCSNC	0.281	Agrégé	8.2
T50/F1 C8TES 52 Ac	42	C8TES	0.369	6.2	8.3
T50/F1 C8TES 44 Ac	42	C8TES	0.2927	9.3	12.2
T50/F1 C8TES 30 Ac	42	C8TES	0.1788	16.4	21.7
T50/F1 C8TES 25 Ac	42	C8TES	0.1527	20.5	25.1
T50/F1 C8TES 18 Ac	42	C8TES	0.1048	24.6	33.9
T100/F1 C8TES 30 Ac	95	C8TES	0.1853	60.5	48.6
T100/F1 C8TES 25 Ac	95	C8TES	0.1465	82.3	60.3
T100/F1 C8TES 18 Ac	95	C8TES	0.1064	99.5	77.7
T50/6 HMDS 52 Me	32	HMDS	0.4494	Agrégé	4
T50/6 HMDS 41 Me	32	HMDS	0.3281	1.6	8.0
T50/6 HMDS 30 Me	32	HMDS	0.1695	3.2	17.8
T50/6 HMDS 18 Me	32	HMDS	0.1	6.4	27.4

**Tableau II-3 : tableau récapitulatif des distances mesurées par diffusion des neutron en fonction du lot de silice, du greffon et de la fraction volumique**

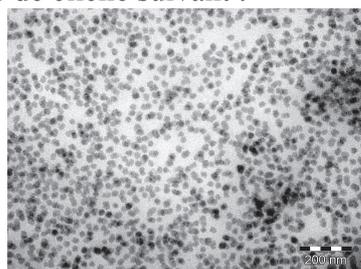
La détermination de la distance « close packing » se fait en supposant une distribution aléatoire des particules de silices dans l'échantillon, nous avons alors  $\phi_{CP} = 0.64$  et la formule suivante :

$$h_{CP} = 2.R. \left[ \left( \frac{0.64}{\phi_{Si}} \right)^{1/3} - 1 \right] \text{ Équation II-15}$$

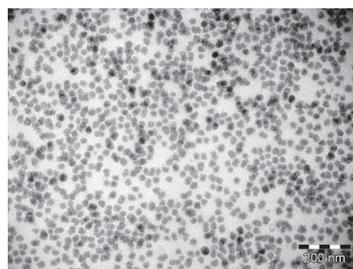
### II.1.4 Les clichés cryo-TEM associés sont les suivants :

Nous avons complété ces mesures de diffusion de neutrons aux petits angles par des images directes obtenues par cryo-TEM. Les images ont été analysées par Annie Vacher (Rhodia). Elles ont permis de déterminer une distance moyenne entre les particules qui est en accord avec celle déduites des mesures SANS.

Dans le cas des matériaux INC, où les interactions sont non-covalentes aux interfaces, nous obtenons le type de cliché suivant :



T30/F1 C8TES 18, G = 100 K

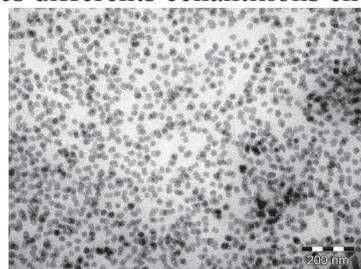


T30/F1 C8TES 30, G = 100 K

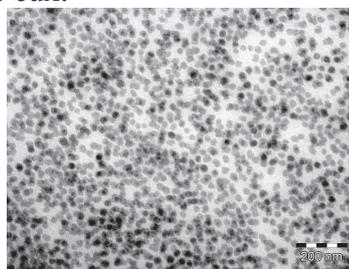
**Image II.8 : Image de cryo-TEM G = 100 K pour l'échantillon de PEA renforcé par de la silice T30/F1 greffée C8TES  $\phi_v = 0.1019$  (gauche) et 0.1688 (droite)**

L'état de dispersion des particules est bon, on n'observe pas d'agrégation nette de nos silices.

Pour les systèmes IC, nous obtenons le même type d'arrangement. L'état de dispersion des particules est en apparence très proche pour une même taille de silice. Nous allons donc pouvoir comparer les différents échantillons entre eux.



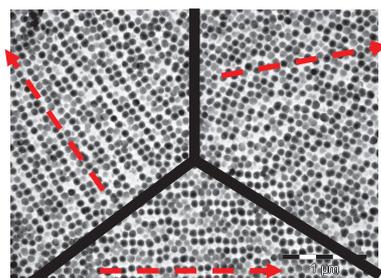
T30/7 C8TES 18



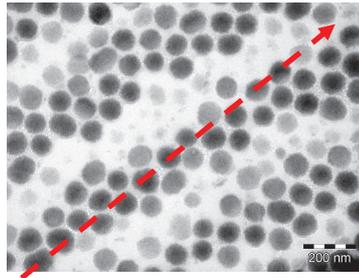
MIST TPM 18

**Image II.9 : Image de cryo-TEM pour l'échantillon de PEA renforcé par de la silice MIST greffée TPM 18 (droite) et T30/7 C8TES 18 (gauche) G = 200K**

En outre dans certains systèmes, on observe la présence de joints de grain entre des zones cristallines :



T100/F1 TPM 30, G = 30K



T100/F1 TPM 30, G = 100K

**Image II.10 : Image de cryo-TEM pour l'échantillon de PEA renforcé par de la silice MIST greffée TPM**  
 $\phi_v = 0.202$  G = 30 K (gauche) et G = 100 K (droite)

Cet état de dispersion n'est observé que pour les fortes concentrations en particule et des silices de 100 nm. En dessous de cette taille, l'état de dispersion est moins ordonné.

Sur l'image de droite on peut même observer un alignement parfait des particules suivant un réseau. Il pourrait être amusant de regarder le type de réseau formé. En première approche il pourrait s'agir soit d'un réseau hexagonal compact ou d'un réseau cubique centré.

**Récapitulatif des échantillons :**

Le tableau suivant récapitule les systèmes que nous avons obtenus avec des bons états de dispersion avec en parallèle les taux de greffage mesurés.

Nom de l'échantillon	Diamètre de la silice (nm)	Nature du greffon	Taux de greffage (molécules/nm <sup>2</sup> )	Interaction greffon/matrice	Solvant	Fraction volumique
MIST TPM	27	TPM	5	Covalente	Aucun	0.2023
T30/1 TPM	26	TPM	4.2	Covalente	Aucun	0.156
T50/1 TPM	43	TPM	3.2	Covalente	Aucun	0.2158
T100/1 TPM	83	TPM	5.7	Covalente	Aucun	0.17.38
T30/7 C8TES Me	23	C8TES	2	Non covalente	Methanol	0.3542
T30/F2 C8TES Ac	26	C8TES	2	Non covalente	Acétone	0.2752
T30/F1 C8TES Ac	26	C8TES	2	Non covalente	Acétone	0.2281
T30/F1 MCSNC Ac	26	MCSNC	4	Non covalente	Acétone	0.281
T50/F1 C8TES Ac	43	C8TES	1.5	Non covalente	Acétone	0.2927
T100/F1 C8TES Ac	95	C8TES	0.5	Non covalente	Acétone	0.1861
T50/6 HMDS Me	32	HMDS	6	Non covalente	Methanol	0.4494
EA/Ac x	-	-	-	-	Acétone	0

**Tableau II-4 : Tableau récapitulatif des différentes mesure : diamètre, greffon, taux de greffage, type d'interaction, solvant utilisé, taux de réticulant initialement introduit et fraction volumique**

**II.1.5 Bilan**

Le mode de synthèse proposé par Ford pour des interactions covalentes est bien adapté pour la synthèse des élastomères renforcés pour lesquels il existe des liaisons covalentes reliant les particules de silice et la matrice élastomère. La diffusion de neutrons et les images de cryo-TEM confirment que la dispersion des particules dans la matrice est bonne. Certaines images cryo-TEM montrent même la présence de zones cristallines dans les échantillons.

En revanche cette méthode simple n'a pas permis de synthétiser les échantillons ayant de bons états de dispersion lorsque les greffons recouvrant la surface de la silice n'engagent pas de liaisons covalentes avec la matrice. Nous avons donc développé une nouvelle méthode dans laquelle la fabrication de la matrice élastomère se fait en présence d'un co-solvant. Les mesures de diffusion des neutrons montrent que dans ce cas un bon état de dispersion des particules dans la matrice élastomère peut être obtenu. L'imagerie cryo-TEM confirme les résultats de diffusion neutronique et indiquent que la présence éventuelle d'agrégats est négligeable.

## Partie III Nature et force des interactions aux interfaces particules/matrice

Dans son travail de thèse, J.Berriot a montré que lorsque les particules de silice sont reliées via des liaisons covalentes à la matrice élastomère, alors il existe un gradient de température de transition vitreuse positif près des surfaces. Ainsi la température de transition vitreuse des chaînes de polymères augmente lorsque l'on se rapproche de la surface de la particule. CE gradient de  $T_g$  entraîne un ralentissement du polymère près des surfaces sur une distance de quelques nanomètres. Dans ce cas, la dynamique des chaînes polymères situées aux interfaces contrôle les dépendances en température et fréquence des propriétés mécaniques de l'élastomère renforcé.

L'objectif de notre travail est de comprendre, de façon plus générale le rôle des interactions à l'interface polymère/solide sur les propriétés viscoélastiques dans nos nanocomposites dans le régime linéaire et non-linéaire. Pour cela, il faut disposer de différentes familles d'échantillons renforcés ayant des états de dispersions similaires et des interactions particule/matrice de différentes forces. Pour faire varier la force des interactions à l'interface particule/polymère, nous avons choisi d'adapter la nature et la réactivité du greffon recouvrant la surface de la silice. Dans les parties I et II de ce chapitre nous avons montré que nous étions capables de fabriquer des échantillons renforcés ayant de bons états de dispersion quelle que soit la réactivité du greffon vis-à-vis des monomères acrylates. Il faut maintenant vérifier qu'en changeant la nature du greffon nous sommes capables de faire varier sensiblement la force des interactions particules/matrice.

Pour cela il faut d'abord préciser la nature et la force des interactions mises en jeu aux interfaces dans les différents échantillons que nous avons synthétisés.

Nous avons donc sondé la force des interactions particule/matrice via différentes techniques. Tout d'abord des simulations numériques ont été réalisées par Magalie Charlot et Cécile Corriol du service de simulation de rhodia pour estimer l'affinité entre les chaînes de polymères d'acrylate d'éthyle et une surface de silice partiellement ou totalement greffée.

Nous avons également sondé par analyse RMN  $^1\text{H}$  l'impact des interactions aux interfaces particule/matrice sur l'élasticité caoutchoutique de la matrice polymère. Nous en avons déduit pour chaque échantillon le taux de réticulation supplémentaire induit par des interactions attractives entre les particules et la matrice élastomère.

Enfin, nous avons complété les résultats obtenus par RMN  $^1\text{H}$  par la mesure du taux de gonflement maximum à l'équilibre de nos échantillons renforcés. Ces mesures ont été réalisées dans différents solvants, ayant des énergies d'interaction avec les surfaces de silice variables. Nous avons montré qu'en jouant sur l'affinité du solvant pour la surface de la silice, nous pouvions maintenir ou éliminer les interactions attractives particule/matrice pour les systèmes renforcés INC.

### III.1 Simulation numérique des interactions silice greffée matrice PEA

Il est généralement admis que le taux de sites de surface sur des silices Stöber est compris entre 8 et 15 OH par nm<sup>2</sup> de surface [11], la valeur de 15 OH par nm<sup>2</sup> est attribuée à la quantité de proton dans les pores de la silice. Nous avons donc décidé de baser notre étude sur l'existence de 8 sites OH par nm<sup>2</sup> de surface externe. Les taux de greffage que nous avons mesurés sont compris entre 1 et 6 molécules/nm<sup>2</sup>, nous n'arrivons donc pas à la saturation de la surface. Il donc des sites OH libre à la surface des particules, qui peuvent potentiellement interagir via des liaisons hydrogènes avec les chaînes acrylates. Tout dépend de leur accessibilité ou non à des chaînes de polymère longues.

Pour obtenir une information sur l'accessibilité des sites OH résiduels à la surface d'une silice greffée nous avons eu recours à des simulations numériques. Elles ont été réalisées par Magalie Charlot et Cécile Corriol au sein des équipes de simulation Rhodia. Pour obtenir une information complète sur nos systèmes, plusieurs études ont été menées en faisant varier le taux de site OH et le taux de greffage de la surface de la silice. Deux cas de surface de silice ont été étudiés :

- Des silices partiellement substituée avec un nombre de site OH de 8 OH/nm<sup>2</sup> et un taux de greffage de 2 sites/nm<sup>2</sup>.
- Des silices totalement substituées possédant 2 OH/nm<sup>2</sup>

La simulation numérique a été effectuée suivant la procédure suivante :

Minimisation des énergies puis évolution suivant la dynamique des chaînes et nouvelle minimisation d'énergie. Le champ de force utilisé est de type COMPASS. La dynamique moléculaire a été utilisée pour optimiser les conformations du polymère. En fin de simulation, on reporte les énergies d'interaction minimum, maximum et moyenne entre la surface du solide et les chaînes de polymères.

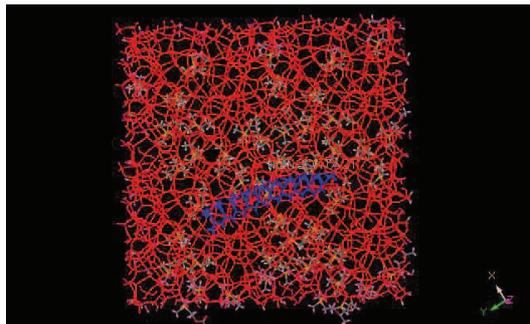
L'étude a été menée sur deux types de greffons : le greffon covalent TPM et le greffon compatibilisant MCSNC. Pour les greffons TPM, les simulations sont menées en supposant que les greffons ne sont pas reliés par liaisons covalentes avec les chaînes de poly(acrylate d'éthyle).

	Energie d'interaction minimum (kcal/mol)	Energie d'interaction moyenne (kcal/mol)	Energie d'interaction maximum (kcal/mol)
PEA10 – silice greffée TPM 2 OH/nm <sup>2</sup> pour 2 sites OH/nm <sup>2</sup>	-18.9	-4.22	1.61
PEA10 – silice greffée TPM 2 OH/nm <sup>2</sup> pour 8 sites OH/nm <sup>2</sup>	-21.7	-4.46	0.58
PEA10 – silice greffée MCSNC 2 OH/nm <sup>2</sup> pour 2 sites OH/nm <sup>2</sup>	-16.4	-3.68	1.72
PEA10 – silice greffée MCSNC 2 OH/nm <sup>2</sup> pour 8 sites OH/nm <sup>2</sup>	-20.4	-4.5	1.96

Tableau III-1 : Mesure de l'énergie d'interaction pour différents systèmes silices polymère

Les énergies d'interactions obtenues montre une affinité du polymère plus importante pour les silices partiellement greffées. L'interaction préférentielle étant avec le système TPM covalent avec une énergie d'interaction minimum plus faible.

Si l'on regarde maintenant la configuration du polymère sur la surface d'une silice partiellement substituée :



**Image III.1 : Position d'une chaîne de PEA sur une surface de silice partiellement greffé, silice 8 OH/nm<sup>2</sup> partiellement substituée par du TPM**

La chaîne de PEA est représentée en bleue, les greffons en grisés et la silice avec les OH libre de surface en rouge.

Cette image issue de la simulation numérique montre que pour une silice partiellement substituée en surface, la chaîne de polymère accède à la surface préférentiellement sur les sites OH libre de surface. La stabilisation de la chaîne de PEA est donc assurée par des interactions hydrogènes entre les groupes esters du poly(acrylate d'éthyle) et les OH de surface.

D'autres images tendent également à montrer que le PEA entre également en contact de la surface de silice même lorsque celle-ci est totalement substituée. Il existe toujours une interaction par les ponts siloxanes de surface et un des protons de la chaîne acrylate. La force de cette interaction est du même ordre de grandeur que celle existant entre les sites OH libres sur des silices partiellement substituées et les monomères d'acrylate d'éthyle.

Par ailleurs toutes les simulations montrent que le greffon, quel qu'il soit, s'écrase sur la surface de la silice. Si le taux de greffage des silanes longs est faible on peut alors espérer que la gêne stérique occasionnée sera suffisante pour empêcher les interactions entre la silice et le polymère.

Cette simulation nous apporte comme conclusion principale que le polymère interagit avec la surface quel que soit le greffon utilisée. Cette interaction se fait par les sites OH libres de la surface ou les ponts siloxanes par liaisons hydrogène avec un proton de la chaîne acrylate proche de la fonction ester ou en bout de chaîne. Il n'est donc pas envisageable de supprimer totalement l'interaction particule polymère dans les élastomères renforcés.

Dans cette simulation nous n'avons pas tenu compte d'une réaction chimique de surface entre le TPM et le PEA, la prise en compte de cette interaction modifierait les résultats pour ce type de greffon en augmentant la compatibilité entre la silice et le polymère.

### **III.2 Analyse par RMN $^1\text{H}$ de l'élasticité caoutchoutique de la matrice élastomère**

La relaxation de l'aimantation transverse des spins nucléaires des protons d'un système polymère placé dans un champ magnétique externe  $B_0$  est contrôlée majoritairement par les interactions dipolaires existant entre les spins de 2 protons voisins. Les interactions dipolaires sont contrôlées par la distance entre 2 spins en interaction et l'orientation de cette paire de spins par rapport au champ magnétique principal  $B_0$ . L'amplitude de l'interaction dipolaire moyenne va donc fluctuer dans le temps sous l'effet des réorientations moléculaires subies par les protons, porteurs des spins. La dynamique du système polymère étudié va donc moduler l'amplitude des interactions dipolaires et donc leur efficacité à faire relaxer l'aimantation transverse des spins nucléaires des protons. Donc la relaxation de l'aimantation transverse d'un système polymère est un bon outil pour sonder la dynamique d'un milieu polymère.

La relaxation de l'aimantation transverse des protons se caractérise par un temps de relaxation noté  $T_2$ . On peut montrer que, plus la dynamique du système polymère est lente, plus le temps  $T_2$  de relaxation de l'aimantation transverse est court. Ainsi pour un polymère à l'état vitreux, les temps de relaxation  $T_2$  sont typiquement de l'ordre de la dizaine de microseconde, alors que pour un polymère à l'état liquide, le temps  $T_2$  est de l'ordre de la ms.

Dans le domaine de température correspondant au régime caoutchoutique, la relaxation transverse d'un élastomère est contrôlée par les contraintes topologiques qui limitent les mouvements des chaînes polymères c'est-à-dire les enchevêtrements et les points de réticulation. Le temps de relaxation  $T_2$  des protons d'un système polymère est donc fixé dans le régime caoutchoutique par la température à laquelle on observe la relaxation de l'aimantation et la densité en contrainte topologique (enchevêtrements et points de réticulation). Donc, à température constante, la relaxation de l'aimantation transverse d'élastomères de même nature chimique mais de densité de réticulations différentes dépendra uniquement de la distance entre points de réticulation.

Nous allons utiliser cette propriété pour estimer le taux de réticulation des matrices élastomères de nos matériaux renforcés.

Des études précédentes [14, 15, 16, 17] ont montré que dans un élastomère renforcé étudié à des températures très supérieures à sa température de transition vitreuse, on peut distinguer deux types de dynamique de chaînes :

- Des chaînes immobilisées à la surface de la particule, dont l'aimantation relaxe très rapidement ( $T_2 \approx 10 \mu\text{s}$ )
- Des chaînes très mobiles dont l'aimantation transverse relaxe lentement ( $T_2 \approx 100 \text{ms}$ ). Ces chaînes sont situées loin de la surface des particules. Leur temps de relaxation  $T_2$  est fixé par tous les contraintes topologiques s'exerçant sur elles : les enchevêtrements, les points de réticulation directs entre chaînes polymères et les points de réticulation supplémentaires induits par des interactions attractives existant entre la matrice élastomère et les particules.

En déterminant le temps de relaxation  $T_2$  des chaînes mobiles dans nos élastomères renforcés, et en le comparant au temps de relaxation  $T_2$  de la matrice élastomère non renforcée, nous pouvons donc en déduire le taux de réticulation supplémentaire induit par les interaction attractives existant entre les chaîne polymères et la surfaces des silices. Cette densité de réticulation interfaciale renseigne donc sur la force des interactions aux interfaces particules/matrice. Pour réaliser cette étude nous caractériserons donc dans un premier temps l'évolution du signal RMN à haute température ( $T = T_g + 80^\circ\text{C}$ , soit  $T = 100^\circ\text{C}$ ) sur la matrice pure en fonction de son taux de réticulation. Puis, dans une deuxième étape, nous mesurerons

la réponse de nos élastomères renforcés. Nous nous concentrerons dans cette partie sur le signal mesuré aux temps longs, qui est caractéristique de la dynamique de la phase élastomère, située loin des particules. Plus précisément, nous comparerons la forme du signal à celle mesurée sur la matrice pure référence contenant le même taux d'agent de réticulation que le matériau renforcé. On en déduira ainsi le taux de réticulation effectif de la matrice dans nos échantillons renforcés. L'écart entre le taux de réticulation effectif et celui fixé par la concentration en agent de réticulation introduit avant l'étape de polymérisation est un bon indicateur de la force des interactions particule/matrice.

### III.2.1 Réponse d'une matrice non renforcée en fonction de sa densité de réticulation

Pour mesurer la relaxation transverse de l'aimantation des protons, nous utilisons une séquence d'écho de Hahn.

A haute température, la relaxation de l'aimantation vérifie la loi suivante :

$$M(t) = M_0 \cdot \exp\left(-t/T_2\right) \quad \text{Équation III-1}$$

Avec  $T_2$  le temps caractéristique de la relaxation.

Dans la zone d'élasticité caoutchoutique, le temps caractéristique  $T_2$  est contrôlé par la densité de contrainte topologique telles que les enchevêtrements et les points de réticulation.

D'après la relation III-1 il est donc possible de superposer les courbes de relaxation mesurées sur deux élastomères de nature chimique identique qui ont des densités de réticulation différentes. Pour cela il suffit de recaler les échelles de temps d'un facteur tenant compte des variations de  $T_2$ .

Ainsi,

$$M_a(t.T_{2,a}/T_{2,b}) = M_b(t) \quad \text{Équation III-2}$$

On peut alors définir le facteur de glissement  $\lambda$  :

$$\lambda = T_{2,a}/T_{2,b} \quad \text{Équation III-3}$$

On a donc la relation  $M_a(t.\lambda) = M_b(t)$ .

Nous avons déterminé les facteurs de glissement  $\lambda$  pour des matrices de poly(acrylate d'éthyle) ayant des densités de réticulation différentes.

Nous avons réalisé pour les mesures RMN  $^1\text{H}$  avec un spectromètre travaillant à une fréquence de 300 MHz.

La figure III.1 représente l'évolution de l'aimantation transverse, mesurée à  $T_g + 80$  en fonction du temps de relaxation  $\tau$  pour des matrices élastomères avec différentes densités de réticulation. Ces courbes ont l'allure suivante :

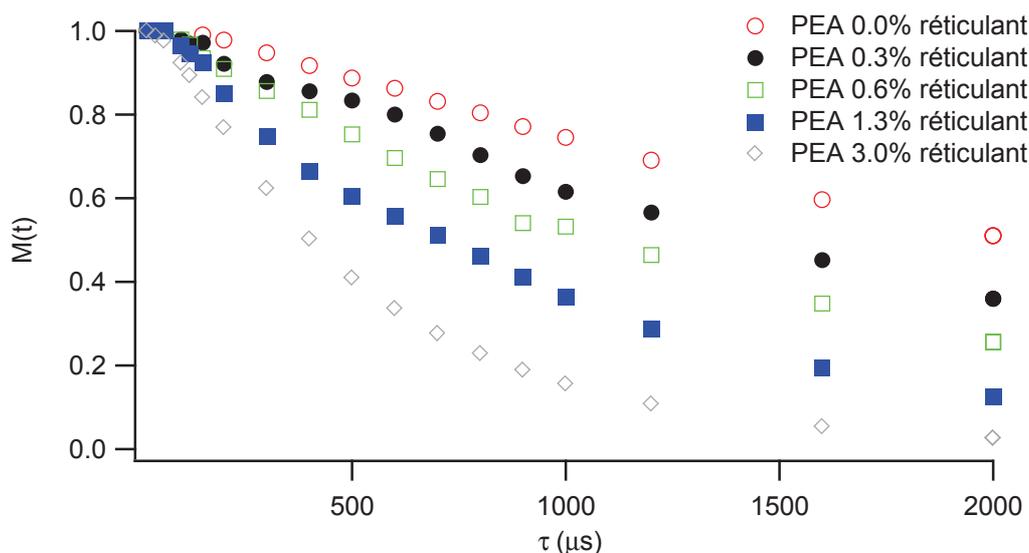


Figure III.2 : Mesure de l'aimantation en fonction du temps de relaxation pour des poly(acrylate d'éthyle) à densité de réticulation variable,  $T = 100^\circ\text{C}$

Nous vérifions que l'application du facteur  $\lambda$  sur l'échelle des temps permet de superposer des courbes d'aimantation mesurées sur des matrices ayant différents taux de réticulation.

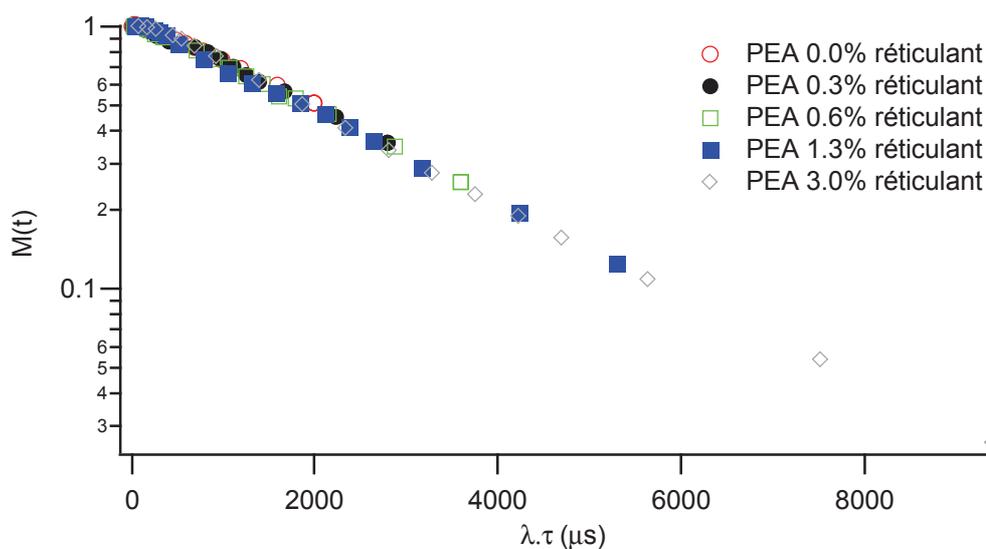


Figure III.3 : Mesure de l'aimantation en fonction du temps de relaxation corrigé du facteur de glissement pour des poly(acrylate d'éthyle) à densité de réticulation variable,  $T = 100^\circ\text{C}$

### III.2.2 Etalonnage du taux de réticulation

On peut ainsi tracer l'évolution du facteur de glissement en fonction de la densité de réticulation d'une matrice poly(acrylate d'éthyle) (cf. figure III.3).

Cette mesure nous permet également de regarder l'effet de l'introduction de solvant lors de l'étape de polymérisation sur la réticulation effective de nos systèmes. Nous montrons ainsi que les matrices synthétisées en présence de solvant n'ont pas un comportement en fraction de réticulant strictement identique à celle synthétisée sans solvant. Pour obtenir le même type de comportement il aurait également fallu modifier le taux d'initiateur en même temps que le taux de réticulant. Cependant la matrice que nous synthétisons à 1.0 % de réticulant en

présence de solvant à le même comportement vis-à-vis de la sollicitation RMN qu'une matrice synthétisée en solvant à 0.3 % de réticulant.

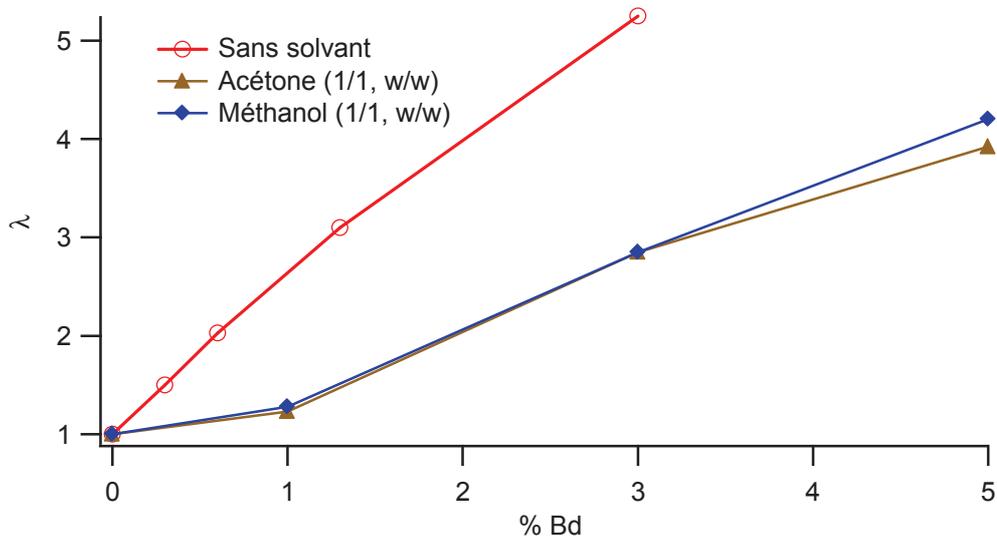


Figure III.4 : Facteur de glissement en fonction du taux de réticulant initialement introduit

Ces courbes nous serviront par la suite de courbes étalons pour déterminer la densité de réticulation effective de la matrice élastomère dans les échantillons renforcés. Nous pourrons ainsi évaluer le nombre de points de réticulation supplémentaire induit par les interactions particule/matrice. Nous obtiendrons ainsi une estimation relative de la force d'interaction existant aux interfaces pour chaque type de greffon.

### III.2.3 Mesure du taux de réticulation induit par l'interaction particule/matrice

#### Méthodologie

La réponse typique mesurée sur nos différents élastomères renforcés à  $T = 100^{\circ}\text{C}$  est la suivante :

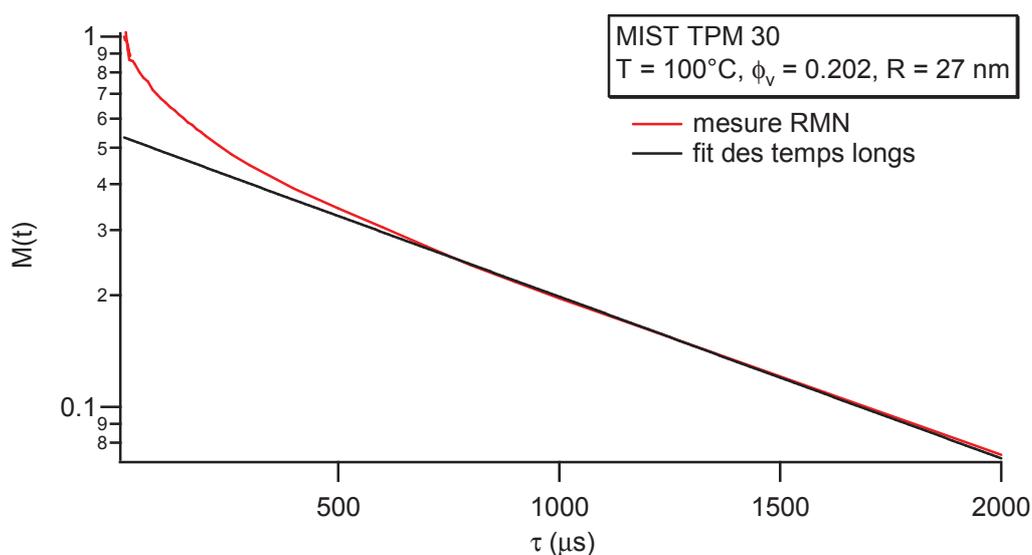


Figure III.5 : Mesure de la relaxation de l'aimantation pour l'échantillon MIST TPM 30 à  $100^{\circ}\text{C}$

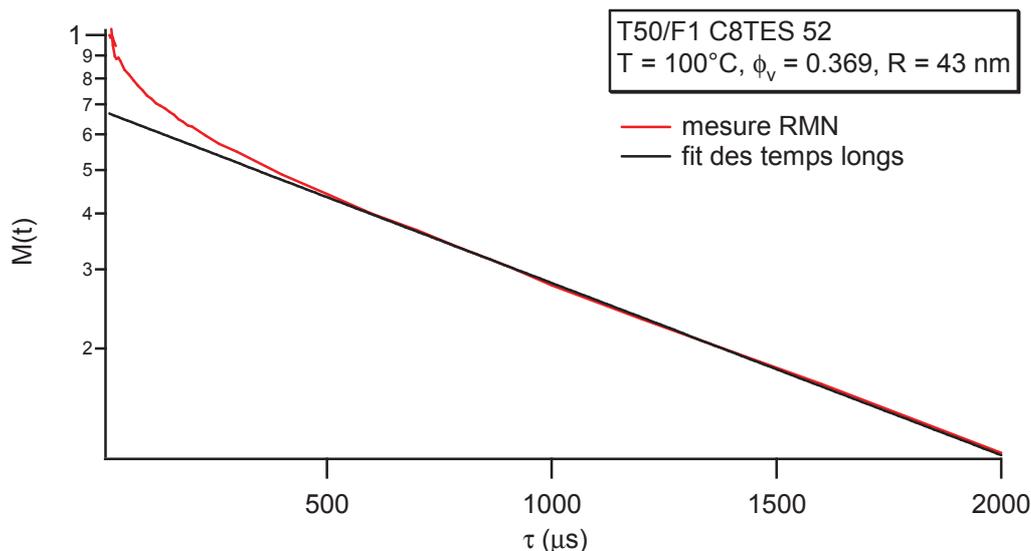


Figure III.6 : Relaxation de l'aimantation pour un échantillon T50/F1 C8TES 52 à 100°C

Ces courbes montrent bien l'existence de deux populations de protons quel que soit le type de greffon. Ces deux populations se distinguent par des temps de relaxation  $T_2$  différents. On ne s'intéressera, dans cette partie du travail, qu'à la réponse mesurée aux temps longs, puisqu'elle correspond à la contribution de la phase polymère située loin des particules, qui est à l'état caoutchoutique dans l'élastomère renforcé. Le signal mesuré aux temps courts sera analysé ultérieurement dans le chapitre 3.

Aux temps longs, l'aimantation transverse décroît selon la loi exponentielle, déjà observée sur les matrices élastomères non renforcées. On peut donc décrire cette partie du signal par la relation :

$$A \tau > 200 \mu\text{s}, M_{ER}(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2^L}\right)$$

Avec  $T_2^L$  le temps de relaxation de la phase élastomère présente dans un matériau renforcé. A donne la fraction volumique occupée par cette phase élastomère dans l'échantillon à la température de mesure.

En comparant le temps de relaxation  $T_2^L$  à ceux mesurés sur les matrices non renforcées référence à différents taux de réticulation, on peut déterminer le facteur de glissement  $\lambda$  pour chaque matériau renforcé. En reportant sa valeur sur les courbes étalons présentées figure III.4, on estime ainsi le taux effectif de réticulation de la matrice élastomère dans un échantillon renforcé.

### III.2.4 Résultats

Pour tous les échantillons renforcés étudiés dans ce travail, nous observons que la densité de réticulation effective est supérieure à celle de la matrice non renforcée référence.

Dans le cas des systèmes IC<sup>3</sup>, les greffons TPM créent des liaisons covalentes avec la matrice acrylate. Le taux de réticulation effectif mesuré sur ces matériaux est donc contrôlé par le nombre de liaisons covalentes reliant les particules et la matrice, c'est-à-dire par le taux de greffage des particules.

<sup>3</sup> IC = système à interactions covalentes particules/matrice

Pour les systèmes INC<sup>4</sup>, l'excès de densité de réticulation que l'on détecte indique que des interactions attractives existent entre la surface des silices et les chaînes polymères. Or, les simulations numériques ont montré qu'il était possible d'avoir une interaction entre les sites OH libres en surface et le poly(acrylate d'éthyle). Pour ces matériaux, la densité de réticulation effective est donc reliée au nombre de sites accessibles en surface de la silice.

Nous avons tracé la variation du taux de réticulation effectif mesuré sur nos différents élastomères renforcés en fonction :

- Du nombre de greffon par unité de volume d'élastomère renforcé,  $3.\phi_v.\Gamma/R$  (pour les greffons réactifs engageant des liaisons covalentes)
- Du nombre de sites OH résiduels par unité de volume d'élastomère renforcé  $3.\phi_v.(8-\Gamma)/R$  pour les greffons inertes.

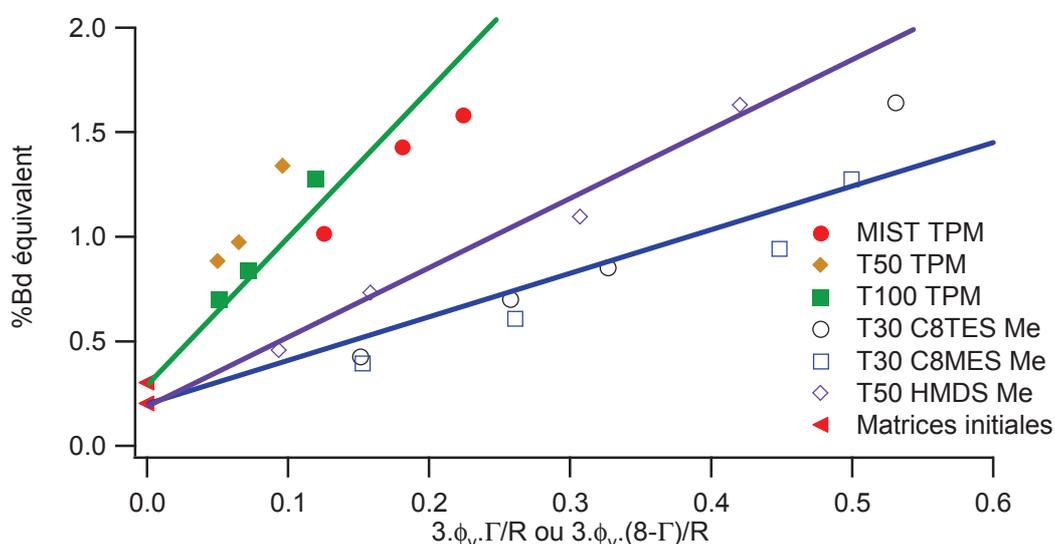


Figure III.7 : Evolution du taux de réticulation en fonction de la surface développée corrigée du nombre de site d'interaction

Sur la figure III.6 on remarque que l'introduction de silices recouvertes de greffon réactif (TPM) entraîne une augmentation de la densité de réticulation bien plus importante que l'ajout de silices greffées avec des silanes non réactifs du type HMDS ou C8TES.

Les greffons C8TES et HMDS ne sont pas non plus totalement équivalents. Plus le silane est court (HMDS), plus le taux de réticulation effectif de la matrice élastomère est important. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus par simulation numérique montrant que les silanes longs peuvent s'étaler sur la surface de silice et rendre le nombre de sites d'interactions accessibles plus faible. Pour asseoir cette hypothèse il faudrait réaliser des simulations numériques sur des silices greffées HMDS et C8TES.

### III.2.5 Bilan RMN

La relaxation de l'aimantation transverse <sup>1</sup>H permet de caractériser l'élasticité entropique de la matrice élastomère située loin des particules de silices. Nous avons ainsi déterminé l'augmentation de densité de réticulation induite par l'ajout des particules de silices greffées.

Cette caractérisation montre que la force des interactions particule/matrice varie selon la nature et la longueur du greffon

<sup>4</sup> INC = système à interactions non-covalentes particules/matrice

L'ajout de silices greffées avec des silanes (TPM) capable de créer des liaisons covalentes avec la matrice élastomère entraîne une augmentation plus nette de la densité de réticulation. Les interactions particules/matrice sont donc plus fortes dans les matériaux renforcés IC. Il existe également une différence légère entre les greffons non covalents selon leur taille. Les interactions sont moins fortes lorsque les silanes sont longs (on passe d'un seul CH<sub>3</sub> pour le HMDS à un chaîne alkyl en C<sub>8</sub> pour les C8TES et C8MES). D'après les simulations numériques, cette différence serait due au fait que les silanes longs s'écrasent sur la surface des silices et empêchent le polymère d'entrer en interaction avec un nombre de site OH plus grand que 1.

### III.3 Gonflement maximum à l'équilibre des élastomères renforcés

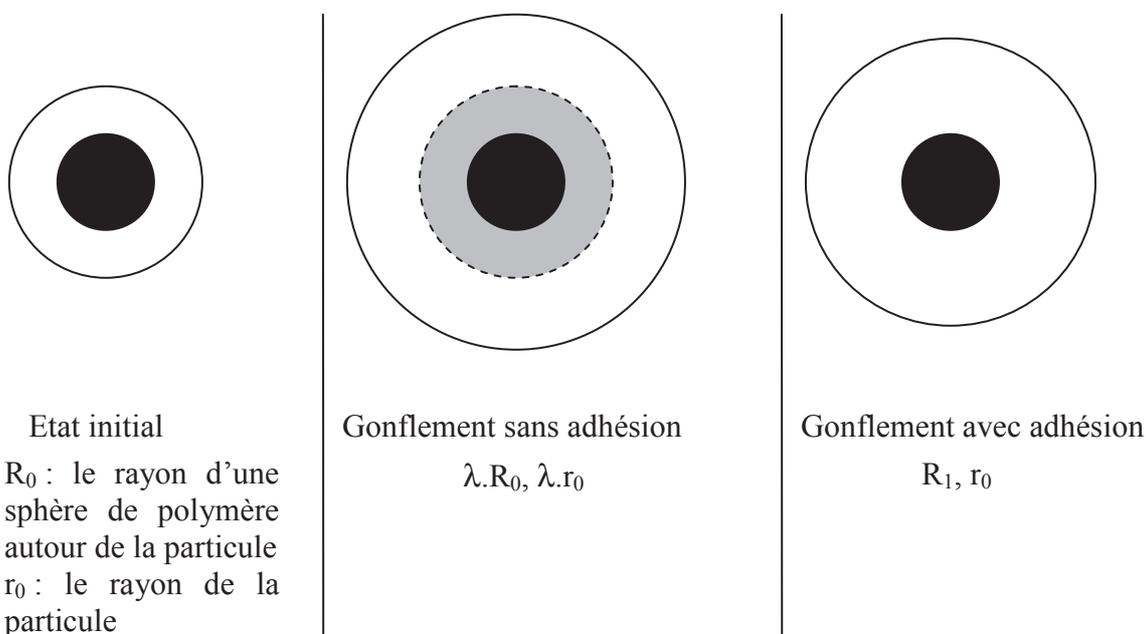
Lorsque l'on ajoute du solvant à une matrice élastomère celle-ci gonfle et on peut ainsi définir

un taux de gonflement maximum  $Q$  mesuré à l'équilibre par :  $Q = \frac{V_{polymère} + V_{solvant}}{V_{polymère}}$ .

Le gonflement dépend fortement de la densité de réticulation de la matrice et de l'affinité entre le polymère et le solvant :

- Le gonflement est plus important dans le cas de matrice faiblement réticulée
- Le gonflement diminue lorsque l'affinité du solvant avec le polymère diminue

Lorsque l'on rajoute des charges dans la matrice, le taux de gonflement observé dépend fortement de l'interaction entre la particule et le polymère. On peut ainsi rencontrer deux cas de figure : soit la matrice polymère adhère à la surface de la particule, soit au contraire le polymère se décolle de la surface. Ces deux situations sont représentées sur le schéma suivant :



Lorsqu'il y a adhésion forte du polymère sur la surface de la particule, celle-ci impose des conditions aux limites restrictives pour le gonflement. Si on décrit le gonflement d'une couche de polymère de rayon initial  $R_0$  entourant une particule de rayon  $r_0$ , le polymère situé à la surface de la particule à un déplacement nul. Ceci induit une restriction au gonflement de la phase polymère.

Dans un modèle simple, Berriot et al [2] fait une analogie avec la déformation d'une sphère creuse sous l'effet d'une pression intérieure. Il prédit la relation suivante entre le gonflement de l'élastomère renforcé et celui de la matrice non renforcée :

$$Q = \frac{\left[ \left( Q_m^{1/3} + \frac{3(1-Q_m^{1/3})(1-\nu)}{2(1-2\nu) + (1+\nu) \left( \frac{0.64}{\phi(1+1/r_0)^3} \right)} \right)^3 - \phi \right]}{1-\phi} \quad \text{Équation III-4}$$

Avec  $\nu$  le coefficient de Poisson associé à notre polymère gonflé de l'ordre de 0.33,  $\phi$  la fraction volumique de silice et  $Q_m$  le gonflement de la matrice au même taux de réticulation. Ce type de gonflement est celui le plus généralement rencontré. Nous pouvons ainsi le retrouver dans des études menées par Lapra [18], Clément [19] ou Berriot [2].

Cela correspond à des échantillons renforcés dans lesquels :

- Il existe une liaison covalente particule/matrice dans le cas de J.Berriot
- Il existe ou non une liaison covalente particule/matrice dans le cas de A.Lapra et F.Clément.

Lorsque le polymère n'adhère pas à la surface de la particule, la couronne de polymère ne subit aucune restriction de gonflement. Son taux d'extension est égal à  $\lambda = Q_m^{1/3}$ . Et ici, la couche de polymère située à la surface se déplace de ce même facteur  $\lambda$ . Cette couronne de solvant s'intercale entre la particule et la matrice de polymère gonflé. On en déduit que le taux de gonflement de la phase polymère est :

$$Q = Q_m \cdot (1 + \phi) \quad \text{Équation III-5}$$

Ceci correspond à ce qui est observé par Berriot et al sur des systèmes où le polymère n'engage pas de liaisons covalentes avec la surface de la particule.

Le taux de gonflement des échantillons renforcés renseigne donc sur l'état de la matrice en présence de la silice. Cette mesure doit permettre de différencier facilement les échantillons à forte adhésion particule/matrice – ceux renforcés par des silices greffées TPM par exemple – et les élastomères où l'adhésion est plus faible – ceux renforcés par des silices greffées par un silane non réactif de type C8TES par exemple.

Nous allons donc utiliser cette sonde pour caractériser les interactions particules/matrices dans nos différents systèmes.

### III.3.1 Protocole de mesures et équations

#### *Protocole expérimental*

Un bon solvant du poly(acrylate d'éthyle) est utilisé pour gonfler nos matériaux. Des échantillons circulaires de 8 mm de diamètre sont découpés dans la masse de l'élastomère. L'échantillon est placé dans un « panier » fabriqué en papier filtre dans lequel il peut bouger et gonfler librement. Ceci permet d'éviter toute perte de matière liée à une fragilité de l'élastomère renforcé. L'ensemble est immergé pendant 2 semaines dans ce bon solvant, avec 2 changements de bain.

A la fin de ces deux semaines l'échantillon est sorti et pesé. Puis nous évaporons sous vide à 100°C le solvant et nous réalisons une nouvelle pesée.

Pour chaque échantillon deux mesures sont réalisées. Si elles concordent la mesure est validée.

Dans le cas où l'adhésion entre la particule et la matrice est faible, l'affinité du solvant avec la surface des particules peut influencer le taux de gonflement final. Nous avons donc utilisé

deux bon solvant de la matrice PEA : le chloroforme et le toluène. Le premier ayant une bonne affinité avec la surface de la silice et le second une moins bonne affinité.

### **Taux de gonflement et fraction de gel**

Le taux de gonflement de la matrice dans l'échantillon renforcé est défini comme le taux d'expansion de l'espace occupé par le poly(acrylate d'éthyle) dans l'échantillon. La masse avant gonflement  $m_i$ , la masse gonflée  $m_g$  et la masse sèche  $m_f$  permettent de le définir comme suit :

$$Q = \frac{V_g}{V_f} = \frac{\frac{(m_f - m_i \cdot \Phi_m)}{\rho_{PEA}} + \frac{(m_g - m_f)}{\rho_{CHCl_3}}}{\frac{(m_f - m_i \cdot \Phi_m)}{\rho_{PEA}}} \quad \text{Équation III-6}$$

Où  $V_g$  et  $V_f$  désigne l'espace occupé par les chaînes de polymère à l'équilibre de gonflement et à l'état final sec. L'espace occupé par le réseau gonflé est supposé être la somme du volume du polymère et du volume du solvant absorbé par le réseau.

On peut également à partir de la masse initiale et de la masse sèche de déterminer le taux de chaînes libres dans l'échantillon.

$$G = \frac{m_f - m_i \cdot \Phi_m}{(1 - \Phi_m) \cdot m_i} \quad \text{Équation III-7}$$

Où  $m_f$  et  $m_i$  sont les masses initiales et sèches après gonflement et  $\phi_m$  la fraction massique de silice.

## **III.3.2 Etude de l'élastomère**

### **III.3.2.1 Gonflement avec le chloroforme**

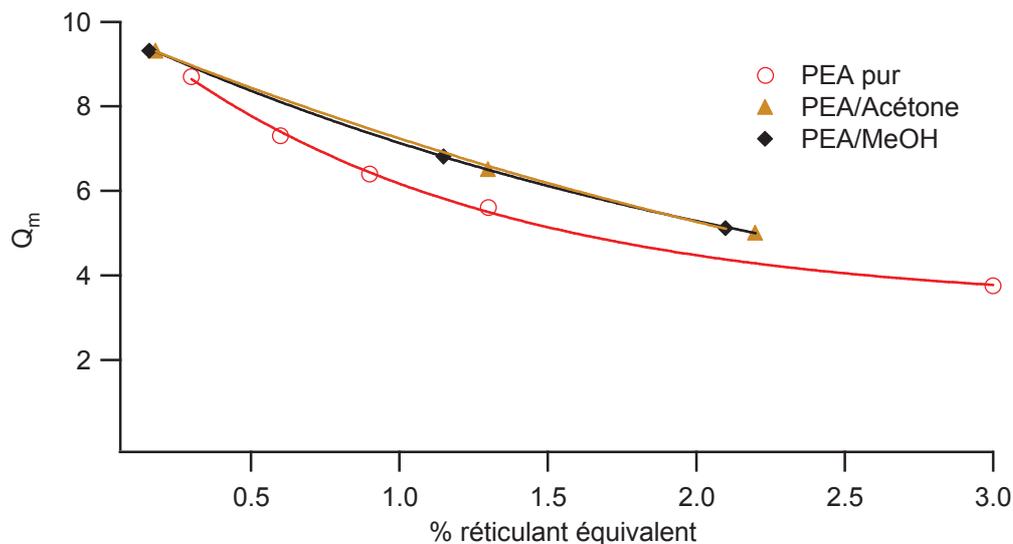
Avant de procéder à l'étude des échantillons renforcés il est important de mesurer le gonflement de la matrice non renforcée en fonction du taux de réticulation. Puis nous regarderons l'évolution du taux de gonflement des matériaux renforcés avec la fraction de silice et le type de greffon fixé à la surface.

#### **Etude de la matrice pure**

L'étude de la matrice pure a deux objectifs :

- Caractériser l'évolution du gonflement en fonction du taux de réticulation. Cette analyse va nous permettre d'avoir un point de départ pour l'analyse du gonflement des élastomères renforcés
- Comparer le gonflement d'une matrice polymérisée en présence de solvant à celui d'une matrice synthétisée sans solvant.

La représentation suivante donne le taux de gonflement  $Q_m$  en fonction du taux de réticulation effectif mesuré par RMN  $^1H$ .



**Figure III.8 : Mesure du taux de gonflement en présence de chloroforme pour des matrices poly(acrylate d'éthyle) synthétisées à des densités de réticulation variable en présence de solvant ou non**

A partir de cette courbe d'étalonnage nous allons pouvoir déterminer le gonflement de la matrice équivalente dans nos élastomères renforcés.

Sur la figure III.10, nous comparons également le comportement de la matrice synthétisée en présence de solvant et celle synthétisée sans solvant. Cette figure représente l'évolution du taux de gonflement en fonction de la densité de réticulation effective mesurée par RMN. Nous notons que les comportements des deux matrices ne sont pas identiques. A même densité de réticulation les matrices synthétisées en présence de solvant ont un taux de gonflement supérieur à celui des matrices polymères synthétisées sans solvant. Le réseau élastomère est donc légèrement plus lâche. Cette différence de comportement peut être également imputée à la modification des constantes de réaction du monomère avec le réticulant et l'initiateur en présence de solvant, une simple modification du taux de réticulant ne permet pas d'obtenir le même réseau élastomère. Dans la suite de l'étude nous allons comparer le gonflement  $Q$  des élastomères renforcés à celui de la matrice au taux de réticulation équivalent,  $Q_m$ .

#### **Etude des échantillons renforcés**

Nous avons mesuré le taux de gonflement de nos échantillons renforcés. Pour représenter l'effet lié au type de greffon nous avons choisi dans un premier temps de représenter  $\frac{Q}{Q_m}$  en fonction de la fraction volumique de silice.  $Q$  étant le taux de gonflement de l'élastomère renforcé et  $Q_m$  le taux de gonflement de la matrice non renforcée équivalente, c'est-à-dire présentant la même densité de réticulation et synthétisée dans les mêmes conditions (avec ou sans solvant).

Les résultats présentés figure III.10 permettent de mettre en évidence les différences de comportement associées à la nature du greffon :

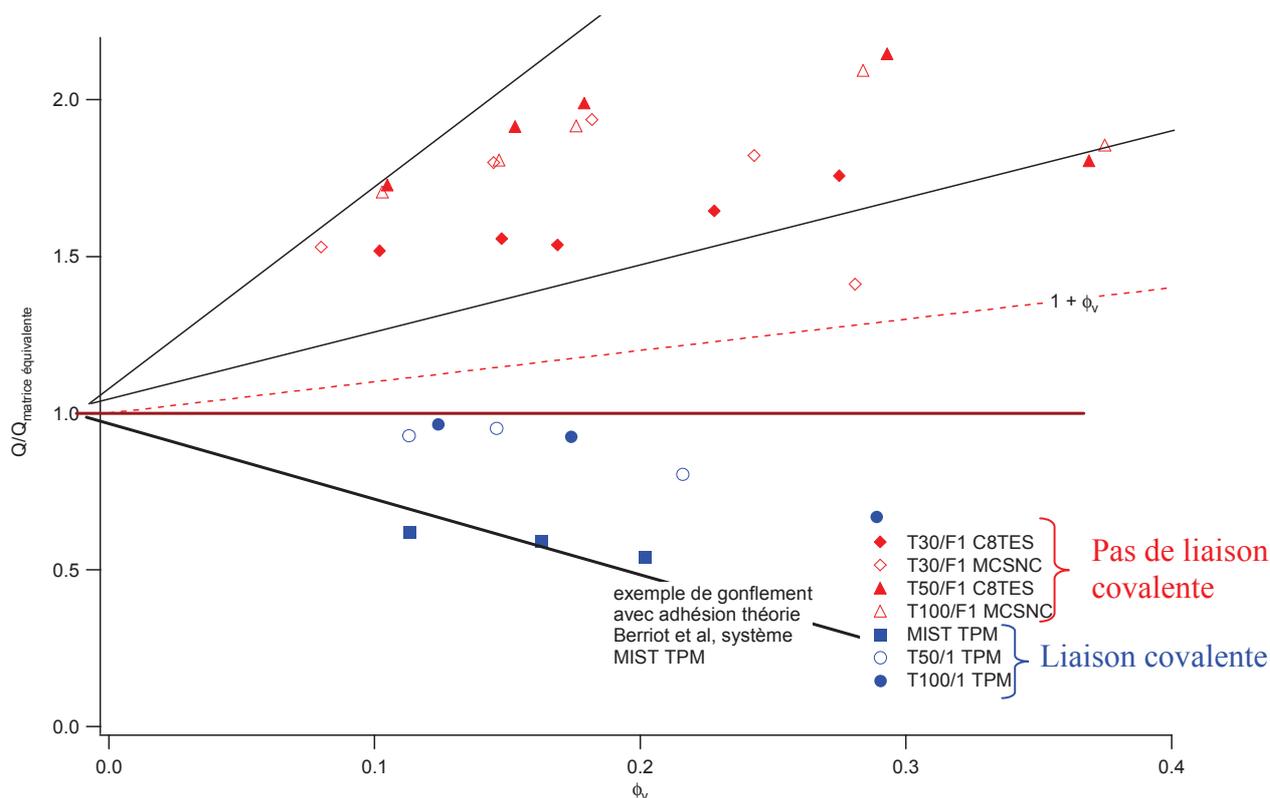


Figure III.9 : Taux de gonflement en présence de chloroforme en fonction de la fraction volumique de silice

Pour une même taille de silice, le taux de gonflement observé dans le cas d'interaction covalente est toujours inférieur à celui des systèmes à interactions non covalentes.

On peut noter que le gonflement dans le cas des systèmes IC<sup>5</sup> le taux de gonflement observé est toujours inférieur à celui de la matrice. Il décroît lorsque la fraction volumique de silice augmente.

Dans le cas des systèmes INC<sup>6</sup>, le taux de gonflement mesuré est largement supérieur à celui observé pour la matrice pure. De plus, le taux de gonflement est toujours supérieur au taux de gonflement théorique prédit par le modèle de F. Lequeux pour un système sans adhésion.

La nature de l'interaction particule/matrice influence même fortement le gonflement maximal du réseau élastomère. La présence de liaisons covalentes entre la matrice et l'élastomère limite très fortement le gonflement. En revanche les greffons non-covalents induisent un comportement typique d'un gonflement sans adhésion.

Pour comprendre cet impact il est nécessaire de regarder d'autres représentations.

Dans le cas de greffons covalents la limitation du gonflement est induite par les liaisons covalentes connectant la matrice élastomère à la surface des particules. Les chaînes polymères liées à la surface des particules ne peuvent s'en éloigner. Cette contrainte mécanique est à l'origine de la restriction du gonflement observée dans ce cas.

Pour ces échantillons la limitation du gonflement est introduite par l'interaction permanente existant entre la surface de la particule et la matrice, la force de la restriction est donc directement reliée au nombre de liaisons covalentes aux interfaces dans l'échantillon. Il faut

<sup>5</sup> IC = Systèmes à interactions particule/matrice covalents

<sup>6</sup> INC = Systèmes à interactions particule/matrice non-covalents

donc représenter l'évolution du taux de gonflement en fonction de la variable  $3.\Gamma.\phi_v/R$  qui représente le nombre de greffon par unité de surface dans les échantillons renforcés IC.

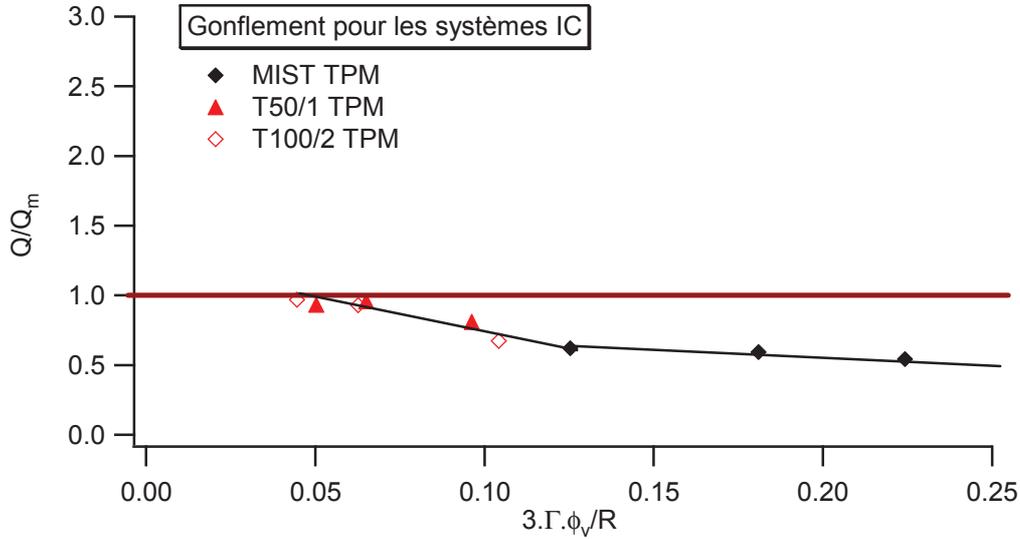


Figure III.10 : Taux de gonflement, mesuré en présence de chloroforme, corrigé en fonction de la surface développée corrigée du taux de greffage pour les systèmes IC

Sur la figure III.11, on note que l'ensemble des mesures sur nos systèmes d'élastomères renforcés IC se superposent sur une courbe unique. La restriction du gonflement est donc bien contrôlée par le nombre de liaisons covalentes reliant la matrice à la particule.

Par ailleurs pour des échantillons renforcés le taux de gonflement dépend également du taux de réticulation effectif mesuré par RMN comme le montre la figure III.13 :

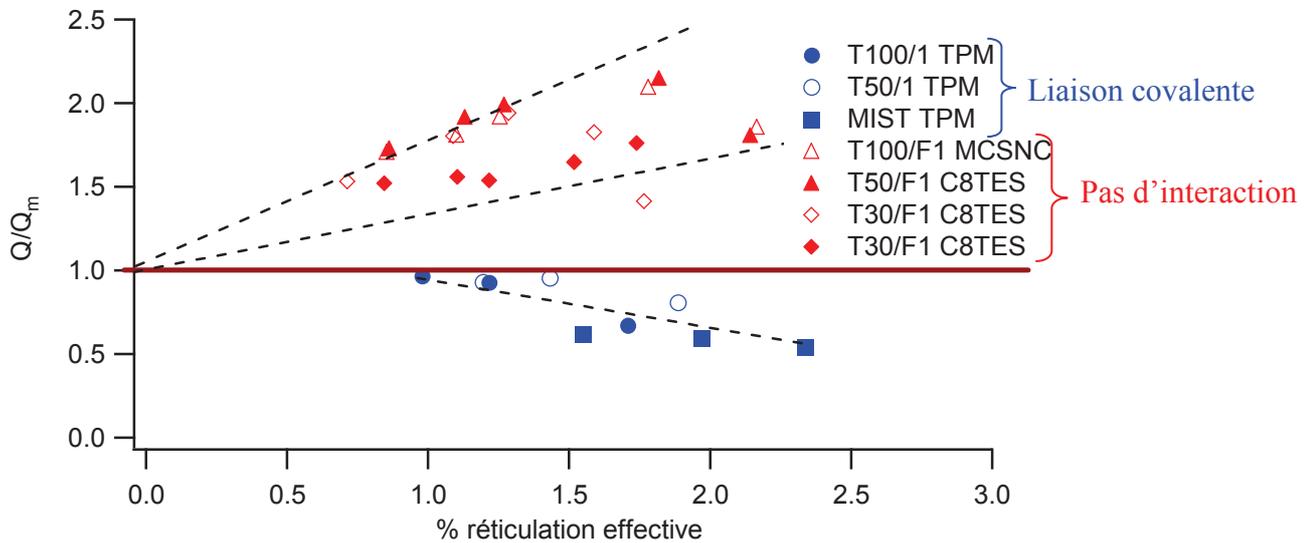


Figure III.11 : Taux de gonflement, mesuré en présence de chloroforme, corrigé en fonction du taux de réticulation effectif mesuré par RMN

Pour un même taux de réticulation effective les taux de gonflement des systèmes IC sont nettement inférieurs à ceux des systèmes INC. Nous pouvons ainsi prendre l'exemple suivant :

Gonflement MIST TPM 25	Q
Réticulation effective = 1.5	2.66
Gonflement T30/F1 C8TES 44	Q
Réticulation effective = 1.5	7

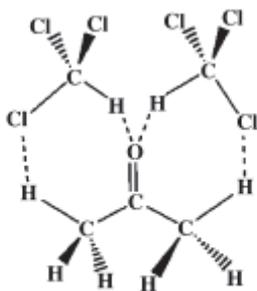
**Tableau III-2 : taux de gonflement, mesuré en présence de chloroforme, pour des échantillons a taux de réticulation effectif équivalent et deux types d'interactions**

Le taux de gonflement est donc bien contrôlé par la quantité d'interface introduite dans l'échantillon pour les systèmes IC.

Dans le cas des systèmes INC<sup>7</sup> nous avons observé que le gonflement se fait sans adhésion du polymère sur la surface de la particule. Cependant nous ne retrouvons pas les résultats prédits par le modèle théorique. Les taux de gonflement observés expérimentalement sont supérieurs à la valeur  $Q = Q_m \cdot (1 + \phi_v)$  prédite par le modèle de F.Lequeux.

On peut penser, pour les systèmes INC, qu'une couche de solvant s'intercale entre la particule et la matrice. Cependant lorsque les échantillons sont fortement concentrés le solvant ne permet pas d'arracher totalement les chaînes de polymère.

Les liaisons H reliant la particule à la matrice qui ont été mises en évidence par les mesures de RMN <sup>1</sup>H pour les systèmes INC, disparaissent en présence de chloroforme dans le cas d'interactions non covalentes. Jalilian et Alibalei [20] indiquent que le chloroforme peut faire des liaisons type hydrogène avec de l'acétone comme le montre le schéma suivant :

**Schéma III.12 : Schéma des interactions dans un azéotrope de chloroforme et d'acétone [20]**

Notre polymère possède une chimie proche avec son groupe carbonyle. De plus des mesures d'interactions spécifiques par chromatographie inverse du chloroforme sur la silice montrent une forte affinité du chloroforme pour la surface des silices. Toutes ces expériences tendent à montrer que le chloroforme défait les interactions hydrogènes entre les chaînes de polymère et la surface de la silice. Cela explique que l'on observe un gonflement sans adhésion.

Si on suppose un gonflement sans adhésion on peut supposer que le taux de réticulation de la matrice n'est plus affectée par la présence des charges. Le taux de gonflement de la matrice à introduire devrait donc être  $Q_m = 9.3$ . On obtient alors :

<sup>7</sup> INC = Systèmes à interactions particule/matrice non-covalents

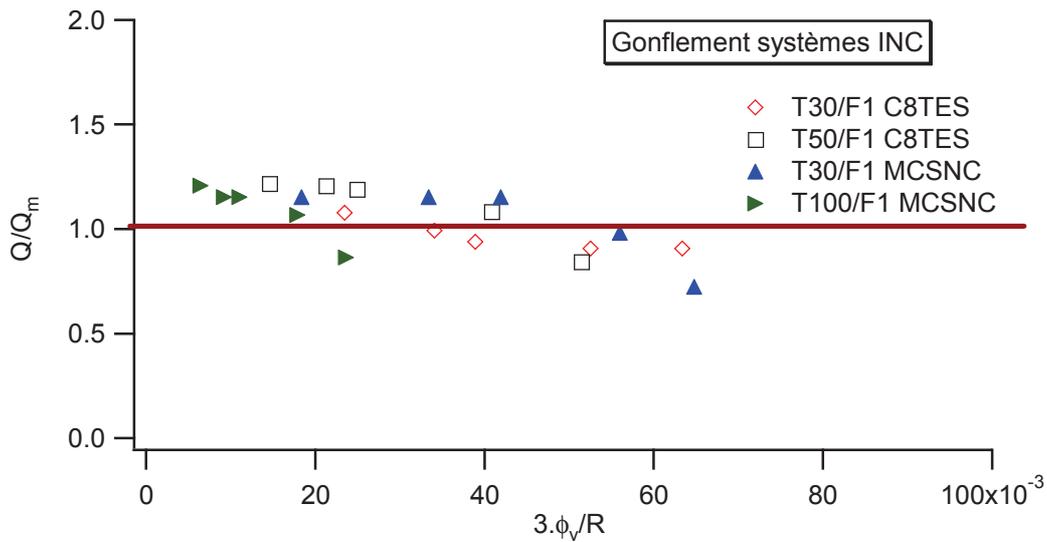


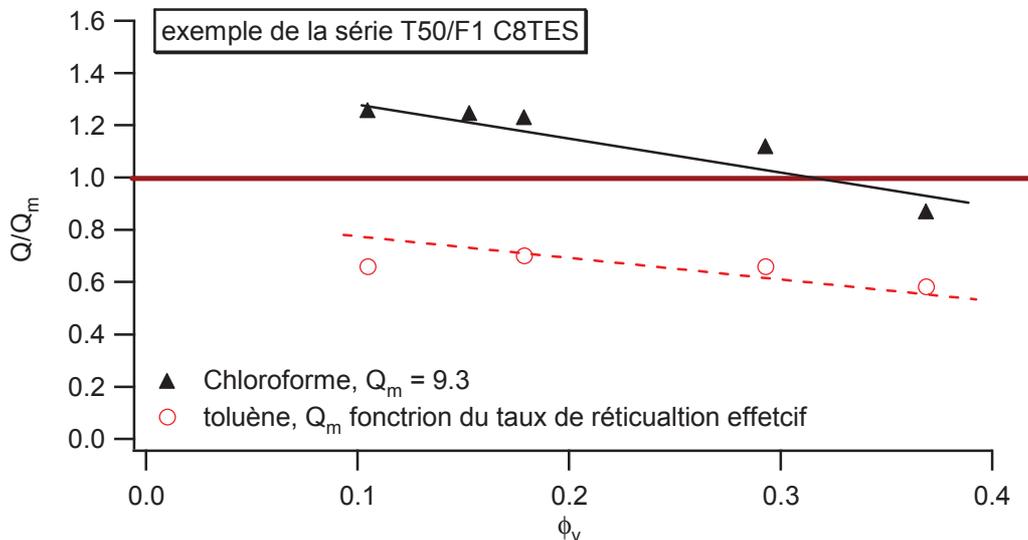
Figure III.13 : Taux de gonflement, mesuré en présence de chloroforme, corrigé par la matrice PEA/solvant correspondante en fonction de la surface développée pour les systèmes INC

On peut alors voir que le phénomène est beaucoup plus complexe qu'un simple comportement sans adhésion sur toute la plage de concentration. En effet, aux faibles concentrations, nous retrouvons bien le comportement gonflement sans adhésion qui correspond bien au modèle de F. Lequeux en  $(1 + \phi_v)$ . Par contre aux plus forts taux de renfort le rapport  $Q/Q_m$  devient inférieur à 1 et traduit une adhésion partielle du polymère sur la surface. Cependant nous ne possédons pas assez d'informations pour aller plus loin dans le commentaire de ce résultat.

### III.3.2.2 Gonflement en présence de toluène

Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle le chloroforme interagit préférentiellement avec les surfaces des silices et fait ainsi disparaître les interactions existant à l'état non gonflé entre les chaînes polymère et les particules de silice, nous avons réalisé des mesures de taux de gonflement en utilisant un solvant ayant moins d'affinité avec la surface de la silice. Nous avons choisi le toluène, qui est- comme le chloroforme- également un bon solvant du polyéthylacrylate.

La figure III.16 présente les taux de gonflement obtenus avec le toluène, normés par le taux de gonflement de la matrice non renforcée équivalente.



**Figure III.14 : Variation de  $Q/Q_m$  pour deux solvants ayant des affinités avec la silice différentes, mesures en présence de toluène et de chloroforme**

Les taux de gonflement relatif  $Q/Q_m$  des élastomères renforcés INC mesurés avec le toluène sont nettement inférieurs à ceux mesurés avec le chloroforme  $Q/Q_m$  décroît d'ailleurs avec la fraction de silice mesurée comme pour les systèmes IC. Ces résultats montrent qu'en présence de toluène, le gonflement est limité par l'adhésion des chaînes en surface de la silice. Cette mesure montre bien le caractère particulier du chloroforme qui permet d'arracher les chaînes de surface et de rompre ainsi les liaisons hydrogènes existant préalablement à l'état non gonflé entre les particules et les chaînes polymères.

### III.3.3 Bilan gonflement

Les mesures de gonflement mettent en évidence deux types de comportements selon la nature du greffon recouvrant la surface des particules et donc la nature des interactions particules/matrice.

Lorsqu'il existe des liaisons covalentes aux interfaces particule/matrice, le gonflement est limité par l'adhésion permanente de la matrice élastomère à la surface des silices. Le taux de gonflement observé est alors inférieur à celui de la matrice. Le taux de gonflement est contrôlé par la quantité de liaisons covalente reliant la matrice polymère à la silice.

Pour les systèmes dans lesquels les interactions aux interfaces ne sont pas covalentes. le gonflement dépend sensiblement de l'affinité du solvant utilisé avec la surface des silices. Lorsque le solvant interagit peu avec la surface des silices, on observe comme pour les systèmes covalents précédents, une restriction au gonflement pilotée par des interactions hydrogène qui assurent une adhésion de la matrice polymère sur la surface des silices. En revanche, lorsque le solvant utilisé interagit fortement avec la surface des silices, alors, les liaisons hydrogènes existant initialement entre la matrice polymère et la surface des silices disparaissent. La limitation du gonflement liée aux liaisons hydrogènes surface/particule disparaît. Il n'y a plus d'adhésion aux interfaces particule/matrice et l'on observe des taux de gonflement élevés, typiques d'un gonflement de type « sans adhésion ».

Ces résultats affinent les prédictions de la modélisation moléculaire et les observations faites par RMN. En outre, ils nous indiquent que l'on peut jouer sur la nature et la quantité de solvant ajouté pour moduler la force de l'interaction aux interfaces. Nous nous servirons de cette propriété pour étudier la réponse viscoélastique d'échantillons renforcés dans lesquels il n'y a pas ou peu d'adhésion entre la matrice élastomère et la surface des silices.

## Partie IV Bilan du chapitre 1

Dans cette partie nous avons décrit une nouvelle méthode de synthèse qui nous permet d'obtenir des échantillons modèles quelle que soit la force de l'interaction particule/matrice. Ceci a été vérifié en mesurant l'état de dispersion des particules de silices par diffusion de neutrons aux petits angles. Nous avons également sondé la nature des interactions entre la particule et la matrice dans nos échantillons renforcés. Pour cela nous avons mesuré leur impact sur la réponse entropique des chaînes polymères en couplant une analyse RMN 1H et des mesures de gonflement maximum à l'équilibre.

### IV.1 Synthèse

Nous sommes désormais capable de fabriquer des échantillons renforcés modèles, c'est-à-dire ayant des états de dispersion contrôlés, quelle que soit la nature du greffon fixé en surface des particules.

Pour des greffons connectés à la matrice par des liaisons covalentes, ceci peut être réalisé en utilisant la méthode développée par Ford. La diffusion de neutrons aux petits angles et les images de cryo-TEM confirment que la dispersion des particules est bonne dans la matrice polymère. Les images cryo-TEM montrent même la présence de zones cristallines pour certains échantillons.

La méthode de Ford n'est toutefois pas applicable pour des greffons ne créant pas de lien covalent entre la particule et la matrice. Nous avons donc développé une nouvelle méthode mettant en jeu un co-solvant. Les mesures de diffusion des neutrons montrent dans ce cas un bon état de dispersion des particules dans la matrice élastomère. Nous avons pu mettre en évidence des pics de corrélation dans le facteur de structure dénotant le bon état de dispersion des particules de silice. L'imagerie cryo-TEM montre également que les particules sont bien dispersées dans la matrice élastomère et que la présence éventuelle d'agrégats est négligeable.

### IV.2 Bilan des interactions

La RMN et le taux de gonflement sont des sondes de l'interaction entre la surface de la silice et le polymère. Un calcul théorique nous permet également de savoir si le polymère interagit avec une surface de la silice greffée.

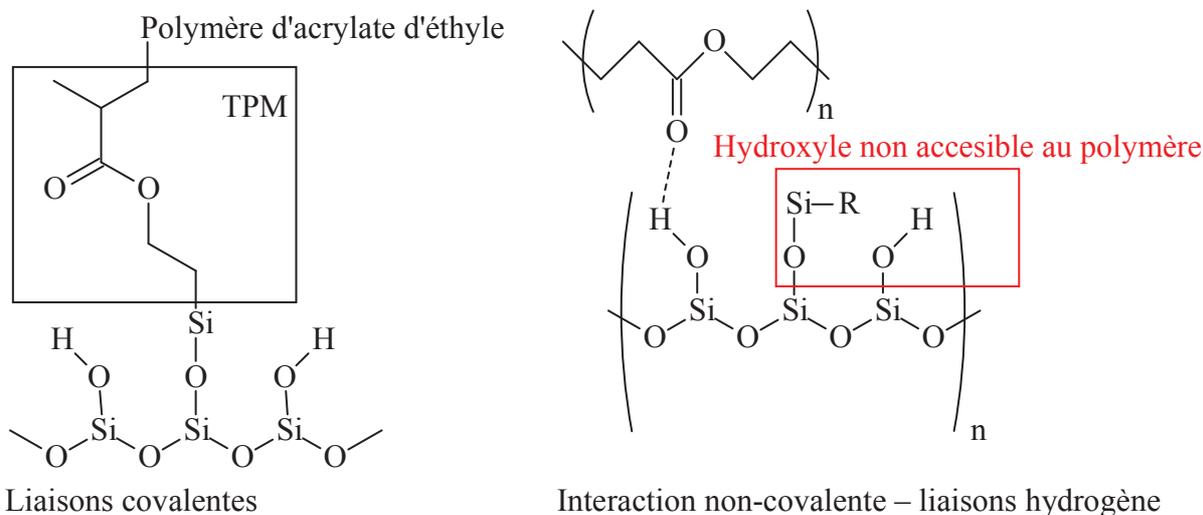
En recoupant les résultats obtenus par des simulations numériques, des mesures de relaxation de l'aimantation transverse des protons et les valeurs de taux de gonflement à l'équilibre, nous avons précisé la nature de la force de l'interaction particule/matrice existant dans nos différents échantillons renforcés.

Les greffons covalents créent des interactions fortes ayant une portée à longue distance et indestructible en présence de solvant D'une part, ces interactions induisent une nette augmentation de la densité de réticulation de la matrice située loin de la particule qui se traduit par une accélération significative de la relaxation de l'aimantation des protons de la matrice élastomère mesurée à haute température. D'autre part, on observe une forte restriction du gonflement de la matrice polymère dans les échantillons renforcés. Les liaisons covalentes assurent une adhésion forte entre la surface des particules et la matrice élastomère qui résiste à l'ajout de solvant,

Lorsque les silices sont recouvertes par des greffons n'engageant pas de liaisons covalentes avec la matrice, les interactions se font via des forces de van der Waals et des liaisons hydrogènes entre les hydroxyles de surface et la fonction carbonyle (de l'ester) du PEA. Ces interactions sont de plus faible portée. En effet l'augmentation du taux de réticulation effectif de la matrice élastomère située loin des particules est plus faible. Les mesures de taux de gonflement montrent que ces interactions peuvent être éliminées en ajoutant un solvant interagissant fortement avec les surfaces de silices. Elles sont maintenues si on ajoute un solvant ayant plus d'affinité avec les chaînes polymère qu'avec la surface des silices.

Dans nos systèmes, il existe donc deux types d'interactions entre la particule et le polymère qui sont schématisées ci-dessous

### Schéma des interactions



Nous avons donc fabriqué des systèmes renforcés modèles ayant des états de dispersion similaires pour des interactions aux interfaces particule/matrice de nature et de force variable. Nous pouvons maintenant étudier le rôle joué par les interactions particule/surface sur les propriétés mécaniques de ces élastomères renforcés.

## Références Bibliographiques : Synthèse, élaboration et caractérisation physico-chimique des échantillons

- [1] Stöber, Fink, Bohn; *Journal of colloid and interface Science*; vol 26; 62; **1968**; Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range
- [2] J.Berriot; *Thèse de l'université paris 6*; **2003**
- [3] Gobush, Tracy, Zukoski; Preparation of monodisperse silica particles: control size and mass fraction; *journal of non crystalline solids*; 104; 95-106; **1988**
- [4] Gauthier, Aimé, Bouchacina, Attias, Desbat; Study of grafted silane molecules on silica surfaces with atomic force microscope; *Langmuir*; **1996**; vol. 12; p 5126
- [5] Siberzan, Leger, Ausserré, Benattar; Silanation of silica surfaces. A new method constructing pure or mixed monolayers; *Langmuir*; 7; **1991**; 1647
- [6] M. C. Capel-Sanchez, L. Barrio, J. M. Campos-Martin and J. L. G. Fierro; Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica; *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 277, Issue 1, 1 September **2004**, Pages 146-153
- [7] H. Shirono, Y. Amano, M. Kawaguchi and T. Kato; Characteristics of Alkyltrimethoxysilane-Treated Fumed Silicas and Rheological Behavior of Fumed Silica Suspensions in an Epoxy Resin; *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 239, Issue 2, 15 July **2001**, Pages 555-562
- [8] Philipse, Vrij; Preparation and properties of non aqueous model dispersions of chemically modified, charged silica; *journal of colloid and interface science*; 128; **1989**; 121
- [9] T. I. Suratwala, M. L. Hanna, E. L. Miller, P. K. Whitman, I. M. Thomas, P. R. Ehrmann, R. S. Maxwell and A. K. Burnham; Surface chemistry and trimethylsilyl functionalization of Stöber silica sols; *Journal of Non-Crystalline Solids*; 316, Issues 2-3; February **2003**; 349-363
- [10] Hunsche, Görl, Müller, Knaack, Göbel; investigation concerning the reaction silicea/organosilane and organosilane/polymer Part I: Reaction mechanism and reaction model for silica organosilane, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* ; 50 ; 881 ; **1997**
- [11] Legrand, Homme, Tuel, Vidal, Balard, Papirer, Levitz, Czernichowski, Erre, Van Damme, Gallas, Hemidy, Lavalley, Barres, Burneau, Grillet; Hydroxyls of silica powders; *advances in colloid and interfaces science*, 33; **1990**; 91-330
- [12] Wertheim; Exact solution of the Percus Yevick integral equation for hard spheres; *Physical Review Letters*; vol. 10 (8); **1963**; 321
- [13] J.Oberdisse, P.Hine, W.Pyckhout-Hintzen; structure of interacting aggregates of silica nanoparticles in a polymer matrix: small-angle scattering and reverse Monte Carlo simulations; *Soft Matter*; **2007**; 3 (4); 476-485
- [14] Litvinov, V. M.; Steeman, P. A. M.; EPDM-Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, As Studied by Low-Resolution <sup>1</sup>H NMR; *Macromolecules*; **1999**; 32(25); 8476-8490
- [15] S.Kaufman, WP Schlichter, DD Davis; nuclear magnetic resonance study of rubber-carbon black interactions; *Journal of polymer science: part A2*; vol.9; p829; **1971**
- [16] O'Brien, Cashell, Wardell, McBrierty; An NMR investigation of the interaction between carbon black and cis-polybutadiene; *Macromolecules*; vol. 9; n°4; **1976**; p653

- [17] Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a  $^1\text{H}$  NMR study; Berriot, Lequeux, Monnerie, Montes, Long, Sotta; *Journal of non crystalline solids*; 307-310; **2002**; p 719-724
- [18] A.Lapra; *Thèse de l'université de Paris 6*; **1999**
- [19] F.Clement; *Thèse de l'université de Paris 6*; **1999**
- [20] M.R. Jalilian and L. Alibabae; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*; Volume 62; Issues 1-3; November **2005**; Pages 322-325

## CHAPITRE 2

# MOBILITE DES CHAINES DE POLYMERES EN PRESENCE DE CHARGES DE SILICES : MESURES RMN ET VISCOELASTIQUE LINEAIRE ET NON- LINEAIRE



## **Introduction**

Les différentes études menées sur les élastomères renforcés ont montré que les propriétés mécaniques de ces systèmes étaient fortement contrôlées par l'état d'arrangement des particules dans la matrice et la nature des interactions existant entre la matrice élastomère et la surface des particules.

Sur des systèmes renforcés modèles, J.Berriot [1] a montré dans sa thèse que lorsque les interactions à l'interface sont permanentes –c'est-à-dire assurées par des liaisons covalentes, alors les propriétés mécaniques des matériaux renforcés sont contrôlées par la dynamique lente des chaînes polymères situées près des particules. Plus précisément, les interactions fortes existant aux interfaces entraînent la création d'une couche de polymère vitreux autour des particules. Son épaisseur est fixée par la force de ces interactions et la température. Pour un état de dispersion des particules donné, la réponse mécanique du matériau renforcé est déterminée par l'épaisseur de la couche vitreuse.

L'objectif de ce travail de thèse est de savoir dans quelle mesure ce résultat s'étend aux systèmes dans lesquels les interactions particule/matrice sont plus faibles et non permanentes – par exemple, de type liaison hydrogène ou interaction de Van der Waals. Existe-t-il dans ce cas une couche de polymère vitreux autour des particules. Comment varie son épaisseur avec la température ? En effet, lorsque les interactions ne sont plus permanentes, on peut envisager, par exemple, que la force des interactions particules/matrice fluctue avec la température.

Pour en savoir plus nous avons donc caractérisé la dynamique des chaînes polymères sur nos élastomères renforcés modèles par RMN  $^1\text{H}$ . Ces résultats sont présentés dans la première partie de ce chapitre. Puis nous nous intéresserons dans la deuxième et la troisième partie à leurs propriétés mécaniques en régime linéaire et non-linéaire.

## Partie I Caractérisation dynamique près des surfaces : RMN $^1\text{H}$

Comme nous l'avons évoqué plus haut, la relaxation de l'aimantation transverse des protons d'un milieu polymère est contrôlée par la dynamique des chaînes. Cette technique permet donc de discriminer les différentes dynamiques présentes dans un milieu polymère fortement hétérogène.

Dans la partie III du chapitre 1, nous avons souligné que l'aimantation transverse de nos élastomères renforcés contenait deux contributions, contrôlées chacune par des temps de relaxation  $T_2$  distincts (cf. figure III.5 et III.6 chapitre 1).

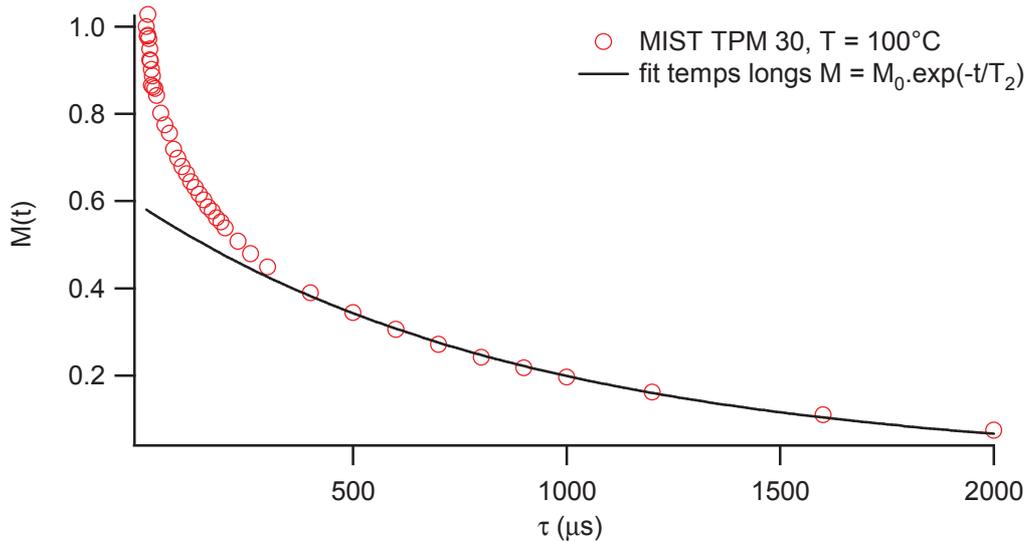


Figure I.1 : Relaxation de l'aimantation transversale avec le temps de relaxation  $\tau$  pour de la silice MIST TPM 30

Il existe des chaînes polymères plutôt mobiles, dont l'aimantation transverse relaxe lentement. Leur contribution est donc visible aux temps longs. Aux temps courts, cependant, on distingue la réponse de chaînes ayant une dynamique nettement plus lente. L'aimantation transverse qui leur est associée décroît très rapidement.

Ce type de réponse est observée fréquemment dans les élastomères renforcés [2, 3, 4].

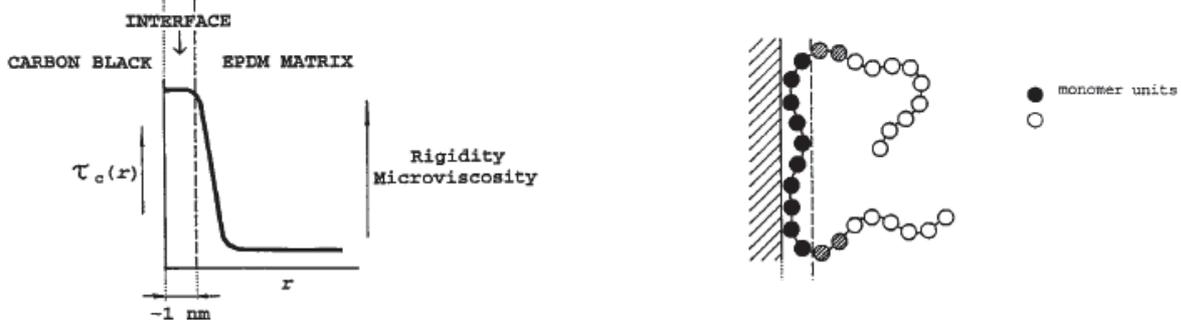


Figure I.2 : Evolution du temps de relaxation en fonction de la distance à la particule (gauche), représentation de la mobilité des monomères sur une chaîne de polymère près de la surface (droite) [3]

La contribution visible aux temps longs est imputée aux chaînes polymères situées loin des particules, qui sont dans un état caoutchoutique. Leur signal de relaxation est donc contrôlé par la densité de réticulation des chaînes et la température. L'analyse détaillée de cette partie du signal dans le chapitre I, a permis de déterminer la densité de réticulation effective de la matrice élastomère dans nos systèmes renforcés. Pour tous les systèmes étudiés, elle est

supérieure à la densité de réticulation de la matrice référence non renforcée. Ce résultat indique que des interactions attractives existent entre la matrice polymère et la surface des particules pour tous les échantillons synthétisés dans ce travail. La densité de réticulation supplémentaire apportée par les interactions particule/matrice, donne une première estimation de la force des interactions existant aux interfaces dans nos matériaux.

La présence d'interactions attractives aux interfaces entraîne un ralentissement de la dynamique des chaînes situées près des surfaces. Cela conduit à l'apparition d'un signal de relaxation rapide pour l'aimantation transverse, visible aux temps courts. On appellera dans la partie suivante cette contribution la « fraction de polymère solide ». La forme et l'amplitude de cette contribution renseignent sur la nature des modifications de dynamique induites par ces interactions particule/matrice sur les chaînes polymères situées près des surfaces.

Ainsi, les résultats obtenus par RMN  $^1\text{H}$  par J.Berriot sur des systèmes renforcés dans lesquels les interactions particule/matrice sont assurées par des liaisons covalentes, indiquent que, dans ce cas, les chaînes polymères situées près des interfaces ont la dynamique d'un polymère vitreux. Par ailleurs, il a observé que la fraction de polymère à l'état vitreux augmente lorsque la température diminue. On peut alors convertir la fraction volumique de polymère vitreux en épaisseur de couche de polymère vitreux entourant les particules. J.Berriot trouve que, pour les systèmes renforcés à interactions covalentes aux interfaces, l'épaisseur de la couche vitreuse varie selon la loi de variation suivante :

$$e = \delta \cdot \frac{T_g}{T - T_g} \quad \text{Équation I-1}$$

Où  $\delta$  a la dimension d'une longueur. Cette évolution de  $e$ , déduite des expériences de RMN  $^1\text{H}$ , est en accord avec les prédictions du modèle développé par Long et Lequeux, qui propose l'existence d'un gradient de température de transition vitreuse pour des chaînes polymères en interaction avec un substrat solide. Pour les échantillons étudiés par J. Berriot,  $\delta$  varie entre 0.5 et 1 nm. Sa valeur est fixée par le taux de greffage des particules de silice insérées dans l'élastomère.  $\delta$  augmente lorsque la force d'interaction (c'est-à-dire la densité de points de réticulation entre la matrice et la surface des particules) augmente.

Qu'en est il lorsque les interactions attractives particules/matrice ne sont plus covalentes et que leur portée peut varier avec la température ? Nous allons donc dans cette partie analyser la réponse aux temps courts de l'aimantation transverse mesurée sur nos systèmes renforcés. Nous étudierons l'évolution de la fraction de « polymère rigide » avec la température, la fraction volumique en particule et la physico-chimie des interfaces. Enfin, nous analyserons la dynamique des chaînes polymères dans des élastomères renforcés partiellement gonflés avec un bon solvant. L'objectif est ici de sonder l'impact de l'ajout d'un solvant sur la dynamique des chaînes situées près des surfaces des particules.

## **1.1 Existence d'une couche de polymère vitreux près des surfaces**

### **1.2 Systèmes renforcés de type IC<sup>1</sup>**

Nous retrouvons sur nos systèmes IC les résultats de J.Berriot sur des matériaux équivalents. Comme le montre la figure I.1, le signal de relaxation de l'aimantation transverse contient deux contributions :

- une contribution qui relaxe rapidement, visible aux temps courts et qui correspond aux chaînes polymères ayant une dynamique lente.

<sup>1</sup> IC = systèmes à interaction particule/matrice covalentes

- une contribution qui relaxe plus lentement et qui correspond aux chaînes polymères situées loin des particules, qui sont plus mobiles car à l'état caoutchoutique.

Nous avons montré dans la partie III chapitre 1 que la relaxation de l'aimantation de la phase élastomère- visible aux temps longs- se fait selon une loi exponentielle de type :

$$M_0^L \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_2^L}\right) \quad \text{Équation I-2}$$

On en déduit ainsi la fraction de polymère à l'état rigide  $\Phi_{solide}$  présent dans l'échantillon :  $\Phi_{solide} = 1 - M_0^L$ . On observe, comme J.Berriot, que cette fraction décroît lorsque la température augmente :

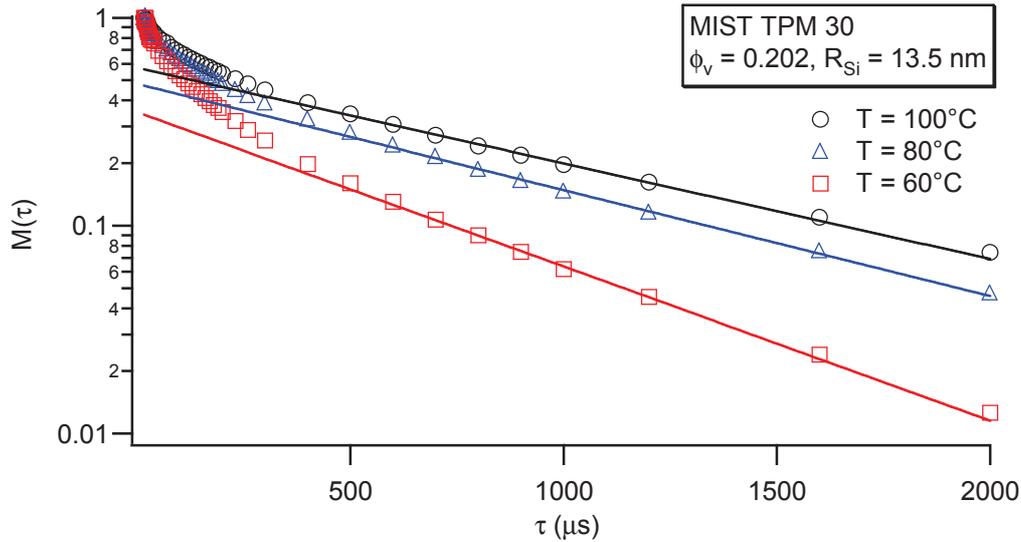


Figure I.3 : Relaxation de l'aimantation transverse avec le temps de relaxation  $\tau$  pour un échantillon MIST TPM 30 à différentes températures :  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$  et  $T = 60^\circ\text{C}$ . Les lignes correspondent aux descriptions théoriques du signal mesuré aux temps longs en appliquant l'équation I.3

La fraction de polymère solide ainsi déterminée contient deux contributions :

- Celle des greffons et des groupes éthoxy présents à la surface des particules  $\Phi_H$ .
- Celle des chaînes polymères situées près des surfaces  $\Phi_{pol.sol.}$ .

On en déduit donc la fraction de polymère immobilisé en surface  $\Phi_{pol.sol.}$  :

$$\Phi_{pol.sol.} = 1 - M_L^0 - \Phi_H \quad \text{Équation I-3}$$

La fraction de proton provenant des greffons et des éthoxy de surface est estimée à partir des dosages par analyse élémentaire avant et après greffage :

$$\Phi_H = N_{ethoxy}^H + N_{greffon}^H \quad \text{Équation I-4}$$

Où  $N_{ethoxy}^H$  est le nombre de proton par unité de volume apporté par les éthoxy résiduels et  $N_{greffon}^H$  le nombre de proton par unité de volume apporté par le greffon.

$$N_{ethoxy}^H = 5 \cdot N_a \cdot \rho_{SiO_2} \cdot \Phi_{SiO_2} \cdot V \cdot C_{ethoxy}$$

$$N_{greffon}^H = \frac{\Phi_{SiO_2} \cdot V}{4/3 \cdot \pi \cdot R^3} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \Gamma_{greffon} \quad \text{Équation I-5}$$

Où  $N_a$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho_{SiO_2}$  la masse volumique de la silice ( $2.05 \text{ g.cm}^{-3}$ ),  $\Phi_{SiO_2}$  la fraction volumique de silice,  $C_{ethoxy}$  la concentration des éthoxy en surface de la particule,  $V$  le volume de l'échantillon,  $R$  le rayon de la silice.

$$C_{ethoxy} = \frac{\phi_C}{\phi_{Si}} \cdot \frac{M_{Si}}{2 \cdot M_C} \cdot \frac{1}{M_{SiO_2}} \quad \text{Équation I-6}$$

Où  $\phi_C$  le pourcentage de carbone et  $\phi_{Si}$  le pourcentage de silicium déterminé par l'analyse élémentaire,  $M_{Si}$  et  $M_C$  les masses molaires du silicium et de carbone et  $M_{SiO_2}$  la masse moléculaire de la silice.

On peut traduire cette fraction de polymère solide sous la forme d'une épaisseur de couche vitreuse entourant les particules de silice. Si on suppose que les particules sont isolées et que les couches vitreuses ne se recouvrent pas, leur épaisseur se déduit de la fraction volumique de silice  $\phi_v$  et de celle de polymère solide  $\Phi_{pol.sol.}$  selon la relation suivante :

$$e = R \cdot \left[ \left( 1 + \frac{1-\phi}{\phi} \cdot \Phi_{pol.sol.} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad \text{Équation I-7}$$

Ce calcul est très simplifié et ne tient pas compte de la possibilité qu'ont les sphères vitreuses de se recouvrir. On discutera de cette approximation plus tard dans ce manuscrit.

### 1.3 Systèmes renforcés de type INC<sup>2</sup>

On observe également la présence d'une fraction de polymère rigide dans des élastomères renforcés pour lesquels l'interaction particule/matrice n'est plus assurée par des liaisons covalentes. Cette observation est valable sur tous les systèmes renforcés étudiés avec des silices recouvertes de greffons non-covalents.

Comme pour les systèmes IC, la fraction de polymère solide diminue lorsque la température augmente (cf. figure I.4).

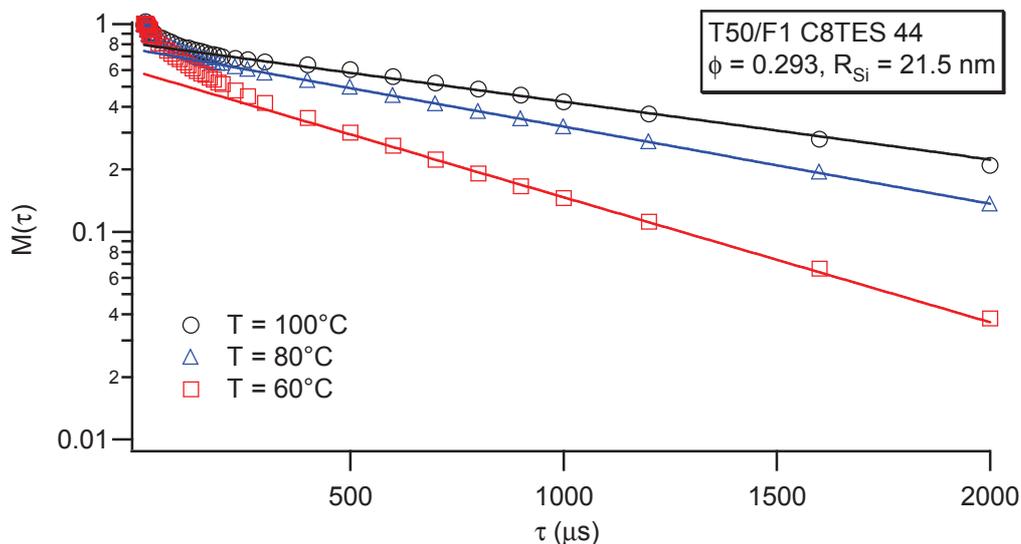


Figure I.4 : Relaxation de l'aimantation transverse avec le temps de relaxation  $\tau$  pour un échantillon T50/F1 C8TES 44 à différentes températures :  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$  et  $T = 60^\circ\text{C}$ . Les lignes correspondent aux descriptions théoriques du signal mesuré aux temps longs en appliquant l'équation I.3

<sup>2</sup> INC = systèmes à interactions non covalentes entre la particule et la matrice polymère

## I.4 Comportement de la fraction solide avec la fraction volumique de silice

### I.4.1 Systèmes renforcés IC<sup>3</sup>

La figure I.5 présente la variation de la fraction solide en fonction de la fraction volumique en particules mesurée sur nos systèmes renforcés TPM où les interactions particule/matrice sont assurées par des liaisons covalentes.

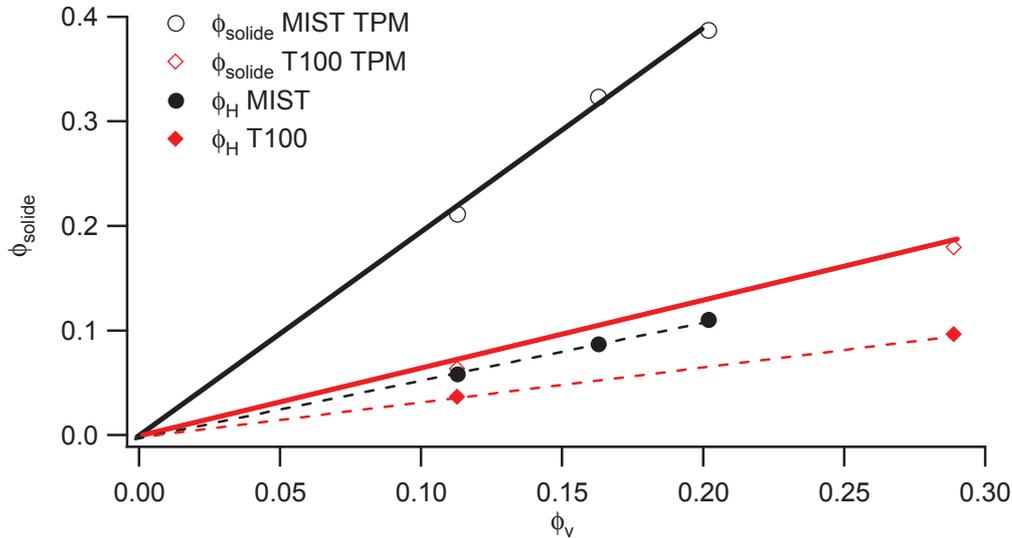


Figure I.5 : Evolution de la fraction de solide brute  $\phi_{solide}$  et de celle des protons provenant des greffons et des éthoxy de surface pour les échantillons MIST TPM (●  $\phi_H$  éthoxy + greffon, ○  $\phi_{solide} = 1 - M_0^L$ ) et T100/1 TPM (◆  $\phi_H$  éthoxy + greffon, ◇  $\phi_{solide} = 1 - M_0^L$ ) à  $T = 100^\circ\text{C}$

Nous observons bien une proportionnalité entre la fraction de solide brute mesurée et la fraction volumique de silice sur toute la gamme de concentration en silice étudiée ici - allant de 0 à 30 % en volume. Pour information, nous avons également représenté l'évolution de la fraction volumique de protons provenant des greffons et des éthoxy de surface contenus dans chaque échantillon. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par J.Berriot sur des matériaux équivalents.

Pour les autres systèmes renforcés, les résultats sont plus complexes. La figure I.6 présente la variation observée pour des matériaux renforcés avec des silices T100/F1 greffées MCSNC sur une gamme de fraction volumique en particule large allant jusqu' à 40 % en volume. Ce résultat est typique de ceux observés pour les autres matériaux renforcés INC.

<sup>3</sup> IC = systèmes à interaction particule/matrice covalentes

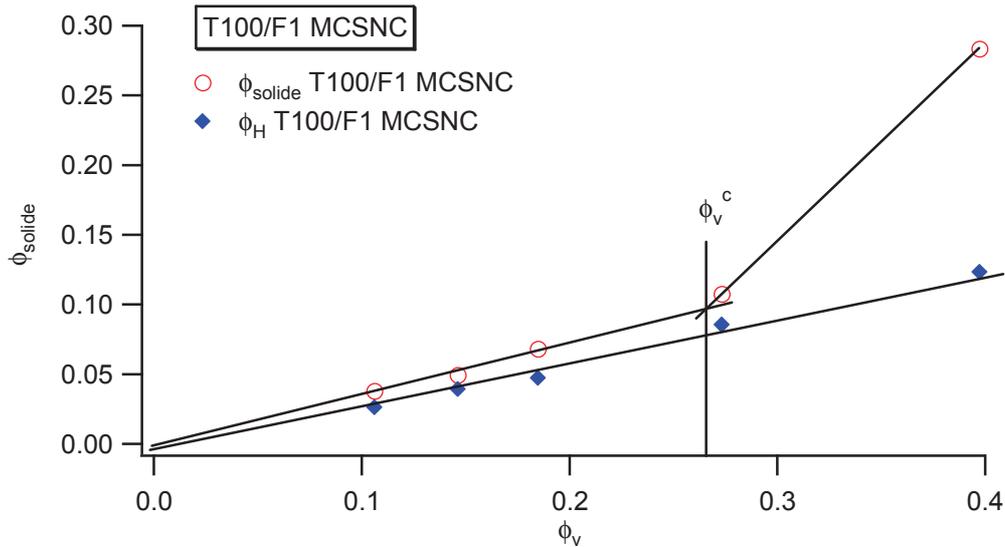


Figure I.6 : Evolution de la fraction de solide  $\phi_{\text{solide}}$  (○) et celle des protons provenant des greffons et des groupes éthyloxy (◆) de surface pour les échantillons T100/F1 MCSNC à  $T = 100^\circ\text{C}$

Tout d'abord, on observe que la fraction de polymère solide  $\Phi_{\text{pol sol}} = \Phi_{\text{solide}} - \Phi_H$  est non nulle sur toute la gamme de concentration sondée. Elle est cependant nettement plus faible que celle mesurée sur des systèmes renforcés IC, à même taille et même concentration en particule.

Par ailleurs, on relève l'existence de deux régimes de variation :

- (1) Aux faibles fractions volumiques en silice [0 à 0.25]: la fraction de polymère solide augmente proportionnellement mais lentement avec la concentration en silice
- (2) Aux fortes fractions volumiques ( $> 0.25$ ) :  $\Phi_{\text{solide}}$  augmente fortement avec la fraction volumique en silice.

Il faut noter que ce deuxième régime de variation n'est pas observé avec les systèmes IC précédents. Peut être est ce du fait que la plage de concentration en particule accessible avec ces familles d'échantillons est moins large ( $\Phi_v < 0.3$ ) que celle sondée pour les systèmes à interactions non covalentes.

La frontière entre les deux régimes de variation se fait pour une concentration critique en particule  $\Phi_v^c$ . Sa valeur dépend des caractéristiques des particules : taille, taux de greffage et nature du greffon. Ainsi la figure I.7 présente les fractions de polymères solides mesurées sur des systèmes renforcés avec des silices T50/F1 C8TES

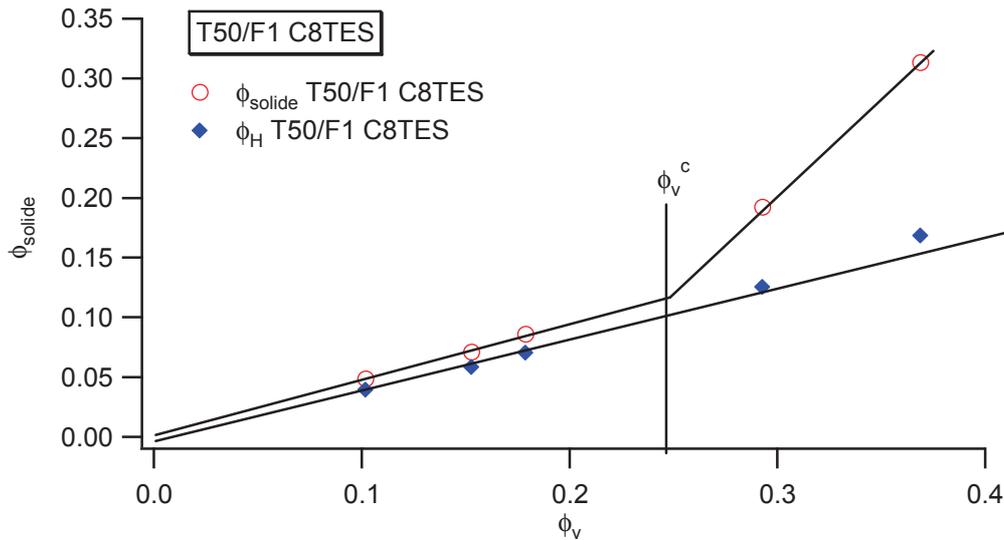


Figure I.7 : Evolution de la fraction de solide  $\phi_{\text{solide}}$  (O) et celle des protons provenant des greffons et des groupes éthoxy (◆) de surface pour les échantillons T50/F1 C8TES à  $T = 100^\circ\text{C}$

La fraction volumique critique  $\Phi_v^c$  passe de 0.27 pour les systèmes T100/F1 MCSNC à 0.24 pour les systèmes T50/F1 C8TES.

L'existence de deux régimes de variation pour la fraction de polymère solide en fonction de la concentration en particule met en évidence un phénomène nouveau. Ce résultat expérimental indique que le ralentissement de la dynamique des chaînes situées près des particules n'est pas uniquement contrôlé par la force des interactions entre la matrice et les particules. On observe un ralentissement supplémentaire lorsque la distance entre particules devient inférieure à une valeur critique qui est fixée par la concentration critique en particules  $\phi_v^c$ . La dynamique des chaînes aux interfaces semble donc dépendre de la distance bord à bord minimale  $h$  entre les particules.

Nous allons dans le paragraphe suivant nous intéresser à l'évolution de l'épaisseur de la couche vitreuse en fonction de deux paramètres : la température et la distance bord à bord moyenne  $h$  entre premiers voisins.

### 1.5 Diagramme d'état

A partir des mesures de la fraction de polymère solide  $\Phi_{\text{pol.sol.}}$ , on détermine l'épaisseur de couche vitreuse. On applique pour cela l'équation I.3 établie en faisant l'hypothèse que les couches vitreuses sont isolées.

Par ailleurs on a estimé la valeur de la température de transition vitreuse d'une matrice poly(acrylate d'éthyle) observée par RMN  $^1\text{H}$  300 MHz. Pour cela nous avons appliqué la méthode de McBrierty [6] qui repose sur l'évolution du temps de relaxation  $T_2$  de l'aimantation transverse des protons avec la température. Ce temps varie de plus d'une décade entre un polymère vitreux et un polymère à l'état caoutchoutique. Selon McBrierty, la  $T_g$  d'un polymère correspond à la température à laquelle la valeur de  $T_2$  est telle que :

$$(T_2)^{-1} = \left[ (T_2^{\text{solide}})^{-1} - (T_2^{\text{liquide}})^{-1} \right] / 2 \quad \text{Équation I-8}$$

La valeur de la  $T_g$  du poly(acrylate d'éthyle) pour la fréquence d'observation associé à la mesure RMN a été ainsi estimée à  $20^\circ\text{C}$ .

La figure I.8 présente la variation de l'épaisseur de couche vitreuse mesurée sur différentes séries de systèmes renforcés avec des silices greffées C8TES en fonction de la distance

moyenne bord à bord entre particule notée  $h$  et de la température. La distance moyenne  $h$  a été évaluée à partir des mesures de diffusion de neutrons présentées dans le chapitre 1.

Cette figure rassemble les résultats obtenus sur des séries d'échantillons renforcés par des silices greffées C8TES et C8MES de taille différentes allant de 23 à 95 nm de diamètre. Seuls les échantillons ayant des bons états de dispersions ont été considérés : T30/7 C8MES 44 (équivalent à un C8TES en viscoélasticité et en RMN dans les temps longs), les cinq de la série T50/F1 C8TES et les trois plus faibles concentrations de la série T100/F1 C8TES. On observe sur cette figure une grande cohérence entre les résultats obtenus avec différentes silices greffées.

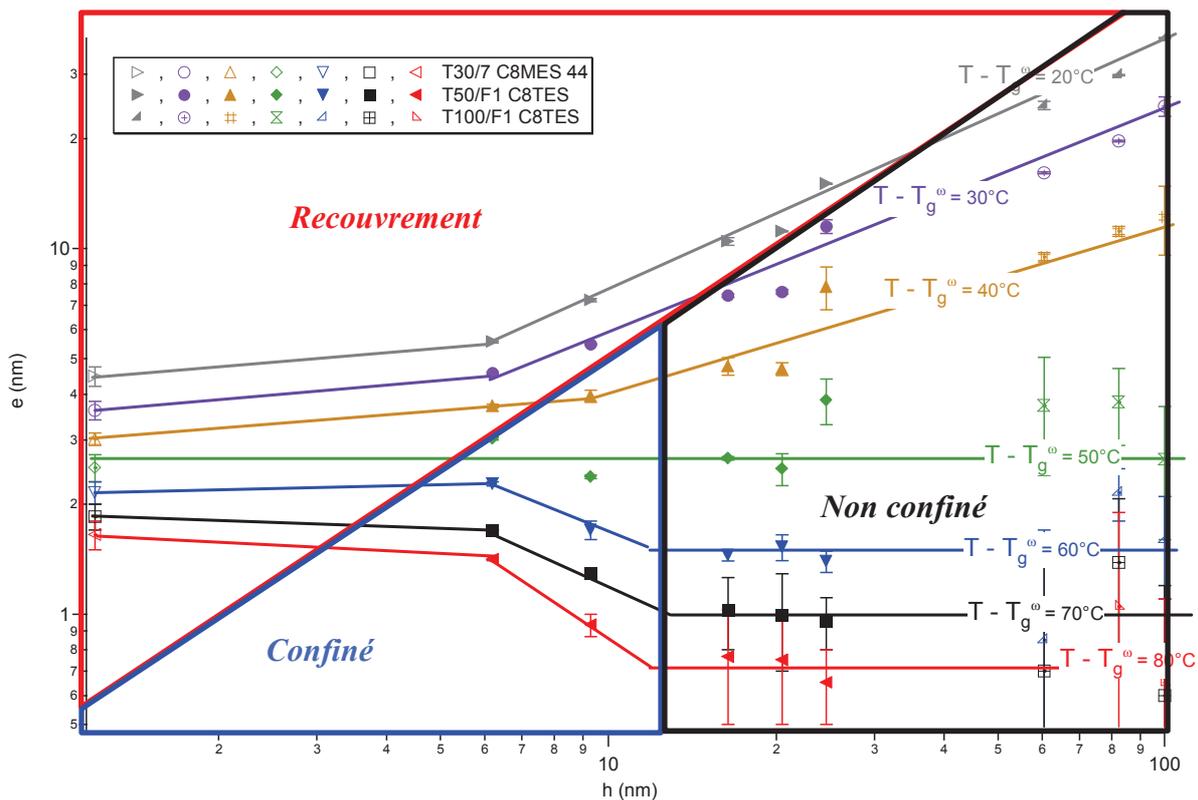


Figure I.8 : diagramme d'état de l'épaisseur de couche vitreuse avec la distance entre particules pour des silices de rayon  $R$  compris entre 12 nm et 47.5 nm,  $T_g^{\text{RMN}} = 20^\circ\text{C}$

Le diagramme d'état montre l'existence de trois zones principales :

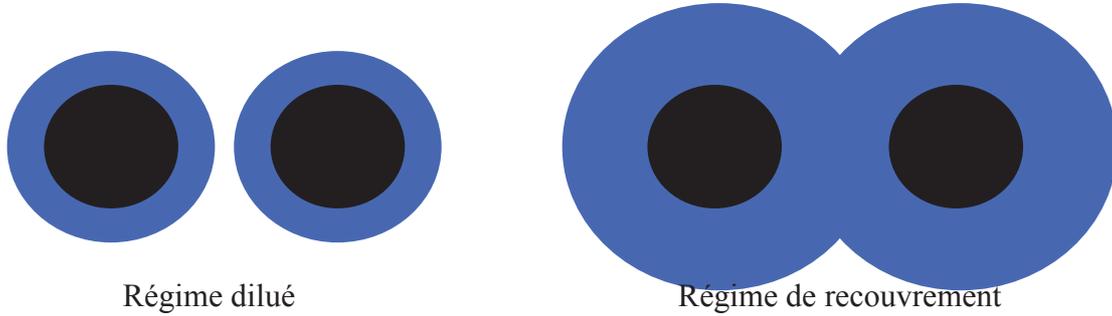
- (1) Un régime classique, non confiné de couches isolées, la quantité de polymère vitreux est alors proportionnelle à la fraction en silice
- (2) Un régime de recouvrement, où l'épaisseur de la couche vitreuse augmente lorsque  $h$  augmente
- (3) Un régime confiné, où la couche vitreuse augmente pour des distances entre particules décroissantes

**Zone (1) : Régime dilué (Haute température/grandes valeurs de  $h$ )**

L'épaisseur de la couche vitreuse est indépendante de la distance  $h$ . Elle est uniquement fixée par la température et la force des interactions à l'interface particule/matrice. On est dans un régime dilué où les particules entourées de leur couche vitreuse sont isolées les unes des autres de sorte qu'il n'y a pas de recouvrement partiel des couches vitreuses entre deux particules voisines. Dans la suite, on notera les épaisseurs mesurées à la température  $T$  dans cette partie du diagramme  $e(T, h \rightarrow \infty)$ .

**Zone (2) : régime de recouvrement des couches vitreuses (basse  $T$ /faibles valeurs de  $h$ )**

Ici, l'épaisseur de la couche vitreuse diminue avec la distance  $h$  entre particule. Dans ce domaine  $(T, h)$ , on peut imaginer que les couches de polymère vitreux se recouvrent en partie. Dans ce régime l'épaisseur des couches vitreuses est très importante. Elle peut dans certains cas être plus grande que la taille des particules. On peut alors supposer l'existence d'un recouvrement partiel des couches vitreuses comme le montre le schéma suivant :



**Schéma I.9 : Schématisation de la couche vitreuse autour de la particule dans le régime dilué (gauche) et dans le régime de recouvrement (droite)**

Le calcul de l'épaisseur  $e$  en fonction de la fraction de polymère solide qui a été développé plus haut (équation I.5) en supposant que les couches vitreuses ne se recouvrent pas, conduit à une mauvaise évaluation de  $e$ . Nous avons essayé de déduire avec plus d'exactitude l'épaisseur de la couche vitreuse à partir de la fraction volumique de polymère vitreux lorsque les couches rigides se recouvrent en partie. Nous avons mis au point deux calculs différents que nous allons maintenant détailler

*Première méthode : Modèle de calotte sphérique et de plus proche voisin*

Dans ce modèle, on détermine le volume de la calotte sphérique de couche vitreuse qui est commune à deux couches vitreuses entourant deux particules voisines.

On considère deux particules de rayon  $R_{SiO_2}$  entourées par une couche vitreuse  $e_{vraie}$ . La distance bord à bord entre les deux particules est notée  $h$ . Si  $h/2 < e_{vraie}$ , alors les couches vitreuses se recouvrent en partie. Le volume que chaque couche vitreuse a en commun avec sa voisine correspond au volume de la calotte sphérique  $V_{CS}$  de rayon externe  $\sqrt{(R_{SiO_2} + e_{vraie})^2 - (R_{SiO_2} + h/2)^2}$  et de hauteur  $e_{vraie} - h/2$ .

Si une particule a  $Z$  voisines à la distance  $h$ , alors le volume réel de polymère vitreux entourant cette particule est donc :  $\frac{4\pi}{3}(R_{SiO_2} + e_{vraie})^3 - Z.V_{CS}$ . On peut alors déterminer une épaisseur de couche apparente définie par :

$$\frac{4\pi}{3}(R_{SiO_2} + e_{appa})^3 = \frac{4\pi}{3}(R_{SiO_2} + e_{vraie})^3 - Z.V_{CS} \quad \text{Équation I-9}$$

On en déduit la relation suivante entre l'épaisseur apparente, l'épaisseur réelle, la distance bord à bord entre particules  $h$  et le nombre de proche voisin  $Z$  :

$$e_{apparente} = \frac{\left[ \frac{-Z}{24} \cdot \pi \cdot (h - 2 \cdot (e_{vrai} + R_{SiO_2}))^2 \cdot (h + 4 \cdot (e_{vrai} + R_{SiO_2})) + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (-R_{SiO_2}^3 + (e_{vrai} + R_{SiO_2})^3) \right]}{4 \cdot \pi \cdot R^2}$$

**Équation I-10**

Pour un rayon de silice de 30 nm, une épaisseur vraie de 10 nm et un nombre de voisin de 2 on obtient l'évolution de l'épaisseur apparente en fonction de  $h$  présentée sur la figure I.8 suivante :

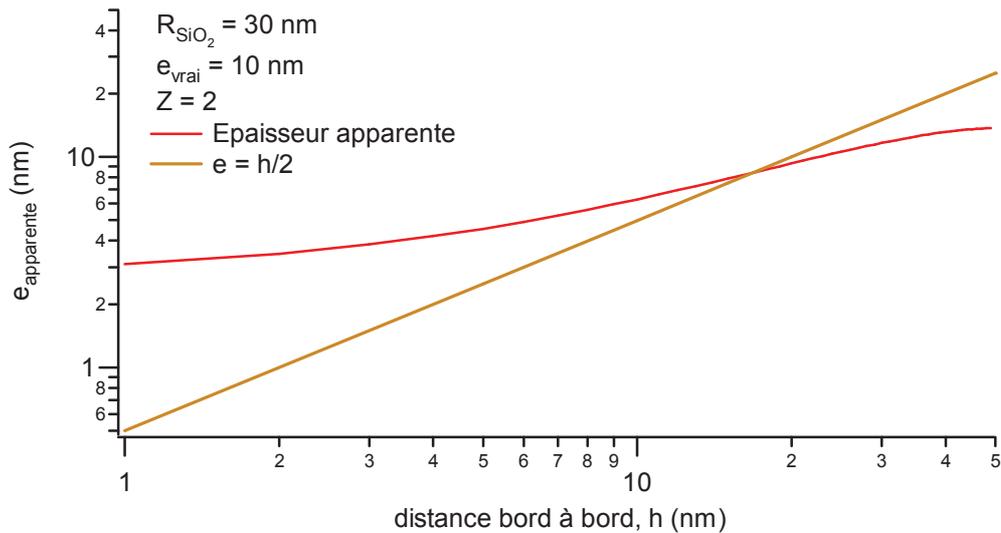


Figure I.10 : Evolution de l'épaisseur apparente à partir de l'équation I-6

Le type de comportement observé est très proche de ce qui est vu expérimentalement dans le régime de recouvrement. Nous avons utilisé cette équation pour décrire les données expérimentales. La figure I.11 montre les résultats expérimentaux mesurés à  $T - T_g^{\text{RMN}} = 40^\circ\text{C}$  pour toutes les tailles de silices mesurées. L'épaisseur vraie à rentrer dans le modèle de calotte sphérique est l'épaisseur mesurée pour les grandes distances entre particule ou l'épaisseur ne semble plus trop varier. On trouve donc  $e_{\text{vraie}} = 11$  nm. Le rayon moyen des particules varie de 11 à 43 nm. Avec ces paramètres non ajustables on trouve un nombre de plus proche voisin  $Z = 1.29$  et l'allure de la courbe est la suivante présenté en hachuré violet sur la figure I.11 :

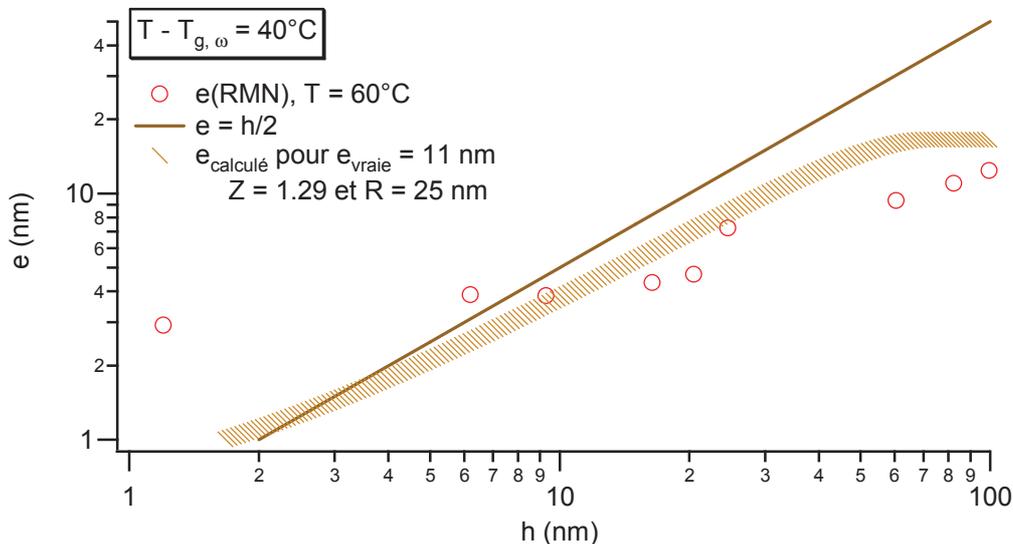


Figure I.11 : Fit de l'évolution de l'épaisseur mesurée avec la distance entre particules avec l'équation I-6

A partir du rayon de 25 nm et d'une épaisseur vraie de 11 nm supposée nous obtenons le meilleur fit pour un nombre de plus proche voisin de 1.29. Une légère modification des paramètres de fit, une augmentation de 1 nm de l'épaisseur vraie estimée modifie nettement l'allure de la courbe.

Ce modèle ne permet pas de décrire de façon satisfaisante les résultats expérimentaux. Nous avons donc testé une deuxième approche.

Deuxième méthode : Modèle C.Fretigny basé sur les travaux de Kolmogorov et Avrami

Le modèle développé pour nous par C.Fretigny pour déterminer l'évolution de l'épaisseur de couche vitreuse réellement mesurée avec la quantité de silice, *i.e.* la distance entre particules, est basé sur les travaux de Kolmogorov et Avrami [7] pour la cristallisation. Il s'agit de déterminer dans le cas d'Avrami et Kolmogorov la surface recouverte par des pavés lancés au hasard sur une surface de taille définie.

Dans notre cas nous supposons une distribution aléatoire des particules de silices de rayon R entourées d'une couche vitreuse d'épaisseur e dans le volume du matériau. Ceci correspond aux pavés déposés au hasard du modèle d'Avrami.

Le volume d'objets rigides est noté  $V_{occupé}$ , il est inférieur ou égal au volume total des sphères placées dans un volume total  $V_{tot}$ .

Par analogie avec l'approche développée par Avrami, on va poser que :

$$\frac{V_{occupé}}{V_{tot}} = 1 - \exp\left(-\phi_{si}\left(1 + \frac{e}{R}\right)^3\right) \quad \text{Équation I-11}$$

$\phi_{Si}$  est la fraction volumique de particules de silice introduite.

Si on applique cette relation aux mesures RMN, le volume total occupé  $V_{occupé}$  correspond à la somme du volume occupé par les particules de silice et du volume de polymère à l'état solide mesuré par RMN. On en déduit donc la relation :

$$\phi_{polsol} = 1 - \frac{1}{1 - \phi_{Si}} \exp\left(-\phi_{si}\left(1 + \frac{e}{R}\right)^3\right) \quad \text{Équation I-12}$$

On peut donc en inversant cette relation, déduire l'épaisseur e pour la fraction de polymère solide mesurée par RMN.

$$e = R \left( \sqrt[3]{-\frac{\ln[(1 - \phi_{polsol})(1 - \phi_{Si})]}{\phi_{si}}} - 1 \right) \quad \text{Équation I-13}$$

Cette équation est établie en faisant une hypothèse de répartition aléatoire des objets durs (silice + couche vitreuse), c'est-à-dire que les particules peuvent se recouvrir. Or dans nos élastomères renforcés, il y a une corrélation de position, qui en particulier impose que deux particules de silice ne peuvent se recouvrir. Seules les couches vitreuses qui le peuvent. Ceci conduit en particulier à obtenir une épaisseur de couche vitreuse non nulle  $e_0$  pour des fraction de polymère vitreux nulle.

$$e_0 = R \left( \sqrt[3]{-\frac{\ln[(1 - \phi_{Si})]}{\phi_{si}}} - 1 \right) \quad \text{Équation I-14}$$

Donc on va adapter ce modèle en soustrayant aux épaisseurs déduites en appliquant la relation I-13 les valeurs de  $e_0$ . La figure I.12 compare les valeurs obtenues par l'équation I.13 (en trait plein) et I.14 (en trait pointillé) :

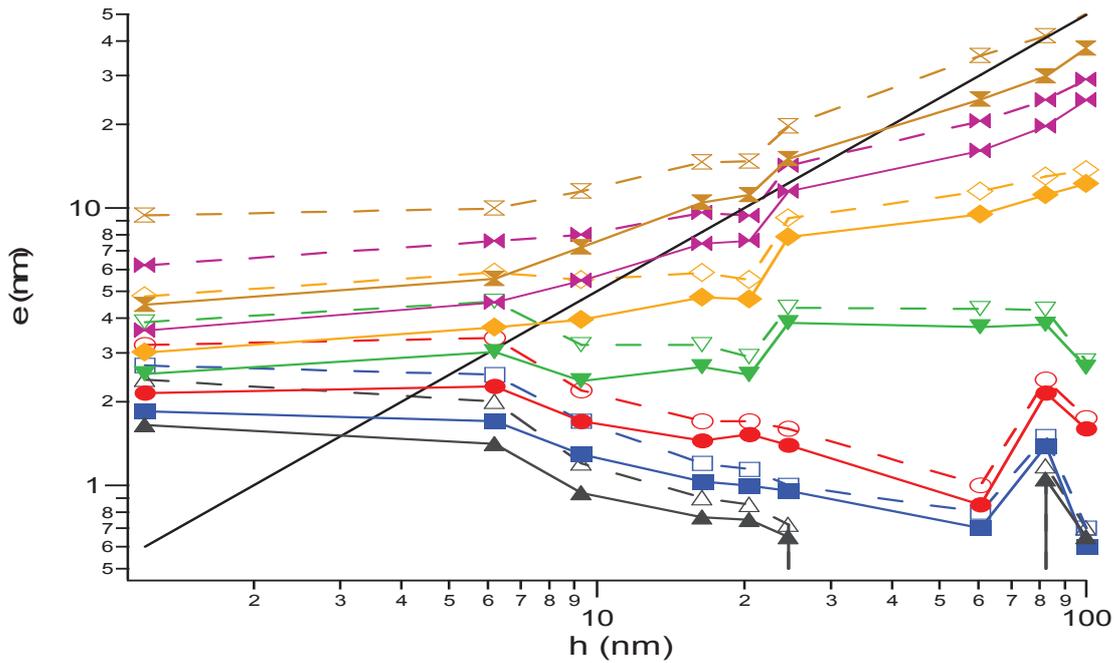


Figure I.12 : comparaison des épaisseurs déduites des mesures RMN  $^1\text{H}$  avec l'approximation de non recouvrement de couches vitreuses (trait plein) et le modèle de C.Fretigny (trait pointillé) Fit de l'évolution de l'épaisseur mesurée avec la distance entre particules avec l'équation I-16

Ce modèle prédit des valeurs d'épaisseur supérieures à celle établie en faisant l'hypothèse que les couches ne se recouvrent pas. Cependant, cela ne permet pas de corriger entièrement le recouvrement des couches vitreuses. Il faudrait pour cela développer un modèle valable pour des fractions volumiques importantes en silice et stipulant une corrélation de position des centres des particules de silice.

**Zone (3) : régime de confinement (haute température/faible valeurs de h).**

Dans ce domaine, du diagramme de phase, l'épaisseur  $e$  augmente lorsque la distance  $h$  décroît puis se stabilise à une valeur limite, comme présenté sur la figure I.13 ci-dessous.

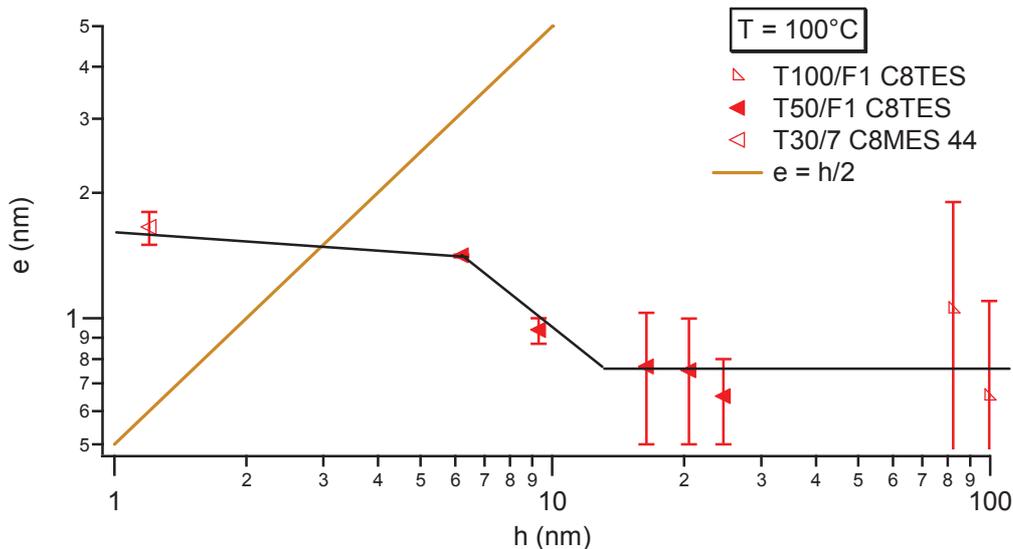


Figure I.13 : Evolution de l'épaisseur de couche vitreuse avec la distance entre particule à  $T = 100^\circ\text{C}$  pour de la silice greffée C8TES

Cela signifie que l'augmentation de la fraction volumique de polymère vitreux en fonction de la concentration en particule est plus importante que celle observée en régime dilué (cf. domaine (2) sur la figure I.8).

Dans cette gamme de couples ( $T - h$ ), la dynamique des chaînes polymère est fortement ralentie lorsque la distance  $h$  est de l'ordre de 10 fois l'épaisseur mesurée en zone (1),  $e(T, h \rightarrow \infty)$ . Le ralentissement de dynamique supplémentaire observé dans cette partie du diagramme pourrait être la conséquence du confinement des chaînes polymères entre 2 surfaces de silices très proches. Un tel phénomène est à rapprocher des fortes augmentations de  $T_g$  observées pour des chaînes polymères insérées dans des pores de petite taille. Par exemple, une étude [8] a montré qu'un polymère dans des pores de l'ordre de 7.5 nm de diamètre présentait une augmentation nette de 20°C de la  $T_g$  pour du PMPS à 1kHz.

On peut déterminer dans le cas des greffons C8TES une distance critique indépendante de la température (cf. Figure I.4 et I.13) de l'ordre de 11-12 nm.

L'expression de l'épaisseur de couche vitreuse est donc aussi dépendante de la distance  $h$

entre les particules. On peut proposer une expression du type :  $e = \delta(h) \cdot \frac{T_g}{T - T_g}$

Avec  $\delta$  qui dépend de la distance moyenne  $h$  entre les premières particules voisines. Nous notons que  $\delta$  varie typiquement d'un facteur 2 entre le régime dilué et le régime confiné.

Nous souhaitons maintenant savoir si un tel diagramme d'état est général et si un régime de confinement existe pour les systèmes où l'interaction particule/matrice est assurée via des liaisons covalentes. La figure I.14 reporte les épaisseurs mesurées pour les échantillons renforcés avec des silices greffées TPM de différentes tailles. Cette figure montre leur évolution avec la distance minimale moyenne bord à bord  $h$  mesurée par la diffusion neutronique aux petits angles :

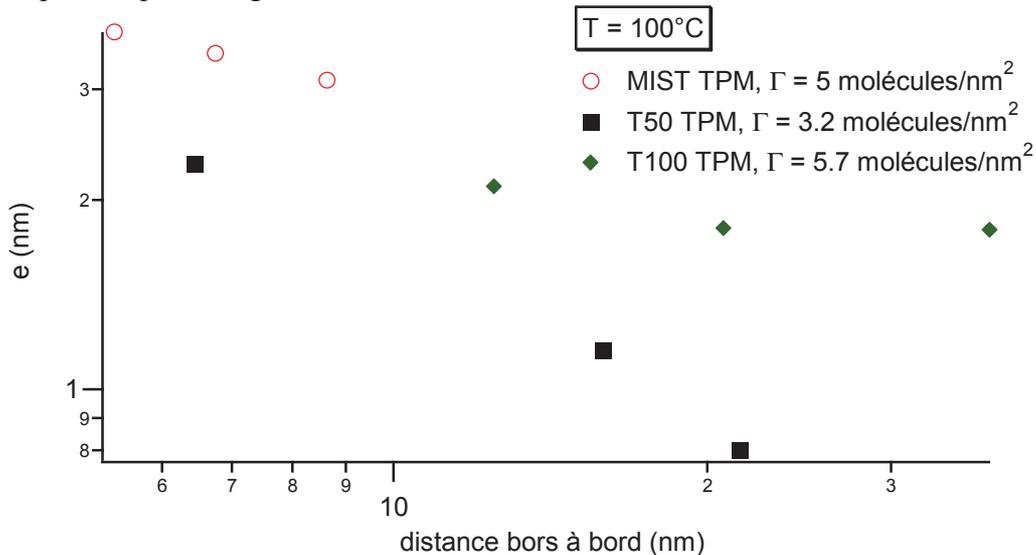


Figure I.14 : Evolution de l'épaisseur de couche vitreuse avec la distance entre particule à  $T = 100^\circ\text{C}$  pour de la silice greffée TPM

Pour chaque série d'échantillon,  $e$  augmente lorsque  $h$  diminue. Lorsque les particules et la matrice sont reliées par liaisons covalentes, on relève aussi un ralentissement de dynamique supplémentaire lorsque  $h$  diminue. Par ailleurs, on observe que pour une même distance  $h$ , l'épaisseur de la couche vitreuse est d'autant plus forte que le taux de greffage –et donc le nombre de liaisons covalentes entre particule et matrice- est important. Ce fait expérimental a déjà été observé par J. Berriot sur des systèmes équivalents.

Pour isoler la sensibilité de  $e$  à la distance  $h$ , nous avons normé les épaisseurs mesurées par le taux de greffage. Nous obtenons les résultats présentés sur la figure I.15. Les données mesurées sur différentes familles de systèmes renforcés dessinent une courbe unique. L'effet

du confinement est visible pour des distances inférieures à une valeur critique de 13 nm. Cette valeur est légèrement supérieure à celle observée dans le cas du C8TES ( $\approx 11$  nm).

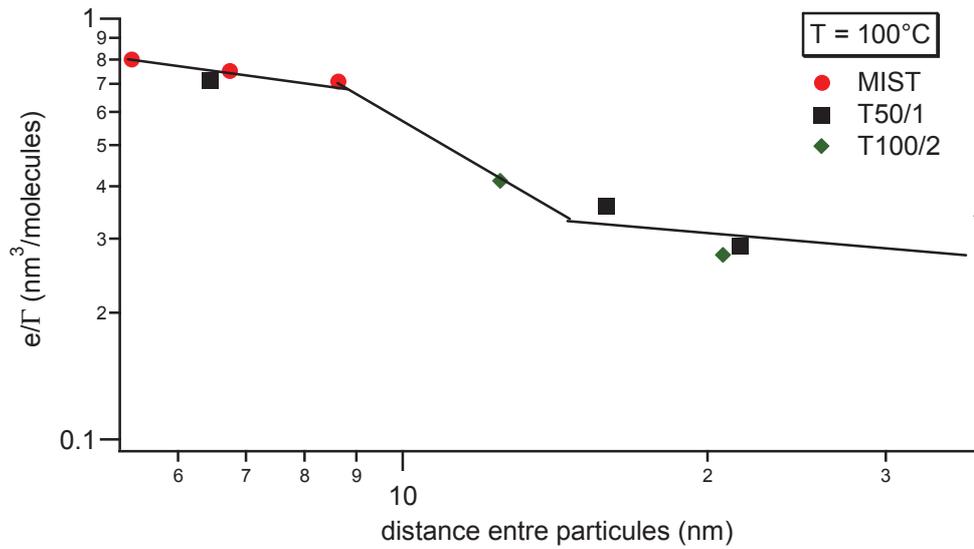


Figure I.15 : Evolution de  $e/\Gamma$  avec la distance entre particule à  $T = 100^\circ\text{C}$  pour de la silice greffée C8TES ou TPM

Nous pouvons également déterminer le même type de diagramme pour un système IC. Pour cela, nous avons tracé en fonction de  $h$  les épaisseurs mesurées sur les systèmes MIST TPM et T100 TPM, dont les silices ont un taux de greffage proches ( $\Gamma_{\text{MIST}} = 5/\text{nm}^2$  et  $\Gamma_{\text{T100}} = 5.7/\text{nm}^2$  respectivement). Nous avons ajouté les épaisseurs des échantillons de la série T50 TPM dont les silices ont un taux de greffage  $\Gamma_{\text{T50}}$  plus faible, égal à 3.2. Nous les avons normées par le facteur  $\Gamma_{\text{MIST}} / \Gamma_{\text{T50}}$ .

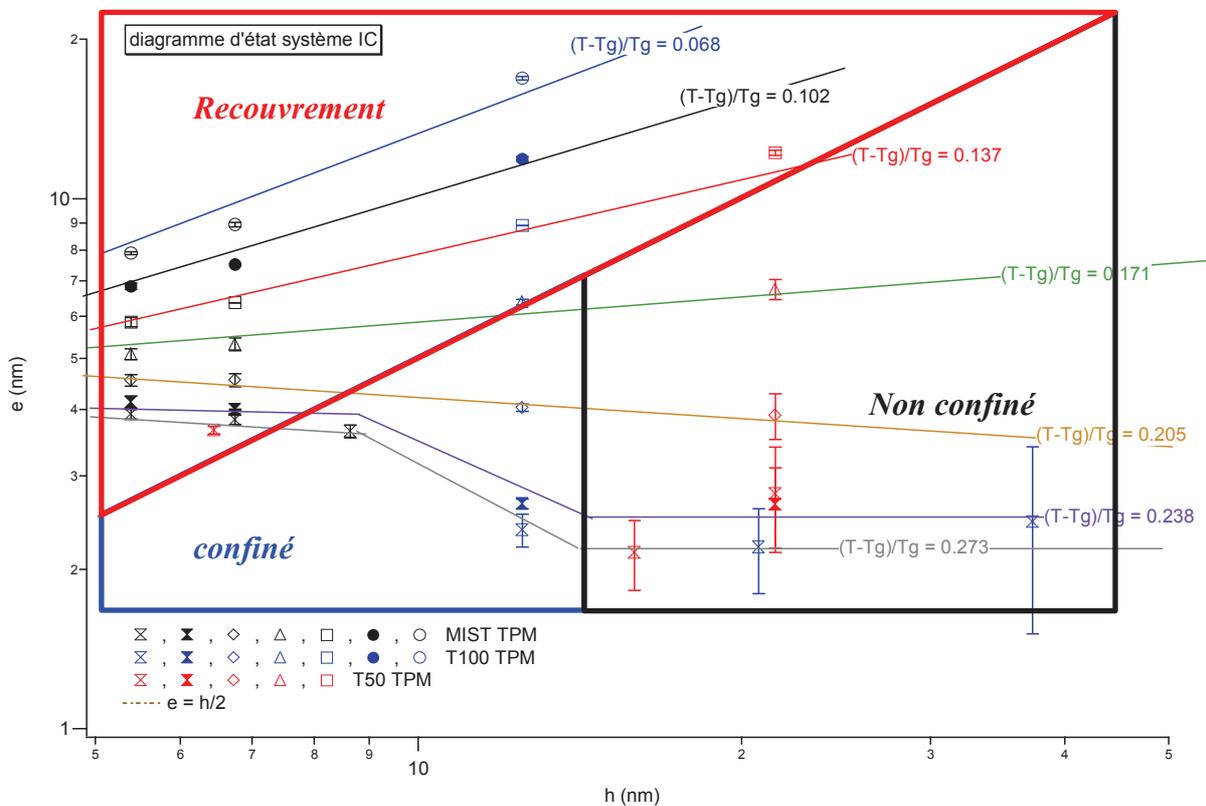


Figure I.16 : diagramme d'état de l'épaisseur de couche vitreuse avec la distance entre particules pour des silices de rayon  $R$  compris entre 13.5 nm et 43.5 nm

On retrouve les trois domaines déjà identifiés sur les systèmes INC. Donc ce diagramme d'état est général aux différentes familles d'échantillons renforcés synthétisés dans cette étude.

### I.5.1 Détermination du paramètre $\delta$ pour les systèmes C8TES et influence de la concentration

On va analyser maintenant la dépendance en température de l'épaisseur.

#### Systemes IC

La figure I.17 présente l'évolution de  $e$  en fonction de la variable  $T_g/(T-T_g)$  avec  $T_g = 293K$  pour les systèmes IC. On trouve que  $e$  varie linéairement en fonction de  $T_g/(T-T_g)$  suivant la relation I.15.

$$e = e_0 + \delta \cdot \frac{T_g^\omega}{T - T_g^\omega} \quad \text{Équation I-15}$$

On peut ainsi déterminer les paramètres  $e_0$  et  $\delta$  pour les différents systèmes IC.

Dans le cas des systèmes IC nous notons deux cas de figures :

- Dans le régime confiné, (systèmes MIST TPM 30 et 25),  $e_0 > 0$  et  $\delta < 1$

Dans le régime non confiné, (système T50 TPM 18 et T100TPM30),  $e_0 < 0$  et  $\delta > 1$

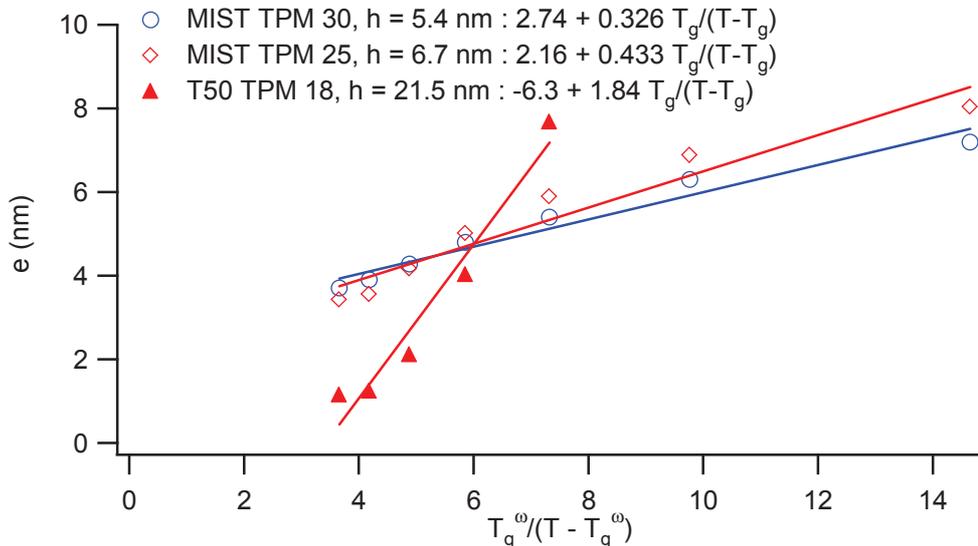


Figure I.17 : Evolution de l'épaisseur de couche vitreuse mesurée par RMN en fonction de la variable

$\frac{T_g^\omega}{(T - T_g^\omega)}$  pour les systèmes MIST TPM 30, MIST TPM 25 et T50 TPM 18

En symbole creux sont représentés deux systèmes dans le régime confiné et en symbole plein un système dans le régime non confiné.

### Systèmes INC

La figure I.18 montre la dépendance en température des échantillons de la série T50/F1 C8TES. Les échantillons les plus faiblement concentrés se situent dans le régime dilué alors que les plus concentrés sont dans le régime confiné.

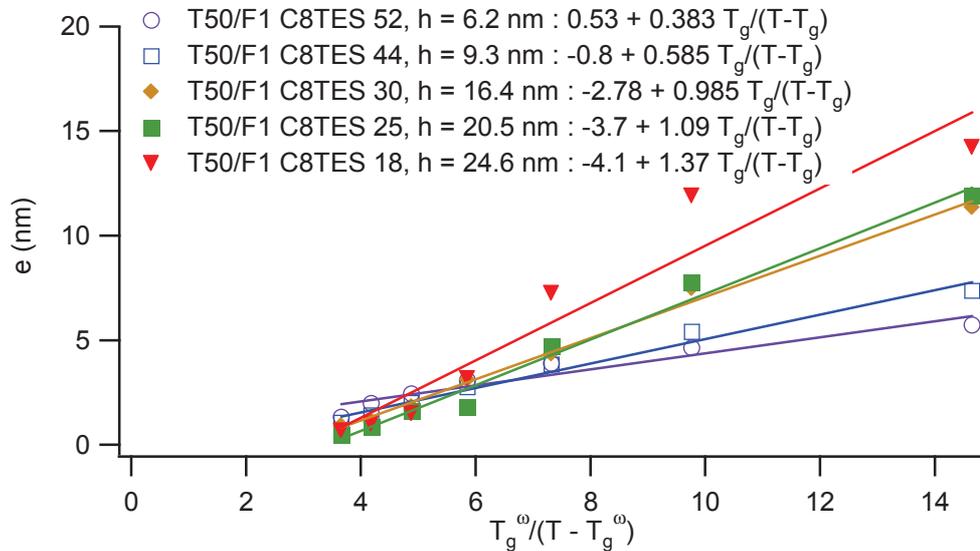


Figure I.18 : Evolution de l'épaisseur de couche vitreuse mesurée par RMN en fonction de la variable

$$\frac{T_g^\omega}{(T - T_g^\omega)} \text{ pour les systèmes T50/F1 C8TES}$$

En symbole creux sont représentés deux systèmes dans le régime confiné et en symbole plein un système dans le régime non confiné.

Dans le cas des systèmes INC nous notons deux cas de figures principaux :

- Dans le régime confiné, système T50/F1 C8TES 52,  $e_0 > 0$  et  $\delta < 1$
- Dans le régime non confiné, système T50/F1 C8TES 25 et 18,  $e_0 < 0$  et  $\delta > 1$

Il ne semble pas exister de différence nette entre les systèmes IC et INC, nous retrouvons exactement le même comportement lorsque l'on passe d'un système confiné où  $\delta < 1$  et  $e_0 > 0$ , au régime dilué (ou non confiné) où  $\delta$  est plus grand (compris entre 1 et 2) et  $e_0$  devient négatif.

Pour comparer les deux systèmes nous pouvons par exemple nous placer à distance entre particules équivalentes. Par exemple pour le système T50 TPM 18 et le système T50/F1 C8TES 25. Nous voyons alors que le paramètre d'interaction  $\delta$  est plus élevé dans le cas d'un système non confiné IC par rapport au système INC. Nous voyons également que l'épaisseur  $e_0$  est plus grande pour les systèmes IC.

Dans le régime confiné la même tendance est observée pour l'épaisseur  $e_0$ , à savoir qu'elle est plus importante pour les systèmes IC. Par contre la tendance s'inverse pour le paramètre d'interaction  $\delta$  dans ce régime confiné, où  $\delta$  est alors plus important pour les systèmes INC.

### 1.6 Effet de solvant

En présence de solvant un polymère vitreux voit sa  $T_g$  décroître fortement [9] avec la fraction de solvant.

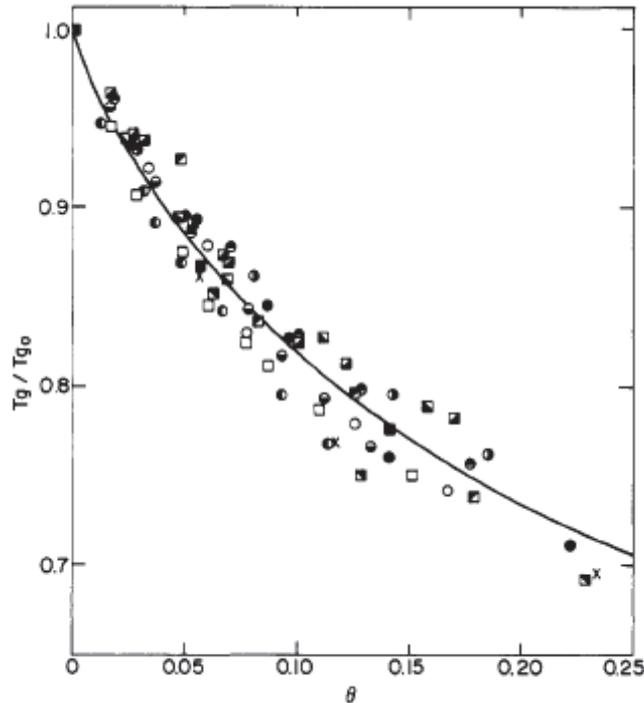


Figure I.19 : Evolution de la température de transition vitreuse du PS en fonction du paramètre  $\vartheta$

$$\vartheta = \frac{V_p}{z.V_d} \cdot \frac{\phi}{1-\phi} \quad \text{Équation I-16}$$

Où  $V_p$  et  $V_d$  sont les volumes molaires du monomère et du solvant,  $\phi$  la fraction de solvant et  $z$  le nombre de coordination.

On s'attend donc à ce que l'ajout de solvant accélère significativement la dynamique des chaînes polymères situées près de la surface des particules. L'introduction de molécules de solvant dans nos élastomères renforcés devrait donc entraîner une diminution sensible de la fraction de polymère rigide détecté par RMN  $^1\text{H}$ , en particulier pour les systèmes dans lesquels les interactions particule/matrice sont assurées par des liaisons hydrogènes. En effet, les mesures de gonflement présentées partie III du chapitre 1 ont montré que les interactions polymère/matrice disparaissent si on ajoute un solvant ayant une grande affinité avec la surface des particules. Dans ce cas, nous devrions observer une disparition totale de la couche vitreuse. En revanche, lorsque la surface des particules a plus d'affinité avec les chaînes polymère qu'avec les molécules de solvant, les mesures de gonflement, présentées précédemment, ont montré que les interactions polymère/matrice perduraient. Sont-elles cependant suffisamment fortes pour maintenir l'existence d'une couche de polymère vitreux aux interfaces.

Nous avons donc mesuré par RMN  $^1\text{H}$  la dynamique des chaînes polymères dans nos systèmes renforcés partiellement gonflés avec du toluène- $d_8$  entièrement deutéré. Les mesures ont été réalisées à différentes températures, prises inférieures à  $80^\circ\text{C}$ , température maximale autorisée, au-delà de laquelle le toluène s'évapore.

En pratique, l'échantillon gonflé est placé dans une capsule, fermée par du ruban teflon pour éviter l'évaporation pendant la durée de la mesure RMN. On mesure la masse de l'échantillon gonflé avant et après la mesure RMN pour vérifier qu'il n'y a pas eu évaporation de solvant pendant l'expérience. En la comparant à la masse de l'échantillon sec, on en déduit la masse de solvant introduite dans l'échantillon. On peut ainsi déterminer la fraction volumique de solvant dans l'échantillon renforcé, qui est donnée par la relation suivante :

$$\phi_{v,solvant} = \frac{m_{solvant} / \rho_{solvant}}{\phi_m \cdot m_{ER} / \rho_{SiO_2} + (1 - \phi_m) \cdot m_{ER} / \rho_{PEA} + m_{solvant} / \rho_{solvant}} \quad \text{Équation I-17}$$

On peut aussi estimer le taux de gonflement de l'échantillon. Les résultats obtenus sont présentés dans cette partie.

### I.6.1 Système renforcé IC

On compare les signaux mesurés sur un élastomère renforcé et la matrice : équivalente à la même température et avec la même quantité de solvant par unité de volume de polymère. La figure I.20 présente les résultats sur les deux échantillons à l'état sec et à l'état gonflé. On a décalé d'un facteur multiplicatif le signal mesuré sur la matrice. On note que, aux temps longs, l'élastomère renforcé et la matrice pris dans le même état ont une aimantation qui relaxe avec le même temps  $T_2$ . Cependant, l'ajout de solvant accélère la mobilité de la matrice élastomère, ce qui se traduit par une augmentation nette du temps  $T_2$  (facteur 2 pour l'exemple présenté sur la figure I.18). Aux temps courts, nous observons toujours une contribution qui relaxe rapidement. Son amplitude décroît avec la fraction volumique de solvant puis se stabilise autour d'une valeur non nulle.

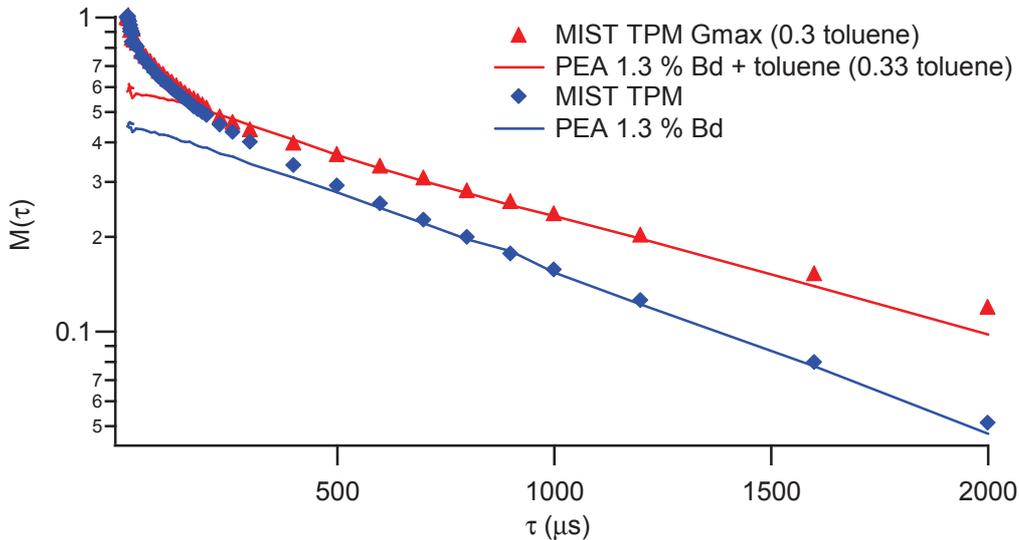


Figure I.20 : Comparaison de l'évolution de la relaxation de l'aimantation pour l'échantillon MIST TPM 30, et la matrice équivalente PEA contenant 1.3% d'agent de réticulation à l'état sec (en rouge) ou gonflé avec du toluène deutéré (en bleu). Le signal de la matrice a été multiplié par un facteur approprié pour le ramener à la hauteur du signal de l'élastomère renforcé mesuré aux temps longs.

Nous avons également étudié l'évolution de la relaxation de l'aimantation transverse avec la température en présence de solvant. Au préalable, nous rappelons, qu'en absence de solvant, le signal de relaxation de l'aimantation transverse dépend de la température comme illustré sur la figure I.21 sur l'échantillon MIST TPM 30.

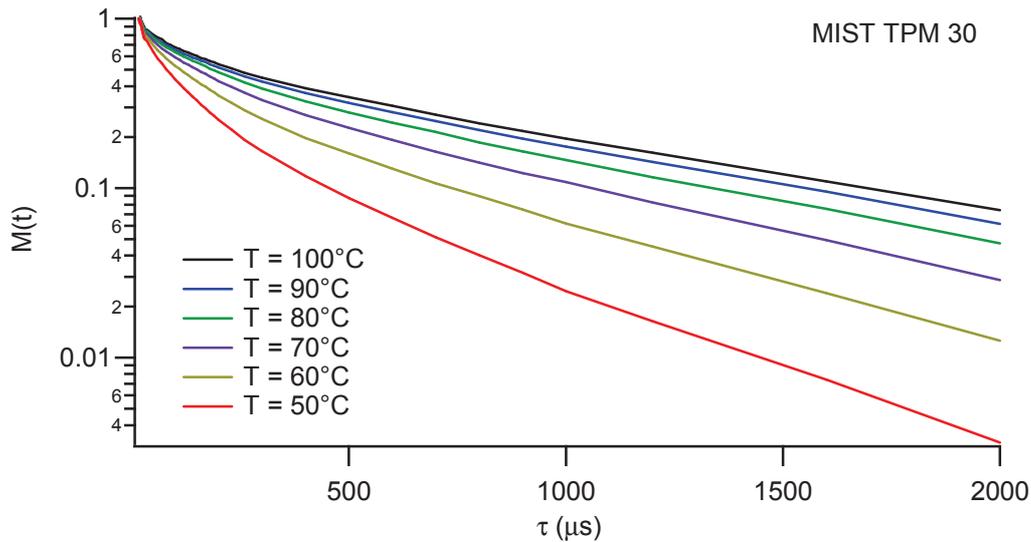


Figure I.21 : Relaxation de l'aimantation de protons à différentes températures pour l'échantillon MIST TPM 30 contenant 20% en volume de particules de diamètre 13.5 nm

Nous reportons ici les courbes de relaxation de l'aimantation mesurées en présence de solvant à différentes températures. Ici la fraction en solvant est 0.335 de ce qui correspond à un taux de gonflement de 1.5, qui est proche du gonflement maximum à l'équilibre de 2.0 mesuré en présence de toluène pour cet échantillon.

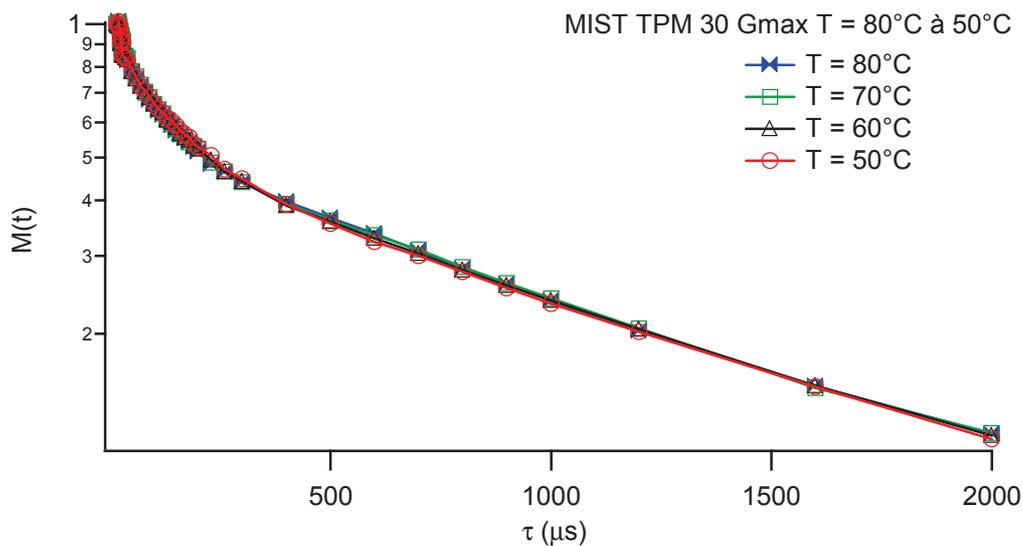


Figure I.22 : Relaxation de l'aimantation pour de la silice MIST TPM 30 gonflé au maximum de 1.5 par du toluène à différentes température

En présence d'une quantité suffisante de toluène, la température n'a plus d'effet notable sur la relaxation de l'aimantation. En particulier, le signal de relaxation rapide visible aux temps courts n'évolue pas.

On peut donc convertir cette fraction de polymère rigide en épaisseur de couche vitreuse dans l'échantillon gonflé. Pour cela il faut connaître la répartition du solvant entre la phase vitreuse et la phase élastomère. Il existe deux cas limites.

Le premier correspond à une répartition homogène du solvant dans tout le polymère. La couche vitreuse est alors dans ce cas composée de polymère et de solvant à l'état vitreux. Si on suppose que le concentration en solvant est la même dans la phase vitreuse et dans la phase élastomère, on peut alors exprimer l'épaisseur de la couche vitreuse en fonction de la

concentration en particule dans l'élastomère renforcé gonflé. On la note  $\phi_v^{gonflé} = \phi_v / (1 - \phi_{solvant})$ . Dans ce cas, si on suppose que les couches vitreuses ne se superposent pas, l'épaisseur de la couche vitreuse formée de polymère et de solvant à l'état vitreux s'écrit dans ce cas :

$$e = R \cdot \left[ \left( 1 + \frac{1 - \phi_v^{gonflé}}{\phi_v^{gonflé}} \cdot \Phi_{pol.sol} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad \text{Équation I-18}$$

On peut envisager l'inverse, c'est-à-dire que la répartition du solvant n'est pas homogène dans la phase polymère. Le cas extrême correspond à une couche vitreuse exclusivement constituée de polymère à l'état vitreux. Le solvant dans ce cas se trouve totalement dans la phase élastomère. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche vitreuse s'écrit en fonction de la fraction volumique de silice de l'échantillon sec  $\phi_v$  :

$$e = R \cdot \left[ \left( 1 + \frac{1 - \phi_v}{\phi_v} \cdot \Phi_{pol.sol} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad \text{Équation I-19}$$

La figure I.23 présente l'évolution de l'épaisseur de la couche déterminée sur l'échantillon MIST TPM 30 contenant à l'état sec 20.2 % en volume de particules pour des fractions volumiques  $\phi_{solvant}$  variables. Le tableau ci-dessous donne les fractions volumiques en silice et les taux de gonflement correspondant à chaque concentration en solvant.

$\Phi_{\text{toluene-d8}}$	0	0.008	0.023	0.049	0.067	0.157	0.227	0.335
Q	1	1.01	1.01	1.03	1.04	1.12	1.18	1.31
$\Phi_{\text{si}}^{gonflé}$	0.2023	0.201	0.198	0.192	0.189	0.170	0.156	0.134

**Tableau I-1 : Fraction volumique en toluène deutéré, taux de gonflement et fraction volumique de silice correspondant pour les mesures de relaxation de l'aimantation transverse des protons réalisées sur l'échantillon MIST TPM 30**

On a tracé l'évolution de l'épaisseur en fonction de la concentration en solvant  $\phi_{solvant}$ . Nous avons tracé ces données en considérant les deux limites ci-dessus (équation I.18 et I.19). On constate que, si on suppose que la couche vitreuse est constituée de polymère et de solvant, son épaisseur réaugmente lorsque la concentration en solvant devient suffisamment forte. Or, on observe que la fraction solide dans l'échantillon renforcé gonflé se stabilise à une valeur non nulle plancher dès les faibles concentrations en solvant. De plus elle est indépendante de la température. Enfin, les mesures de gonflement maximum à l'équilibre ont permis de constater que le toluène avait peu d'affinité avec la surface des silices. On en déduit que le toluène ne pénètre sûrement pas jusqu'à la surface de la silice. La couche vitreuse serait donc constituée uniquement de polymère vitreux. Son épaisseur serait donc donnée par l'équation I.19.

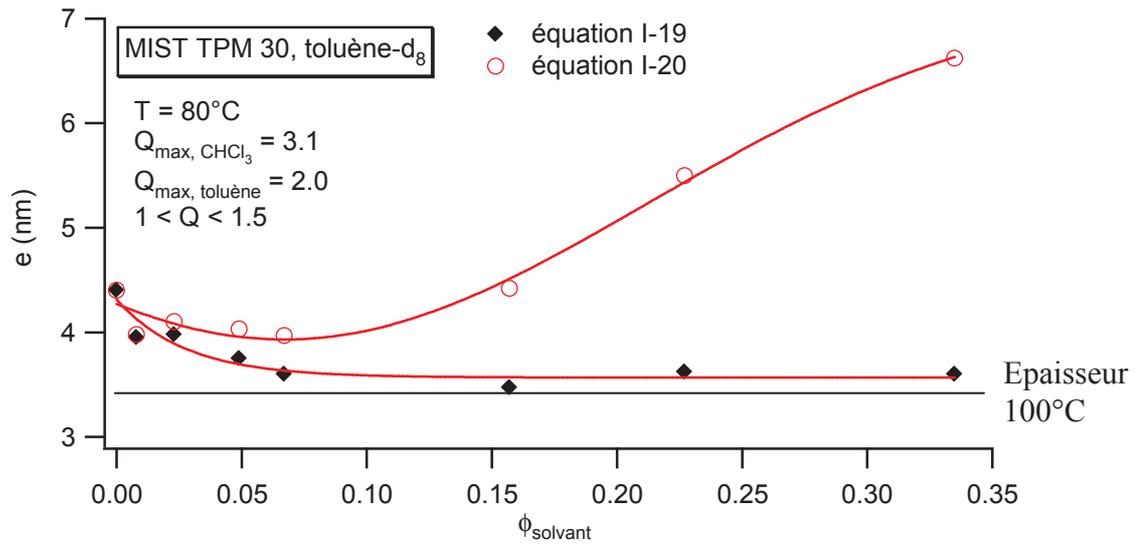


Figure I.23 : Evolution de l'épaisseur de couche vitreuse avec la fraction de solvant gonflant

La présence de toluène ne permet pas de supprimer la totalité de l'épaisseur de polymère vitreux. L'épaisseur mesurée pour les plus fortes concentrations en solvant est similaire à celle mesurée à  $T - T_g = 100^\circ\text{C}$  sur l'échantillon sec.

On peut reporter les épaisseurs mesurées en présence de solvant sur le digramme d'état  $e$  en fonction de  $h$  et de  $T$  pour ces échantillons.

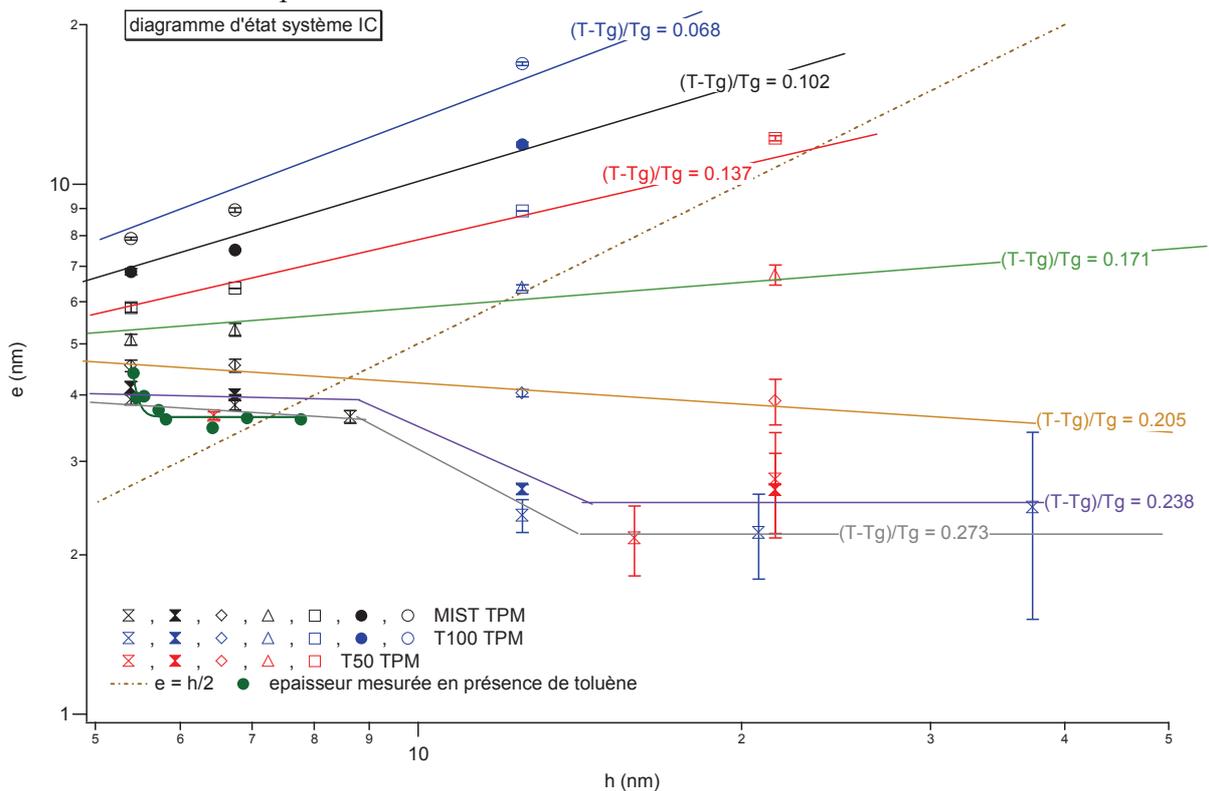


Figure I.24 : diagramme d'état de l'épaisseur de couche vitreuse avec la distance entre particules pour des silices de rayon  $R$  compris entre 13.5 nm et 43.5 nm. En ronds pleins est ajoutée la variation de l'épaisseur de couche vitreuse avec la distance recalculée pour les systèmes gonflés par du toluène.

Nous utiliserons et commenterons ce graphique par la suite.

## I.6.2 Système renforcés de type INC

Pour ces systèmes, les mesures de gonflement maximum à l'équilibre ont montré que l'ajout de toluène ne faisait pas disparaître les interactions polymères/particules existant dans le matériau sec. Les mesures par RMN  $^1\text{H}$  en présence de solvant confirment ce résultat. En effet, on observe sur ces échantillons renforcés partiellement gonflés avec du toluène l'existence d'une fraction de polymère rigide. La figure I.25 présente les résultats obtenus pour des taux de toluène deutéré croissants avec l'échantillon T50/F1 C8TES 52 contenant 36.9 % en volume de silice à l'état sec.

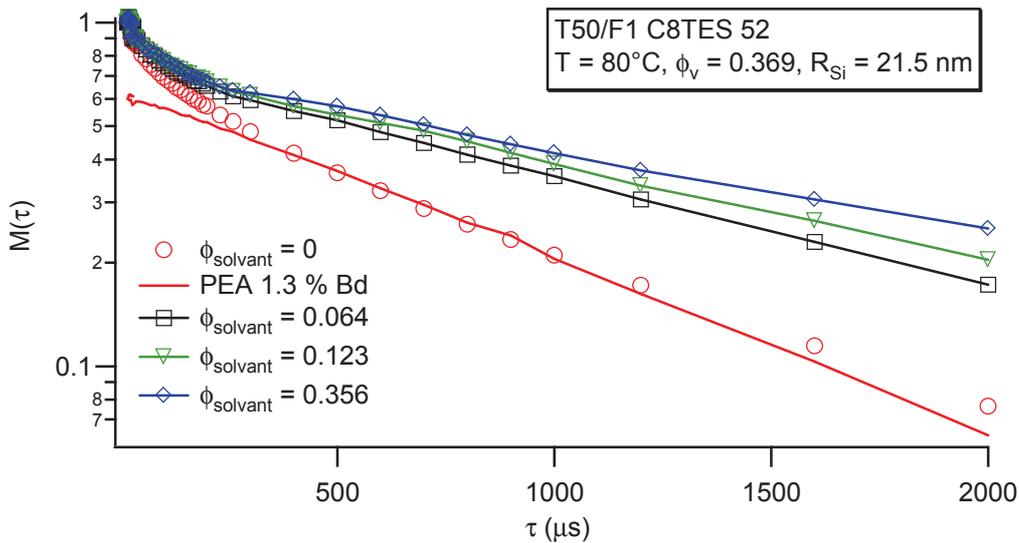


Figure I.25 : Evolution de la relaxation de l'aimantation pour l'échantillon T50/F1 C8TES 52, pour différentes concentration en toluène deutéré. Le signal de la matrice équivalente PEA, à l'état sec, contenant 1.3 % d'agent de réticulation est en trait plein rouge. Le signal de la matrice a été multiplié par un facteur approprié pour le ramener à la hauteur du signal de l'élastomère renforcé mesuré aux temps longs

Le tableau ci-dessous donne les fractions volumiques en silice et les taux de gonflement correspondant à chaque concentration en toluène deutéré. Les valeurs du taux de gonflement sont à comparer au taux de gonflement maximum à l'équilibre dans le toluène qui pour cet échantillon est égal à 2.5 :

$\Phi_{\text{toluene-d8}}$	0	0.02	0.038	0.064	0.123	0.15	0.356
Q	1	1.01	1.02	1.03	1.06	1.08	1.25
$\Phi_{\text{Si}}^{\text{gonflé}}$	0.37	0.36	0.355	0.345	0.323	0.314	0.237

Tableau I-2 : Fraction volumique en toluène deutéré, taux de gonflement et fraction volumique de silice correspondant pour les mesures de relaxation de l'aimantation transverse des protons réalisées sur l'échantillon T50/F1 C8TES 52

La fraction de protons appartenant à du polymère vitreux diminue puis se stabilise autour d'une valeur limite. Elle reste important (de l'ordre de 30% des protons présents dans l'échantillon) pour le taux de gonflement maximum. On peut là encore supposer que le toluène ne pénètre pas jusqu'à la surface de la particule. L'épaisseur de la couche vitreuse se déduit en appliquant la relation I.20. La figure I.23 montre l'évolution de la couche vitreuse calculée en faisant cette hypothèse. Comme vu précédemment avec les systèmes IC, la présence de toluène ne permet pas de détruire totalement la couche immobilisée en surface des particules. Le toluène ne permet pas de rompre les liaisons hydrogènes de surface polymère/silice. Le nombre de ces liaisons hydrogènes est suffisamment élevé en présence de toluène pour créer une couche de polymère vitreux de l'ordre du nanomètre

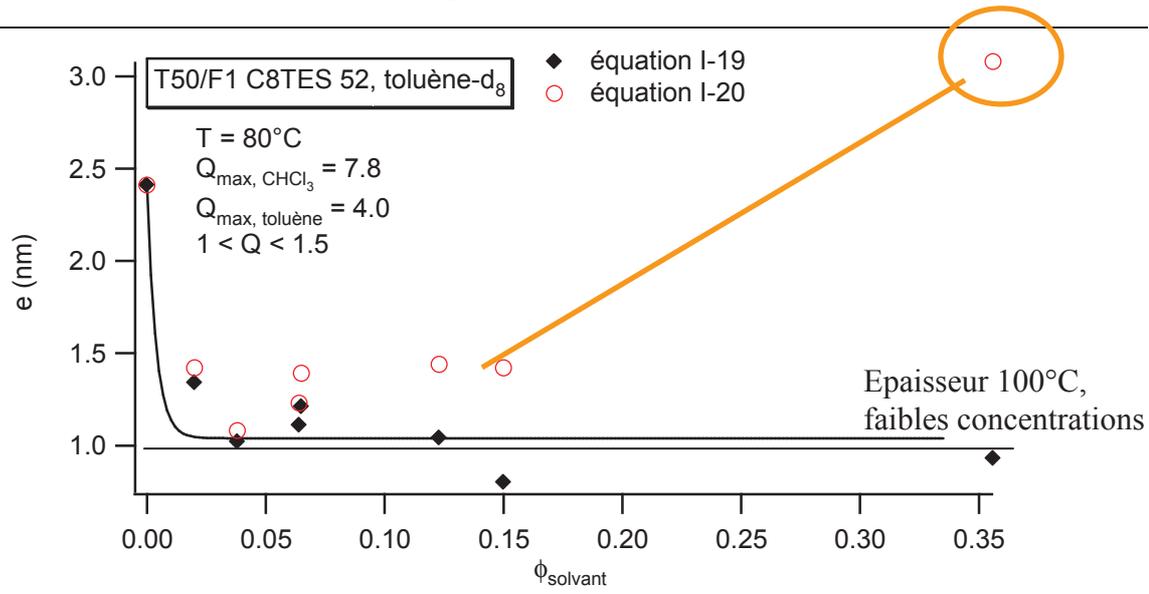


Figure I.26 : Evolution de l'épaisseur de couche vitreuse avec la fraction de solvant gonflant

Nous pouvons également tracer sur le diagramme d'état  $e(T,h)$  l'évolution de l'épaisseur en fonction de la distance moyenne entre les premiers voisins dans le matériau gonflé. Pour déterminer la distance entre les particules dans nos systèmes gonflés nous supposons que tous les systèmes T50/F1 C8TES présentent le même type d'organisation quelle que soit la concentration en solvant.

Nous pouvons donc à partir des mesures de neutrons déterminer l'évolution de la distance en fonction de la concentration en silice. On utilise alors cette équation avec les fractions volumiques de silices dans les échantillons gonflés pour déterminer la distance moyenne entre les particules :

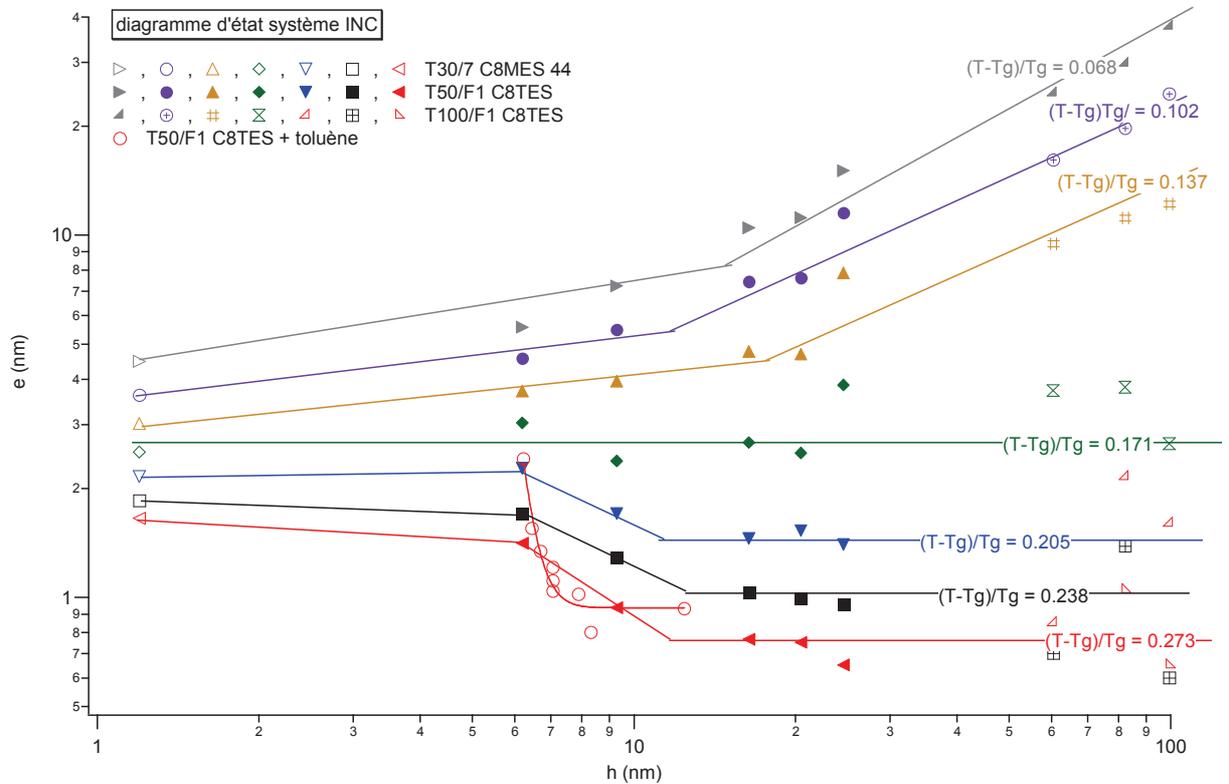


Figure I.27 : Evolution de l'épaisseur de couche vitreuse en fonction de la distance entre particules pour un système T50/F1 C8TES gonflé par du toluène ( $T = 80^\circ\text{C}$ ) et l'ensemble des systèmes C8TES non gonflés ( $T = 100^\circ\text{C}$  et  $T = 80^\circ\text{C}$ )

Au taux de gonflement maximum, l'épaisseur de la couche vitreuse est similaire à celle mesurée à 90°C sur des échantillons ayant une fraction volumique en silice équivalente à celle de l'échantillon gonflé.

## 1.7 Bilan des mesures RMN

Les mesures de relaxation de l'aimantation transversale avec le temps de relaxation mettent en évidence l'existence de deux populations bien distinctes de chaînes polymères quel que soit le type d'échantillon. Nous montrons ainsi que pour des interactions attractives de forces différentes, il existe toujours une couche immobile en surface de la particule.

Nous avons également montré que l'épaisseur de la couche vitreuse est fixé à la fois par la force et le nombre d'interaction existant aux interfaces particules matrice mais aussi par la distance minimale  $h$  bord à bord entre premiers voisins. Nous avons construit un diagramme d'état donnant l'évolution de l'épaisseur de la couche vitreuse avec la distance moyenne entre particule et la température. Ce diagramme d'état est constitué de trois domaines:

- (1) Régime dilué, correspondant au domaine (Haute température/grandes valeurs de  $h$ ) où l'épaisseur de la couche n'évolue pas avec la distance minimale entre particules.
- (2) Régime de recouvrement, c'est à dire le domaine (basse  $T$ / faibles valeurs de  $h$ ), où il y a une décroissance de la couche vitreuse avec la diminution de distance
- (3) Régime confiné domaine des (hautes températures/faibles  $h$ ).où l'épaisseur de couche vitreuse augmente alors que la distance entre particule diminue

Ce diagramme d'état montre pour la première fois que la distance à la particule influence la dynamique des chaînes polymères. Il est général aux systèmes IC et INC. La nature des interactions ne joue que sur les valeurs absolues des épaisseurs et les valeur des paramètres température ou distance  $h$  auxquelles on passe d'un régime à un autre.

L'évolution de la couche vitreuse avec la température est donc plus complexe qu'initialement prévue par le modèle Long et Lequeux [5] ou Long et Merabia [10]. L'épaisseur évoluerait selon la loi suivante :

$$e = e_0 + \delta(h) \frac{T_g^\omega}{T - T_g^\omega} \quad \text{Équation I-20}$$

Où,  $e_0$  dépend de la nature des interactions aux interfaces.

Lorsque l'on ajoute un bon solvant du polymère qui a peu d'affinité avec la surface des particules, le solvant ne pénètre pas jusqu'à la surface de la particule. La première conséquence est que pour les systèmes INC, la présence de solvant ne détruit pas les liaisons H existant entre le polymère et la surface pour ces systèmes. La deuxième conséquence est qu'il n'y a pas de destruction totale de la couche vitreuse mesurée à sec, y compris pour des concentrations en solvant correspondant au taux de gonflement maximum à l'équilibre de l'élastomère renforcé.

## Partie II Propriétés mécaniques dans le domaine linéaire

Les mesures de RMN  $^1\text{H}$  présentées dans la partie précédente de ce chapitre ont montré que, dans tous les échantillons que nous avons synthétisés, les interactions particule/matrice ralentissent sensiblement la dynamique des chaînes polymère situées près des interfaces. On observe ainsi pour tous nos systèmes renforcés une couche de polymère rigide entourant les particules. Les expériences RMN ont par ailleurs montré que l'épaisseur de cette couche varie de façon subtile non seulement avec la température mais aussi avec la distance entre particule.

Nous allons donc maintenant caractériser les propriétés mécaniques de nos élastomères renforcés dans le régime linéaire. Pour chaque nature d'interactions aux interfaces, nous avons mesuré les variations de comportement en fonction :

- De la température
- De la fréquence d'observation
- De la taille des particules et de leur concentration.

### II.1 Systèmes renforcés IC

La dépendance en température et en fréquence du comportement viscoélastique de tels échantillons a déjà été en partie décrite dans sa thèse par J.Berriot pour des températures  $T > T_g + 50 \text{ K}$  et pour des fractions volumiques de particules inférieures à 0.2.

Dans ce travail nous avons étendu l'analyse des propriétés mécaniques de ces systèmes aux basses températures :  $T_g - 40 \text{ K} < T \ll T_g + 50 \text{ K}$ . Les détails du protocole expérimental que nous avons utilisé pour réaliser ces mesures sont donnés en annexe 6 pages 203-204.

#### II.1.1 Préambule : définition des différents renforcements et protocole

La notion de renforcement est généralement associée à l'amélioration des propriétés mécaniques d'usage tel que l'usure. Dans cette étude nous allons également parler de renforcement mais dans le cadre de propriétés viscoélastiques. Nous avons donc défini trois renforcements :

$$\begin{aligned} R' &= G' / G'_{\text{matrice}} \\ R'' &= G'' / G''_{\text{matrice}} \\ R^\delta &= \tan(\delta) / \tan(\delta)_{\text{matrice}} \end{aligned} \quad \text{Équation II-1}$$

Chacun de ces renforcements étant associé à une modification d'une des grandeurs viscoélastiques du milieu.

Nous avons utilisé un rhéomètre RDA II. A hautes températures, les mesures sont réalisées avec une géométrie plan-plan de 8 mm de diamètre. L'épaisseur des échantillons est de l'ordre de 3 mm. Pour une bonne adhésion des élastomères nous avons collé l'échantillon avec de la Loctite 407 résistant à des températures de 100°C. Pour cela, les mesures en température sont effectuées à l'équilibre thermique : pour chaque température, on attend 10 minutes avant de réaliser la mesure du module.

Pour les mesures réalisées à des températures proches ou inférieures à  $T_g$  nous avons utilisé un mors de torsion rectangulaire. Les dimensions des échantillons sont les suivantes: 15mm de longueur, 10mm de large et 1 à 2 mm d'épaisseur, les échantillons sont serré une première fois à chaud jusqu'à ce que le mord entre juste en contact avec le polymère. Puis l'échantillon est refroidi à  $-60^\circ\text{C}$  et serré avec une force de serrage de 55 cN.m. Les mesures en

température sont cette fois ci réalisées en utilisant une rampe en température égale à 1°C/min pour les trois fréquences 0.1, 1 et 10Hz. Pour calculer les différents renforcements, nous avons normé le module de l'élastomère renforcé par celui de la matrice correspondante, mesuré dans les mêmes conditions.

### II.1.2 Régime des basses températures : $T < T_g + 50 K$

Il existe peu de résultats traitant du comportement près de  $T_g$  des élastomères renforcés. Dans cette partie nous allons décrire les réponses mécaniques observées lorsqu'il existe des liaisons covalentes aux interfaces particule/matrice.

La figure II.1 présente les variations en fonction de la température et de la fréquence de la partie réelle du module de cisaillement de l'échantillon MIST TPM 25 renforcé à 15% en volume de particules de 23 nm de diamètre. Les données de la matrice correspondante sont montrées figure II.2 :

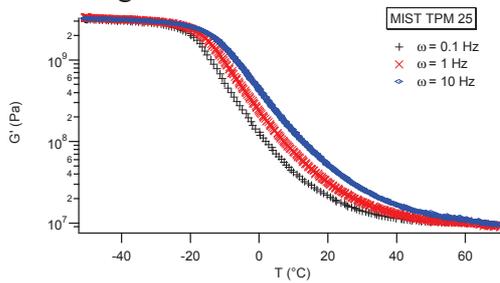


Figure II.1 : Evolution d  $G'$  pour MIST TPM 25 à 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz

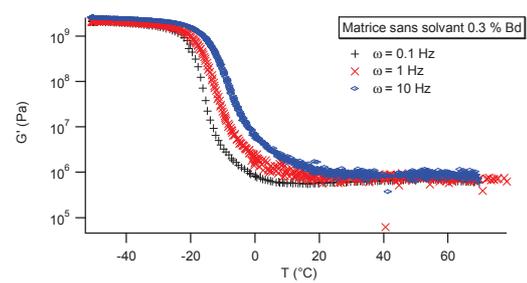


Figure II.2 : Evolution d  $G'$  pour la matrice PEA 0.3 % Bd à 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz

#### Renforcement $R'$ :

La figure II.3 présente les variations de  $R'$  de ce même échantillon renforcé en fonction de l'écart à la température de transition vitreuse  $T - T_g^\omega$  pour trois fréquences. La valeur de  $T_g^\omega$  est prise au maximum  $G''$  de la matrice non renforcée. On trouve pour les trois fréquences  $T_g = -20.2^\circ\text{C}$  à 0.1 Hz,  $T_g = -17.8^\circ\text{C}$  à 1 Hz et  $T_g = -14.4^\circ\text{C}$  à 10 Hz sur la matrice non renforcée.

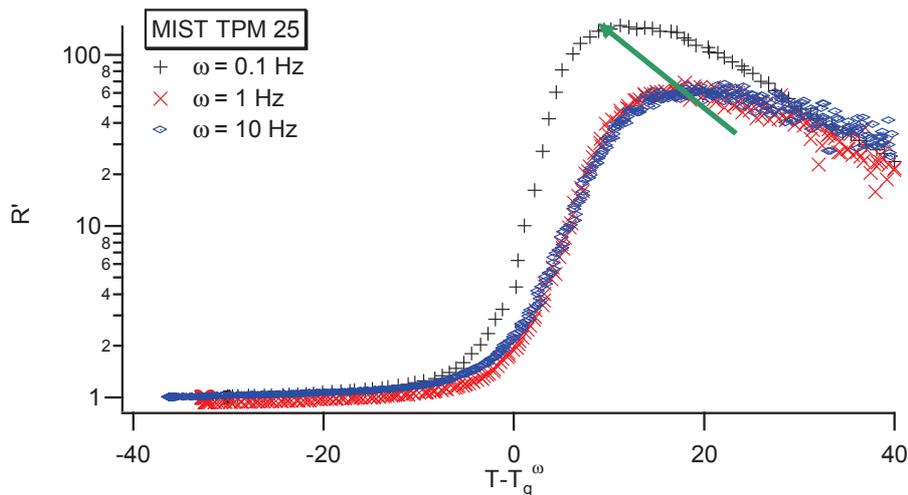


Figure II.3 : Evolution du renforcement  $R'$  avec  $T - T_g^\omega$  pour des fréquences de 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz ; cas de la silice MIST TPM 25

Tout d'abord, le renforcement  $R'$  passe par un maximum à une température supérieure à la température de transition vitreuse de la matrice non renforcée  $T_g^\omega$ . Par ailleurs, lorsque la fréquence augmente :

- L'intensité du maximum diminue

- Le pic se décale vers les hautes températures

On retrouve ces caractéristiques pour tous les échantillons IC étudiés ici. Cependant la dépendance du maximum de  $R'$  en fréquence est moins marquée lorsque la taille des particules augmente ou leur concentration diminue comme illustré par la figure II.4 :

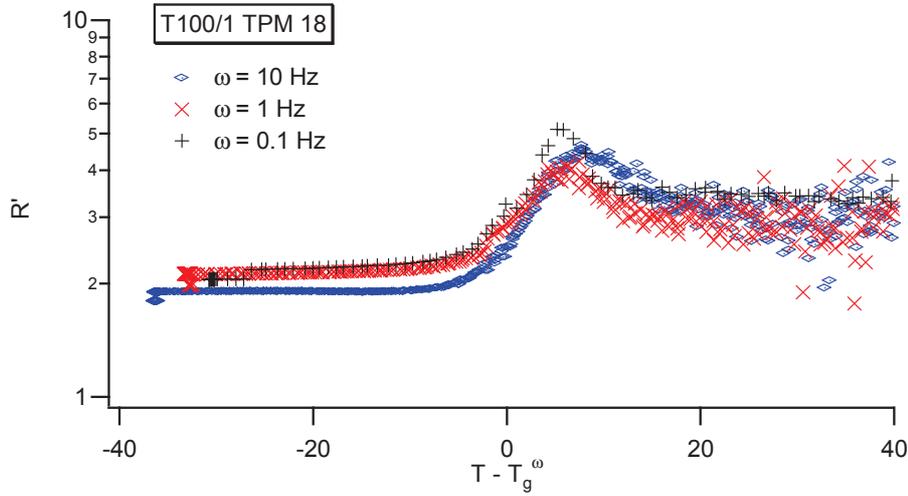


Figure II.4 : Evolution du renforcement  $R'$  avec  $T - T_g^\omega$  pour des fréquences de 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz ; cas de la silice T100/1 TPM 18

Dans ce cas, nous notons toujours l'existence d'un pic pour  $R'$ . Cependant, sa dépendance en fréquence est plus faible : les courbes mesurées aux différentes fréquences se superposent presque.

On peut également noter que la valeur du renforcement  $R'$  mesurée à haute température diminue lorsque la concentration en particule décroît.

On peut résumer l'ensemble des effets observés en reportant la hauteur du pic et sa position en fonction de la fréquence pour les différentes tailles et fractions massiques en particules. Les figures II.5 –b et a rassemblent les données obtenues sur tous nos échantillons.

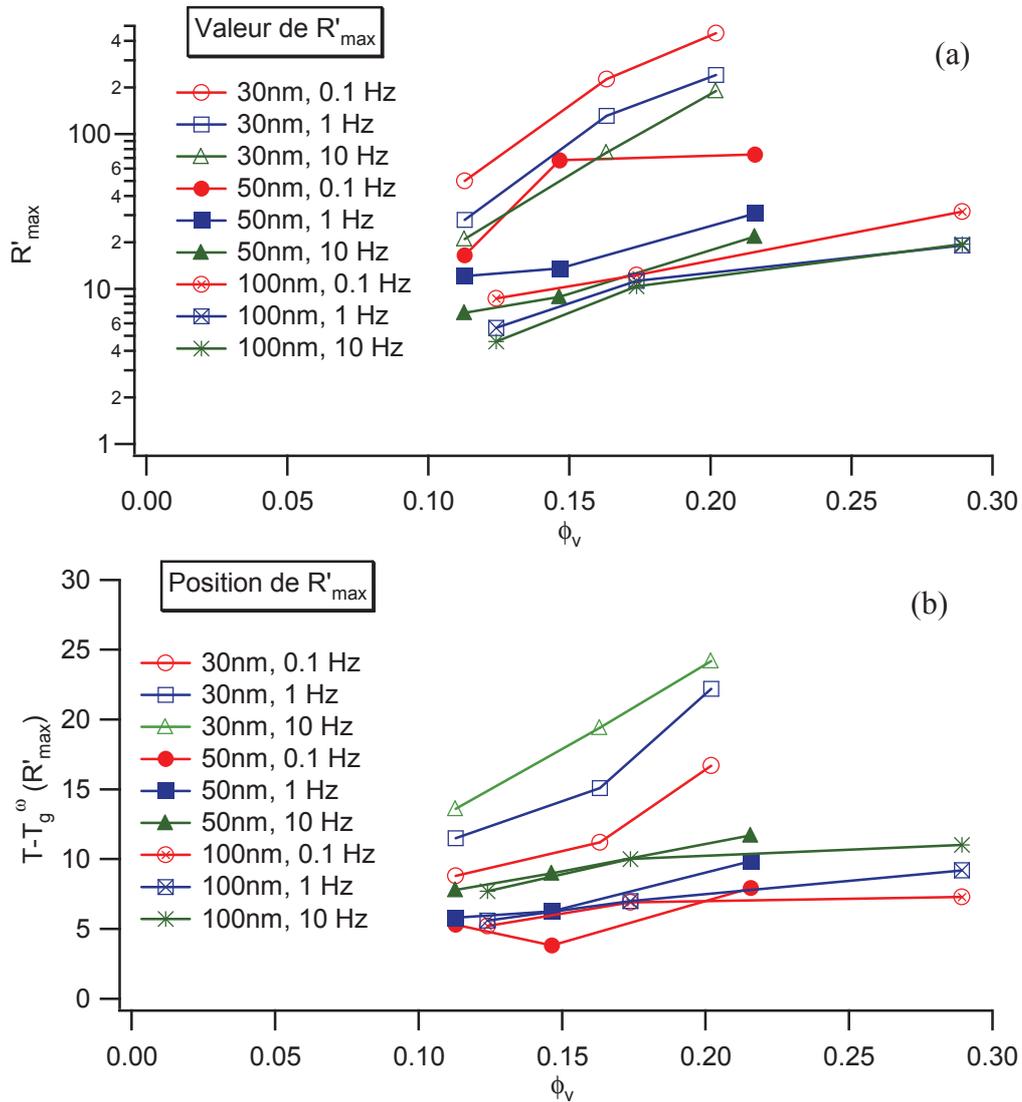


Figure II.5 : Evolution de la position du maximum de  $R'$  avec la fraction massique de silice en fonction de la fréquence et de la taille de silice (a) ; Evolution de la hauteur de  $R'_{\max}$  avec la fraction massique de silice en fonction de la fréquence et de la taille de silice (b)

La taille des particules et la concentration influencent fortement la hauteur et la position du pic de renforcement. L'augmentation du diamètre des silices et la diminution de leur concentration entraîne un décalage du maximum de renforcement vers les basses températures et une diminution de son amplitude.

Ces variations sont elles gouvernées par la quantité de liaisons covalentes particule/matrice existant aux interfaces qui est fixée par la variable  $3\phi_v\Gamma/R$  ? La figure II.6 présente la variation de la hauteur du maximum de  $R'$  – notée  $R'_{\max}$  – en fonction de  $3\phi_v\Gamma/R$ .

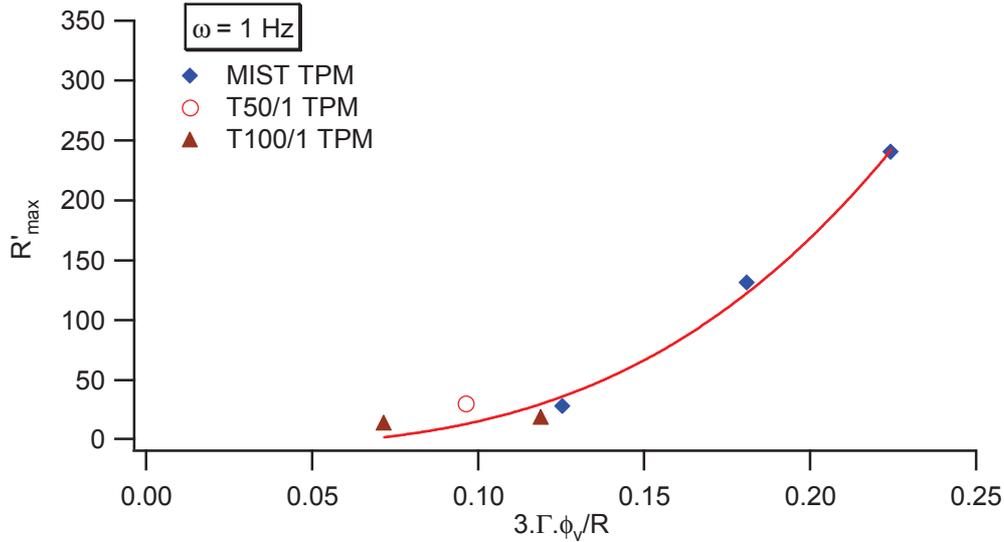


Figure II.6 : Evolution de l'amplitude du maximum de renforcement  $R'_{max}$  avec le nombre de greffons TPM fixés sur les particules par unité de volume pour les échantillons IC

L'amplitude du pic de renforcement ne varie pas linéairement avec la quantité de liaisons covalentes aux interfaces. Elle semble être reliée par une loi de puissance à  $3.\phi_v.\Gamma/R$ , la valeur de l'exposant obtenue est de l'ordre de 3.

En revanche, le pic de  $R'$  se décale proportionnellement avec la quantité de liaisons covalentes interfaciales, comme le montre la figure II.7 :

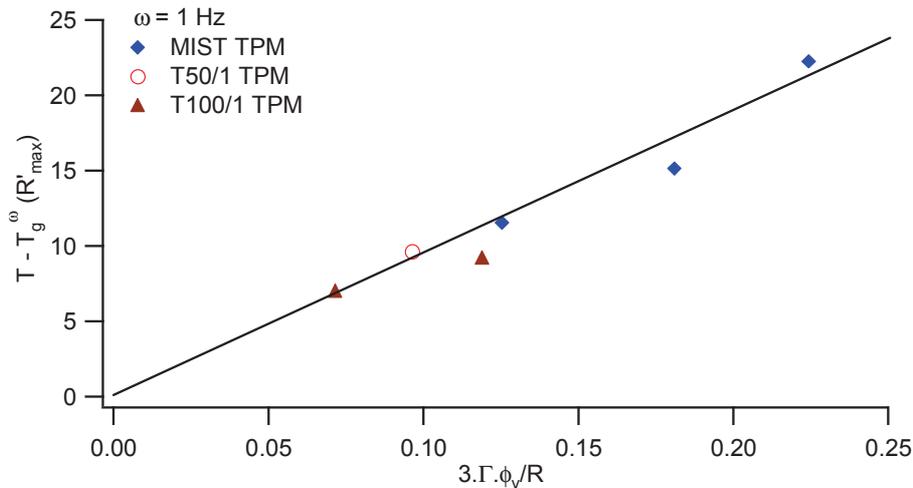


Figure II.7 : Evolution de la position du maximum de renforcement  $R'_{max}$  avec le nombre de greffons TPM fixés sur les particules par unité de volume pour les échantillons IC

La position du pic de  $R'$  évolue linéairement avec la quantité d'interface dans notre système.

### Renforcement $R''$ :

On observe les mêmes évolutions pour  $R''$  lorsque l'on fait varier la fréquence et la concentration en particules. La figure II.8 présente l'allure typique de  $R''$  en fonction de la température pour l'échantillon MIST TPM 25, renforcé à 15% en volume avec des particules de 23 nm de diamètre. Sur cette figure, on compare les courbes mesurées à différentes fréquences.

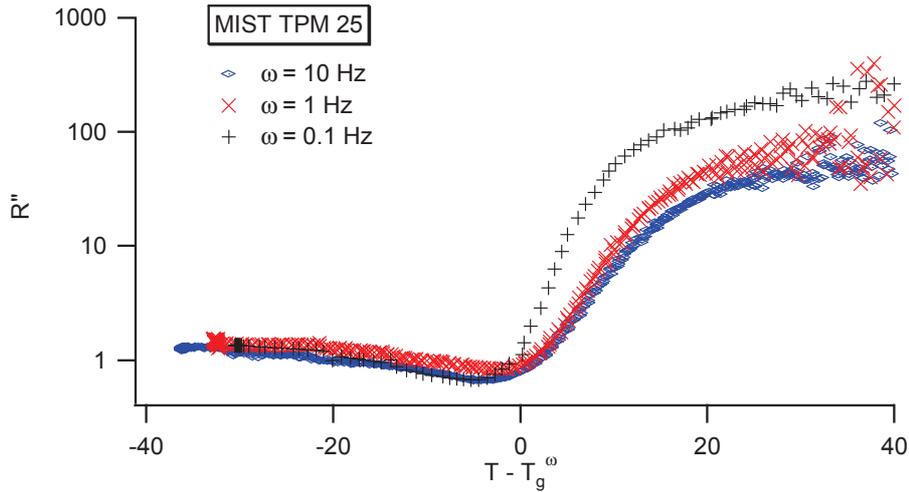


Figure II.8 : Evolution du renforcement  $R''$  avec  $T - T_g^0$  pour des fréquences de 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz pour l'échantillon MIST TPM 25

La courbe présente deux points intéressants :

- Présence d'un minimum juste en dessous de  $T_g^0$  ( $T - T_g^0 = 0$ )
- Un pic de renforcement visible bien au dessus de la température de transition vitreuse de la matrice  $T_g$

Là encore, la hauteur du pic dépend de la concentration et de la fréquence :

- Plus la concentration en particule augmente, plus l'amplitude du pic est importante
- Plus la fréquence augmente, plus le pic est faible
- La position du pic se décale vers les hautes valeurs de  $T - T_g^0$  lorsque la fréquence et la concentration en particule augmentent

L'ensemble de ces effets peut être résumé comme précédemment pour  $R'$  en traçant l'évolution de l'amplitude du maximum de renforcement  $R''_{max}$  et sa position en fonction de la quantité d'interfaces présente dans l'échantillon.

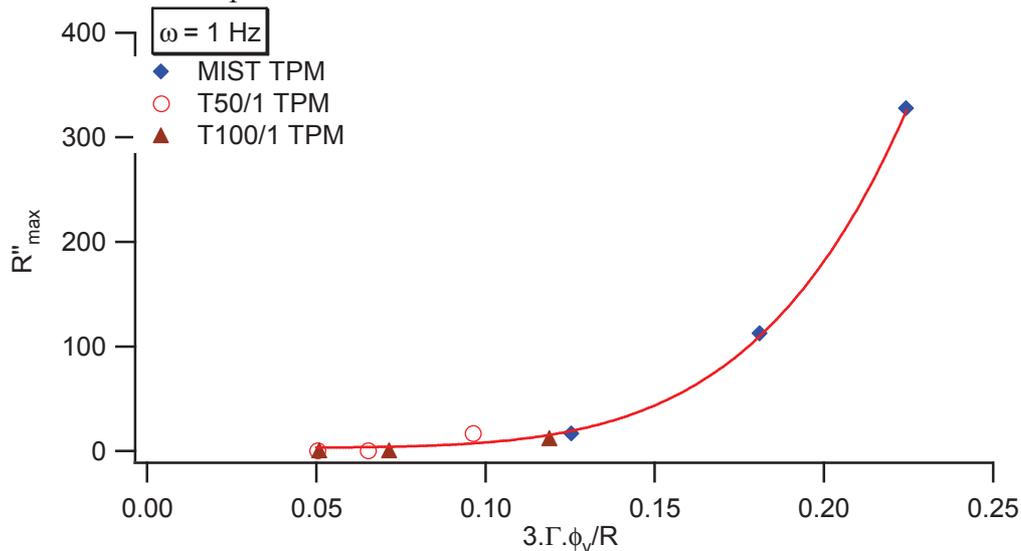


Figure II.9 : Evolution de l'amplitude du maximum de renforcement  $R''_{max}$  avec le nombre de greffons TPM fixés sur les particules par unité de volume pour les échantillons IC

Comme le montre la figure II.9, le maximum de  $R''$  ne varie pas linéairement avec la variable  $3.\phi_v.\Gamma/R$ . On observe plutôt une loi de puissance, avec une valeur d'exposant de l'ordre de 3. La variation de la position de  $R''$  en fonction de  $3.\phi_v.\Gamma/R$  est également complexe.

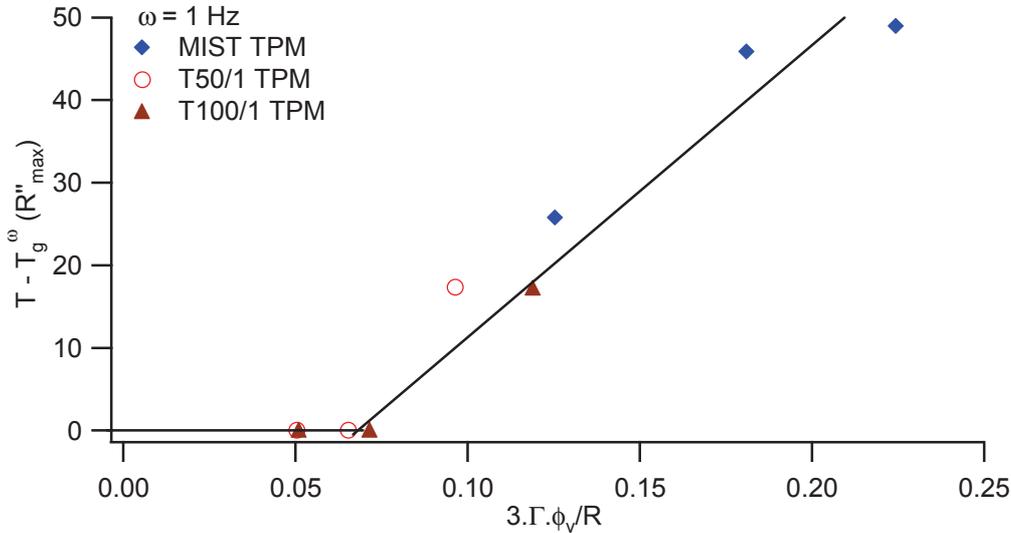


Figure II.10 : Evolution de la position de du maximum de renforcement  $R''_{\max}$  avec le nombre de greffons TPM fixés sur les particules par unité de volume pour les échantillons IC

Sur la figure II.10, nous pouvons discerner trois domaines d'évolution de  $T - T_g^0 (R''_{\max})$  en fonction de la quantité d'interface :

- A  $3.\phi_v.\Gamma/R < 0.07$  (faible concentration en silice) : la position du pic n'évolue pas avec la quantité d'interface et il se situe très près de  $T_g$
- $0.07 < 3.\phi_v.\Gamma/R < 0.17$  : La position se décale rapidement et linéairement avec  $3\phi_v\Gamma/R$ . On atteint des décalages de 50K
- $3.\phi_v.\Gamma/R > 0.17$  : la position du pic de  $R''$  n'évolue quasiment plus

### Renforcement $R^\delta$ :

Nous allons maintenant regarder l'effet de la concentration en particule et de la fréquence sur la dépendance en température de  $\tan(\delta)$ . Pour cela nous allons analyser les courbes du renforcement  $R^\delta$  :

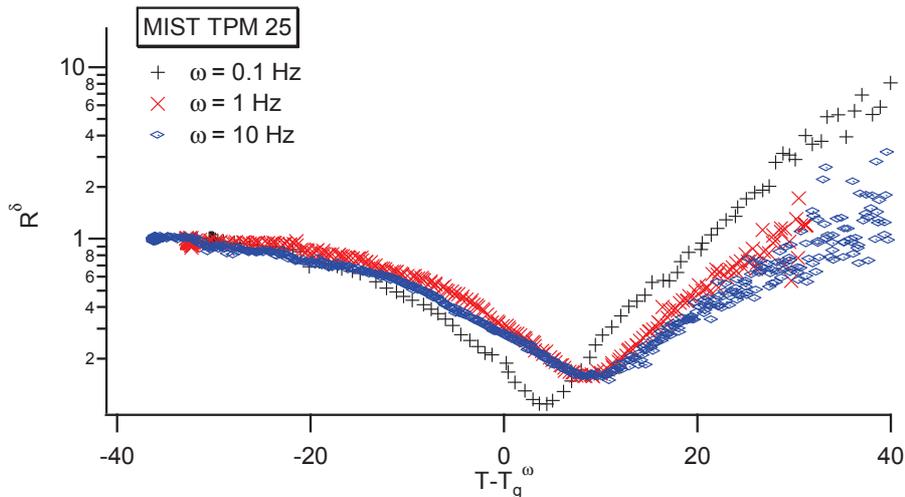


Figure II.11 : Evolution du renforcement  $R^\delta$  avec  $T - T_g^0$  pour des fréquences de 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz ; cas de la silice MIST TPM 25

Comme dans le cas du renforcement  $R''$ , on distingue deux domaines de variations en température, visibles sur la figure II.9

- Dans la zone de transition vitreuse de la matrice non renforcée  $T_g - 20 < T < T_g + 30$  :  $R''$  passe par un minimum qui se creuse et se décale vers les faibles valeurs de  $T - T_g$  lorsque la fréquence diminue
- Dans la zone des hautes températures ( $T > T_g + 30$ ), la courbe passe par un maximum

A de faibles concentrations les effets sont fortement atténués et il est difficile de faire un bilan des résultats.

### II.1.3 Régime des hautes températures : $T > T_g + 50$ K

On s'intéresse maintenant aux propriétés mécaniques de nos systèmes renforcés IC sur l'intervalle de température où la matrice non renforcée a une réponse caoutchoutique.

Sur des systèmes équivalents, J.Berriot avait mis en évidence que le comportement des systèmes IC était contrôlé, dans ce régime de température, par l'épaisseur de couche vitreuse entourant les particules. Dans les échantillons étudiés par J.Berriot, la dépendance en température et fréquence de l'épaisseur était fixée par la variable réduite  $T_g^\omega / (T - T_g^\omega)$ , en accord avec la loi de variation prédite par Long et Lequeux :

$$e = \delta \cdot \frac{T_g^\omega}{T - T_g^\omega} \quad \text{Équation II-2}$$

Avec  $\delta$  indépendant de la température et de la distance entre particule.

Ainsi, pour un échantillon donné (c'est à dire à état de dispersion des particules fixe), les variations en température et fréquence du renforcement  $R'$  sont contrôlées par la variable réduite  $T_g^\omega / (T - T_g^\omega)$ .

Nous allons donc vérifier si nos systèmes IC vérifient cette loi de superposition température – fréquence. Nous allons tout d'abord analyser le comportement de systèmes renforcés par des particules de grand diamètre. Puis nous nous intéresserons aux échantillons contenant des particules de petite taille.

#### **Systèmes IC renforcés par des particules de grands diamètres (43 et 83 nm)**

La figure II.12 présente les variations de  $G'$  mesurées sur des échantillons renforcés T100 TPM 30 et T50 TPM 25. Le module des matériaux renforcés retrouve un comportement de type entropique dans cette gamme de température. Lorsque l'on trace l'évolution du renforcement  $R'$  en fonction de la température, les courbes mesurées à différentes fréquences se superposent pour certains échantillons. Il s'agit des échantillons pour lesquels la distance bord à bord entre particules est la plus grande. Cela signifie que la réponse mécanique de ces échantillons renforcés est peu sensible à la variation de l'épaisseur de la couche vitreuse en fonction de la température et de la fréquence

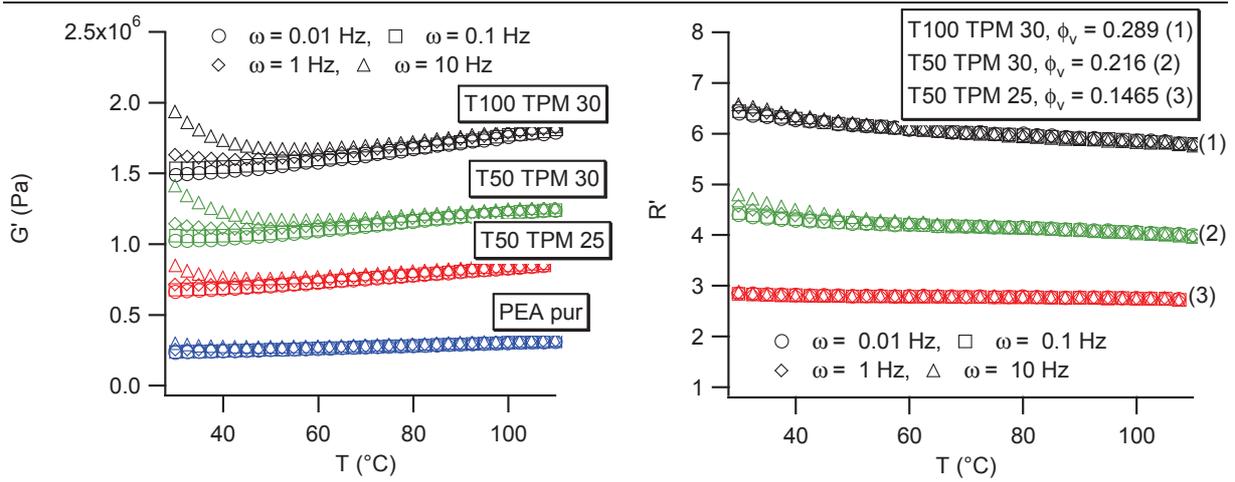


Figure II.12 : (gauche) Variation de la partie réelle du module  $G'$  en fonction de la température et de la fréquence pour la matrice non renforcée et les échantillons T100 TPM 30 et T50 TPM 30 et 25. 0.01Hz (○), 0.1Hz (□), 1Hz (◇) et 10Hz (Δ)

(droite) Variation de la partie réelle du renforcement  $R'$  en fonction de la température et de la fréquence pour la matrice non renforcée et les échantillons T100 TPM 30 et T50 TPM 30 et 25. 0.01Hz (○), 0.1Hz (□), 1Hz (◇) et 10Hz (Δ)

Pour l'échantillon T50 TPM 30, la réponse mécanique est légèrement plus sensible à la variation de l'épaisseur de la couche vitreuse avec la température et la fréquence. Pour cet échantillon, on retrouve une superposition des courbes mesurées à différentes fréquences en traçant le renforcement en fonction de  $T_g^\omega / (T - T_g^\omega)$  comme l'illustre la figure II.13. Les valeurs de  $T_g$  pour chaque fréquence sont les suivantes :  $T_g = 245$  K à 0.01Hz,  $T_g = 249$  K pour 0.1Hz,  $T_g = 253$  K à 1Hz et  $T_g = 258$  K à 10Hz.

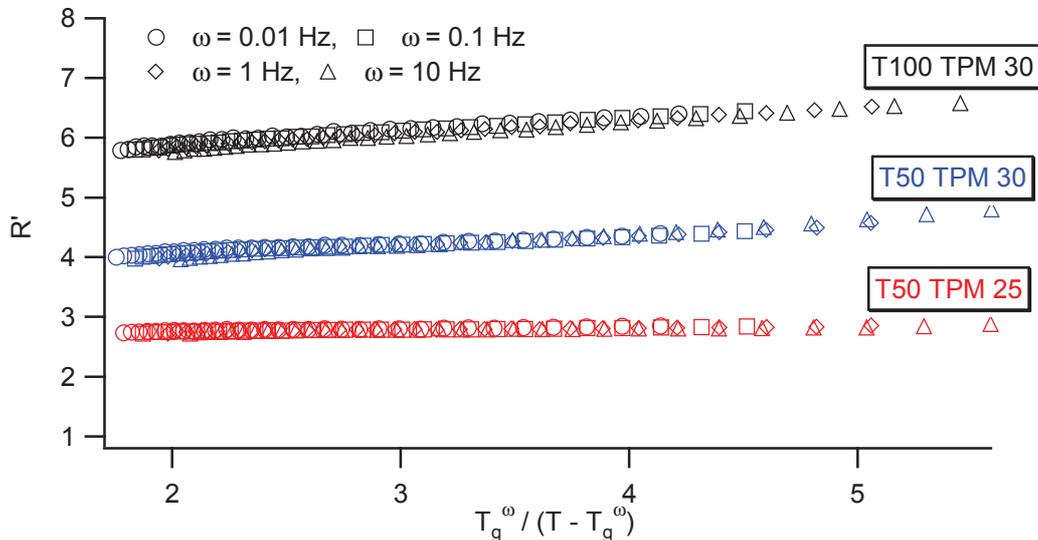


Figure II.13 : Evolution de  $R'$  dans le domaine caoutchoutique en fonction de la variable réduite

$$\frac{T_{g,vol}(\omega)}{T - T_{g,vol}(\omega)}$$

pour des échantillons renforcés T100 TPM et T50 TPM

**Systèmes IC renforcés par des particules de petites tailles (27nm de diamètre).**

La figure II.15 présente les variations de  $G'$  mesurées sur l'échantillon renforcé MIST TPM en fonction de la température et de la fréquence.

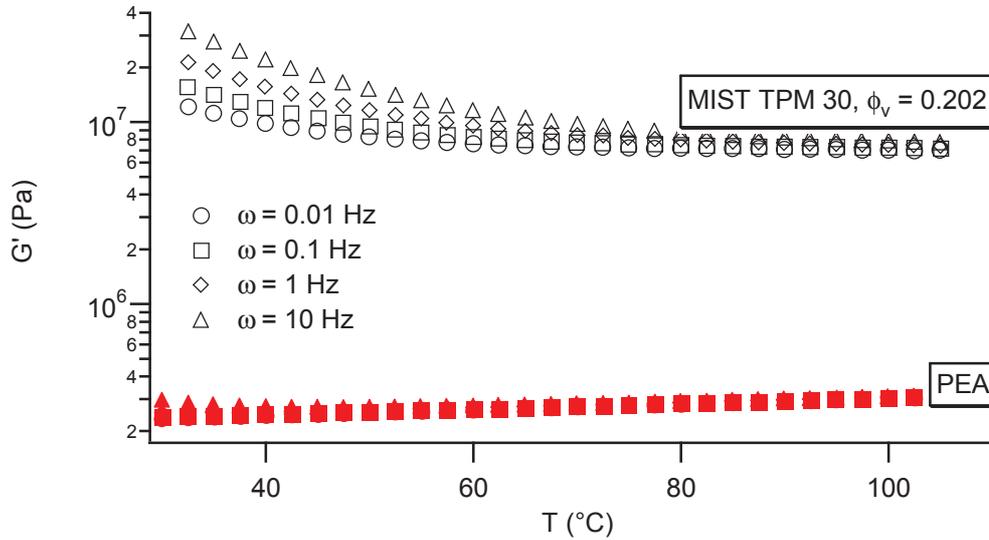


Figure II.14 : Evolution du module  $G'$  pour la matrice pure synthétisée en présence de 0.3 % Bd (symboles pleins) et du MIST TPM 30 (symboles creux pour des fréquences allant de 0.01 à 10Hz)

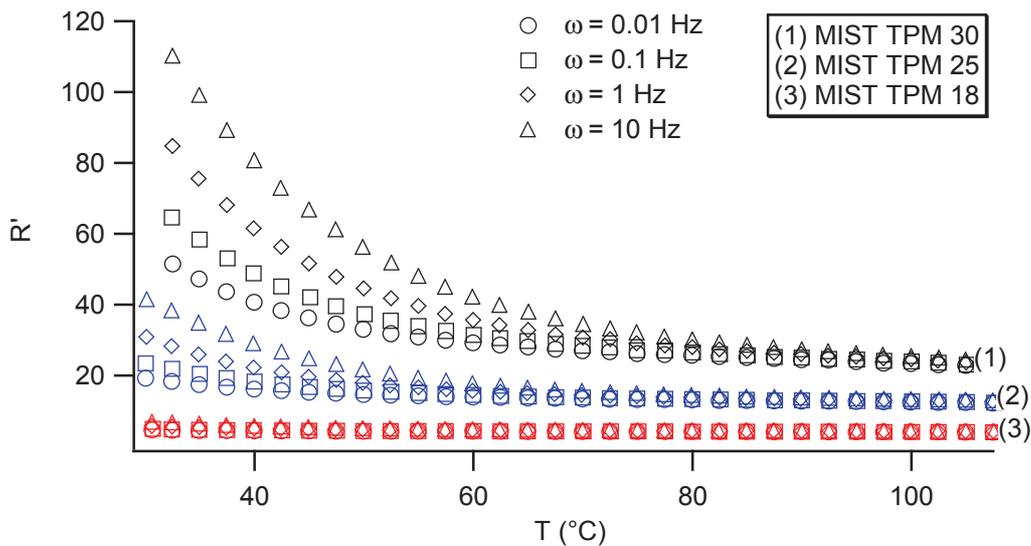


Figure II.15 : Evolution de  $R'$  en fonction de la température pour ces mêmes quatre fréquences pour les échantillons MIST TPM 30, 25 et 18

Pour ces échantillons, la réponse mécanique n'est pas entropique dans cette gamme de température, à la différence de la matrice non renforcée. Si on trace, l'évolution du renforcement  $R'$  en fonction de la température (cf. figure II.16), on constate que les courbes ne se superposent pas. On observe que  $R'$  décroît fortement puis se stabilise à haute température ( $T - T_g^0 > 100K$ ). La valeur au plateau du renforcement  $R'$  – notée  $R'_{HT}$  – est indépendante de la fréquence. Les courbes mesurées à différentes fréquences se superposent. Par contre à  $T - T_g^0 < 100K$  les courbes s'écartent.

Si on trace l'évolution de renforcement  $R'(T, \omega)$  en fonction de la variable réduite  $T_g^0 / (T - T_g^0)$ , on constate que les données ne se superposent pas pour toutes les concentrations, comme illustré sur la figure II.16. Pour des échantillons renforcés avec des petites particules, il n'y a plus superposition des données aux basses températures, en particulier aux deux plus faibles concentrations en silice.

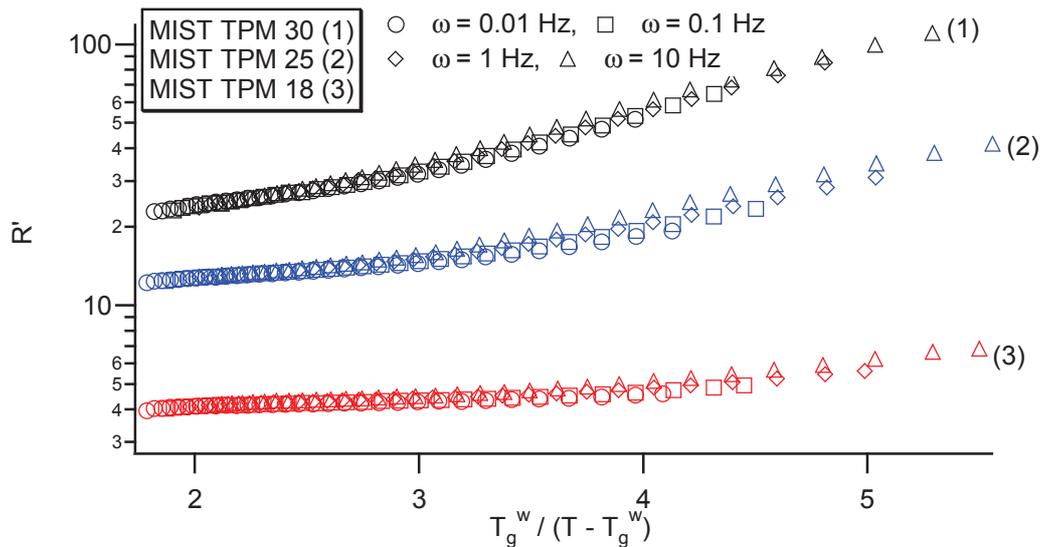


Figure II.16 : Evolution de  $R'$  dans le domaine caoutchoutique en fonction de la variable réduite

$$\frac{T_{g,vol}(\omega)}{T - T_{g,vol}(\omega)}$$

pour les échantillons MIST TPM 30, 25 et 18

Cependant il est possible de superposer les courbes de  $R'$  si on multiplie la variable  $T_g^\omega / (T - T_g^\omega)$  par un facteur  $k$  qui dépend de la fréquence. La figure II.17 présente les courbes renforcement  $R'$  obtenues ainsi en choisissant comme référence la courbe mesurée à 1 Hz. La figure I.18 montre la variation du facteur  $k$  en fonction de la fréquence pour les trois concentrations en silice.

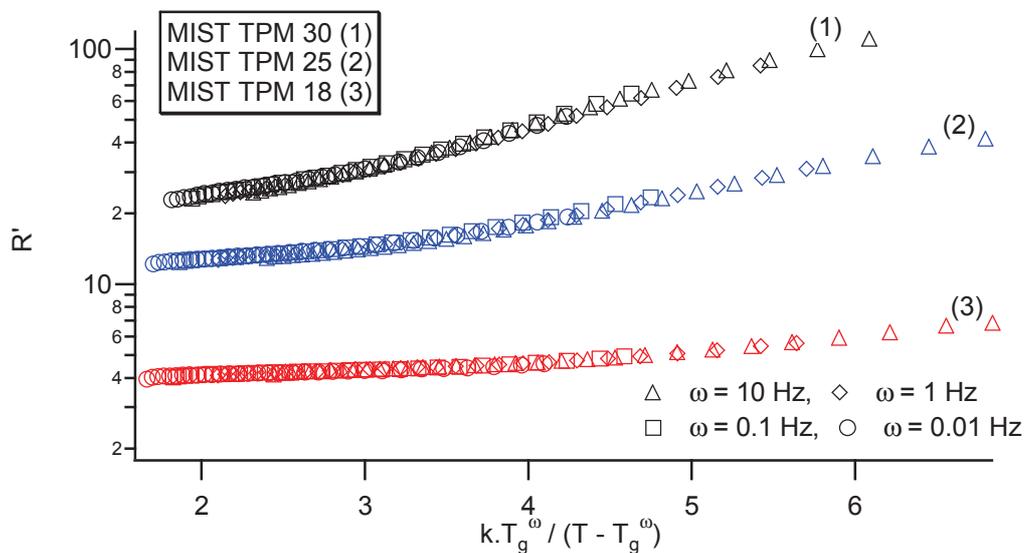


Figure II.17: Evolution de  $R'$  en fonction de la variable  $k.T_g^\omega / (T - T_g^\omega)$  pour les échantillons MIST TPM 30, 25 et 18

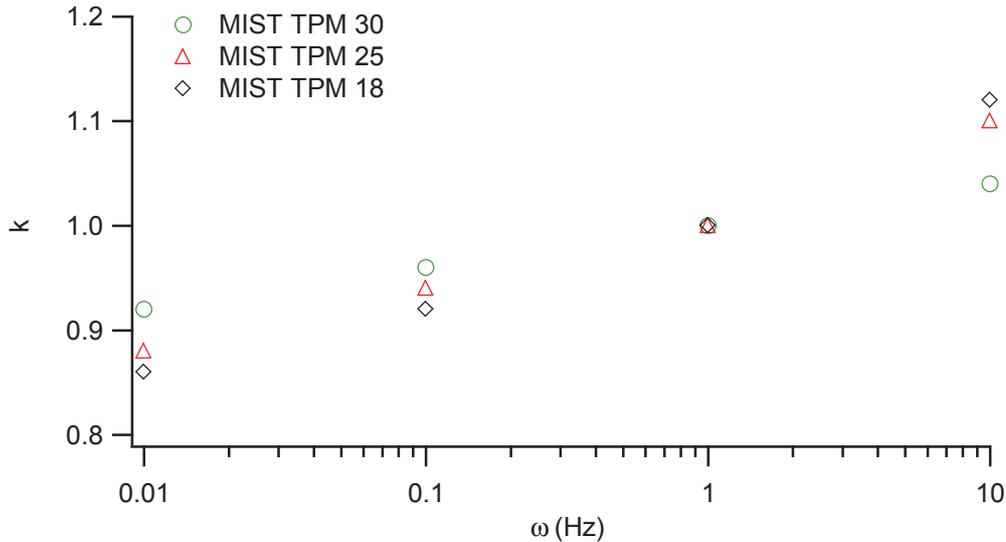


Figure II.18 : Variation du facteur k en fonction de la fréquence pour les échantillons MIST TPM 30, 25 et 18

La variation de k diminue lorsque l'on augmente la concentration en particule, ou autrement dit lorsque la distance moyenne minimale entre particule diminue.

#### Paramètres influençant la hauteur du plateau $R'_{HT}$

La figure II.19 montre que le logarithme de la hauteur du plateau varie avec la quantité de liaisons covalentes particules/matrice dans l'échantillon, qui est fixée par la variable  $3 \cdot \phi_v \cdot \Gamma / R$  :

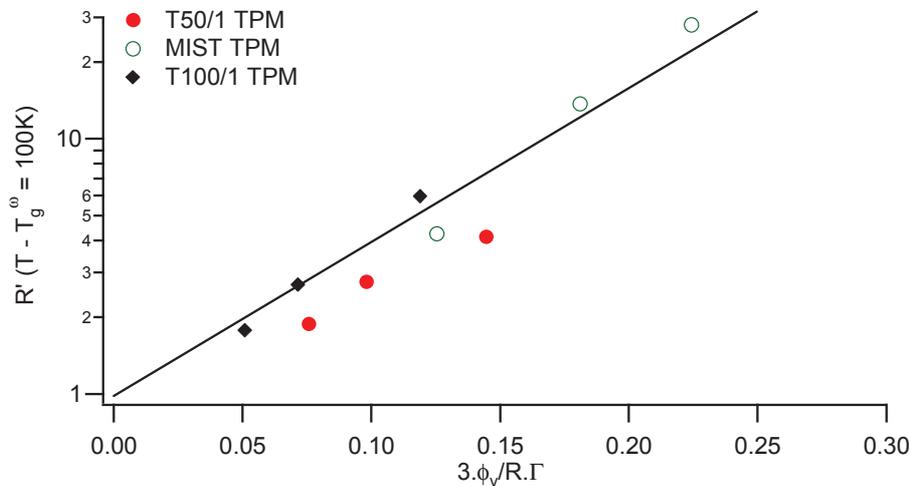


Figure II.19 : Evolution de la hauteur de  $R'$  dans le domaine caoutchoutique à  $T - T_{g,vol}(\omega) = 100K$  et  $\omega = 1$  Hz en fonction de la surface développée corrigée du taux de greffage

Il est impossible de décrire l'évolution de la hauteur du plateau avec une loi de type Guth et Gold [11] en  $G = G_0 \cdot (1 + 2.5 \cdot f \cdot \phi + 14.1 \cdot f^2 \cdot \phi^2)$ . Pour bien décrire les données il est nécessaire d'utiliser une loi de puissance qui correspond à la percolation au travers du système [12]. La valeur de l'exposant est de l'ordre de 3.

L'existence de la couche vitreuse n'a donc pas un simple effet hydrodynamique sur la valeur du module élastique à haute température.

## II.2 Systèmes INC

Nous avons, dans la partie précédente, décrit le comportement viscoélastique en régime linéaire de systèmes renforcés dans lesquels les particules et la matrice sont connectées par des liaisons covalentes. Nous allons maintenant analyser la réponse de matériaux dans lesquels les interactions ne sont plus covalentes. Nous avons mesuré les propriétés mécaniques de ces matériaux en fonction de la fréquence, de la taille des particules et de leur concentration sur une gamme de température large. Les comportements mécaniques observés étant peu dépendant de la nature des greffons recouvrant les particules, nous ne donnerons pas une revue détaillée des résultats pour chaque type de greffon.

### II.2.1 Régime des basses températures : $T < T_g + 50$ K

La figure II.20 présente les variations en fonction de la température et de la fréquence de la partie réelle du module de cisaillement de l'échantillon T30 C8TES 37 renforcé à 22% en volume de particules de 23 nm de diamètre. Les données de la matrice correspondantes- c'est-à-dire synthétisée en présence de solvant- sont montrées figure II.21 :

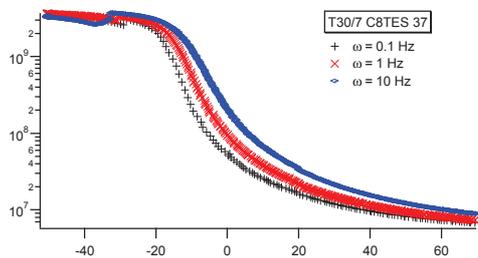


Figure II.20 : Evolution de  $G'$  pour T30/7 C8TES 37 à 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz, synthèse en présence de méthanol

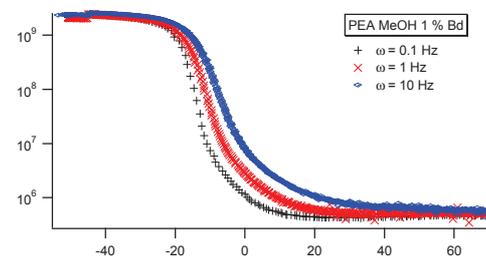


Figure II.21 : Evolution de  $G'$  pour la matrice PEA synthétisée en présence de méthanol avec 1 % Bd à 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz

### Renforcement $R'$

On ne reportera ici que les résultats obtenus pour  $R'$ , les conclusions pour  $R''$  et  $R^\delta$  étant similaires.

La variation de  $R'$  en fonction de la fréquence dépend fortement, dans ce domaine de température, de la concentration en particule. La figure II.22 présente l'exemple du T30/7 C8TES 37, qui est typique de ce qui est observé aux fortes fractions volumiques en silice.

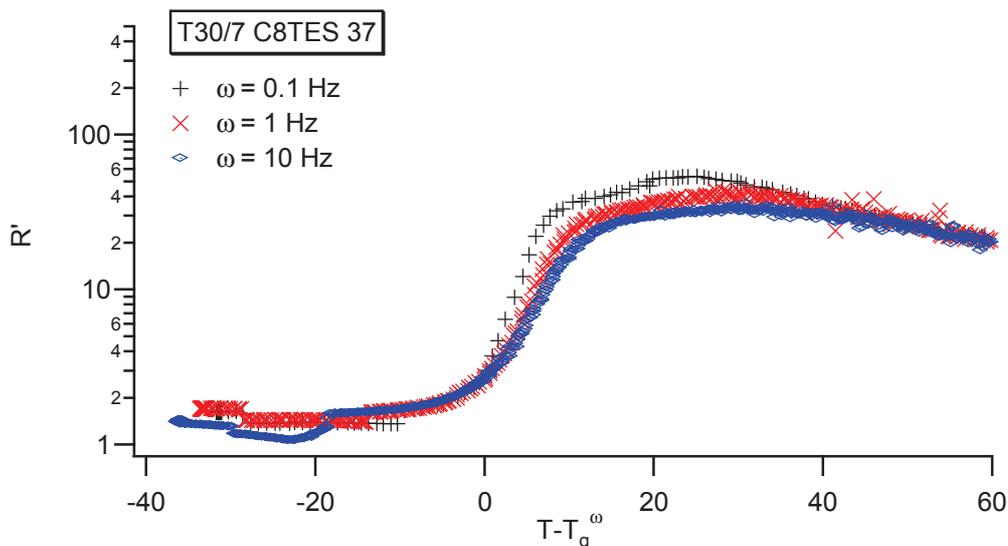


Figure II.22 : Evolution du renforcement  $R'$  avec  $T - T_g^\omega$  pour des fréquences de 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz ; cas de l'échantillon T30/8 C8TES 37 contenant 22% en volume de silice de diamètre 30 nm

Il existe un pic de renforcement  $R'$  qui dépend de la fréquence et de la température :

- La hauteur du pic augmente avec la diminution de fréquence
- Le pic se décale vers les hautes valeurs de  $T-T_g^\omega$  lorsque la fréquence augmente

Lorsque la concentration en particule diminue, le pic de  $R'$  est toujours présent mais sa dépendance avec la fréquence est inversée. Sur la figure II.15, on peut même observer qu'il disparaît presque à la plus faible fréquence.

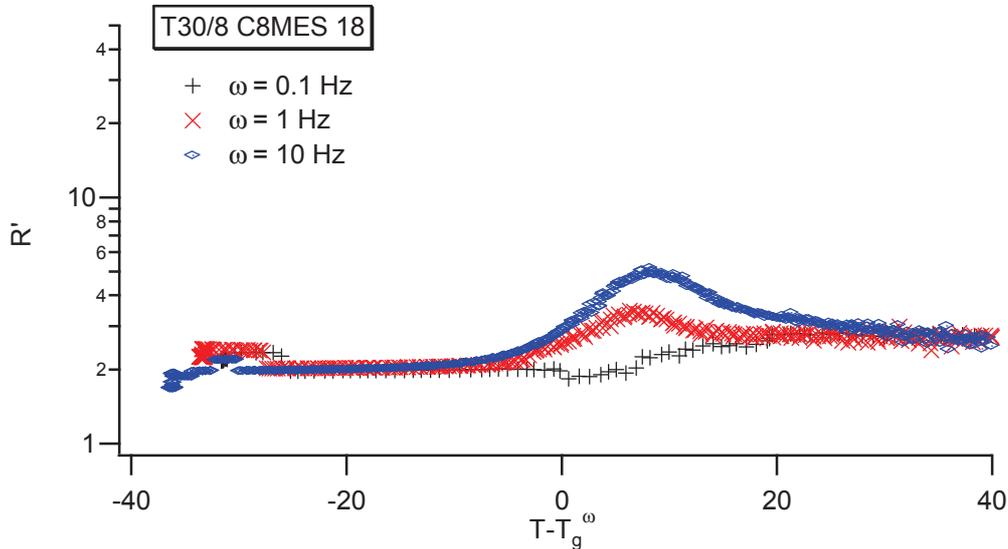


Figure II.23 : Evolution du renforcement  $R'$  avec  $T-T_g^\omega$  pour des fréquences de 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz; cas de l'échantillon T30/7 C8MES 18

Il se produit donc une inversion de la variation en fréquence de la réponse mécanique lorsque la concentration en particule diminue.

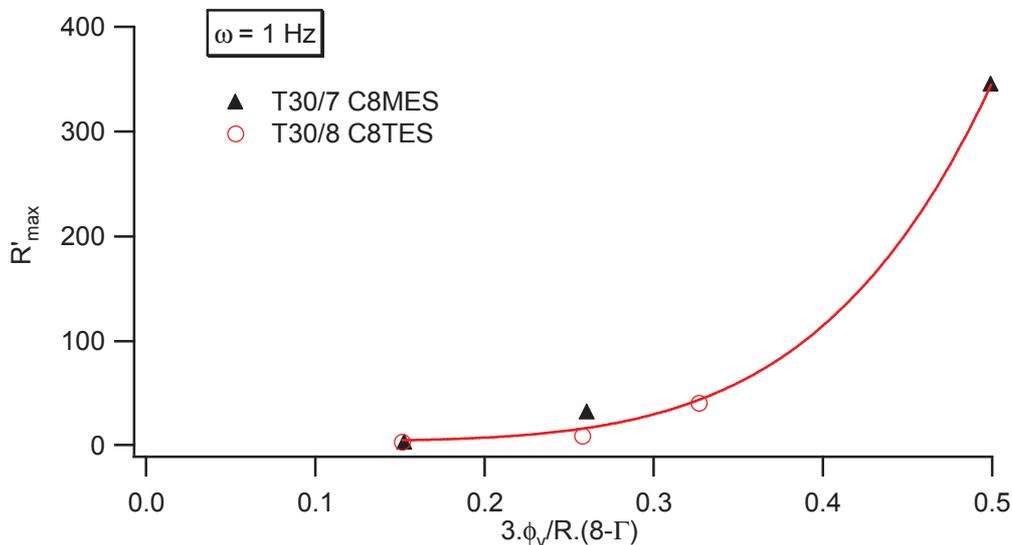


Figure II.24 : Evolution de la valeur de  $R'_{\max}$  en fonction du nombre de greffon par unité de volume d'élastomère renforcé pour les échantillons des séries T30/7 C8MES et T30/8C8TES

Le maximum de  $R'$  n'évolue plus linéairement avec  $3\phi_v/(8-\Gamma)$ . L'amplitude de  $R'$  varie selon une loi de puissance de la surface développée par la silice dans le volume, l'exposant obtenu est de l'ordre de 5. On peut également noter qu'en présence d'une faible quantité de silice  $R'_{\max}$  est très proche de 1, ce qui montre que l'ajout d'une faible concentration de silice

a peu d'effet sur le module. Cette variation n'est pas différente d'un point de vue de la forme à ce qui est observé pour les systèmes IC.

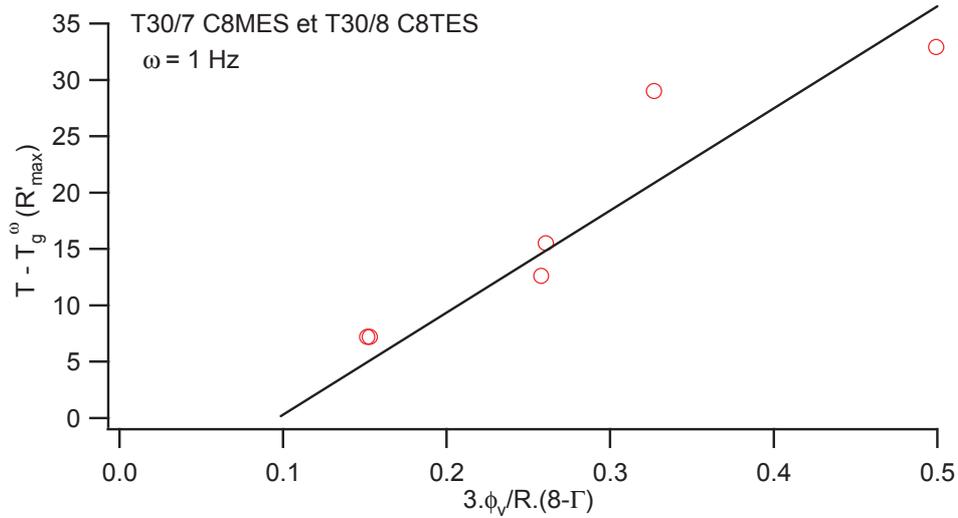


Figure II.25 : Facteur Evolution de la position de  $R'_{\max}$  avec la surface de silice développée corrigé du nombre de site d'interaction pour les silices C8TES et C8MES

La position du maximum de  $R'$  évolue linéairement avec la fraction de silice. On note que l'ajout de particule entraîne un décalage de la position du pic de renforcement  $R'$  uniquement au delà d'une fraction volumique seuil (de l'ordre de 0.1 pour les exemples présentés sur la figure II.25). Ceci n'est pas observé pour les systèmes IC, où on observe que le décalage de la position du pic de renforcement est proportionnel à la concentration en particule (figure II.7).

### II.3 Régime des hautes températures : $T > T_g + 50 \text{ K}$

La figure II.26 présente la variation de  $G'$  en fonction de la température mesurée à différentes fréquences pour les échantillons T50/F1 C8TES 44 et T50/F1 C8TES 30 contenant respectivement 29 % et 18 % en volume de silice de 42 nm de diamètre. Elles sont comparées à l'évolution du module de la matrice non renforcée synthétisée en présence d'acétone avec 1 % d'agent de réticulation. La matrice non renforcée synthétisée en présence de solvant présente bien un comportement entropique dans cette gamme de température avec un module croissant avec  $T$  et indépendant de la fréquence.

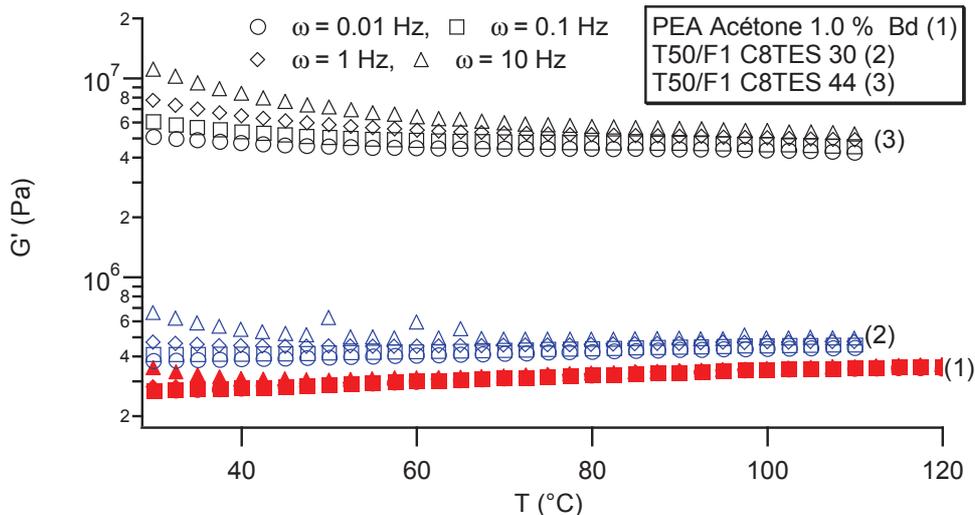


Figure II.26 : Evolution du module  $G'$  pour la matrice pure synthétisée en présence d'acétone et de 1.0 % Bd (symboles pleins) et du T50/F1 C8TES 44 Ac et 30 Ac (symboles creux) pour des fréquences allant de 0.01 à 10 Hz

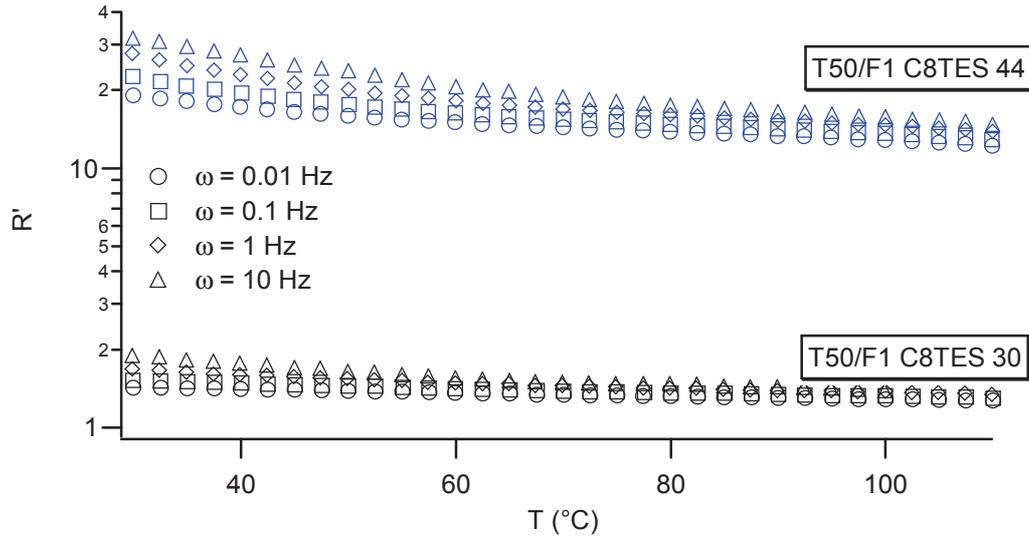


Figure II.27 : Evolution du renforcement  $R'$  du T50/F1 C8TES 44 Ac et 30 Ac pour des fréquences allant de 0.01 à 10 Hz

Pour les plus faibles concentrations en particules, le module croît avec la température pour une fréquence donnée. Cependant les courbes  $R'(T)$  mesurées à différentes fréquences ne se superposent pas. Aux plus fortes concentrations en particules, le module de l'échantillon renforcé continue à décroître lorsque la température augmente à l'inverse du comportement observé sur la matrice non renforcée.

Les mesures de RMN  $^1\text{H}$  ont montré que, dans les systèmes INC, il existe une couche de polymère rigide autour des particules dont l'épaisseur varie avec la température.

**Variation du renforcement  $R'$  en fonction de  $T_g^\omega/(T-T_g^\omega)$**

La figure II.28 montre les courbes  $R'$  mesurées à différentes fréquences en fonction de la variable  $T_g^\omega/(T-T_g^\omega)$  pour différents échantillons de la série T50/F1 C8TES.

Ces résultats sont caractéristiques de ceux obtenus sur tous les matériaux INC :

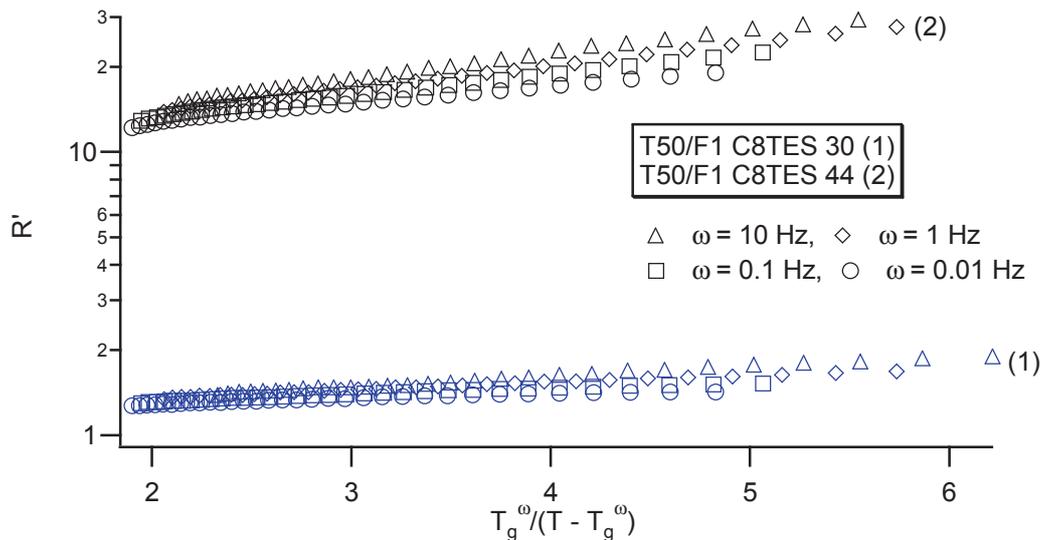


Figure II.28 : Evolution de  $R'$  en fonction de la variable réduite  $T_{g,vol}(\omega)/(T - T_{g,vol}(\omega))$  pour les échantillons T50/F1 C8TES 44 et 30

Les courbes ne se superposent pas. Cependant elles ont une évolution parallèle en fonction de  $T_g^{\omega}/(T-T_g^{\omega})$ . On peut donc les superposer en multipliant d'un facteur k la variable  $T_g^{\omega}/(T-T_g^{\omega})$  comme illustré sur la figure II.30.

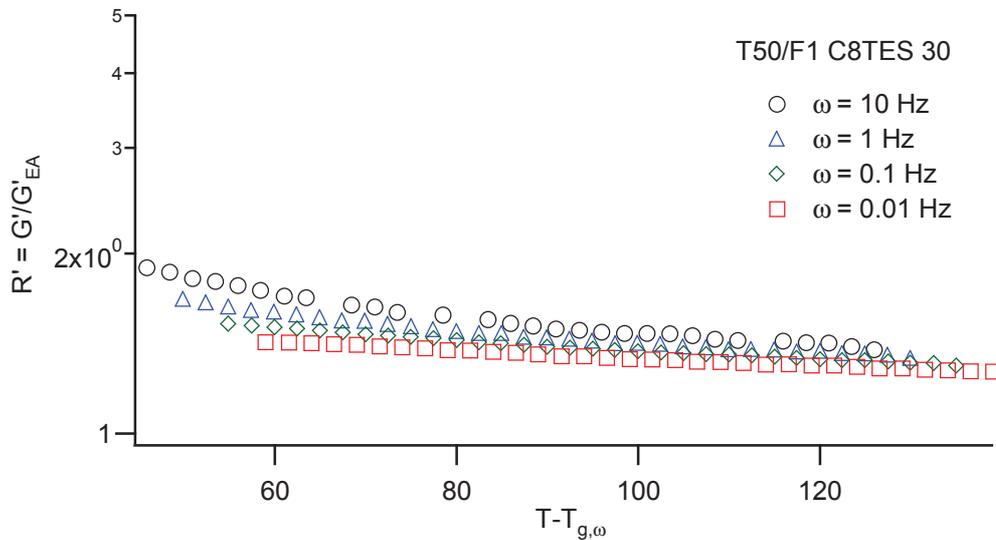


Figure II.29 : Evolution de  $R'$  dans le domaine caoutchoutique en fonction de  $T - T_{g,vol}(\omega)$  pour la silice T50/F1 C8TES

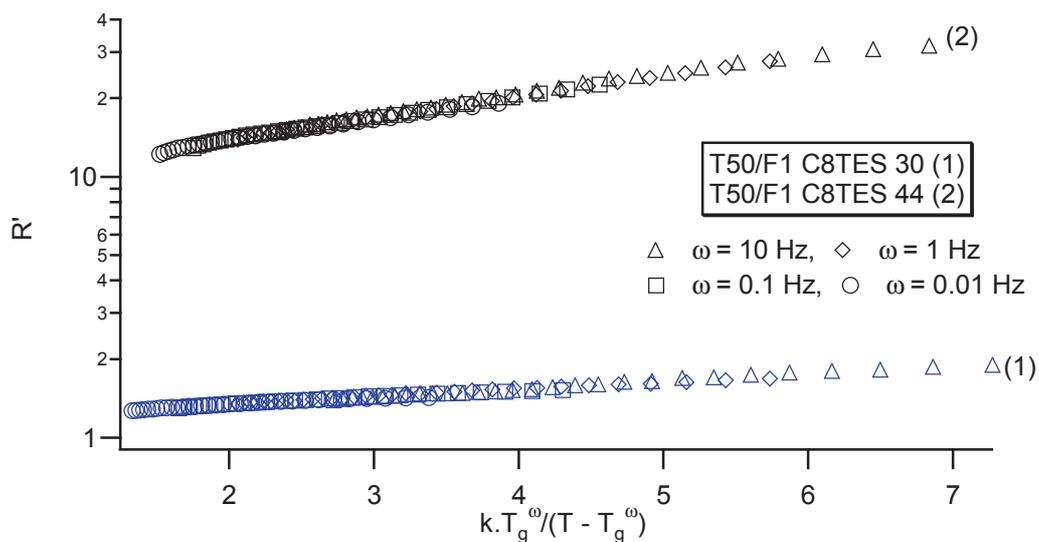


Figure II.30 : Evolution de  $R'$  en fonction de la variable  $k.T_g^{\omega}/(T - T_g^{\omega})$  pour les échantillons T50/F1 C8TES 44 et 30

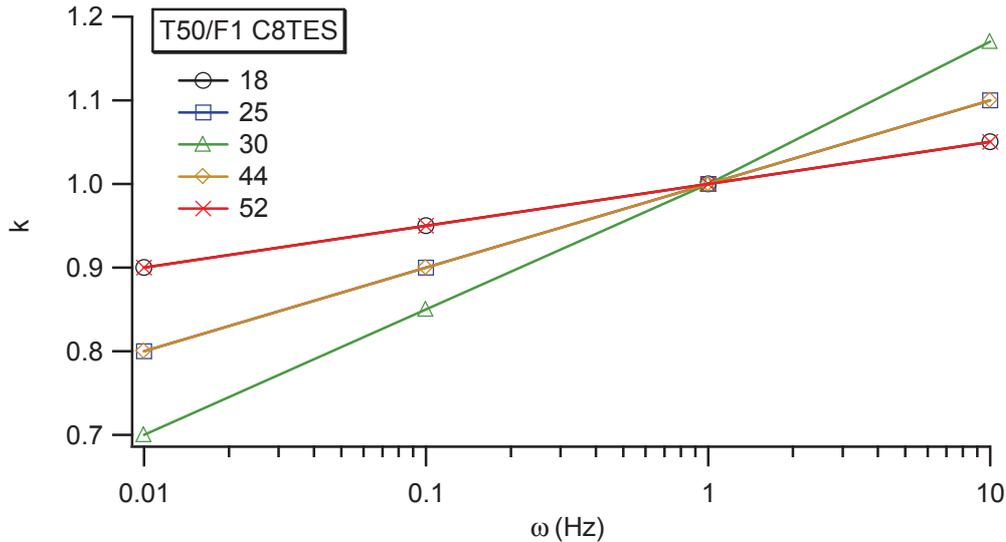


Figure II.31 : Variation du facteur k en fonction de la fréquence pour les échantillons de la série T50/F1 C8TES

Le facteur k varie linéairement en fonction du logarithme de la fréquence. Sa variation est plus importante pour les concentrations en silice intermédiaires c'est-à-dire pour les échantillons T50/F1 C8TES 30 et T50/F1 C8TES 25. Enfin, par comparaison avec les systèmes renforcés IC, la variation de k semble plus importante pour les systèmes INC.

#### Paramètres influençant la hauteur du plateau $R'_{HT}$

A  $T - T_g = 100$  K et à même fréquence, la hauteur du renforcement varie avec le nombre d'interactions attractives aux interfaces particule/matrice. Dans ces systèmes renforcés, l'adhésion entre la silice et le matrice polymère se fait par via des liaisons hydrogène entre les sites hydroxyles libres à la surface de la silice et les monomères acrylates. Le nombre de liaisons hydrogènes aux interfaces est donc fixé par la variable  $3\phi_v \cdot (8-\Gamma)/R$ .

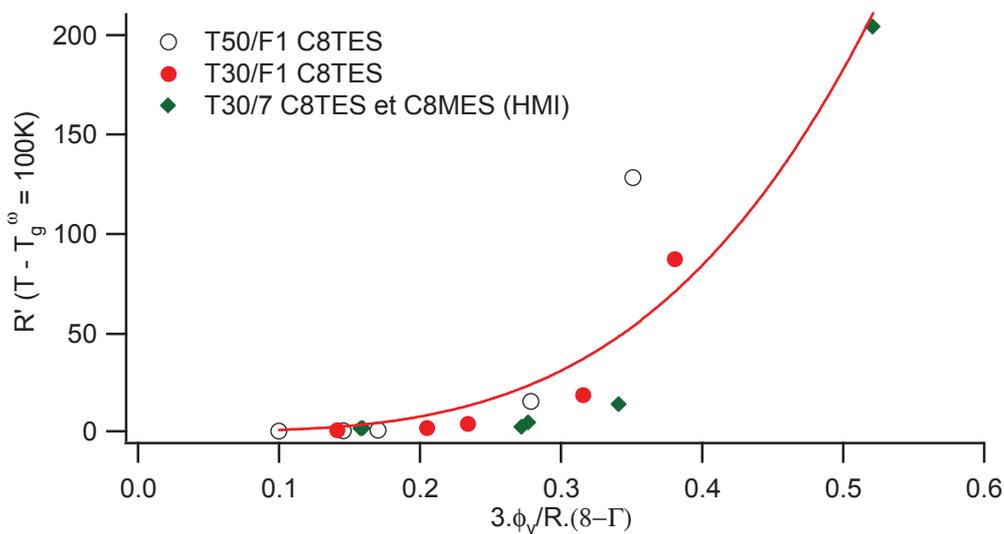


Figure II.32 : Evolution de la hauteur de  $R'$  dans le domaine caoutchoutique à  $T - T_{g,vol}(\omega) = 100$  K et  $\omega = 1$  Hz en fonction de la surface développée corrigée du nombre de site d'interactions

Comme dans le cas des systèmes IC il n'est pas possible d'appliquer une loi de type Guth et Gold pour obtenir la variation de la hauteur du plateau en fonction de la fraction volumique. En représentant l'évolution de la hauteur du plateau avec le nombre de site d'interaction on

obtient une loi de puissance pour décrire les résultats. Cette loi de puissance est typique d'une loi de percolation comme dans le cas des systèmes IC. La puissance obtenue est de l'ordre de 3.

## II.4 Influence de la nature des interactions aux interfaces

L'ensemble des résultats obtenus sur nos différents systèmes renforcés permet de préciser dans quelle mesure les propriétés mécaniques des élastomères renforcés sont modulées par la nature des interactions attractives existant entre la matrice polymère et la surface des particules. Nous allons donc analyser les réponses de systèmes IC et INC ne différant que par la nature des interactions aux interfaces. On comparera donc les résultats mesurés sur des échantillons ayant des états de dispersion proches, contenant des silices de même taille, en quantité similaire.

### II.4.1 Renforcement dans le régime des basses températures

La figure II.33 présente les résultats obtenus à 1 Hz sur des échantillons contenant environ 32 % en masse de particules de silice de 25 nm de diamètre.

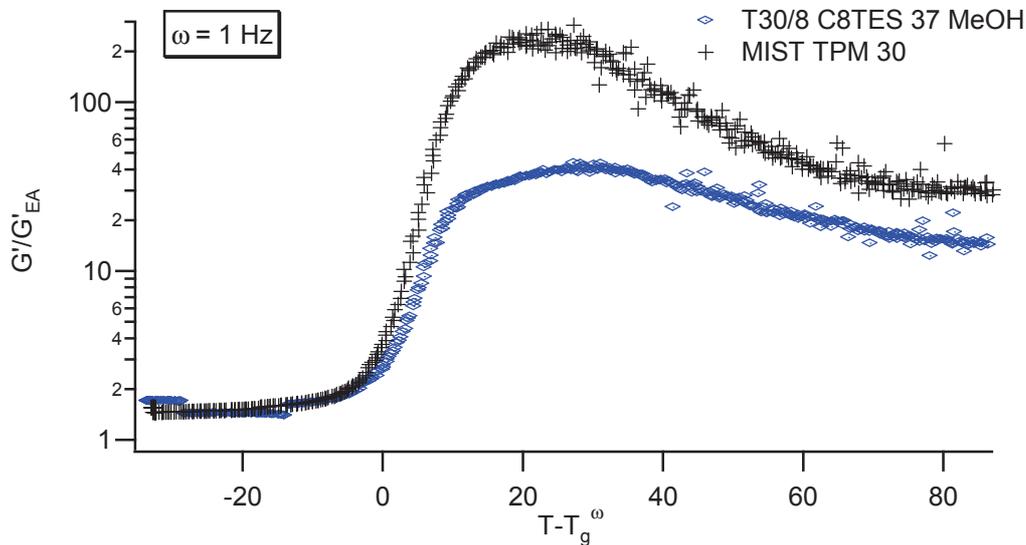


Figure II.33 : Evolution de  $R'$  en fonction de  $T - T_g^\omega$  pour de la silice greffée C8TES ou TPM à des concentrations équivalentes et des tailles de billes équivalentes

L'allure des courbes est globalement la même pour les deux échantillons.

La hauteur du pic de renforcement  $R'$  est plus faible dans le cas du système INC (T30 C8TES), où les interactions particule/matrice sont assurées par des liaisons hydrogène. Le pic est également plus large.

Ensuite, la valeur de  $R'$  à haute température est plus importante pour le système IC, lorsque les particules et la matrice sont reliées par des liaisons covalentes.

**Valeur de  $R'$  au maximum**

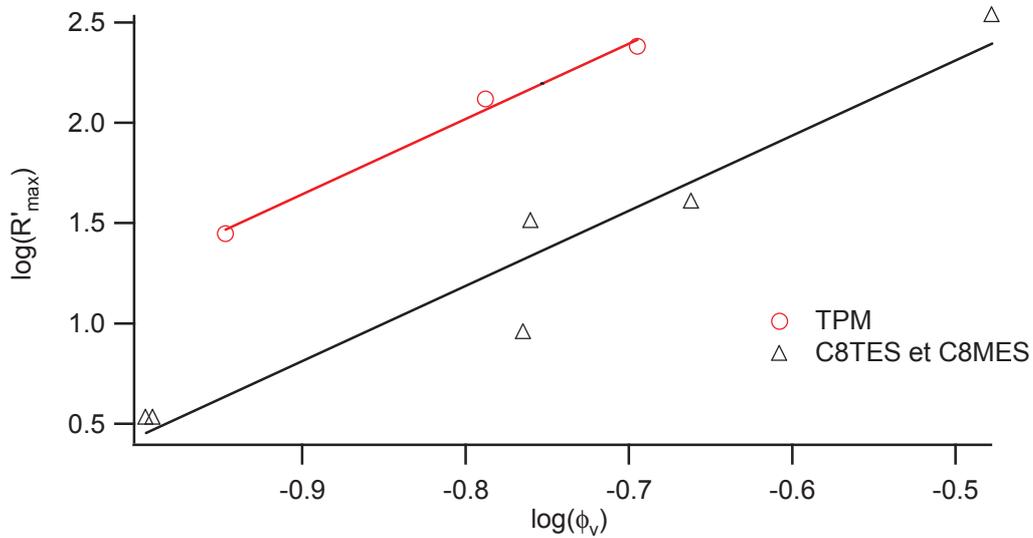


Figure II.34 : Evolution de  $R'_{max}$  en fonction de la fraction volumique pour des silice greffée C8TES ( $\Delta$ ) ou TPM ( $\circ$ )

A taille de silice constante, l'évolution de  $R'_{max}$  avec la fraction volumique suit une loi de puissance, l'exposant obtenu est de l'ordre de 3. La différence réside dans l'ordonnée à l'origine plus élevée lorsqu'il y a des liaisons covalentes aux interfaces.

**Position du pic de  $R'$  :**

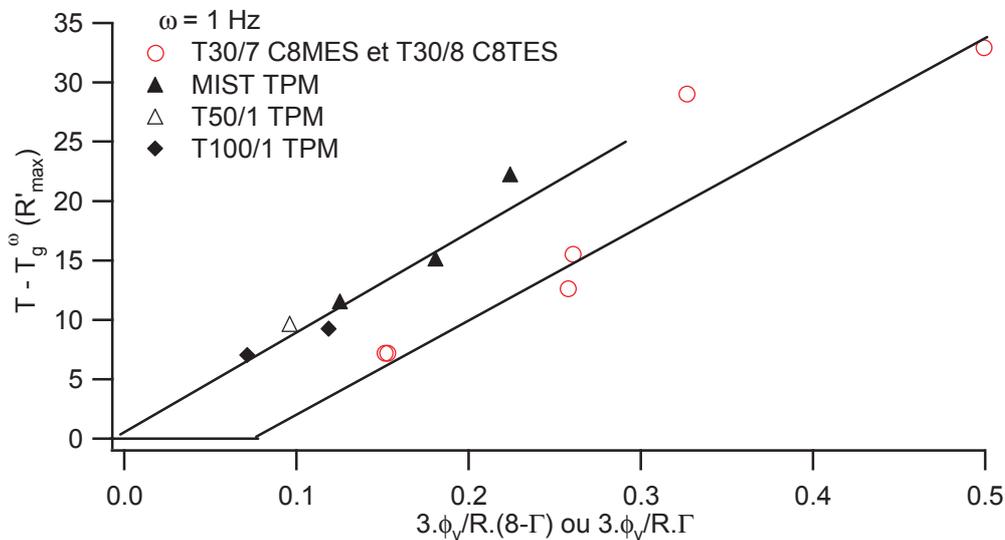


Figure II.35 : Evolution de la position  $R'_{max}$  en fonction de la fraction volumique pour des silice greffée C8TES ( $\circ$ ) ou TPM ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ )

Dans les deux cas, la position du pic varie linéairement avec la quantité d'interfaces présente par unité de volume. Pour les systèmes IC, on observe une proportionnalité alors que pour les systèmes INC, il faut atteindre une quantité de surface seuil pour observer un décalage positif. On peut également noter dans le cas des systèmes INC une inversion de la variation des fréquences aux faibles concentrations qui n'est pas observé pour les systèmes IC.

## II.4.2 Comportement à haute température

L'allure générale des effets observés sur les systèmes IC et INC près de la  $T_g$  ne diffèrent pas. Il existe un effet nette de la fréquence identique, par contre la hauteur de  $R'$  max et du plateau est inférieure pour les systèmes INC par rapport aux systèmes IC. Les seules différences sont observées aux faibles concentrations. Nous allons ici comparer plus précisément la réponse mécanique des échantillons IC et INC dans le domaine caoutchoutique de la matrice non renforcée. La figure II.36 Compare les valeurs de renforcement  $R'$  mesurées sur des systèmes contenant environ 15 % en volume de particules de 42 nm de diamètre

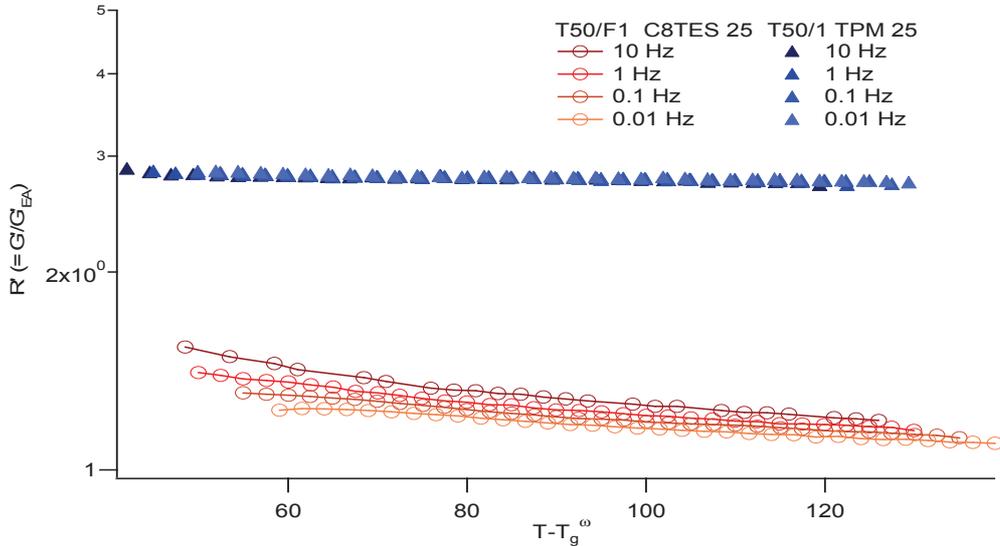


Figure II.36 : Evolution de  $R'$  dans le domaine caoutchoutique en fonction de  $T - T_{g,vol}(\omega)$  pour la silice T50/F1 C8TES 25 et T50/1 TPM 25

On note des différences entre les deux familles d'échantillons renforcés.

La première différence se situe dans la valeur du renforcement  $R'$ , à même température et fréquence. Sa valeur est nettement plus importante pour les systèmes IC.

On remarque également que, pour les systèmes INC,  $R'$  reste dépendant de la fréquence à haute valeur de  $T - T_g^\omega$ . Pour les systèmes IC, à l'inverse, le renforcement atteint une valeur plateau indépendante de la fréquence. Toutes ces remarques sont valables quelles que soient la taille et la concentration des particules.

### ***Variation du module à haute température en fonction de la quantité d'interface:***

Dans les deux cas, la valeur du module à haute température varie selon une loi exponentielle en fonction de la quantité d'interactions aux interfaces qui est fixée pour les systèmes IC par la variable  $3 \cdot \phi_v \cdot \Gamma / R$  et pour les systèmes INC par  $3 \cdot \phi_v \cdot (8 - \Gamma) / R$ . La figure II.37 compare les variations obtenues pour chacun de ces systèmes :

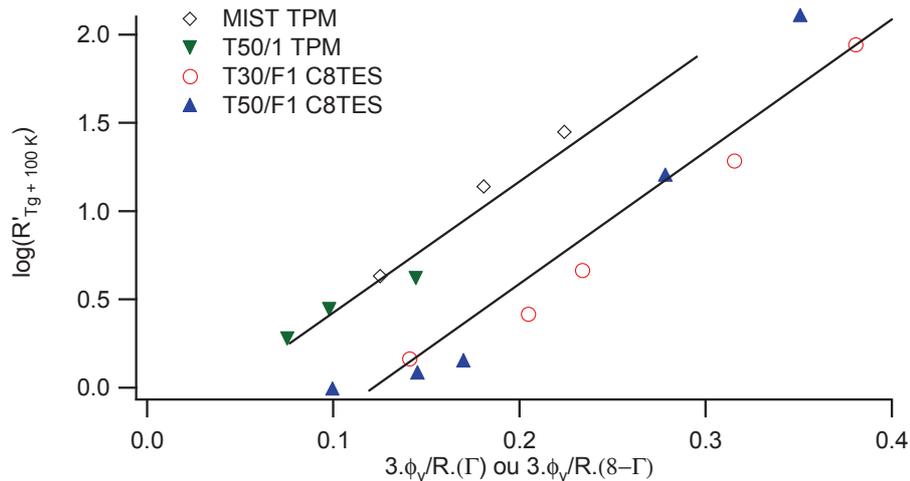


Figure II.37 : Evolution de la hauteur de  $R'$  à  $T - T_g^0 = 100$  K pour les silices C8TES et TPM

Les pentes de  $\log(R')$  en fonction de la quantité d'interface sont de l'ordre de 7 pour les systèmes INC (greffon C8TES) et pour les systèmes IC (greffon TPM). La seule différence réside dans la valeur de l'ordonnée à l'origine. Pour les systèmes IC, l'ordonnée à l'origine est nulle alors que pour les systèmes INC, elle est négative. C'est-à-dire que pour les systèmes INC, il faut atteindre un nombre d'interaction minimal, pour que le renforcement  $R'$  augmente sensiblement.

## II.5 Bilan des mesures viscoélastiques dans le domaine linéaire

### Viscoélasticité linéaire près de $T_g$

Tout d'abord, les mesures viscoélastiques près de  $T_g$  ont révélé l'existence d'un pic de renforcement  $R'$  visible au dessus de la  $T_g$  de l'élastomère pur.

La forme et de la position de ce pic varient avec la fréquence, la concentration en particule et la nature des interactions aux interfaces.

- *Effet de la fréquence* : Lorsque la fréquence augmente, la hauteur du pic de renforcement  $R'$  diminue et il s'élargit.
- *Effet de la concentration* : Lorsque la concentration en particule augmente la hauteur du pic de renforcement  $R'$  augmente et le pic s'élargit
- *Effet de la force d'interaction* : Lorsque l'on passe d'interactions covalentes à des interactions de types liaisons hydrogène la hauteur du pic de renforcement  $R'$  diminue et la largeur du pic augmente.

Dans le chapitre III nous tenterons d'identifier les mécanismes à l'origine des différentes variations observées en fonction de température, fréquence et concentration en particule pour la position et l'amplitude du maximum de renforcement  $R'$ .

### Viscoélasticité linéaire dans le domaine caoutchoutique

Lors de sa thèse J.Berriot avait mis en évidence l'existence d'une nouvelle loi de superposition Temps-Température pour des systèmes IC, montrant que le renforcement  $R'$

était contrôlé par la variable  $\frac{T_{g,vol}(\omega)}{T - T_{g,vol}(\omega)}$  à état de dispersion fixe. Nous retrouvons

cette équivalence température-fréquence pour les systèmes IC renforcés par des particules de grandes tailles. Dans la transition du régime dilué vers le régime confiné, on observe des écarts à la loi de superposition  $T-\omega$  prédite dans le cadre d'une approximation cœur-coquille. Les écarts à cette loi de superposition sont plus marqués pour les systèmes INC.

Nous avons montré que la loi de superposition  $R(Tg^0/(T-Tg^0))$  n'est pas valable pour les systèmes non covalents. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre III.

## Partie III Propriétés plastique des polymères confinés

Nous avons, dans la partie précédente, détaillée le comportement mécanique en régime linéaire de nos différents échantillons, sur un large intervalle de température allant de  $T_g - 20$  à  $T_g + 100$ . Nous allons maintenant nous intéresser à leurs propriétés en régime cyclique non-linéaire, dans le régime des hautes températures :  $T > T_g + 50K$ .

Payne [13] a bien décrit le comportement des élastomères chargés soumis à des déformations d'amplitude croissante. Il a pu décrire l'apparition d'une décroissance du module associé à une dissipation de l'énergie. Ce phénomène est expliqué de façon phénoménologique par de nombreuses théories comme nous l'avons vu dans le premier chapitre. L'effet Payne est associé à la destruction du réseau d'agrégats ou bien à l'adsorption/désorption de chaînes en surface de particule.

Dans cette partie nous allons tout d'abord nous attacher à décrire les phénomènes observés selon les interactions existants aux interfaces : liaisons covalentes ou d'interactions non covalentes. Nous compléterons cette étude, par l'analyse du comportement observé lorsque l'on gonfle partiellement nos élastomères renforcés en présence de solvant.

### III.1 Systèmes IC

Dans sa thèse J.Berriot observe une non-linéarité sur des systèmes IC, ayant de mauvais états de dispersion. La non-linéarité disparaît lorsque l'arrangement des particules devient de plus en plus ordonné.

Il en déduit que cette non-linéarité mécanique observée aux faibles déformations est la conséquence de la plastification de couches vitreuses se recouvrant partiellement. L'amplitude de la non-linéarité est donc reliée au nombre de ponts vitreux dans le système. Ce phénomène s'accompagne d'une dissipation d'énergie.

Dans cette partie nous allons présenter le comportement observé sur nos différents systèmes. Tout d'abord en l'absence de solvant puis en présence de solvant.

#### III.1.1 Non-linéarité sans ajout de solvant

Les mesures en déformation croissante sans solvant ont été réalisées avec des disques de 3 mm d'épaisseur et des diamètres de 8 mm. Pour les températures de 30°C et 50°C les échantillons sont collés avec de la Loctite 406, pour les températures supérieures il est préférable d'utiliser la Loctite 407.

En l'absence de solvant, à faible concentration en particule, nous n'observons pas de non-linéarité sur un large intervalle de déformation comme le montre la figure III.1.

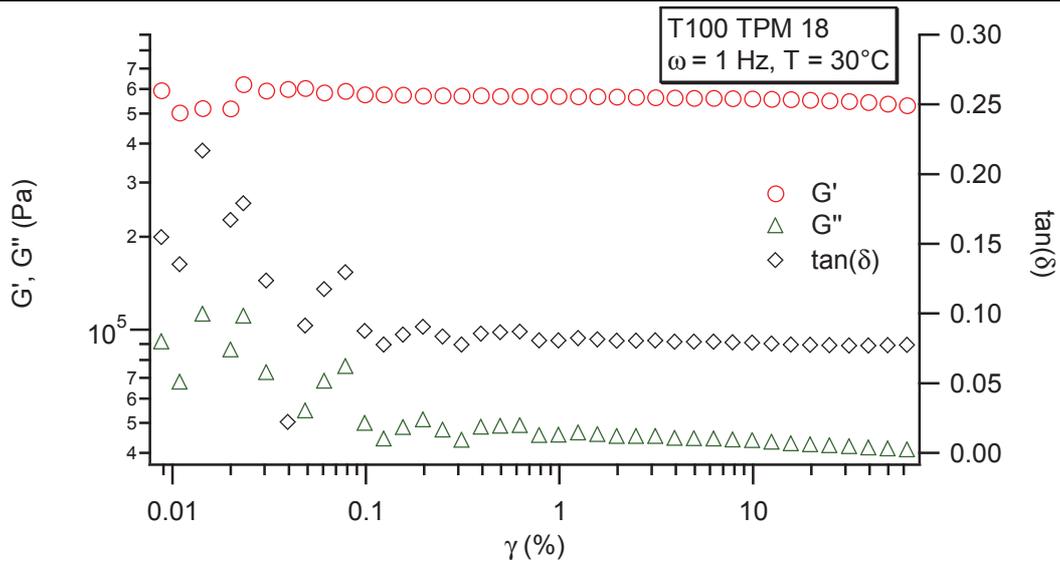


Figure III.1 : Evolution de  $G'$  (○),  $G''$  (◇) et  $\tan(\delta)$  (◆) avec la déformation pour la silice T100 TPM 18 à  $\omega = 1$  Hz,  $\phi_v = 0.1241$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$

Par contre, à forte concentration, la réponse mécanique devient non-linéaire pour des déformations de l'ordre de 1%. Sur la figure III.2, le module  $G'$  présente une forte décroissance vers 1 %, puis se stabilise ou remonte vers 50 % de déformation. La décroissance de  $G'$  est associée à une décroissance de  $G''$  et le rapport  $G''/G' = \tan(\delta)$  présente un maximum vers 10% de déformation.

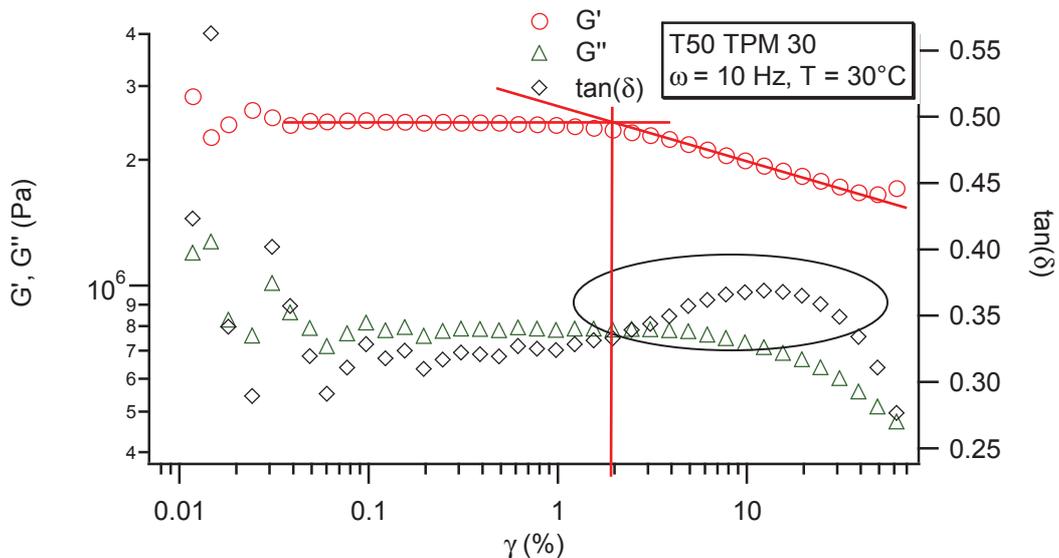


Figure III.2 : Evolution de  $G'$  (○),  $G''$  (◇) et  $\tan(\delta)$  (◆) avec la déformation pour la silice T50/1 TPM 30 à  $\omega = 10$  Hz,  $\phi_v = 0.216$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$

### III.1.1.1 Influence de la température

L'effet Payne est un phénomène très sensible à la température de l'expérience. L'augmentation de la température sur un même échantillon subissant la même déformation donne :

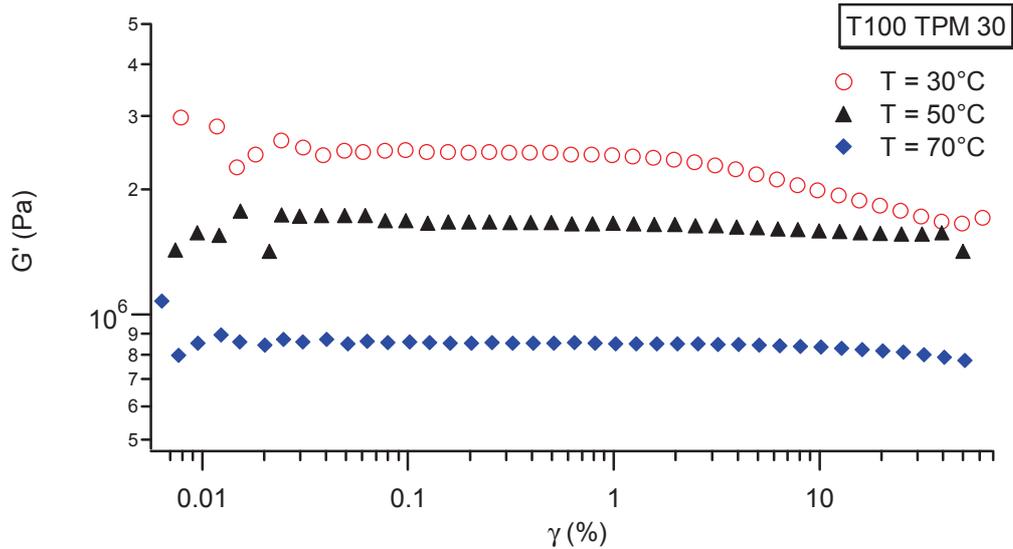
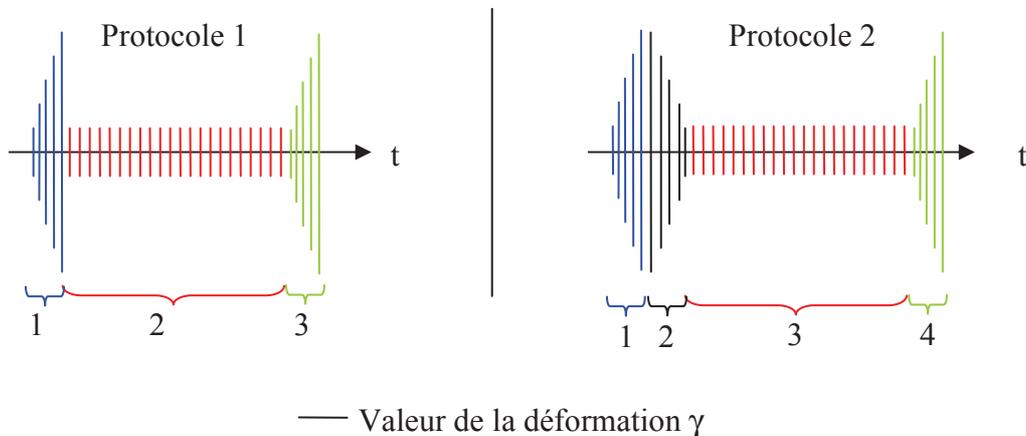


Figure III.3 : Evolution de  $G'$  avec la déformation pour la silice T100/1 TPM 30 à  $\omega = 1$  Hz,  $\phi_v = 0.2893$  pour des températures allant de 30°C à 70°C

Nous notons que pour l'échantillon T100 TPM il existe un effet non linéaire à une température de 30°C, par contre dès que la température est à 50°C cette non linéarité disparaît.

### III.1.1.2 Récupération du module

Nous avons effectué deux types de mesures différentes pour mesurer le recouvrement du module après une déformation large, dans le régime non-linéaire de l'échantillon :



Le protocole 1 se compose de 3 étapes :

Etape 1 : l'échantillon subit des cycliques de déformation d'amplitude croissante

Etape 2 : on mesure le recouvrement du module dans le régime linéaire

Etape 3 : on soumet l'échantillon à une deuxième série de déformation cyclique d'amplitude croissante. On compare sa réponse à celle mesurée au cours de l'étape 1

Le protocole 2 est composé de 4 étapes :

Etape 1 : l'échantillon subit des déformations cycliques d'amplitude croissante

Etape 2 : il subit des déformations cycliques d'amplitude décroissantes

Etape 3 : on mesure le recouvrement du module dans le régime linéaire

Etape 4 : on soumet l'échantillon à une deuxième série de déformation cyclique d'amplitude croissante. On compare sa réponse à celle mesurée au cours de l'étape 1

Ce deuxième protocole permet de supprimer les relaxations rapides si elles existent. La récupération pendant l'étape 3 devrait donc être différente de celle mesurée avec le protocole 2.

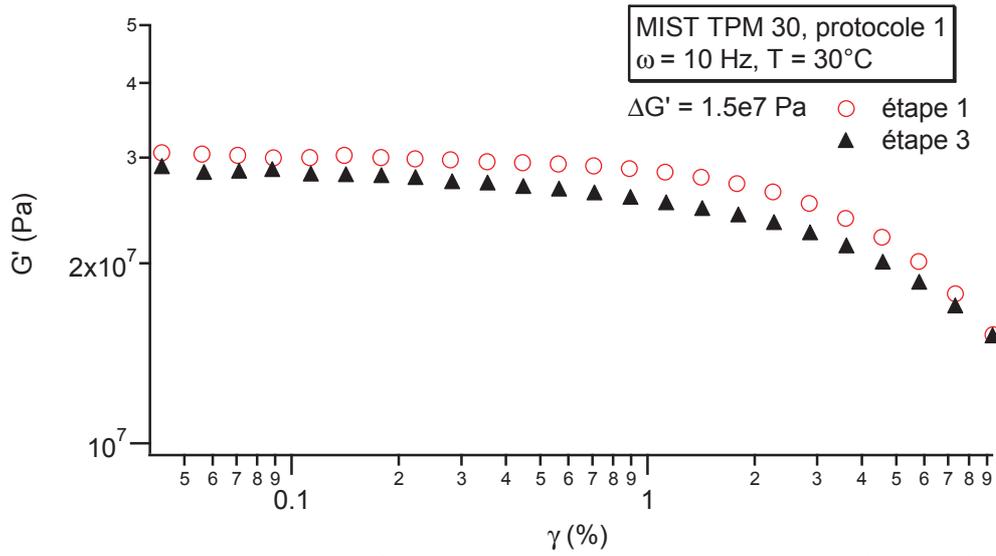


Figure III.4 : Evolution du module  $G'$  avec la déformation pour un système renforcé MIST TPM 30, protocole 1, étape 1 et 3

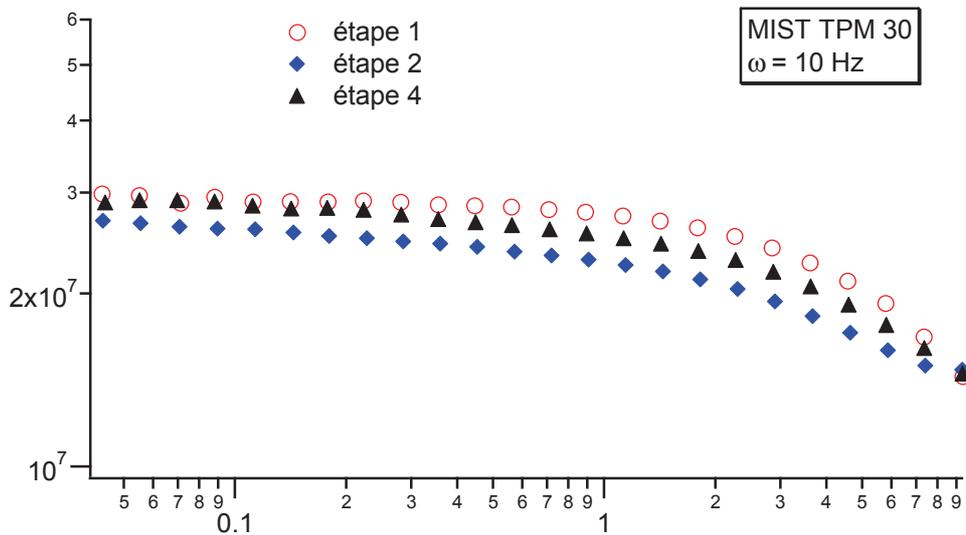


Figure III.5 : Evolution du module  $G'$  avec la déformation pour un système renforcé MIST TPM 30, protocole 2, étape 1, 2 et 4

La figure III.6 présente l'évolution du module mesuré au cours de l'étape 2 du protocole 1 et l'étape 3 du protocole 2 sur un échantillon IC – le MIST TPM :

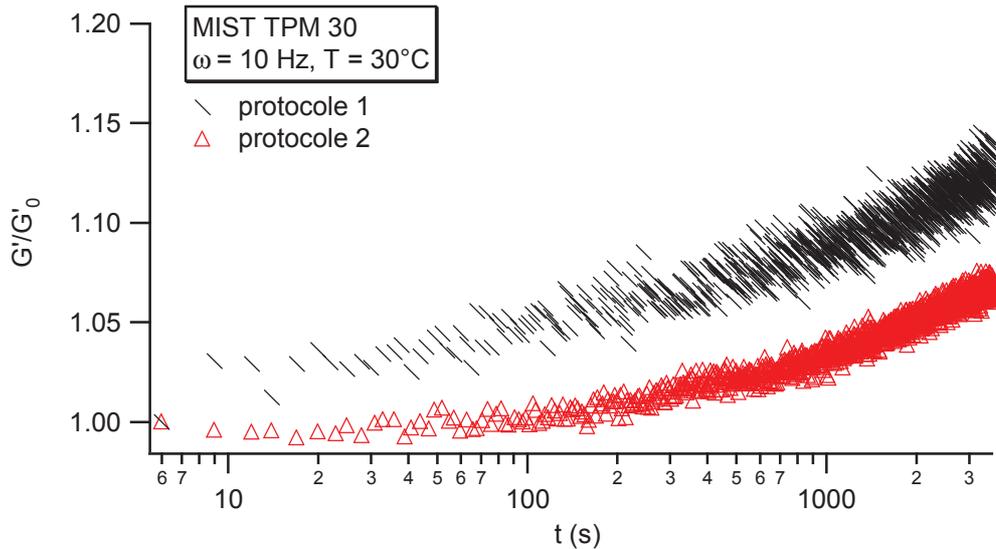


Figure III.6 : Evolution de  $G'/G'_0$  pendant la période de récupération des protocoles 1 et 2 pour le système MIST TPM 30

On observe la même allure de cinétique de recouvrement du module avec les deux protocoles. On ne distingue pas la présence d'un mécanisme rapide de recouvrement. Il y a un petit effet de protocole mais celui-ci reste inférieur à 10 % et ne sera pas rediscuté.

Le protocole utilisé pour mesurer l'effet Payne est détaillé en annexe.

### III.1.2 Non-linéarité en présence de solvant

Les mesures en solvant ne sont pas réalisables avec la géométrie plan-plan, la Loctite 406 et 407 ne résistant pas à la présence de toluène ou de 1,2-dichloroéthane. Nous avons donc utilisé la géométrie de torsion rectangulaire avec des dimensions de barreaux de 5 mm de large (non gonflé), 1 mm d'épaisseur (non gonflé) et la hauteur a été ajustée en fonction de la largeur gonflé pour être toujours supérieure à cette valeur. Pour estimer la concentration en toluène, on pèse l'échantillon avant et après la mesure mécanique. Le détail du protocole et du montage expérimental est reporté en annexe 6 (p 203 - 204).

Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons partiellement gonflés en toluène. Pour limiter l'évaporation du solvant pendant l'expérience, la mesure est effectuée à  $30^\circ\text{C}$  et en présence d'une atmosphère chargée en toluène. Sur la figure III.7, nous présentons la réponse de l'échantillon MIST TPM 30 contenant une concentration en toluène de 17.2 % en volume de toluène. La concentration en particule de l'échantillon est passée de 0.2 % en volume à l'état sec à 0.17 % en volume en présence de solvant. Par ailleurs, les mesures de RMN  $^1\text{H}$  en présence de solvant, ont montré que, à cette fraction volumique en toluène, l'épaisseur de la couche vitreuse est de l'ordre de 3.7 nm.

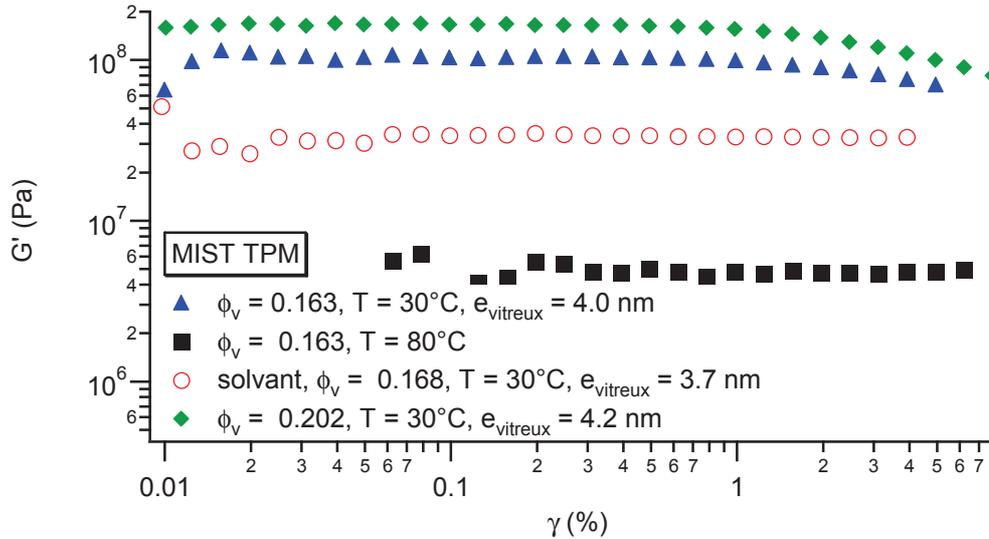


Figure III.7 : Evolution de  $G'$  pour le système MIST TPM 25 (▲, ■), le système MIST TPM 30 gonflé par du toluène (○) et le système MIST TPM 30 sans solvant (◆),  $\omega = 10$  Hz

La présence de solvant fait totalement disparaître l'effet Payne. On compare la réponse du matériau gonflé à l'échantillon sec MIST TPM 25 qui contient la même concentration en particule et dont la couche vitreuse à une épaisseur de 4nm à 80°C. On note que les deux échantillons ont une réponse mécanique similaire sur cet intervalle de déformation.

On note également que la mesure de l'effet Payne pour un système MIST TPM 25 à haute température ne présente pas d'effet non-linéaire sur la gamme de déformation étudiée. L'ajout de solvant est à peu près équivalent à l'augmentation de la température pour un système à concentration en particule équivalent.

## III.2 Systèmes INC

### III.2.1 Comportement non linéaire des échantillons secs.

#### III.2.1.1 Existence de deux mécanismes de dissipation

Aux faibles concentrations en particule, nous observons une faible non-linéarité, pour des déformations supérieures à 10%. Par contre son amplitude est faible et nous n'observons pas de dissipation d'énergie forte.

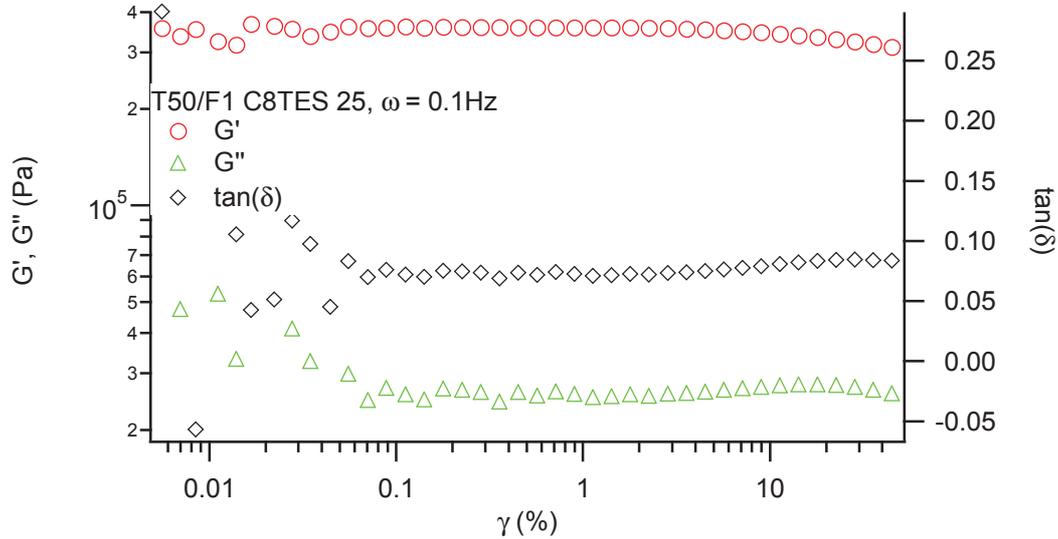


Figure III.8 : Evolution de  $G'$  (O),  $G''$  ( $\Delta$ ) et  $\tan(\delta)$  ( $\diamond$ ) avec la déformation pour la silice T50/F1 C8TES 25 à  $\omega = 1$  Hz,  $\phi_v = 0.153$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$

Lorsque la concentration en silice est plus importante, la décroissance du module se fait en deux temps :

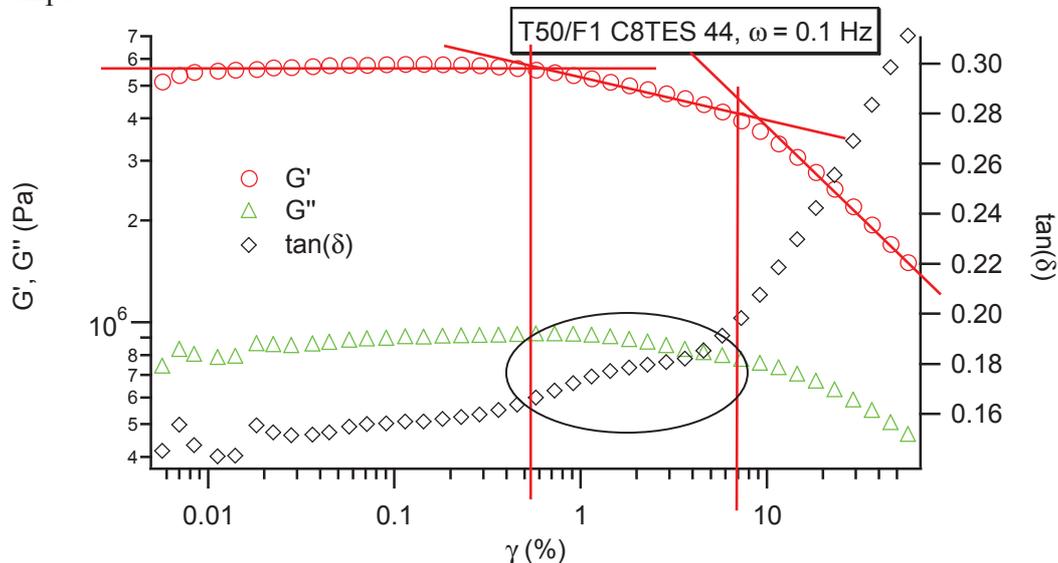


Figure III.9 : Evolution de  $G'$  (O),  $G''$  ( $\Delta$ ) et  $\tan(\delta)$  ( $\diamond$ ) avec la déformation pour la silice T50/F1 C8TES 44 à  $\omega = 1$  Hz,  $\phi_v = 0.293$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$

Une première décroissance est observée sur une gamme de déformation intermédiaire (1 à 10%), puis une deuxième est visible au-delà de 10%. A chacune de ces décroissances est associé un pic de dissipation, visible sur la courbe de  $\tan(\delta)$ . Les deux pics observés alors se chevauchent. Il existerait donc deux mécanismes distincts gouvernant le comportement non-linéaire des systèmes INC.

Enfin, nous n'observons pas de plateau à haute déformation sur la gamme des déformations sondée.

### III.2.1.2 Effet de la fréquence

Nous allons ici comparer les courbes mesurées à différentes fréquences pour des déformations croissantes sur des systèmes INC. On s'est placé à  $T - T_{g,\omega}$  constante. La figure III.11 présente les résultats obtenus pour différentes fréquences à  $T - T_{g,\omega} = 61^\circ\text{C}$  pour l'échantillon T50/F1 C8TES 44.

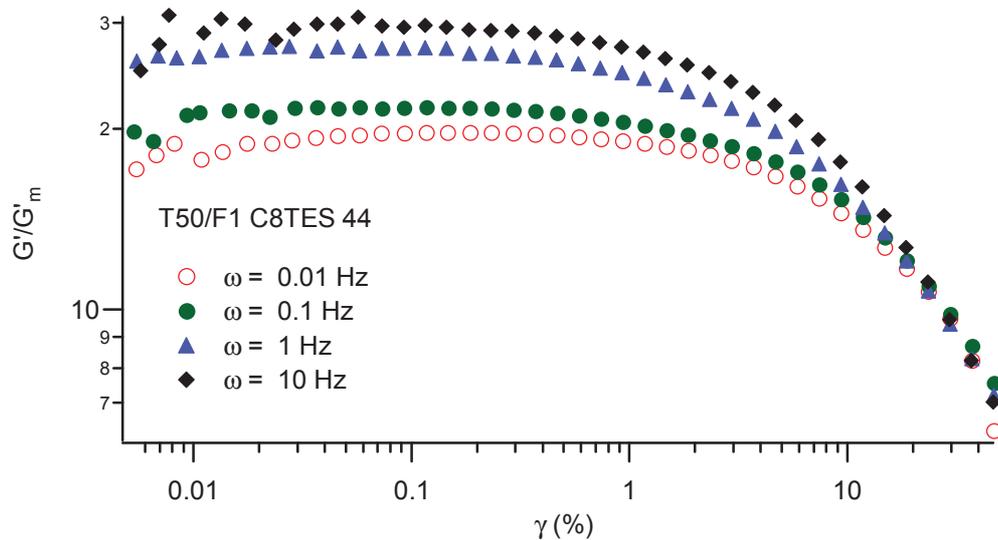


Figure III.10 : Evolution de  $G'/G'_{matrice}$  avec la déformation pour la silice T50/F1 C8TES à  $T - T_g^\omega$

Les courbes ne se superposent pas aux faibles déformations, en accord avec ce qui a été observé en régime linéaire. Il semble cependant que les courbes tendent vers la même valeur aux hautes déformations. On peut cependant essayer de superposer les courbes mesurées à l'équivalence  $(T-\omega)$  de la matrice non renforcée. Pour cela on norme les valeurs de module par leur valeur dans le régime linéaire. On multiplie l'échelle de l'amplitude de la déformation par un facteur  $k$ .

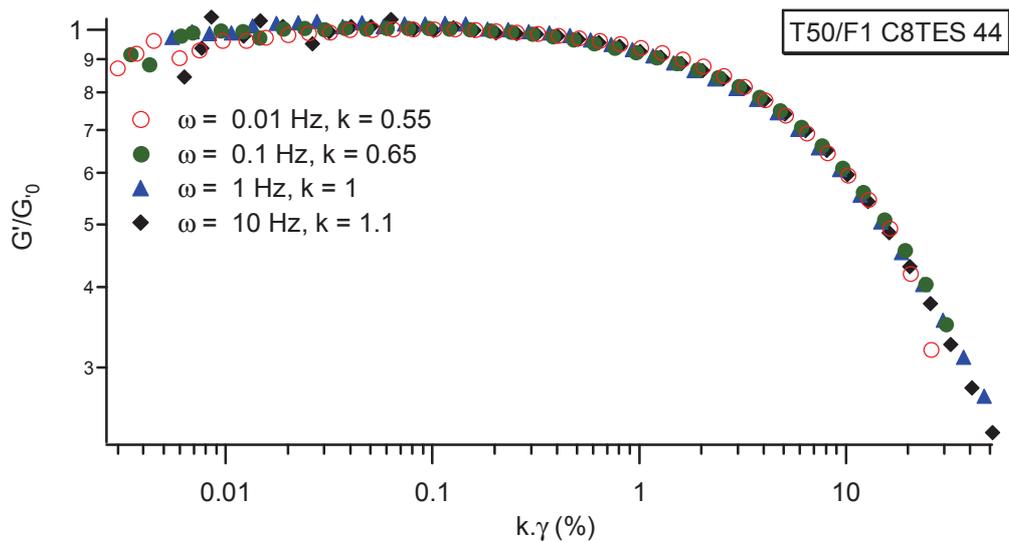


Figure III.11 : Evolution de  $G'/G'_0$  avec  $k.\gamma$  pour le système T50/F1 C8TES 44 à  $T - T_g^\omega$

La figure III.13 présente la variation de  $k$  en fonction de la fréquence.

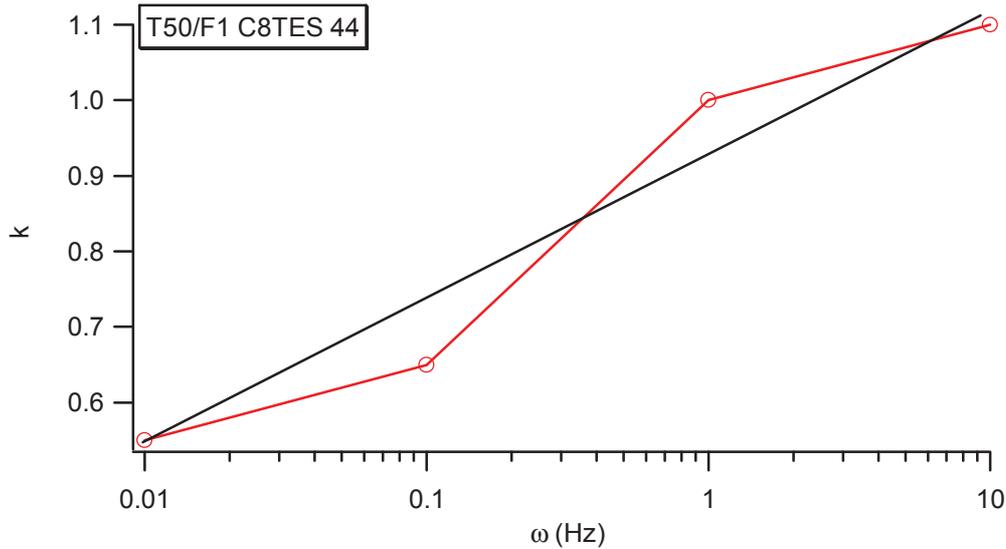


Figure III.12 : Evolution du facteur de glissement  $k$  avec la fréquence pour le système T50/F1 C8TES 44

Il semblerait que la variation soit linéaire également avec  $\log(\omega)$ . Il faudrait cependant plus de mesure pour le confirmer.

Fréquence (Hz)	k(Linéaire)	k(Non-linéaire)
0.01 Hz	0.8	0.55
0.1 Hz	0.9	0.65
1 Hz	1	1
10 Hz	1.1	1.1

Tableau III-1 : Evolution du facteur de décalage pour la superposition pour le système renforcé T50/F1 C8TES pour le domaine linéaire et non-linéaire

### III.2.1.3 Récupération du module

On a réalisé ces mesures sur un échantillon T50/F1 C8TES 44 en utilisant le protocole 1 puis le protocole 2.

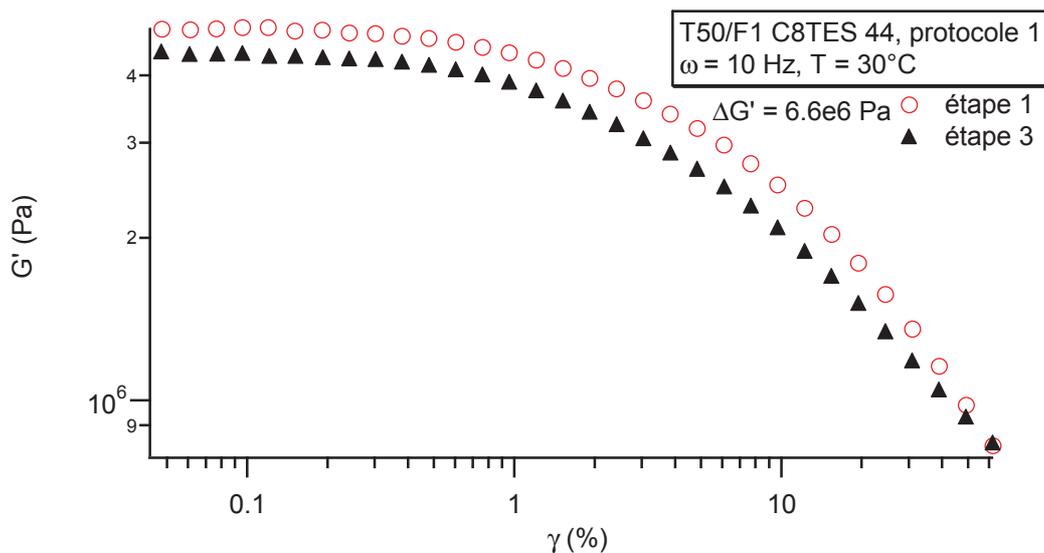


Figure III.13 : Evolution du module  $G'$  avec la déformation pour un système renforcé MIST TPM 30, protocole 1, aller 1 et 2

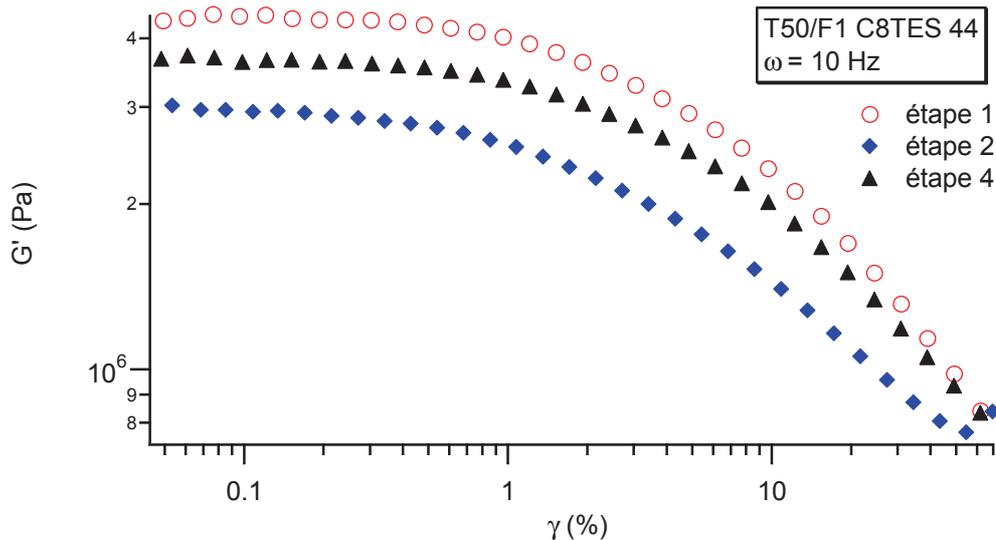


Figure III.14 : Evolution du module  $G'$  avec la déformation pour un système renforcé MIST TPM 30, protocole 2, aller 1 et 2 et retour 1

La figure III.15 présente l'évolution du module mesuré au cours de l'étape 2 du protocole 1 et l'étape 3 du protocole 2 sur un échantillon INC – le T50/F1 C8TES 44 : Sur la courbe de recouvrement mesurée avec le protocole 1, on relève deux cinétiques de récupération. Pour mieux visualiser l'effet il faut le comparer à la figure III.5 de ce même chapitre. Une première rapide aux temps courts, puis une plus lente aux temps longs.

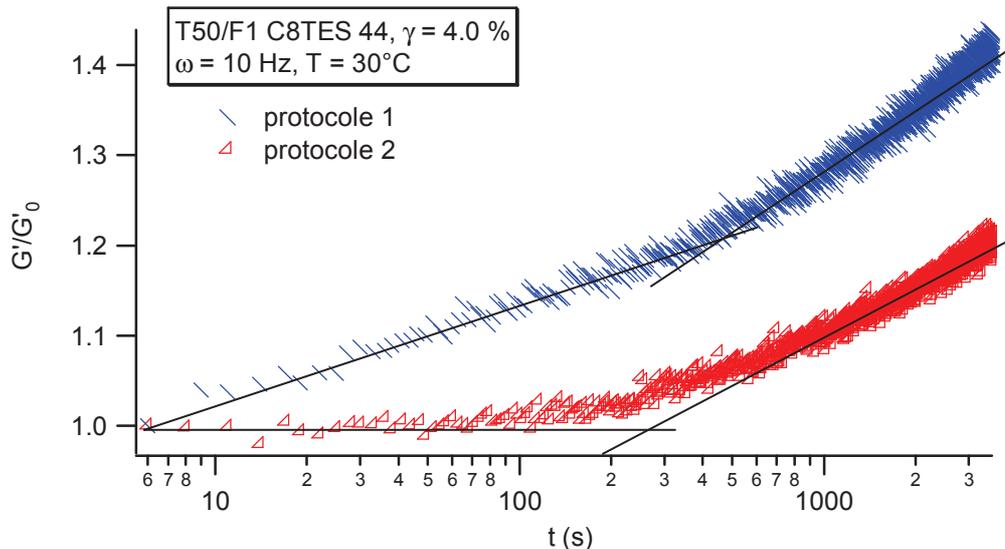


Figure III.15 : Evolution de  $G'/G'_0$  pendant la période de récupération des protocoles 1 et 2 pour le système MIST TPM 30

Le mécanisme rapide est éliminé par le protocole 2.

## III.2.2 Comportement non linéaire en présence de solvant

### III.2.2.1 En présence de toluène

La figure III.16 présente les variations de  $G'$  en fonction de l'amplitude de la déformation mesurée sur un échantillon T50/F1 C8TES partiellement gonflé avec du toluène. On a normé le module par la valeur du module  $G'_0$  mesuré dans le régime linéaire aux faibles déformations. La fraction volumique de solvant variant de 0.063 à 0.18 en volume, ce qui correspond à des taux de gonflement  $Q$  allant de 1.1 à 1.35. La figure III.17 montre l'évolution de  $\tan(\delta)$  en fonction de la déformation pour des concentrations en solvant

variable. Comme pour la figure III.16, nous avons normé  $\tan(\delta)$  par la valeur mesurée dans le régime linéaire sur ce même échantillon  $\tan(\delta)_0$ .

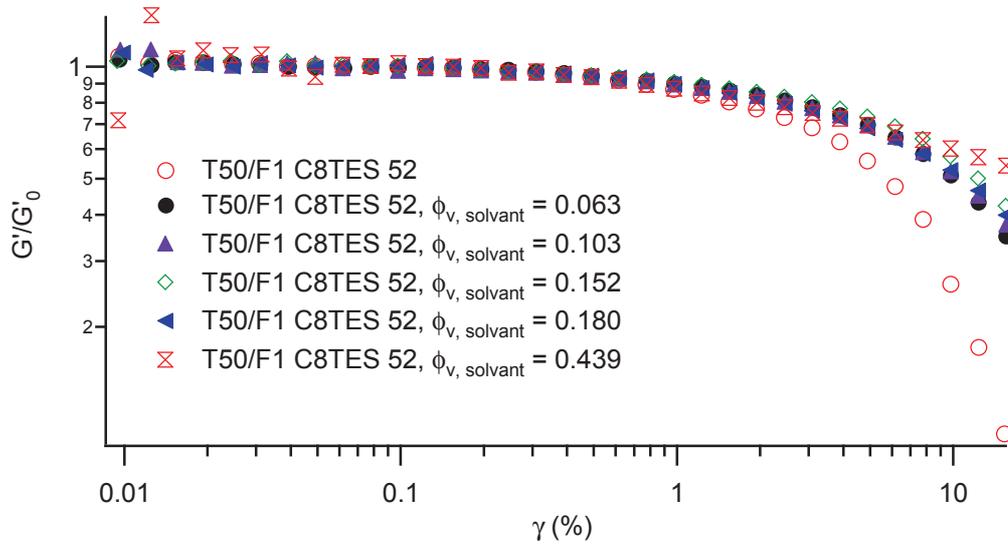


Figure III.16 : Evolution de  $G'/G'_0$  pour l'échantillon T50/F1 C8TES 52 contenant des fractions volumiques en toluène variable

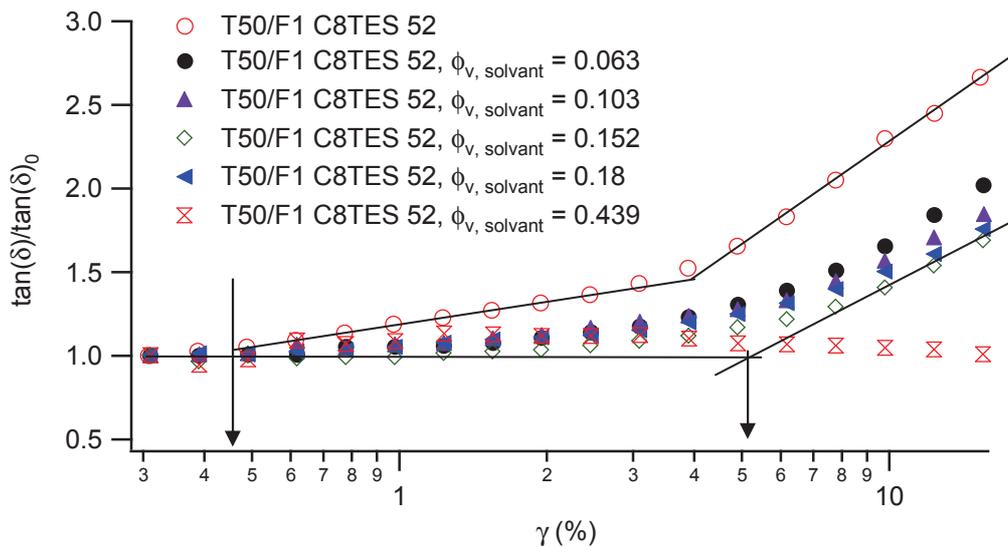


Figure III.17 : Evolution de  $\tan(\delta)/\tan(\delta)_0$  pour l'échantillon T50/F1 C8TES 52 gonflé avec des concentrations variables en toluène

Temps d'immersion	0	5min	10min	20min	30min	60min	240min	max RDA
$\Phi_{\text{solvant}}$	0	0.063	0.103	0.152	0.180	0.275	0.439	0.424
$\Phi_{\text{silice}}$	0.37	0.346	0.331	0.313	0.302	0.268	0.212	0.207
Q	1	1.05	1.08	1.13	1.16	1.27	1.52	1.55
Q <sub>max</sub> avec toluène : T50/F1 C8TES 52 = 2.5								

Tableau III-2 : Récapitulatif des taux de solvant et du taux de gonflement observé pour les mesures RDA en solvant pour le système T50/F1 C8TES

Ces résultats montrent que l'effet Payne n'est pas totalement supprimé en présence de toluène. Seule, la première dissipation visible entre 0.5 et 5 % de déformation disparaît. La deuxième dissipation est en revanche toujours présente, alors même que le taux de gonflement de l'échantillon par le toluène est maximum ( $Q = 2.5$ ).

Un des mécanismes impliqués dans le comportement non-linéaire semble donc être éliminé par l'ajout de solvant, alors que le second perdure en présence de molécules de solvant.

### III.2.2.2 En présence d'un autre solvant : 1,2-dichloroéthane

Les mesures du gonflement maximum à l'équilibre et les mesures de RMN  $^1\text{H}$  ont montré que le toluène ne pénétrait pas jusqu'à la surface de la silice et donc ne permettait pas de désorber les chaînes polymères liées via des liaisons H avec la surface des particules. Il est donc toujours possible que sous l'effet de la déformation, les chaînes se détachent de la surface des silices sous l'effet d'une déformation locale d'amplitude suffisante. Ce mécanisme pourrait être à l'origine de la non-linéarité observée aux grandes déformations (supérieures à 1%)

Pour vérifier cela, nous avons décidé d'utiliser un autre solvant, ayant plus d'affinité que le toluène vis-à-vis de la surface des silices et pas volatil. Nous avons donc choisi le 1,2-dichloroéthane. Le taux de gonflement maximum mesuré avec ce solvant pour l'échantillon T50/F1 C8TES 52 est de 6.1 c'est-à-dire bien supérieur à celui mesuré dans le toluène (2.5) et donc, on peut penser que une grande partie des liaisons H existant dans l'échantillon sec entre la matrice et les silices ont disparu. Nous avons réalisé une mesure sur un échantillon contenant 70% en volume de 1,2-dichloroéthane, ce qui correspond à un taux de gonflement de 4.

Sur la figure III.18, on constate que l'amplitude de la non-linéarité est très fortement diminuée en présence de 1,2-dichloroéthane. Elle ne disparaît pas totalement cependant. Cela est peut être du au fait que quelques chaînes sont encore absorbées aux interfaces particule/matrice. La  $\tan(\delta)$  (cf. figure III.18) quand à elle reste constante sur l'intervalle de déformation sondé.

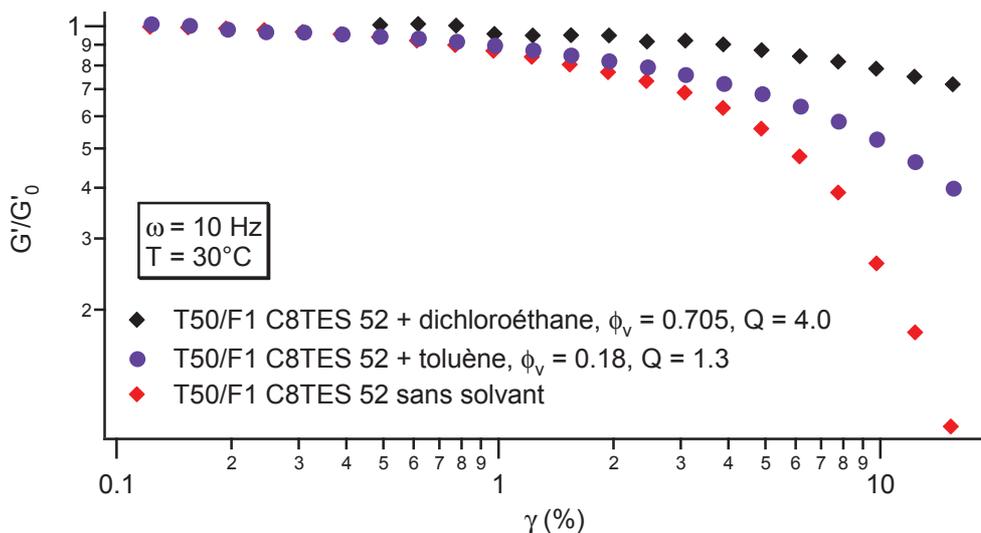


Figure III.18 : Evolution de  $G'$  pour de la silice T50/F1 C8TES 52 sans solvant (◇), gonflé par du toluène (●) ou du 1,2-dichloroéthane (◆)

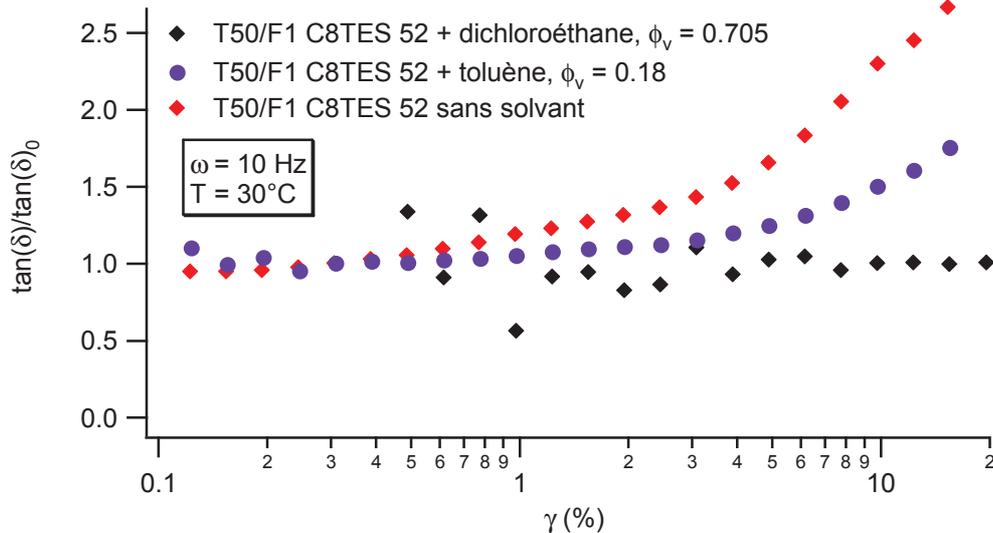


Figure III.19 : Evolution de  $\tan(\delta)$  pour de la silice T50/F1 C8TES 52 sans solvant ( $\blacklozenge$ ), gonflé par du toluène ( $\bullet$ ) ou du 1,2-dichloroéthane ( $\blacklozenge$ )

Pour confirmer que ce deuxième mécanisme est relié à un phénomène de désorption de chaînes polymère il faudrait corréler l'amplitude de la non-linéarité au nombre de chaîne adsorbée dans l'échantillon renforcé gonflé par rapport à l'échantillon sec. Cela suppose donc de doser par RMN  $^1\text{H}$  la quantité de chaînes adsorbées dans les échantillons renforcés en présence de solvant (toluène et 1,2-dichloroéthane).

### III.3 Bilan

#### Systeme IC

Dans le cas de systèmes IC modèles, on observe une non-linéarité apparaissant pour des déformations d'amplitude de 0.5 à 1 %. Elle est de forte amplitude pour les matériaux fortement concentrés en particules. Elle disparaît lorsque l'on diminue la fraction volumique en silice. D'après l'étude précédente de J.Berriot, cette non-linéarité est associée au ramollissement de ponts vitreux, lorsque la contrainte locale qui s'exerce sur elles est suffisamment élevée. On observe dans ce cas, un seul maximum de dissipation d'énergie. En présence d'une faible quantité de solvant, ce comportement non-linéaire aux faibles déformations est totalement supprimé.

#### Systeme INC

Pour les systèmes INC modèles, on observe une non-linéarité sur toute la gamme de concentration en particule étudiée. Aux faibles fractions volumiques, la non-linéarité est peu marquée mais cependant toujours présente au dessus de 10 % de déformation. Par ailleurs, aux fortes concentrations en particules, on observe deux régimes de décroissance du module avec la déformation, associés chacun à un maximum de dissipation. En présence d'un solvant qui n'élimine pas les liaisons hydrogène polymère/particules, la première décroissance de module disparaît. Seule la deuxième décroissance, visible aux plus fortes amplitudes de déformation, continue à être observée. Elle est fortement atténuée en présence d'un solvant capable d'éliminer les liaisons hydrogènes particule/polymère. Il semble donc qu'il existe un mécanisme supplémentaire, qui intervient lorsque les interactions particule/matrice ne sont pas covalentes. Nous reviendrons dans la discussion sur cette différence de comportement entre les systèmes IC et INC.

## Bilan du chapitre 2

### *Bilan des mesures RMN*

Les mesures de relaxation de l'aimantation transversale avec le temps de relaxation mettent en évidence l'existence de deux populations bien distinctes de polymères quel que soit le type d'échantillon. Nous montrons ainsi que pour des interactions attractives de forces différentes- il existe toujours une couche immobile en surface de la particule.

Nous avons également montré que l'épaisseur de la couche vitreuse est fixée à la fois par la force et le nombre d'interaction existant aux interfaces particules matrice mais aussi par la distance minimale  $h$  bord à bord entre particules. Nous avons construit un diagramme d'état donnant l'évolution d'épaisseur de la couche vitreuse avec la distance moyenne entre particule et la température. Ce diagramme d'état est constitué de trois domaines:

- Régime dilué, correspondant au domaine (Haute température/grandes valeurs de  $h$ ) où l'épaisseur de la couche n'évolue pas avec la distance minimale entre particules
- Régime de recouvrement, c'est à dire le domaine (basse  $T$ / faibles valeurs de  $h$ ), où il y a une décroissance de la couche vitreuse avec la diminution de distance
- Régime confiné domaine des (hautes températures/faibles  $h$ ).où l'épaisseur de couche vitreuse augmente alors que la distance entre particule diminue

Ce diagramme d'état montre pour la première fois que la distance à la particule influence la dynamique des chaînes polymères. Il est général aux systèmes IC et INC. La nature des interactions ne joue que sur les valeurs absolues des épaisseurs et la valeur des paramètres température ou distance  $h$  auxquelles on passe d'un régime à un autre.

L'évolution de la couche vitreuse avec la température est donc plus complexe qu'initialement prévue par le modèle Long et Lequeux [5] ou Long et Merabia [10]. L'épaisseur évoluerait selon la loi suivante :

$$e = e_0 + \delta(h) \frac{T_g^\omega}{T - T_g^\omega}$$

Où,  $e_0$  dépend de la nature des interactions aux interfaces et  $\delta(h)$  varie d'un facteur 2 avec  $h$  et dépend du taux de greffage pour les systèmes IC.

Lorsque l'on ajoute un bon solvant du polymère qui a peu d'affinité avec la surface des particules, le solvant ne pénètre pas jusqu'à la surface de la particule. La première conséquence est que pour les systèmes INC, la présence de solvant ne détruit pas les liaisons H existant entre le polymère et la surface pour ces systèmes. La deuxième conséquence est qu'il n'y a pas de destruction totale de la couche vitreuse mesurée à sec, y compris pour des concentrations en solvant correspondant au taux de gonflement maximum à l'équilibre de l'élastomère renforcé.

### *Bilan des mesures viscoélastiques dans le domaine linéaire*

#### *Viscoélasticité linéaire près de $T_g$*

Tout d'abord, les mesures viscoélastiques près de  $T_g$  ont révélé l'existence d'un pic de renforcement  $R'$  visible au dessus de la  $T_g$  de l'élastomère pur.

La forme et de la position de ce pic varie avec la fréquence, la concentration en particule et la nature des interactions aux interfaces.

- *Effet de la fréquence* : Lorsque la fréquence augmente, la hauteur du pic de renforcement  $R'$  diminue et il s'élargit.
- *Effet de la concentration* : Lorsque la concentration en particule augmente la hauteur du pic de renforcement  $R'$  augmente et le pic s'élargit

- *Effet de la force d'interaction* : Lorsque l'on passe d'interactions covalentes à des interactions de types liaisons hydrogène la hauteur du pic de renforcement  $R'$  diminue et la largeur du pic augmente.

Dans le chapitre III nous tenterons d'identifier les mécanismes à l'origine des différentes variations observées en fonction de température, fréquence et concentration en particule pour la position et l'amplitude du maximum de renforcement  $R'$ .

#### *Viscoélasticité linéaire dans le domaine caoutchoutique*

Lors de sa thèse J.Berriot avait mis en évidence l'existence d'une nouvelle loi de superposition Temps-Température pour des systèmes IC, montrant que le renforcement  $R'$  était contrôlé par la variable  $T_{g,vol}(\omega) / T - T_{g,vol}(\omega)$  à état de dispersion fixe. Nous retrouvons

cette équivalence température-fréquence pour les systèmes IC renforcés par des particules de grandes tailles. Dans la transition du régime confiné, on observe des écarts à la loi de superposition  $T-\omega$  prédite dans le cadre d'une approximation cœur-coquille. Les écarts à cette loi de superposition sont plus marqués pour les systèmes INC. Cependant, les courbes de renforcement  $R'$  ( $Tg/T-Tg$ ) peuvent être superposées si on multiplie la variable  $Tg^0/(T-Tg^0)$  par un facteur  $k$  qui varie comme le logarithme de la fréquence et qui dépend de la distance entre particule.

Nous avons montré que la loi de superposition  $R(Tg^0/(T-Tg^0))$  n'est pas valable pour les systèmes non covalents. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre III.

#### ***Bilan des mesures viscoélastiques dans le domaine non linéaire***

##### *Système IC*

Dans le cas de systèmes IC modèles, on observe une non-linéarité apparaissant pour des amplitudes de déformation de l'ordre de 0.5 à 1 %. Elle est de forte amplitude pour les matériaux fortement concentrés en particules. Elle disparaît lorsque l'on diminue la fraction volumique en silice. Cette non-linéarité est associée au ramollissement de couches vitreuses en contact, lorsque la contrainte locale qui s'exerce sur elles est suffisamment élevée. On observe dans ce cas, un seul maximum de dissipation d'énergie. En présence d'une faible quantité de solvant, ce comportement non-linéaire aux faibles déformations est totalement supprimé.

##### *Système INC*

Pour les systèmes INC modèles, on observe une non-linéarité sur toute la gamme de concentration en particule étudiée. Aux faibles fractions volumiques, la non-linéarité est peu marquée mais cependant toujours présente au dessus de 10 % de déformation. Par ailleurs, on observe deux régimes de décroissance du module avec la déformation, associés chacun à un maximum de dissipation. En présence d'un solvant qui n'élimine pas les liaisons hydrogène polymère/particules, la première décroissance de module disparaît. Seul le deuxième régime, visible aux plus fortes amplitudes de déformation, continue à être observé. Enfin, en présence d'un solvant capable d'éliminer les liaisons hydrogènes particule/polymère, on n'observe plus de comportement non-linéaire sur la gamme de déformation sondée. Il semble donc qu'il existe un mécanisme supplémentaire, à la plastification de couche vitreuse supplémentaire, qui intervient lorsque les interactions particule/matrice ne sont pas covalentes. Nous reviendrons dans la discussion sur l'origine de ce phénomène.

## Références bibliographiques : Mobilité des chaînes de polymères en présence de charges de silices

- [1] J.Berriot; *Thèse de l'université de paris 6*; **2003**
- [2] Carbon black filled natural rubber. 1. Structural investigations; J. C. Kenny, V. J. McBrierty, Z. Rigbi, D. C. Douglass; *Macromolecules*; 1991; 24(2); 436-443
- [3] S.Kaufman, WP Schlichter, DD Davis; nuclear magnetic resonance study of rubber-carbon black interactions; *Journal of polymer science: part A2*; vol.9; p829; **1971**
- [4] EPDM-Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, As Studied by Low-Resolution <sup>1</sup>H NMR; Litvinov, V. M.; Steeman, P. A. M.; *Macromolecules*; **1999**; 32(25); 8476-8490
- [5] Long D., Lequeux F.; Glass transition n van der Waals liquids; *European physical J E* 4; 2001; 371-387
- [6] McBrierty, Packer; *Journal of Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers*; Cambridge University Press: Cambridge; **1993**
- [7] M. Avrami; *J. Phys. Chem.* 7; **1939**; 1103; and *J. Phys. Chem.* 8; **1940**; 212
- [8] Schönhals, Goering, Schick, Frick, Zorn; Polymers in nanoconfinement: what can be learned from relaxation and scattering experiments? ; *Journal of non crystalline solids*; 351; **2005**; 2668
- [9] Chow; Molecular interpretation of the glass transition temperature of polymer-diluent systems; *Macromolecules*; **1980**; 13; 362
- [10] Merabia, Sotta, Long; Heterogeneous nature of the dynamics and glass transition in thin polymer films; *European physical journal*; vol. 15; p 189; **2004**
- [11] On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions; *Phys Review*; **1938**; 53; 322; Guth et Gold
- [12] Kirkpatrick; percolation and conduction; *Reviews of modern physics*; vol 45 (4); **1973**
- [13] AR Payne; *applied polymer science*; **1962** (6:57)

## CHAPITRE 3

### DISCUSSION DES RESULTATS

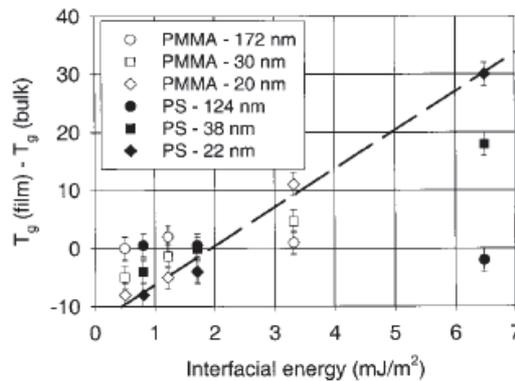


## Introduction

Dans un élastomère renforcé, une quantité importante de polymère est en contact avec la surface des particules. Or il a été observé sur des films minces déposés sur des substrats solides [1] que la dynamique des chaînes polymères est affectée par les interactions existant entre le film polymère et le substrat. Dans la majorité des études, on reporte la variation de la température de transition vitreuse en fonction de l'épaisseur du film polymère et de la force des interactions existant entre le film mince et le substrat.

Lorsque les interactions entre le film et le substrat sont fortes, la température de transition vitreuse augmente lorsque l'épaisseur du film diminue. Ce résultat est observé par exemple lorsqu'il y a des liaisons covalentes ou des liaisons hydrogène à l'interface substrat /polymère. En revanche, la température de transition vitreuse d'un film mince suspendu ou libre est inférieure à celle du matériau massif.

Nous pouvons par exemple regarder les résultats de Fryer [1] qui montre l'évolution de la  $T_g$  pour différentes épaisseurs de films de PMMA et de PS en fonction de la force de l'interaction entre la surface et le polymère :



**Figure 0.1 : Variation de la transition vitreuse du film mince avec la force d'interaction avec le substrat pour des films de PS et de PMMA [1]**

Nous voyons bien ici que pour les films épais ( $> 100$  nm) la  $T_g$  du film n'évolue pas avec la force de l'interaction et est égale à la  $T_g$  du polymère en masse. Lorsque le film a une épaisseur plus faible ( $< 40$  nm), sa  $T_g$  est sensible à la force de l'interaction. Ainsi pour une interaction inférieure à  $1.8$  mJ/m², l'écart de température de transition vitreuse, notée  $T_g(\text{film}) - T_g(\text{masse})$ , est négatif, et d'autant plus négatif que le film est mince. Pour des forces d'interactions supérieures à  $2$  mJ/m², cet écart est cette fois-ci positif, et d'autant plus marqué que la force de l'interaction est forte.

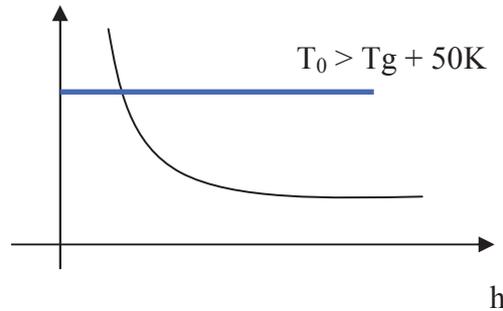
Des effets similaires ont été observés sur les élastomères renforcés lorsque les interactions particule/matrice sont fortes. Par exemple, par RMN, Kauffman [2], Kenny [3] ou encore Litvinov et Steeman [4] ont mis en évidence l'existence d'une zone près des particules ayant la dynamique très ralentie d'un polymère vitreux.

Pour mieux appréhender les propriétés observées sur les élastomères renforcés, Berriot et al [5] ont réalisé un parallèle entre ces observations et les résultats obtenus pour des films minces. Dans cette optique ils ont repris le résultat principal montré par Long et Lequeux [6] qui indique que la  $T_g$  d'une chaîne polymère dépend de sa distance au substrat notée  $h$ , de la  $T_g$  du polymère massif et d'un paramètre d'interaction  $\delta$  selon la relation suivante :

$$T_g(z) = T_g^\omega \cdot \left(1 + \frac{\delta}{z}\right) \quad \text{Équation 0-1}$$

$\delta$  a la dimension d'une longueur. Il est fixé par la force et la nature des interactions existant entre le substrat et le polymère. Ce modèle permet de décrire les variations de  $T_g$  des films minces en fonction de l'épaisseur du film.

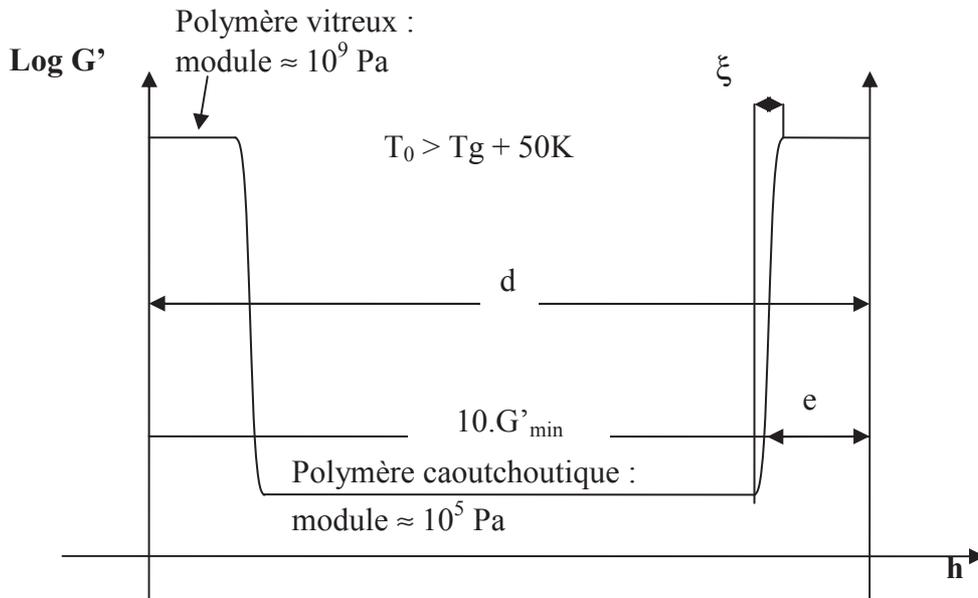
Dans un élastomère renforcé il est alors possible d'envisager la même variation de  $T_g$  à partir de la surface de la particule. Près des particules, on obtient alors le profil suivant de variation de  $T_g$  en fonction de la distance à la surface de la particule  $h$  :



**Figure 0.2 : Evolution de la  $T_g$  en fonction de la distance à particule prédit par le modèle de F.Lequeux et D.Long**

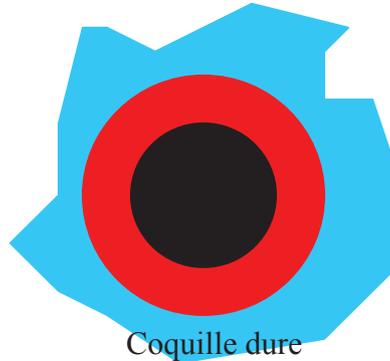
A partir de ce résultat, Berriot et al [5] ont alors développé un modèle pour comprendre les phénomènes viscoélastiques de tels élastomères renforcés à haute température, c'est à dire dans le domaine caoutchoutique de la matrice non renforcée. Leur étude se limite aux systèmes dans lesquels les interactions particule/matrice sont fortes.

A partir du profil de  $T_g$  en fonction de la distance à la particule, on peut tracer le profil du module du polymère situé entre deux particules pour une température et une fréquence d'observation  $T$  et  $\omega$ . On note  $T_{g,\omega}$  la température de transition vitreuse de la matrice non renforcée à la fréquence  $\omega$ . A haute température c'est-à-dire à  $T - T_{g,\omega} > 50$  K, le profil du module entre deux surfaces de particule est représenté ci-dessous :



**Figure 0.3 : Schématisation du module  $G'$  de la matrice entre deux particules de silice en fonction de la distance à une particule**

Les chaînes polymère situées près des particules sont à l'état vitreux et ont un module élevé ( $10^9$  Pa). Celles qui sont éloignées sont à l'état caoutchoutique et ont un module faible ( $10^5$  Pa). A haute température, la chute de module est abrupte lorsque l'on s'éloigne de la surface d'une particule. Dans le domaine caoutchoutique de la matrice on peut alors faire l'hypothèse que les particules sont entourées d'une couche vitreuse. On schématise alors comme suit :



**Schéma 0.4 : Schématisation de la coquille dur dans le cas de l'approximation à une sphère dure**

L'épaisseur de couche vitreuse est définie comme étant la distance à laquelle le module est égal à dix fois sa valeur minimale à la température de l'expérience. Dans la limite des hautes températures, on peut écrire que  $T_g(e) \approx T$ . On en déduit que la variation de l'épaisseur de la couche vitreuse en fonction de la température :

$$e(T) = \delta \cdot \left( \frac{T_{g,\omega}}{T - T_{g,\omega}} \right)^{1/\nu} \quad \text{Équation 0-2}$$

Dans le régime des hautes températures, l'élastomère renforcé est donc constitué d'une matrice élastomère molle contenant des inclusions dures formées par les particules entourées de leur couche vitreuse. Dans ce cas, Berriot et al ont trouvé que les propriétés mécaniques de tels systèmes étaient contrôlées par l'épaisseur de la couche vitreuse existant autour des particules. Ainsi, ils ont mis en évidence une loi de superposition T- $\omega$  pour ce type d'élastomères renforcés valable aux hautes températures ( $T > T_g^{\omega} + 50K$ ). En régime linéaire le module est une fonction de la variable réduite  $T_g^{\omega}/(T - T_g^{\omega})$ . Ainsi, le renforcement R' mesuré à différentes températures et fréquences sur un échantillon donné est contrôlé par la variable  $T_g/(T - T_g^{\omega})$ . De la même façon, la non linéarité du module résulterait de la plastification de ponts vitreux reliant des particules proches qui a lieu lorsqu'ils sont soumis à une contrainte locale de l'ordre de la contrainte au seuil de plasticité.

Notre objectif est dans ce travail de compléter ces premiers résultats dans deux directions. Tout d'abord, nous souhaitons savoir si les propriétés de superposition T- $\omega$  mises en évidence sur des systèmes dans lesquels les particules et la matrice sont reliées par des liens covalents sont aussi observées lorsque les interactions particule/matrice ne sont plus assurées par des liaisons covalentes. Ensuite nous souhaitons comprendre les propriétés mécaniques observées en régime linéaire aux basses températures c'est-à-dire dans la zone de transition vitreuse de la matrice caoutchoutique. Berriot et al ont observé que le renforcement R' passe par un maximum dans cette gamme de température. Nous avons donc fait une étude systématique en fréquence et concentration en particules pour comprendre l'origine de ce maximum. En particulier, quel est l'impact de la dynamique des chaînes près des surfaces sur la réponse mécanique de l'élastomère renforcé aux basses températures.

Pour répondre à toutes ces questions, il est indispensable de connaître la dynamique des chaînes polymères près des surfaces et son évolution avec la température pour les différents échantillons renforcés étudiés en mécanique. C'est ce que nous avons fait par des mesures de relaxation de l'aimantation transverse en RMN  $^1\text{H}$ .

## Partie I Existence d'une couche vitreuse

Les mesures de relaxation de l'aimantation transverse par RMN  $^1\text{H}$  ont montré que dans tous les systèmes renforcés que nous avons synthétisés dans cette étude, la dynamique des chaînes est ralentie près des surfaces. Selon le greffon fixé aux surfaces des particules, ce ralentissement résulte soit de liaisons covalentes greffon/matrice soit de liaisons hydrogènes entre des groupes hydroxyles de surface et les monomères acrylate.

Pour un type donné de silice greffée et à Température fixe, la fraction de polymère vitreux augmente avec la concentration en particule. Cependant, on observe des lois de variations sensiblement différentes selon la nature du greffon.

Pour des greffons réactifs, il y a une proportionnalité entre la fraction de solide et le rapport de la fraction de silice sur la fraction de polymère pour  $80^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ , que l'on a plus à  $60^\circ\text{C}$ .

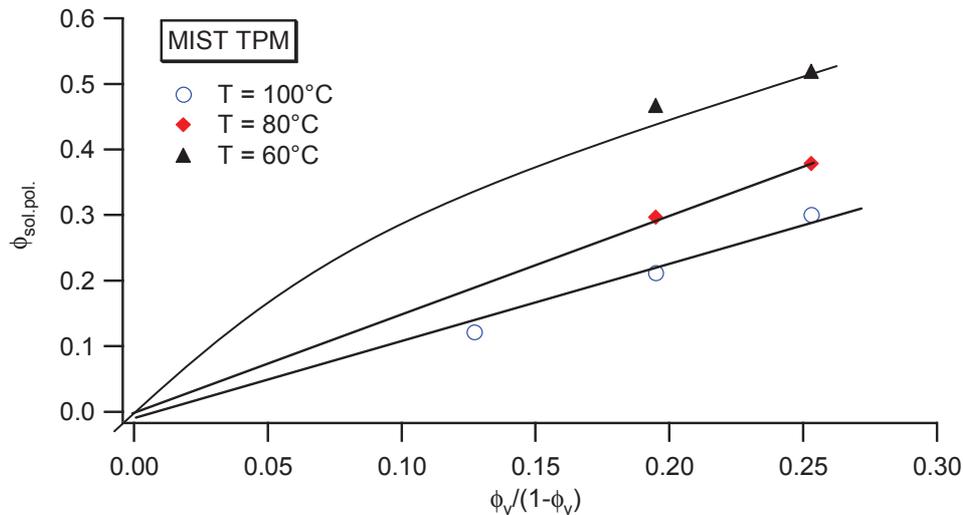


Figure I.1 : Evolution de la fraction de polymère vitreux mesurée en RMN  $^1\text{H}$  avec la variable  $\Phi_v/(1-\Phi_v)$  pour des échantillons IC contenant des silices MIST (27 nm de diamètre) greffées TPM

Pour des greffons inertes, nous observons 2 régimes. Sur la même plage de concentration que précédemment, (entre 0 et 0.25) la fraction de polymère vitreux est proportionnelle à la variable  $\phi_v/(1-\phi_v)$ . Par contre au-delà d'une concentration critique, la fraction de solide augmente brutalement, mais toujours linéairement.

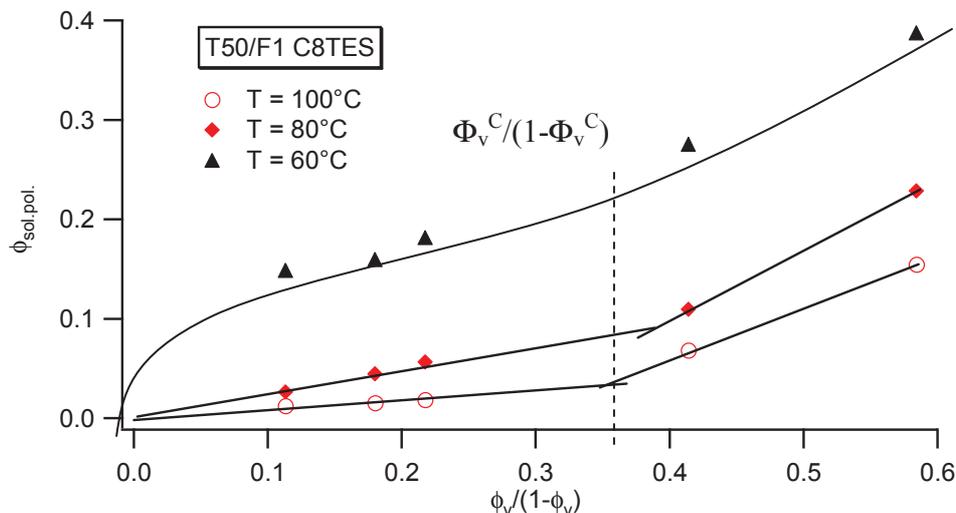


Figure I.2 : Evolution de la fraction de polymère vitreux mesurée en RMN  $^1\text{H}$  avec la variable  $\Phi_v/(1-\Phi_v)$  pour des échantillons INC contenant des silices T50/F1 (43 nm de diamètre) greffées C8TES

Cette rupture de pente se produit à une concentration précise pour un système donné. La concentration critique à laquelle la rupture de pente a lieu dépend de la nature du greffon et de la taille des particules. Par exemple sur un système T50/F1 C8TES  $\phi_v^C/(1-\phi_v^C)$  est de l'ordre de 0.35, alors que pour un système T100/F1 MCSNC cette valeur est de l'ordre de 0.4.

Ceci semble indiquer que la fraction volumique de polymère vitreux dépend non seulement de la nature et de la force des interactions entre particules et matrice, de la fraction volumique en renforts mais aussi de la distance entre particules. Le ralentissement de la dynamique des chaînes aux interfaces semble être influencé par la distance  $h$  entre les surfaces des particules. Un tel phénomène a déjà été observé pour des chaînes polymères insérées dans des pores de 7.5 nm de diamètre. Dans ce cas, on observe une augmentation spectaculaire de la température de transition vitreuse du polymère [7].

## I.1 Diagramme d'état $e(T,h)$

### I.1.1 Cas des systèmes INC<sup>1</sup>

Dans tous les systèmes renforcés étudiés dans ce travail, il existe une couche vitreuse autour des particules. En utilisant l'équation II.1, nous avons estimé son épaisseur apparente à différentes températures et fractions volumiques de silice.

$$e = R \cdot \left[ \left( 1 + \frac{1-\phi}{\phi} \cdot \Phi_{pol.sol.} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad \text{Équation I-1}$$

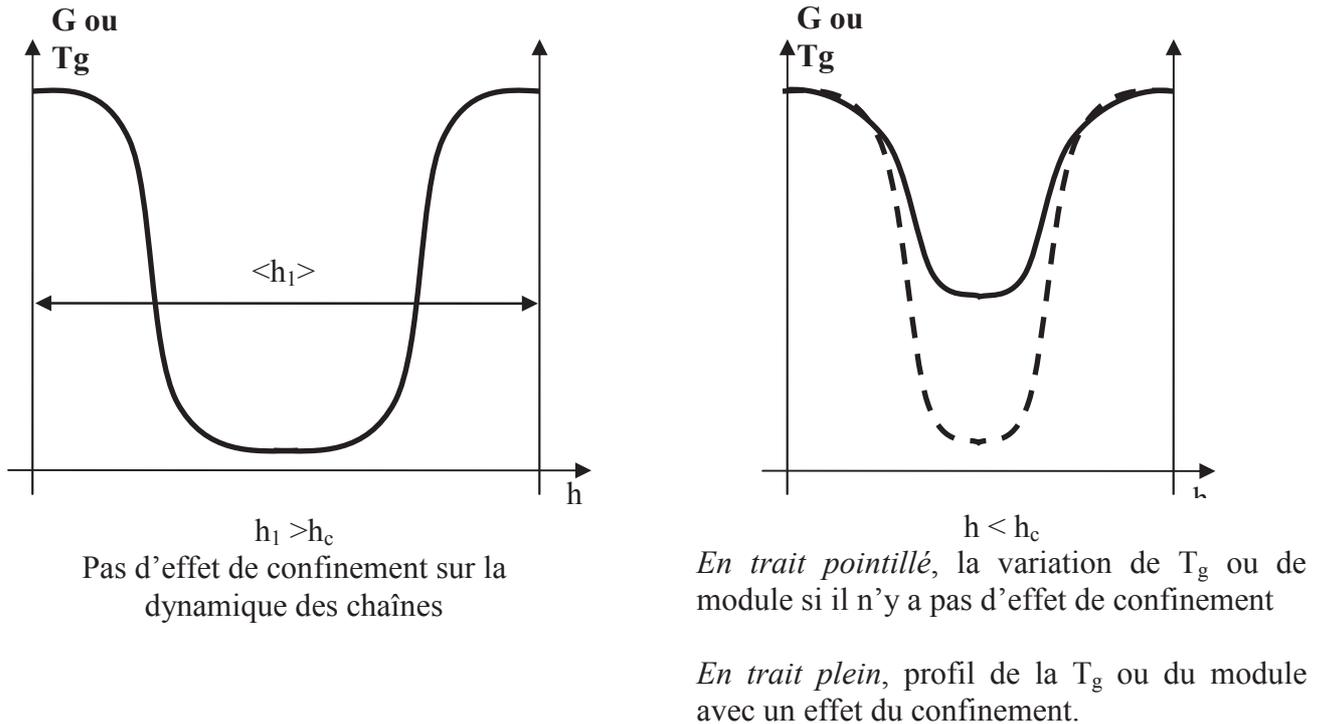
Nous obtenons donc un diagramme d'état de la couche vitreuse en fonction de la distance moyenne  $h$  entre les surfaces de silices voisines, pour différentes températures. La valeur de  $h$  est déduite des mesures par diffusion neutronique aux petits angles.

<sup>1</sup> INC = systèmes à interactions non covalentes entre la particule et la matrice



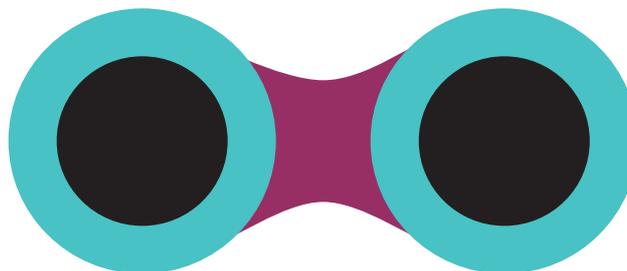
d'autant plus inférieure à l'épaisseur réelle que le recouvrement est important c'est à dire que la distance entre particule est faible. Dans ce régime l'épaisseur apparente diminue donc avec la distance entre particule. On peut déterminer l'épaisseur de la couche réelle en estimant la fraction volumique de recouvrement.

(3) **Un régime confiné** où l'épaisseur de la couche vitreuse augmente lorsque la distance entre particule diminue. Ce résultat nous fait penser à une augmentation de la température de transition vitreuse d'une partie du polymère non vitreux entre deux particules de silice lorsque la distance entre particules devient inférieure à une distance critique  $h_c$ . Il existerait donc un ralentissement supplémentaire de la dynamique du au confinement du polymère entre deux sphères de silices.



**Figure I.4 : Schématisation de la variation du module élastique ou de la  $T_g$  de la matrice polymère entre deux particules selon qu'il y a un effet de confinement ou non.**

Nous pouvons schématiser cet effet comme suit :



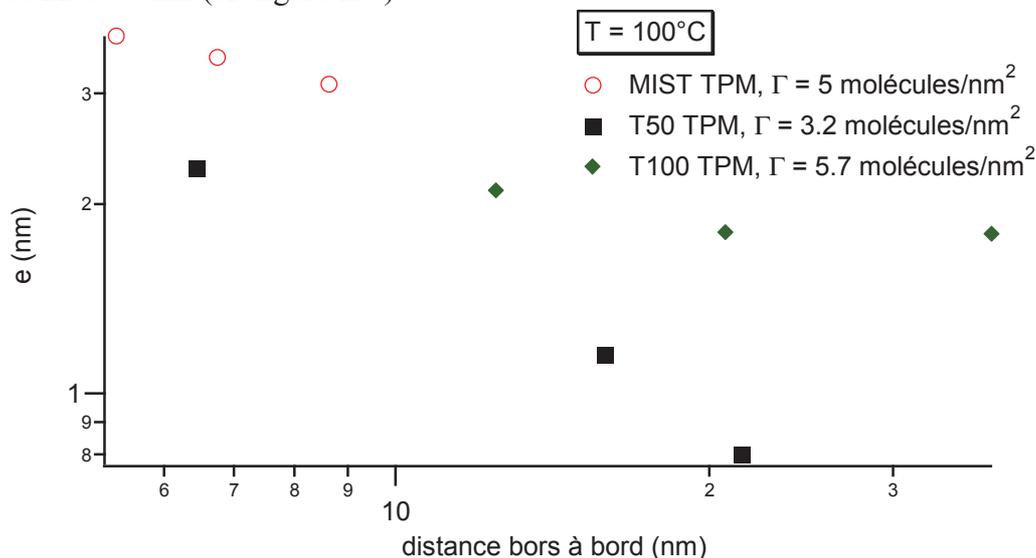
**Schéma I.5 : Schématisation du confinement du à une augmentation de module lié à une interférence constructive des modules  $G'(h)$**

L'effet du confinement sur la dynamique de chaînes peut avoir plusieurs origines. L'équation I.1 prédite par le modèle développé par D.Long [8] décrit les décalages de  $T_g$  pour un film polymère dont un seul de ses bords est en interaction avec un substrat solide. D'après ce modèle, la transition vitreuse correspond à la situation où des zones de dynamique lente par rapport à l'échelle de temps de l'observation percolent et forment un chemin rigide continu

dans l'échantillon. La température de transition vitreuse correspond à la température à laquelle le seuil de percolation est atteint. Dans le modèle, le seuil de percolation est associé à la probabilité  $p$  d'avoir des zones lentes dans le polymère. Ce seuil de percolation est modifié lorsque l'on considère un film mince en forte interaction avec un substrat solide. Dans ce cas, des zones lentes peuvent percoler via le substrat solide qui est aussi une zone de dynamique lente. Ainsi, il est possible à des températures supérieures à la température de transition vitreuse du polymère massif d'avoir dans le film mince un chemin continu de zones lentes (ou rigides) via le substrat. La température à laquelle le seuil de percolation est atteint est donc modifiée par la présence d'un substrat solide en forte interaction avec le film polymère. Cela revient à dire que la percolation se fait pour des probabilités d'avoir des zones lentes dans le film plus faibles que celle requise pour le matériau massif. Cet effet devrait être à priori exacerbé si maintenant on considère un film mince intercalé entre deux substrats solides. D'après le modèle de D.Long, une variation d'un facteur 2 de la probabilité associée au seuil de percolation conduit à une rigidification des chaînes polymères sur une distance 1.5 fois plus importante. C'est-à-dire que le paramètre  $\delta$  qui fixe la portée de la rigidification induite par la présence d'un substrat solide est multiplié d'un facteur 1.5. Nous observons expérimentalement dans le régime confiné des épaisseurs 2.5 fois plus importantes qu'en régime dilué. Cela correspondrait à une variation d'un facteur 4 de la probabilité associée au seuil de percolation dans nos élastomères renforcés, en régime confiné.

### I.1.2 Cas des systèmes IC<sup>2</sup>

Pour les systèmes IC, on retrouve que l'épaisseur de la couche vitreuse dépend de la distance entre particule. Au sein d'une famille d'échantillons renforcés par les mêmes silices (même taille et même taux de greffage), l'épaisseur de la couche vitreuse mesurée à même température augmente lorsque la distance entre particule  $h$  diminue. C'est par exemple le cas pour la famille d'échantillons T50 TPM renforcée par des silices de 50 nm de diamètre dont l'épaisseur de la couche vitreuse mesurée à 100°C est multipliée d'un facteur 2.5 lorsque  $h$  passe de 22 à 6.5 nm (cf. figure II.6).



**Figure I.6 : Evolution de l'épaisseur de couche vitreuse pour des particules de silices MIST  $\Gamma = 5.0$  molécules/nm<sup>2</sup> (○), T50/1  $\Gamma = 3.2$  molécules/nm<sup>2</sup> (■), T100  $\Gamma = 5.7$  molécules/nm<sup>2</sup> (◆) greffées TPM en fonction de la distance entre particules à T = 100°C**

Par ailleurs, les mesures réalisées sur ces systèmes IC mettent en évidence que l'épaisseur de la couche vitreuse dépend aussi du nombre de liaisons covalentes existant aux interfaces entre

<sup>2</sup> IC = Systèmes à interaction covalente entre la particule et la matrice

les particules et la matrice. L'épaisseur de couche vitreuse est d'autant plus forte que la densité de réticulation aux interfaces (mesurée en RMN) est importante. C'est ce qui est illustré sur la figure II.6, où on constate que, pour une même distance entre particules, l'épaisseur de couche vitreuse des systèmes T50 TPM, ayant un taux de greffage de 3.2 greffon /nm<sup>2</sup> est de l'ordre de 2 fois plus petite que celle mesurée sur des systèmes T100 TPM ou MIST TPM pour lesquels le taux de greffage des silices est de l'ordre de 5 greffons/nm<sup>2</sup>. Ce fait expérimental est en accord avec les variations de Tg observées par Fryer et al [1] pour des énergies d'interactions film polymère/substrat croissantes. Il n'est pas expliqué par le modèle développé par Long et Lequeux [6] ou Long et Merabia [8].

Pour construire le diagramme d'état e(T, h) pour les systèmes IC, à partir de résultats obtenus sur des échantillons renforcés par des silices différentes, il est nécessaire de normer les épaisseurs par le taux de greffage des particules. Nous obtenons le diagramme d'état présenté sur la figure II.7 dans lesquels nous avons multiplié les épaisseurs mesurées sur les systèmes T50 TPM du facteur multiplicatif  $\Gamma_{\text{MISTTPM}}/\Gamma_{\text{T50TPM}} = 5/3.2$ .

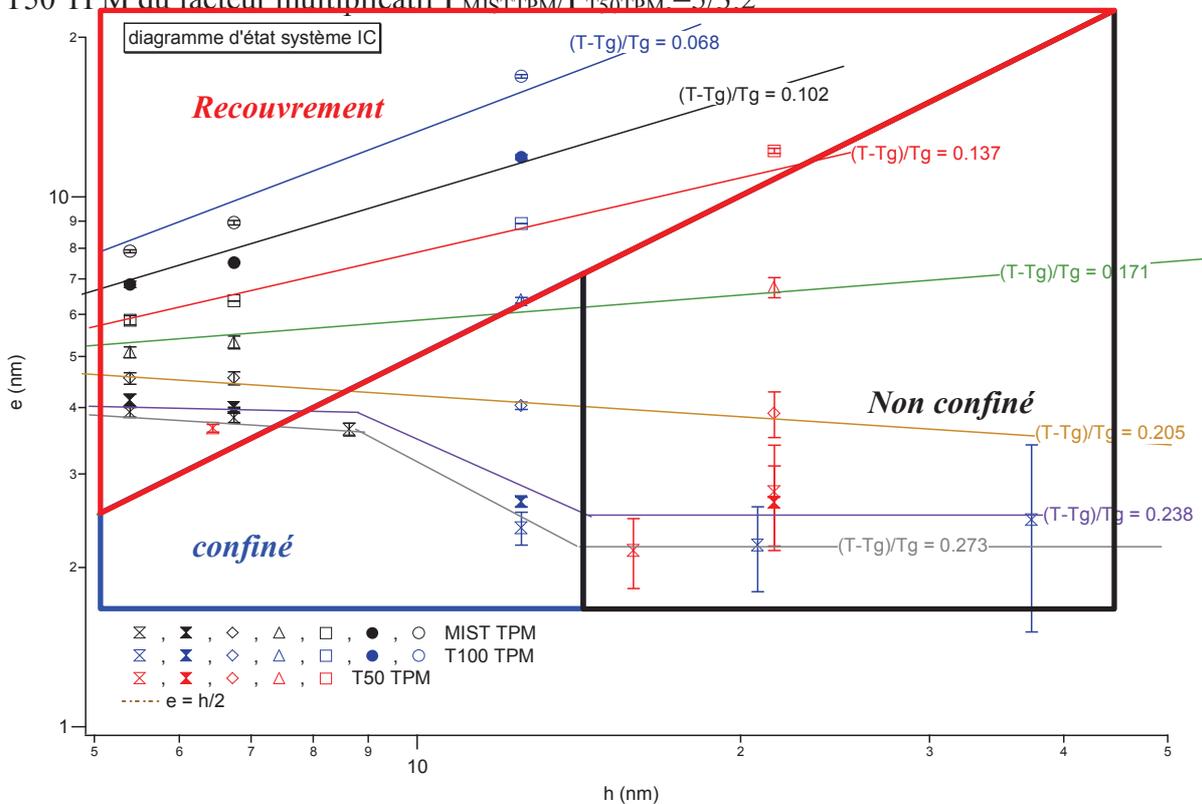


Figure I.7 : Diagramme d'état de la couche vitreuse en fonction de la distance entre particule et de la température pour des silices MIST TPM, T50 TPM et T100 TPM

La transition entre le régime dilué et le régime confiné s'amorce au dessous d'une distance entre particules de l'ordre de 13 nm, comme pour les systèmes INC. Nous pouvons donc estimer que cette transition se fait pour une distance critique h de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Nous allons la comparer à la taille des segments de chaînes entre deux points de réticulation. Nous allons ainsi calculer le rayon de giration moyen de la pelote de polymère entre deux points de réticulation.

La masse entre deux points d'enchevêtrement doit suivre la relation :

$$G' = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M_c}$$

Dans notre cas nous obtenons une masse entre enchevêtrement de 11.2 kg/mol.

Cette masse correspond à 112 monomères d'acrylate d'éthyle.

$$\langle R_g \rangle^2 = \frac{C_\infty}{6} \cdot N_L \cdot L^2$$

Cette équation permet de déterminer la taille moyenne de la pelote entre deux points de réticulation. Pour notre poly(acrylate d'éthyle) nous avons les valeurs suivantes :

$$C_\infty = 9$$

$$N_L = N_{\text{monomère}} \cdot N_{\text{liaisons}} \approx 600$$

$$L = 1.54 \text{ \AA}$$

Nous obtenons alors un rayon de giration moyen de 4.6 nm soit une taille de pelote de 9 nm. Les mesures RMN sur les systèmes IC et INC nous donnent respectivement une distance entre particules de 13 nm et 11 nm pour voir apparaître le confinement. La distance entre les particules lorsque le confinement apparaît est du même ordre de grandeur que la taille de la pelote statistique entre deux points de réticulation.

Nous ne savons pas si cette relation a un fondement physique ou bien si elle est fortuite.

## Partie II Effet de la couche vitreuse sur le comportement mécanique en régime linéaire

Nous allons maintenant analyser dans quelle mesure l'existence d'une couche vitreuse autour des particules influence la réponse mécanique des systèmes renforcés dans le régime linéaire.

### II.1 Diagramme d'état et mécanique linéaire près de $T_g$

Dans la partie résultats nous avons mis en évidence l'existence d'un pic de renforcement dont la position et l'amplitude dépendent de la concentration, de la force de l'interaction aux interfaces et de la fréquence d'observation

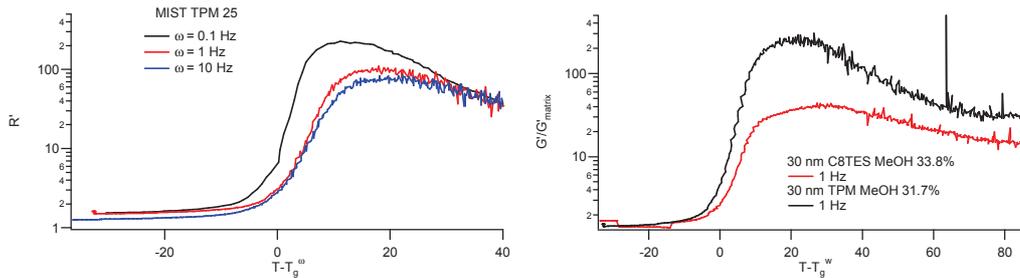


Figure II.1 : Renforcement  $R'$  en fonction de  $T - T_g^0$ , à gauche pour des silices TPM et C8TES au même taux de renforcement et à droite pour de la silice MIST TPM 25 à 3 fréquences

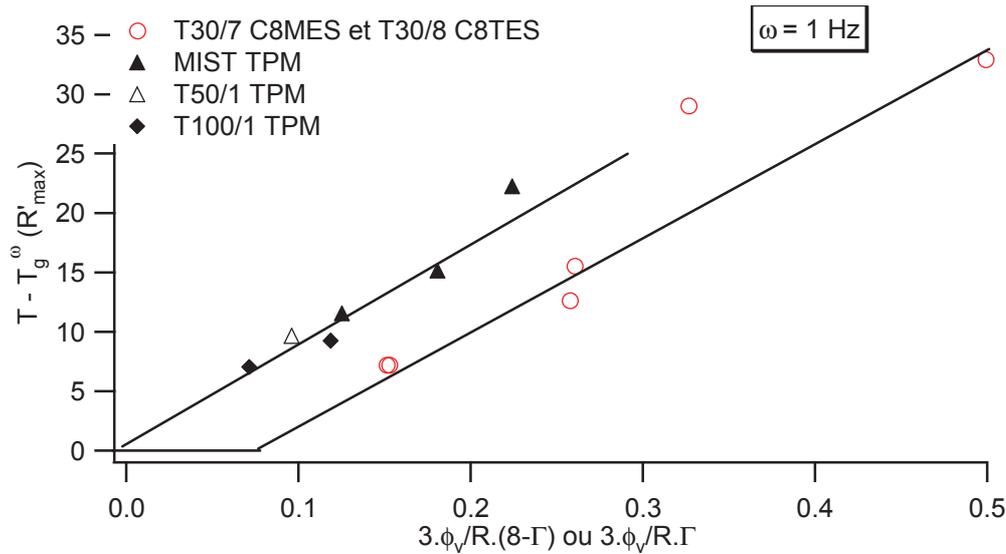


Figure II.2 : Evolution de la position du pic de  $R'$  avec la fraction volumique de silice

Nous allons analyser en quoi le renforcement près de  $T_g$  est contrôlé par l'épaisseur de la couche vitreuse autour des particules. Pour cela, nous allons repérer sur le diagramme d'état  $e(T,h)$  établi par RMN  $^1H$  les valeurs des épaisseurs de couche vitreuse existant autour des particules aux températures correspondant à des points caractéristiques du renforcement  $R'$  ( $T$ ). Nous avons choisi comme points caractéristiques, le maximum de  $R'$  et le début du plateau visible aux hautes températures. Chacun de ces points est repéré comme indiqué sur la figure III.3. On note les épaisseurs correspondantes :

$$e_{R'_{\max}} = e[h, T - T_g(R'_{\max})] \text{ et } e_{R'_{\text{plateau}}} = e[h, T - T_g(R'_{\text{plateau}})].$$

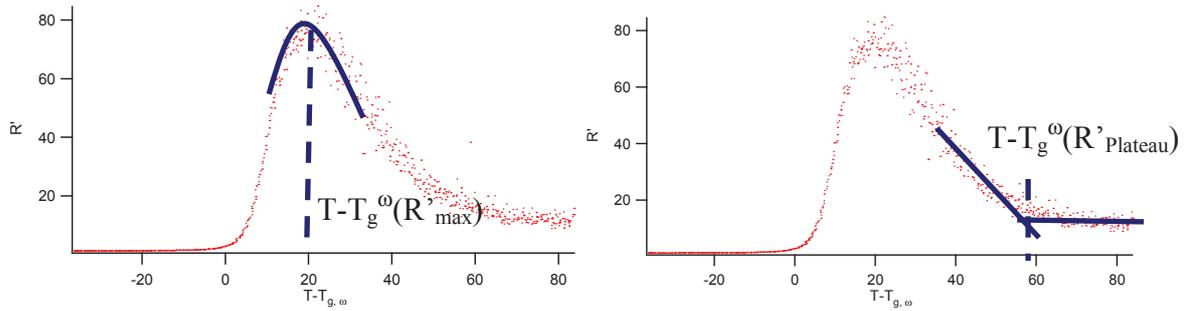


Figure II.3 : Détermination de la température correspondant au maximum de  $R'$  (à gauche) et au début du plateau aux hautes températures.

La figure III.4 présente les courbes d'évolution de  $e_{R'_{max}}$  et  $e_{R'_{plateau}}$  pour les échantillons INC, utilisés pour construire le diagramme d'état  $e(T, h)$  de ces systèmes. On a tracé en pointillé la droite  $e=h/2$ . Cette droite correspondrait à la valeur de l'épaisseur au-dessus de laquelle les couches vitreuses se recouvrent en moyenne. Les valeurs d'épaisseur de couche vitreuse auxquelles le maximum de  $R'$  est observé sont nettement supérieures à  $h/2$ . De même pour la température correspondant au début de l'augmentation de  $R'$  lorsque l'on décroît la température.

On obtient des résultats similaires pour les systèmes IC comme le montre la figure III.5.

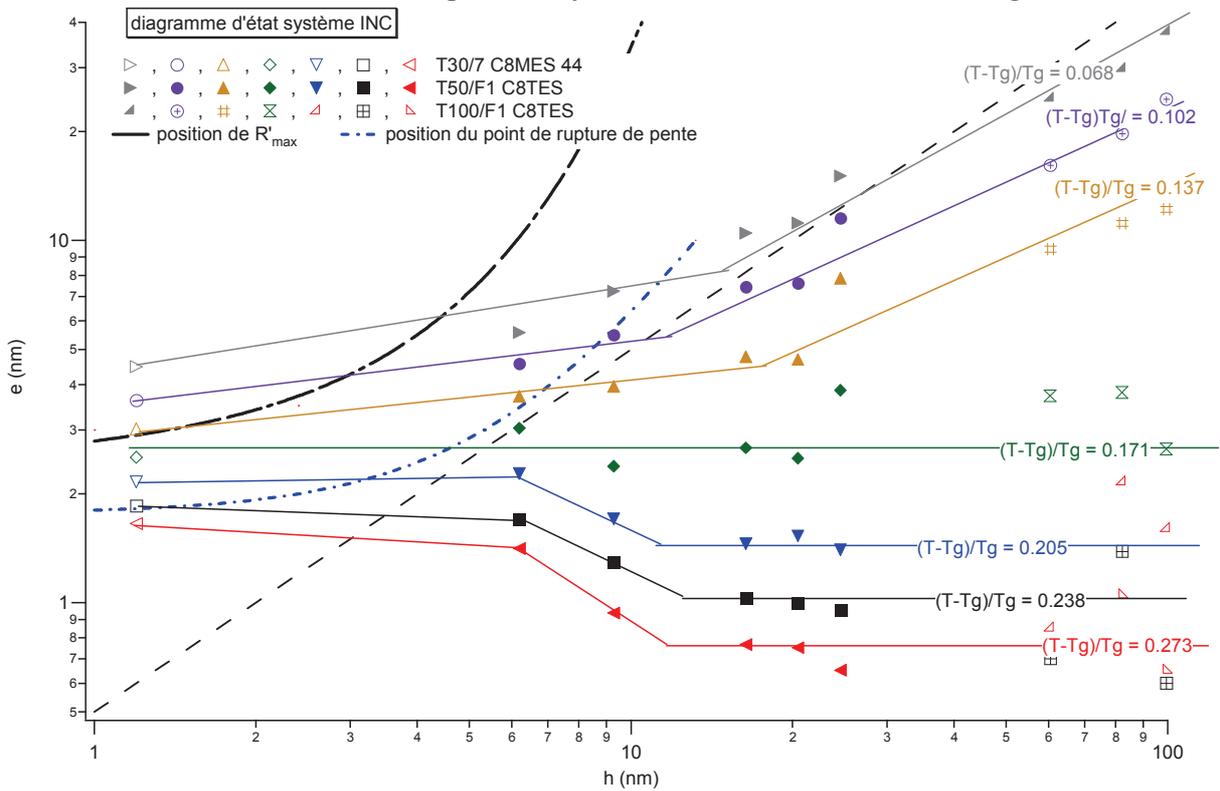


Figure II.4 : Diagramme d'état, détermination des lignes de rupture de pente, de point d'inflexion et de crête ( $R'_{max}$ )

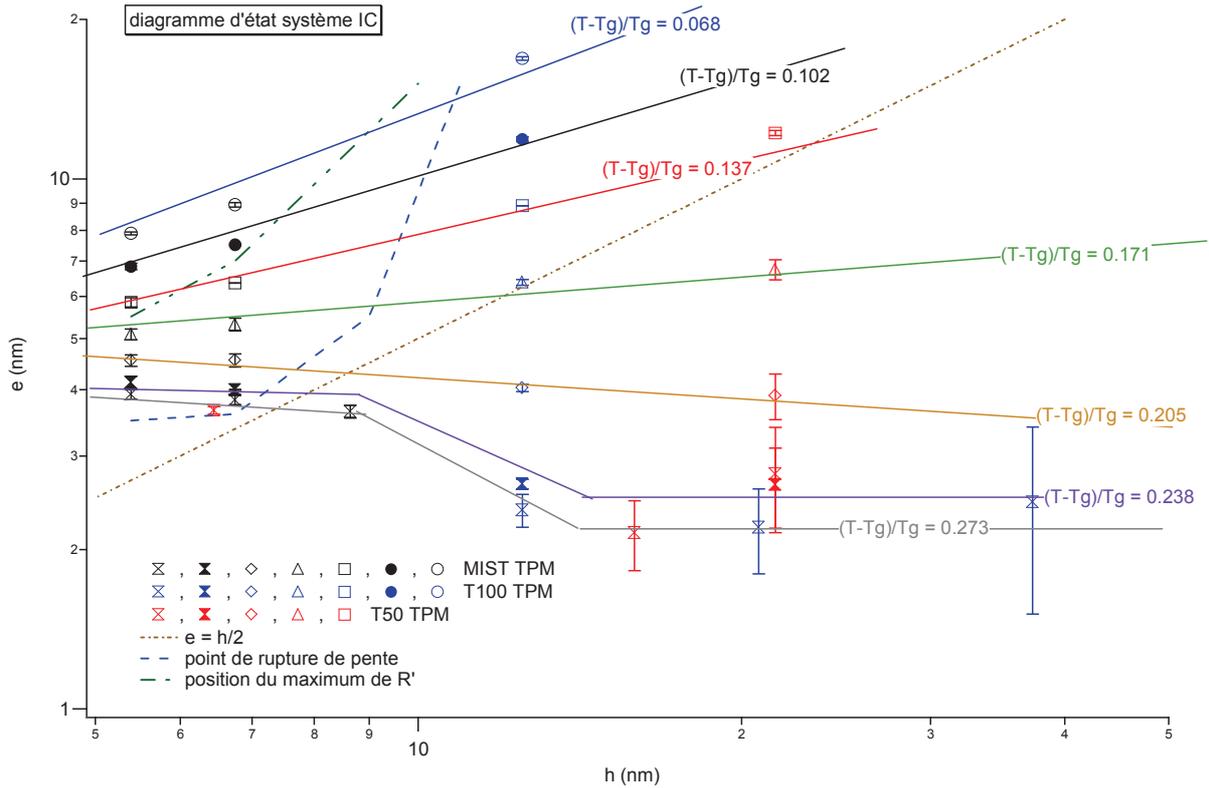


Figure II.5 : Diagramme d'état, détermination des lignes de rupture de pente, de point d'inflexion et de crête ( $R'_{max}$ )

Si on se base sur le facteur de structure, nous avons déterminé la position du pic du premier voisin qui permet de déterminer la distance minimale moyenne entre les plus proches voisins. Si on suppose que la distribution de distance est Gaussienne alors au maximum de ce pic nous avons la moitié des particules qui sont plus proches que cette distance et l'autre moitié qui sont plus éloignés de notre particule de référence. La droite  $e = h/2$  représente le moment où 50 % des particules sont reliées par leurs couches vitreuses. La courbe qui repère la valeur de l'épaisseur de la couche vitreuse au maximum de  $R'$  traduit la percolation globale du système par les couches vitreuses. Cette courbe est située dans la zone  $e > h/2$ , ce qui signifie que la percolation du système par les couches vitreuses intervient lorsqu'une majorité des particules est relié par l'intermédiaire de cette couche vitreuse.

Nous pouvons faire le même commentaire avec le point de rupture de pente. Cependant la quantité de particules liés par leurs couches vitreuses est plus faible que pour le maximum de  $R'$ .

## II.2 $R'(T, \omega, h)$ : modélisation

Nous avons pu mettre en évidence le lien fort entre la réponse viscoélastique près de  $T_g$  avec l'épaisseur de la couche vitreuse. Nous avons également vu que dans nos échantillons réels la distance critique est bien supérieure la distance moyenne entre échantillon.

Nous allons désormais tenter à partir des épaisseurs de couche vitreuse mesurées et du module viscoélastique mesuré pour la matrice d'expliquer les effets de fréquence sur la position, l'amplitude et la largeur du pic de renforcement  $R'$  que nous avons observés expérimentalement. Pour cela nous allons tout d'abord mettre en place un modèle simple qui ne considère que la variation de module des chaînes situées à mi-distance entre deux surfaces de particules. Nous avons appelé ce modèle, le modèle  $h/2$ . Puis nous testerons un modèle plus complexe utilisé pour l'insertion de sphère dure dans une matrice molle que nous inverserons pour les besoins de notre mesure.

### II.2.1 Le modèle en h/2

Dans ce modèle très simple nous supposons que notre système est idéal et que la distance entre premier voisin n'est pas distribuée et égale à h. Ceci implique que lorsque les couches vitreuses ont une épaisseur supérieure à h/2, notre système sera percolé totalement. On peut schématiser le processus comme suit :

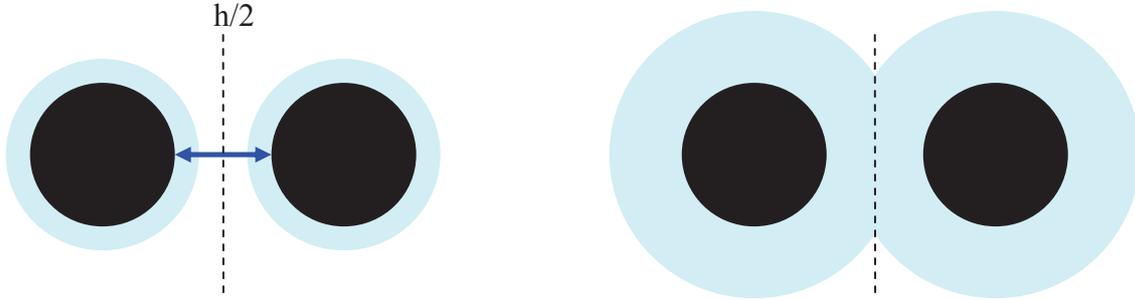


Schéma II.6 : Schématisation du modèle h/2

Afin de bien décrire l'ensemble de la couche  $R' = f(T - T_{g,\omega})$  il est nécessaire d'établir quelques équations permettant à partir de  $G' = f(T - T_{g,\omega}, \omega)$  de construire l'ensemble  $G' = f(h, \omega)$ . Pour cela, repartons d'abord sur ce qui se passe dans les films minces :

$$T_g(h) = T_{g,bulk} \cdot \left(1 + \frac{\delta}{h}\right) \quad \text{Équation II-1}$$

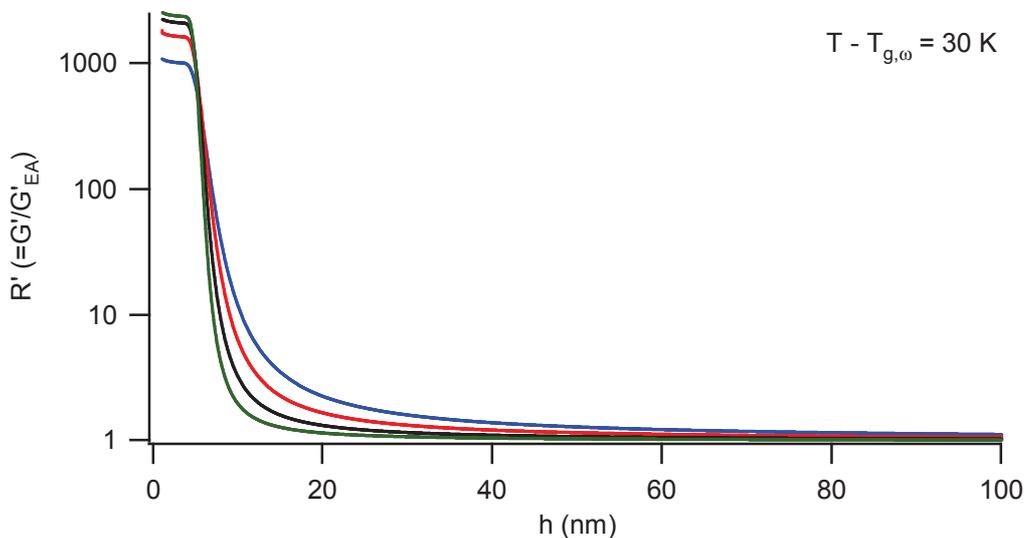
Nous nous plaçons à  $T - T_{g,\omega} = Cte$

Nous obtenons au final que :

$$T - T_g(h) = (T_{g,bulk} - Cte) - T_{g,bulk} \cdot \left(1 + \frac{\delta}{h}\right) \quad \text{Équation II-2}$$

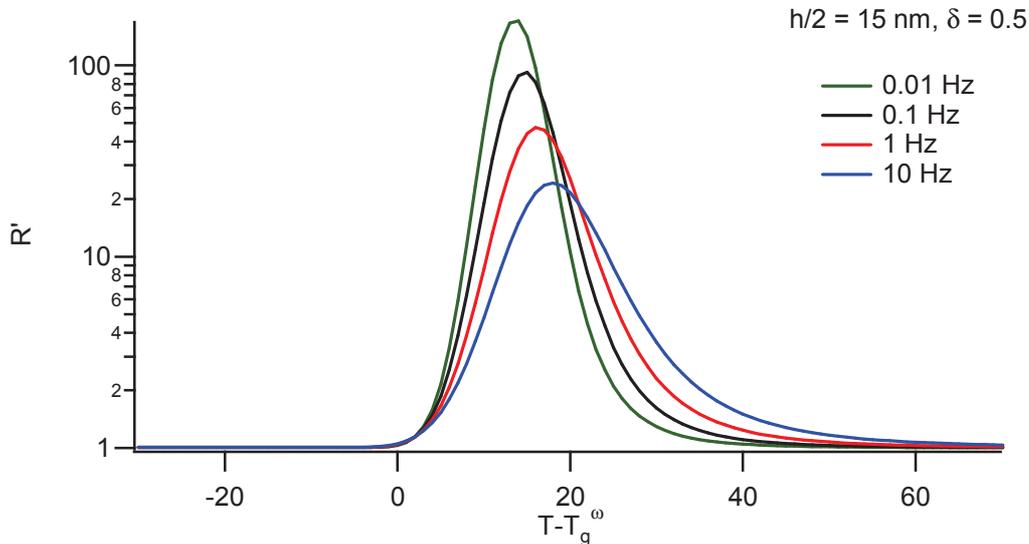
La seule approximation nécessaire dans ce calcul se situe dans le choix du paramètre d'interaction  $\delta$ . Celui-ci doit être déterminé par la mesure de RMN pour chacun des échantillons. Pour la simplification du calcul nous avons choisi d'utiliser la valeur de 0.5 comme paramètre d'interaction.

Par interpolation des courbes  $G' = f(T - T_{g,bulk})$  pour des  $T - T_{g,bulk} = cte$  avec l'équation précédente on obtient les profils de  $G'$  en fonction de h, en rapportant la courbe obtenue à la valeur du module à la température et à la fréquence considérée on obtient :



**Figure II.7 : Evolution du renforcement  $R'$  avec la distance à la particule à  $T - T_g^0 = 30$  K**

Il suffit maintenant de sélectionner une valeur de  $h/2$ , cette distance est par exemple la moitié de la distance moyenne mesurée par neutrons. Nous obtenons alors le graphique suivant pour  $\delta = 0.5$  et  $h/2 = 15$  nm.

**Figure II.8 : Evolution du renforcement  $R'$  en fonction de  $T - T_g^0$  pour 4 fréquences**

Sur cette courbe nous pouvons observer un pic de  $R'$  qui dépend de la fréquence. Si l'on compare l'évolution de la hauteur et de la position du maximum de  $R'$  avec l'expérience nous obtenons le même type de variation.

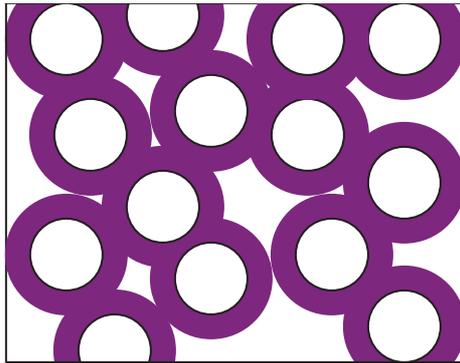
Si nous comparons le modèle en utilisant la distance  $h$  mesurée en neutron et le paramètre  $\delta$  déterminé par la RMN avec l'expérience nous voyons que la hauteur de  $R'_{\max}$  est largement surestimée par le modèle. Dans le paragraphe précédent nous avons vu que la distance critique était bien supérieure à la moitié distance moyenne entre les particules. Pour bien décrire les résultats il faudrait alors déterminer pour chaque échantillon la quantité de silice reliée par des ponts vitreux au pic de  $R'$  expérimental et lui associer ainsi une distance critique.

De plus nous sommes incapables avec ce modèle de décrire la hauteur du plateau de  $R'$  à haute température. Ce problème peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas pris en compte l'épaisseur  $e_0$  qui correspond à une couche de  $T_g$  « infinie » par rapport à la mesure.

## II.2.2 Modèle de Palierne inversé

Pour palier les problèmes liés à la dispersion des particules ainsi qu'au problème de détermination de la distance critique nous avons décidé d'utiliser un modèle décrit par Palierne [10] qui consiste en l'insertion de particules viscoélastiques dans un milieu également viscoélastique.

Dans notre échantillon nous savons que près de la  $T_g$  ou en tout cas au pic de  $R'$  le système peut être décrit comme suit :



**Schéma II.9 : Schématisation de ce qui se passe lorsque les couches vitreuses percolent dans l'échantillon, justification de l'utilisation d'un modèle de Palierne**

Dans ce système nous pouvons supposer que nous avons un polymère globalement vitreux qui percole dans l'ensemble de l'échantillon. Dans cette matrice vitreuse il existe des zones de polymère mou loin de la  $T_g$ .

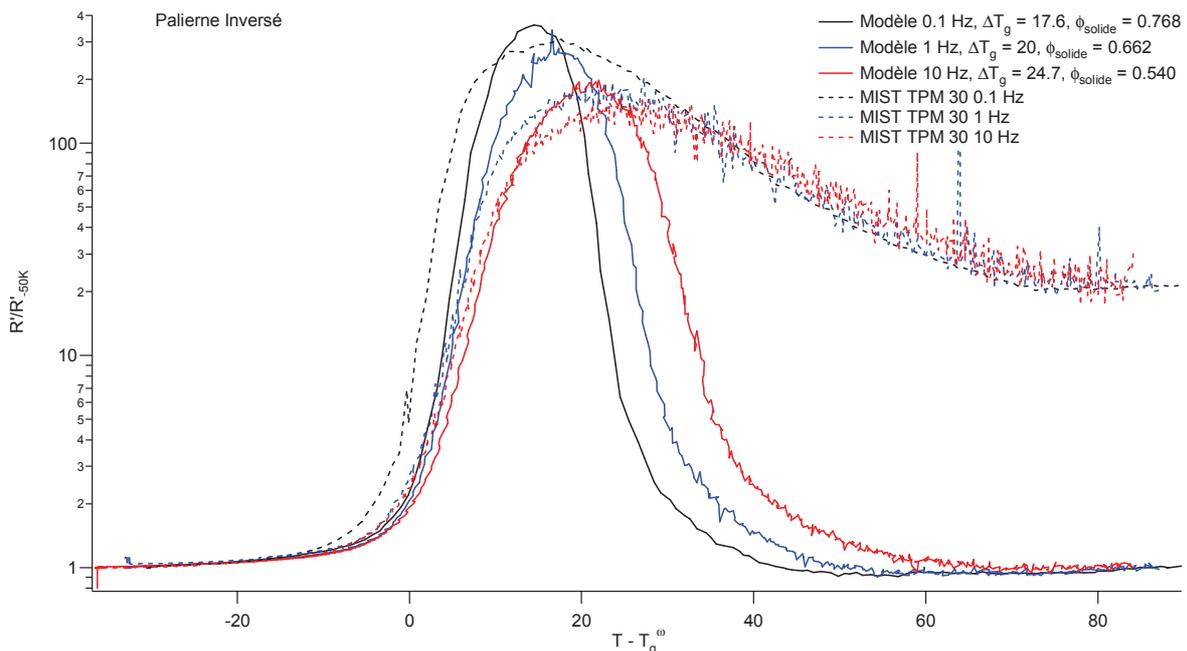
Cette description correspond à la description inverse du modèle de Palierne tel qu'il l'a présenté la première fois. Nous allons donc ici supposer que nous pouvons sur les bases physiques inverser son modèle pour l'appliquer aux élastomères renforcés près du seuil de percolation.

Nous allons donc utiliser l'équation suivante :

$$G^* = G_M^* \cdot \frac{1 + \frac{3}{2} \cdot M}{1 - M} \quad ; \quad M = \sum_I \phi_I \cdot \frac{2 \cdot (G_I^* - G_M^*)}{2 \cdot G_I^* + 3 \cdot G_M^*} \quad \text{Équation II-3}$$

L'indice M pour la matrice vitreuse et l'indice I pour les inclusions molles.

Dans ce modèle nous supposons que le décalage de  $T_g$  ( $\Delta T_g$ ) est décrit par la position du pic de l'expérience et que la quantité de polymère vitreux au niveau du pic est décrite par la RMN à la température du pic. Nous obtenons alors :



**Figure II.10 : Evolution de  $R'/R'-50K$  pour l'échantillon MIST TPM 25 (pointillés), simulation avec le modèle de Palierne inversé (raït plein)**

Ce nouveau modèle permet de mieux décrire la hauteur du pic de  $R'_{max}$ , il permet également, comme le premier modèle, de décrire les effets liés à la fréquence et par construction de décrire la position du pic de  $R'$ .

On peut noter que la proportion de polymère vitreux est de l'ordre de 0.7 (il faut tenir compte de la fraction de silice qui est de 0.202), ce qui signifie que la grande majorité du polymère est dans son état vitreux au passage du pic de  $R'_{max}$ .

Par contre comme dans le cas précédent le modèle ne permet pas de rendre compte du renforcement  $R'$  observé à très haute température.

### II.2.3 Bilan de la modélisation

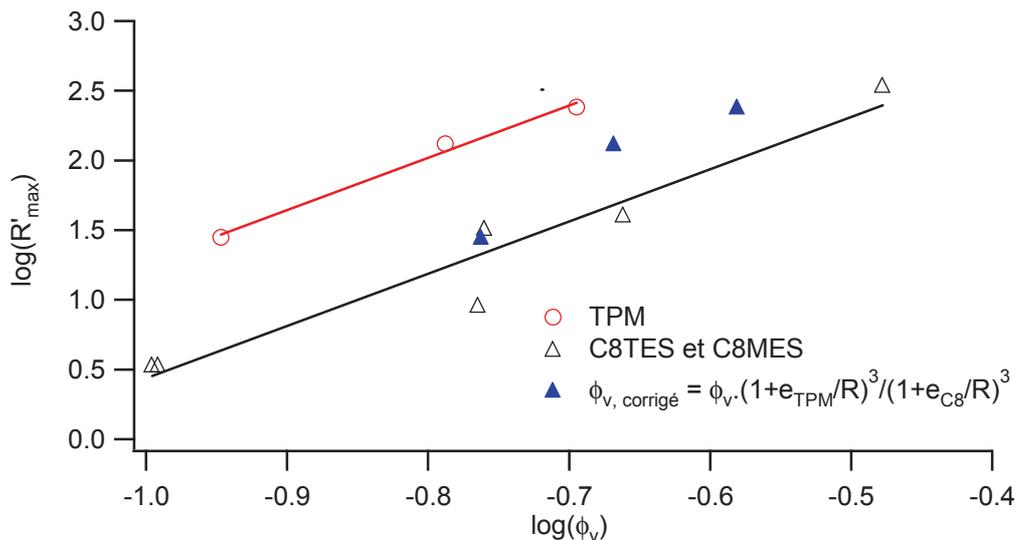
Afin de modéliser au mieux les résultats nous avons utilisé deux modèles simples qui permettent à partir des courbes expérimentales réalisées sur la matrice pure de remonter aux courbes  $R' = f(T - T_{g, \omega})$ .

Le premier modèle, modèle  $h/2$ , permet de mettre en évidence qu'à partir de l'existence de la couche vitreuse nous pouvons décrire les effets liés à la fréquence. C'est-à-dire la perte de superposition près de  $T_g$  ainsi que la valeur de  $R'_{0.1Hz} > R'_{10Hz}$ . Le défaut principal de ce modèle est qu'il ne tient pas compte de l'état de dispersion de nos particules.

Le deuxième modèle ne met pas en jeu l'état de dispersion des particules, il fait intervenir une matrice cette fois vitreuse dans laquelle on insère du polymère mou. Ce modèle permet toujours d'expliquer les effets de fréquence. Il permet de plus d'améliorer la description de la hauteur du pic et de sa position. Nous mettons en évidence avec ce modèle que la position du pic correspond au décalage de  $T_g$  de la couche responsable de la percolation totale du système.

### II.2.4 Variation de la hauteur de $R'_{max}$ en fonction du système

Nous pouvons regarder si il existe une équivalence entre les systèmes C8TES et TPM d'un point de vue de la hauteur du pic de  $R'$ . Pour cela nous allons regarder les systèmes MIST TPM et T30/7 C8MES et T30/8 C8TES. Nous traçons  $\log(R'_{max})$  en fonction de  $\log(\phi_v)$  :



**Figure II.11 : Evolution de  $\log(R'_{Tg+100})$  en fonction du nombre de site d'interaction par unité de volume pour les systèmes IC et INC**

$\phi_{v, \text{MIST TPM}}$	$e_{0, \text{TPM}}$	$\delta_{\text{TPM}}$	$e_{0, \text{C8TES}} \text{ équivalent}$	$\delta_{\text{C8TES}} \text{ équivalent}$
0.202	2.74	0.326	0.346	0.85
0.163	2.16	0.433	0.433	0.433
0.113	1.5	0.54	0.52	0.533

**Tableau II-1 : valeur de l'épaisseur mesurée à  $T_g + 80$  pour le système IC et épaisseur équivalent  $e$  à même distance entre particule pour le système C8TES**

Nous notons que la correction de fraction volumique entre les systèmes IC et INC par l'épaisseur de couche vitreuse mesuré permet de bien superposer les résultats. La valeur de  $R'_{\text{max}}$  mesuré dépend donc bien de l'épaisseur de la couche vitreuse.

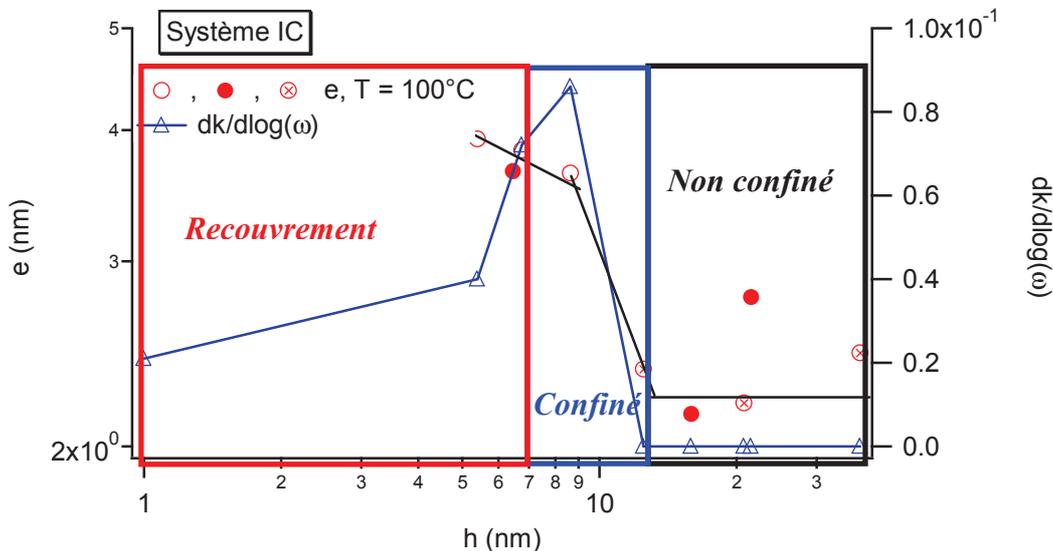
### II.3 Superposition température-fréquence dans le domaine caoutchoutique

Dans le régime des hautes températures, la valeur de  $(T-T_g)/T_g$  est comprise entre 0.2 et 0.5. D'après les diagrammes d'état  $e(T,h)$  construits à partir des mesures RMN  $^1\text{H}$ , nos élastomères renforcés sont donc soit en régime dilué soit en régime confiné, soit en régime de recouvrement.

#### II.3.1 Systèmes renforcés IC

Dans le régime dilué, la réponse mécanique est peu influencée par la variation des épaisseurs de couche vitreuse. Le module augmente linéairement avec la température. On retrouve donc un comportement entropique semblable à celui de la matrice dans cette gamme de température. Le renforcement  $R'$  est peu dépendant de la température et de la fréquence.

Dans la zone de transition vers le régime confiné, la superposition en  $(T-T_g)/T_g$  n'est pas vérifiée. Il faut appliquer un facteur  $k$  multiplicatif qui dépend de la fréquence et de la distance entre particule. La figure III.12 présente la variation de  $k$  avec  $\log(\omega)$  en fonction de  $h$ .  $\frac{dk}{d \log(\omega)}$  évolue fortement dans la zone de transition puis tend vers 0 lorsque  $h$  est suffisamment faible et que le régime confiné est installé.

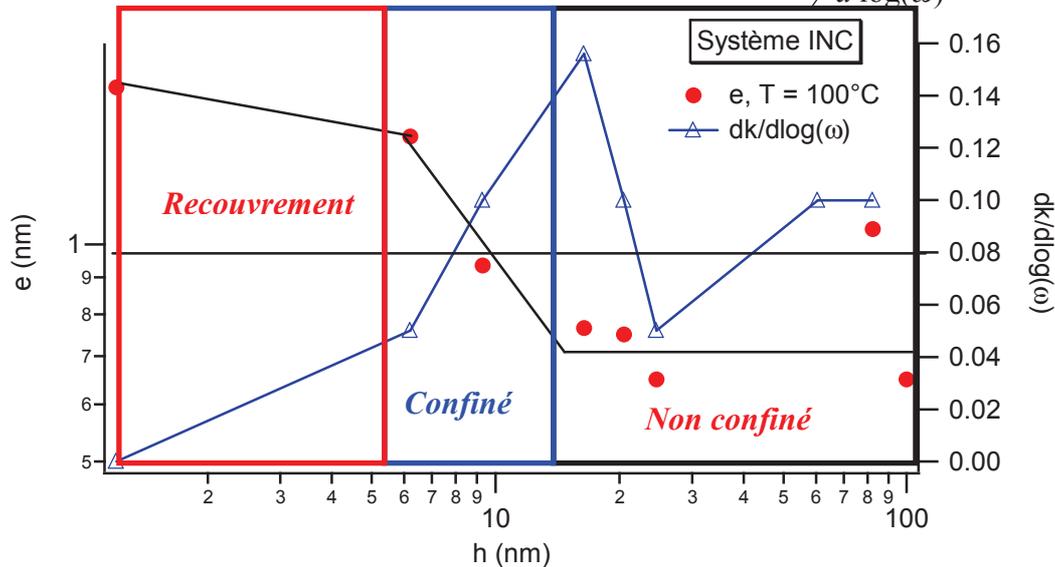


**Figure II.12 : Evolution du facteur de recalage  $k$  en fonction de  $h$  et de la fréquence pour des élastomères renforcés INC. Les facteurs  $k$  ont été déterminés en choisissant comme référence la courbe du renforcement  $R'$  mesurée à 1Hz**

#### II.3.2 Systèmes renforcés INC

Pour les échantillons INC, les courbes de renforcement ne se superposent pas lorsqu'on les trace en fonction de la variable réduite  $T_g^{\omega}/(T-T_g^{\omega})$ . En revanche, elles se superposent si on

applique un facteur de recalage  $k$ , qui dépend à la fois de la distance entre particule et de la fréquence. La figure III.13 présente la variation de  $\frac{dk}{d \log(\omega)}$  en fonction de la distance  $h$  pour les systèmes INC utilisés pour la construction du diagramme d'état  $e(T, h)$ . L'amplitude de variation de  $\frac{dk}{d \log(\omega)}$  est plus forte pour ces systèmes que pour les systèmes IC. On note également une autre différence avec les systèmes IC dans le régime dilué où  $k$  se stabilise à des valeurs également supérieures. Pour des systèmes très agrégés,  $\frac{dk}{d \log(\omega)}$  tend vers 0 :



**Figure II.13 :** Evolution du facteur de recalage  $k$  en fonction de  $h$  et de la fréquence pour des élastomères renforcés IC et évolution de l'épaisseur de la couche vitreuse mesurée par RMN à  $(T-T_g)/T_g=0.27$  est également représentée. Les facteurs  $k$  ont été déterminés en choisissant comme référence la courbe du renforcement  $R'$  mesurée à 1Hz.

Les mesures mécaniques réalisées sur les systèmes de la famille T30/F1 C8TES montrent que  $\frac{dk}{d \log(\omega)} = 0$  lorsque les systèmes sont agrégés.

***Peut-on comprendre la perte de superposition dans la zone de remontée de l'épaisseur (zone de début d'apparition du confinement)***

La prédiction d'une loi de superposition du renforcement  $R'$  en fonction de  $T_g^\omega/(T-T_g^\omega)$  suppose que l'on puisse faire une approximation cœur-coquille. C'est-à-dire que l'on suppose que le module chute de façon abrupte de sa valeur à l'état vitreux vers sa valeur à l'état caoutchoutique.

On appelle  $\delta_z$  la largeur de la chute de module. Si  $\delta_z$  est petit par rapport à la distance  $h$  entre deux surfaces, alors cela signifie que la chute du module se fait abruptement et que le module entre deux particules varie bien de sa valeur à l'état vitreux près des surfaces à sa valeur à l'état caoutchoutique au milieu des deux particules ( $h/2$ ). Dans ce cas, l'épaisseur de la couche vitreuse est assimilée à la distance correspondant à la mi-chute du module. Alors, lorsque l'on modifie la fréquence d'observation, seule la variation de cette distance est importante. Elle est fixée par la variation de la température de transition vitreuse du polymère massif avec la fréquence et on a une superposition  $T-\omega$ . Le renforcement est donc contrôlé par la variable  $T_g^\omega/(T-T_g^\omega)$ .

Lorsque les particules sont suffisamment proches, la chute de module se fait de façon moins abrupte car la largeur de cette chute  $\delta_z$  n'est plus petite par rapport à la distance  $h$  entre les deux surfaces. Dans ce cas, l'approximation cœur-coquille n'est plus valable. Dans ce cas là,

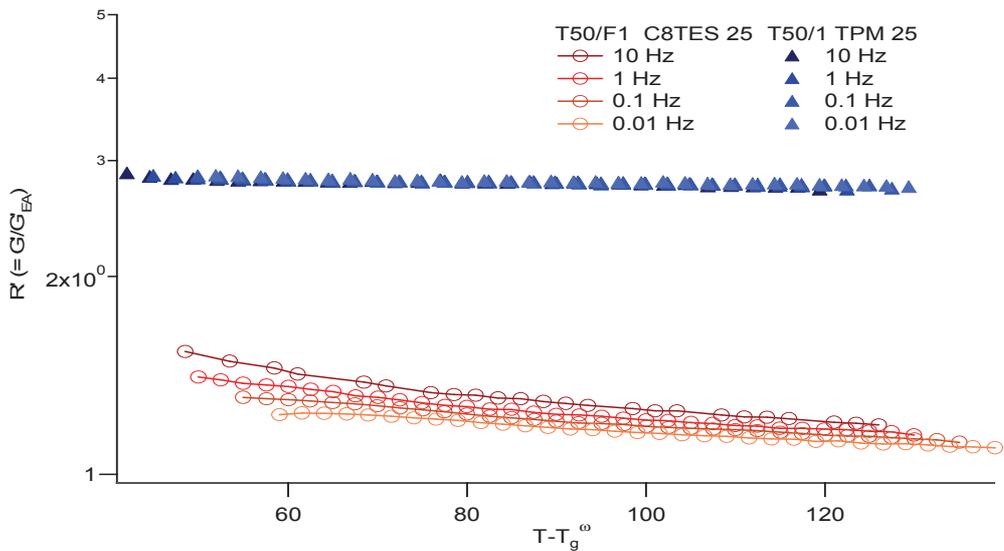
le renforcement n'est plus simplement dépendant de  $T_g^{\omega}/(T-T_g^{\omega})$  il faut tenir compte de la variation de  $G'(h)$  avec la fréquence d'observation.

Enfin lorsque les particules sont très proches les unes des autres. L'effet de confinement est maximum. Les chaînes polymères situées entre deux particules sont pratiquement toutes à l'état vitreux. La variation du module avec la fréquence est celle d'un polymère vitreux. Dans ce cas, on retrouve la superposition en  $T_g^{\omega}/(T-T_g^{\omega})$ .

Cet effet permet d'expliquer principalement ce que l'on observe dans le cas de systèmes IC.

***Y-a-t-il une dynamique spécifique sur la surface des systèmes INC ?***

Sur les systèmes IC<sup>3</sup> dilués la superposition liée à l'approximation cœur-coquille est bonne. Par contre pour les systèmes INC<sup>4</sup> dilués nous n'observons toujours pas cette superposition. Il reste un autre phénomène qui est induit par le type d'interaction à la surface.



**Figure II.14 : Evolution de R' dans le domaine caoutchoutique en fonction de  $T - T_{g,vol}(\omega)$  pour la silice T50/F1 C8TES 25 et T50/1 TPM 25**

Il existe donc un autre phénomène qui se produit dans cette zone. Si on regarde la simulation numérique effectuée par Starr et al. [11] sur des systèmes polymère/particule attractifs et non-attractifs on se rend compte que les temps de relaxation sont accélérés dans un système non-attractif et sont ralentis pour les systèmes attractifs.

<sup>3</sup> IC = systèmes à interactions particule/matrice covalents

<sup>4</sup> INC = systèmes à interactions particule/matrice non-covalents

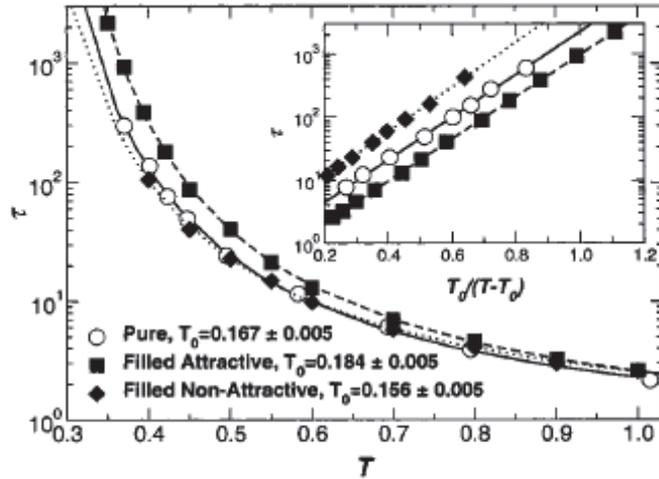


Figure II.15 : Evolution du temps de relaxation avec la température pour des systèmes polymère/nanoparticules attractifs (■) ou non-attractifs (◆), résultats publiés par Starr et al. [11]

Si on se place alors en terme de  $T_g$  on en déduit que pour un système particule/matrice non attractif nous avons alors un gradient de  $T_g$  négatif près des particules.

Dans nos systèmes nous avons toujours des systèmes attractifs comme nous l'avons vu dans la partie RMN du chapitre 1. Cependant nous pourrions nous faire une image de la surface différente. Nous savons qu'il existe beaucoup de zones d'interaction forte au niveau des sites OH. Cependant nous ne pouvons pas savoir ce qu'il se passe dans la zone où il y a un greffon non covalent. On peut supposer que l'interaction n'existe pas. On aurait alors très localement une zone de gradient de  $T_g$  négatif. Cependant cette quantité reste faible pour que l'on observe globalement un gradient de  $T_g$  positif.

La zone d'influence du greffon doit dépendre de sa taille, ainsi un greffon en  $C_8$  (type C8TES ou C8MES) aura une portée (ou une zone d'influence) plus large qu'un greffon en  $C_1$  (type HMDS).

Si nous nous imaginons une image de la surface réelle nous pourrions avoir par exemple :



Schéma II.16 : Schématisation de la surface d'une silice greffée C8TES dans un élastomère renforcé, schématisation d'une poche visqueuse

Nous savons que la hauteur du module dépend directement de la fréquence, les valeurs de viscosité mesurée sont typiquement en Pa.s et le module élastique en Pa. L'insertion de poches visqueuses introduira alors un effet temporel dans le module élastique qui n'est pas présent dans les autres cas.

Nous ne pouvons malheureusement pas avoir de preuve directe de cette hypothèse. Nous pourrions par contre avoir une preuve indirecte en synthétisant un échantillon renforcé par de la silice Stöber pure à faible concentration (donc avec de grandes distances entre particules). Nous pourrions ensuite réaliser une mesure viscoélastique et voir si la superposition en  $T_g/(T-T_g)$  marche.

## Partie III Existence de deux non linéarités différentes en nature

Dans cette partie nous allons tenter de comprendre les phénomènes qui sont à l'origine de la décroissance du module à déformation croissante. Ce phénomène mis en évidence en premier par Payne a fait l'objet de deux théories majeures.

La première théorie communément utilisée se base sur l'existence d'un réseau d'agrégats de charges au travers de l'échantillon. Ce réseau crée un squelette rigide qui se rompt sous l'effet de la contrainte. Ce mécanisme entraîne ainsi la diminution du module de l'échantillon renforcé. Ce mécanisme peut aussi s'envisager si les particules ne sont pas agrégées dans le matériau mais simplement reliées entre elles par des ponts vitreux. Dans ce cas, sous l'effet de la déformation macroscopique, les ponts vitreux subissent une contrainte locale importante et peuvent se plastifier. Cela conduit aussi à une diminution du module du matériau renforcé.

La deuxième approche suppose que sous l'effet de la déformation, les liaisons entre la particule et la matrice qui se rompent et se reforment. Par exemple, Maier et Görz [12] ont proposé l'existence de liaisons types van der Waals ou hydrogène en surface des particules. A déformation nulle ou faible (domaine linéaire) il existe un équilibre entre les chaînes adsorbées et les chaînes libres. Sous contrainte l'équilibre est modifié, le nombre de chaînes libres augmentent et le module décroît alors. Un deuxième modèle présenté par Sternstein et Ai-jun [13] postule qu'après une rupture des liaisons de surface il existe un phénomène de glissement [14, 15, 16] qui dépend du taux de déformation. On passe alors d'un régime «no-slip» dans le domaine linéaire à un régime de glissement. Dans le cadre de glissement à l'interface de polymère solide, les travaux réalisés par Liliane Leger [14, 15, 16] notamment prédisent l'évolution présentée sur la figure ci-dessous de la contrainte en fonction de la vitesse de déformation.

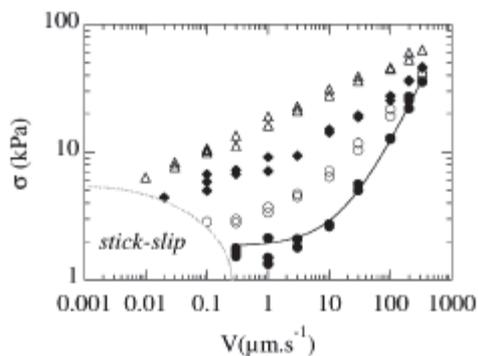


Figure III.1 : Vitesse de glissement en fonction de la contrainte appliquée pour un PDMS sur un wafer de silice greffé par du HMDS  $\Sigma = 0$  (●), 0.0016 (○), 0.0076 (◆), 0.021 (△) molécules/nm<sup>2</sup>

Nous pouvons ici surtout noter qu'il existe une zone où la vitesse de déplacement est indépendante de la contrainte, nous pouvons assimiler cela au régime linéaire. Lorsque la contrainte atteint un seuil  $\sigma_c$  la vitesse croit alors très rapidement. On peut estimer que dans la zone  $\sigma < \sigma_c$  le module est constant et qu'il diminue lorsque  $\sigma > \sigma_c$ .

Cette deuxième approche peut s'appliquer à des systèmes dans lesquels les interactions particules matrice sont assurées par des liaisons non covalentes comme les liaisons H. Elle ne peut pas s'appliquer aux systèmes IC, puisque les particules et la matrice sont reliées par des liaisons covalentes. En revanche, de tels mécanismes peuvent exister dans nos systèmes INC. Les mesures en régime non linéaire ont été réalisées à des couples température-fréquence, tels que  $(T - T_g^0)/T_g^0 > 0.17$ , c'est-à-dire en régime dilué ou confiné.

Pour ces systèmes renforcés, un comportement non linéaire est observé lorsque la distance entre particule  $h$  est faible et lorsque la température est basse.

Nous avons dessiné sur le diagramme d'état des systèmes IC présenté figure IV.1 le domaine  $(h, T)$  où on observe une non linéarité pour ces échantillons.

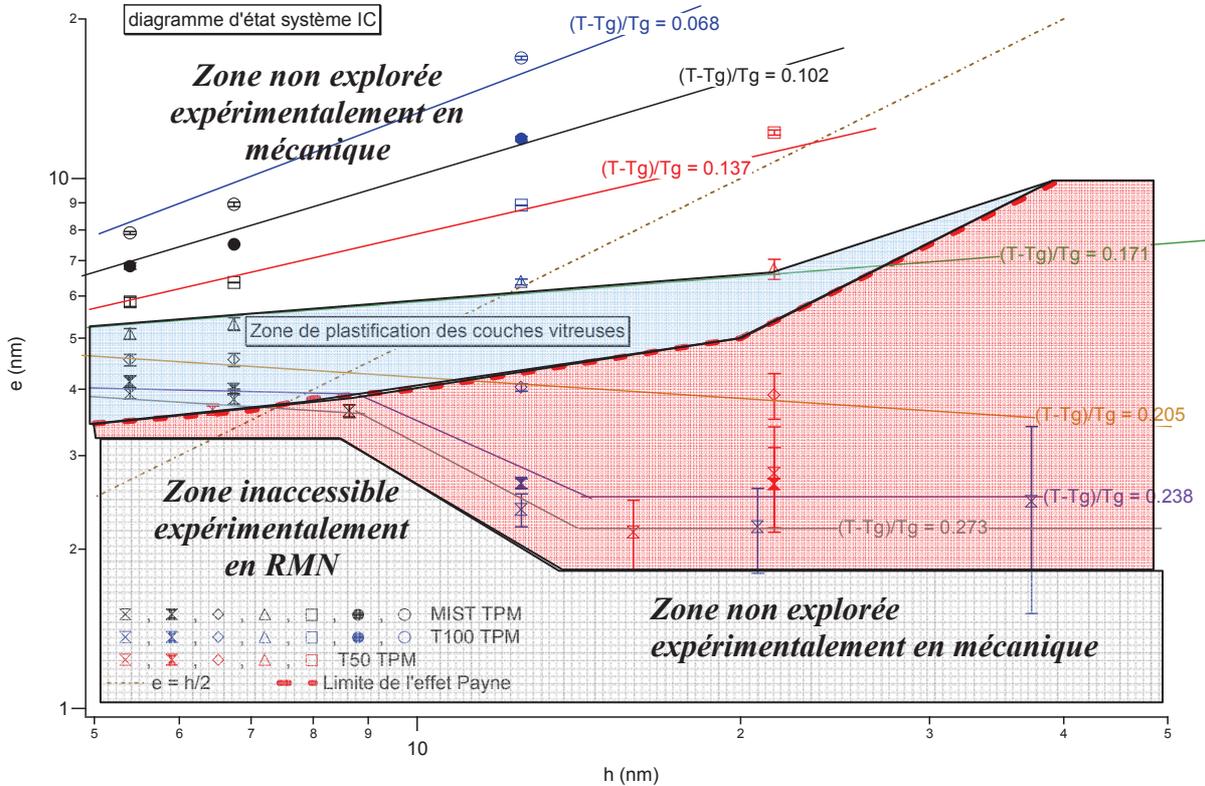


Figure III.2 : Détermination d'une zone de plastification des ponts vitreux sous contrainte sur le diagramme d'état des systèmes IC

Pour les faibles distances entre particules ( $h < 7$  nm) la non linéarité apparaît toujours. Dans cette zone une grande majorité des particules sont reliées par leurs couches vitreuses. Il apparaît donc normal d'observer l'effet Payne.

Pour les distances supérieures à 7 nm, la non linéarité apparaît pour  $e > h/2$ . Cela signifie que pour obtenir la non-linéarité il suffit qu'environ 50 % des particules soient reliées par leurs couches vitreuses.

Dans le régime dilué ( $h > 11$  nm) l'effet Payne n'est plus significatif.

### III.1 Systèmes renforcés INC

Lorsque les interactions aux interfaces ne sont pas covalentes, nos mesures montrent deux cas de figure. Pour les échantillons peu concentrés, un seul mécanisme est visible. Il apparaît aux fortes déformations. Nous l'avons appelé Payne II.

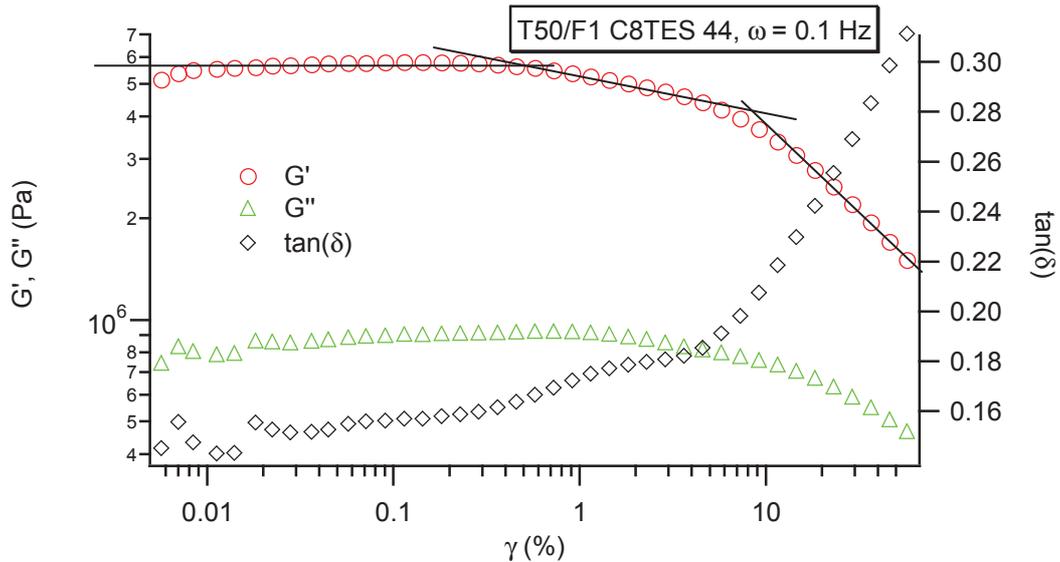
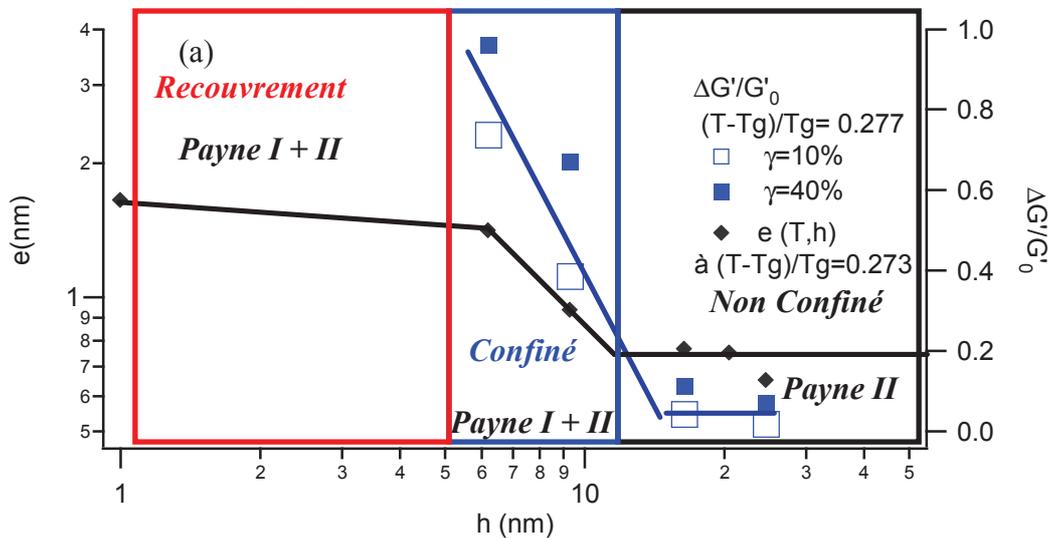


Figure III.3 : Evolution de  $G'$  ( $\circ$ ),  $G''$  ( $\triangle$ ) et  $\tan(\delta)$  ( $\diamond$ ) avec la déformation pour de la silice T50/F1 C8TES

En revanche, lorsque les échantillons sont très concentrés et bien dispersés, nous observons deux mécanismes : on note l'existence de deux pics de dissipation sur  $\tan(\delta)$  qui révèlent qu'il existe deux étapes différentes dans la décroissance du module. Une première chute de module est visible aux faibles déformations (Payne I) et un deuxième est visible aux plus fortes déformations (Payne II).

Sur le diagramme d'état  $e(h, T)$ , nous avons dessiné les contours des différents domaines. De plus si on regarde la dissipation d'énergie sur la tangente  $\delta$  on note l'existence de deux pics bien définis qui montre qu'il existe deux étapes différentes dans la décroissance.



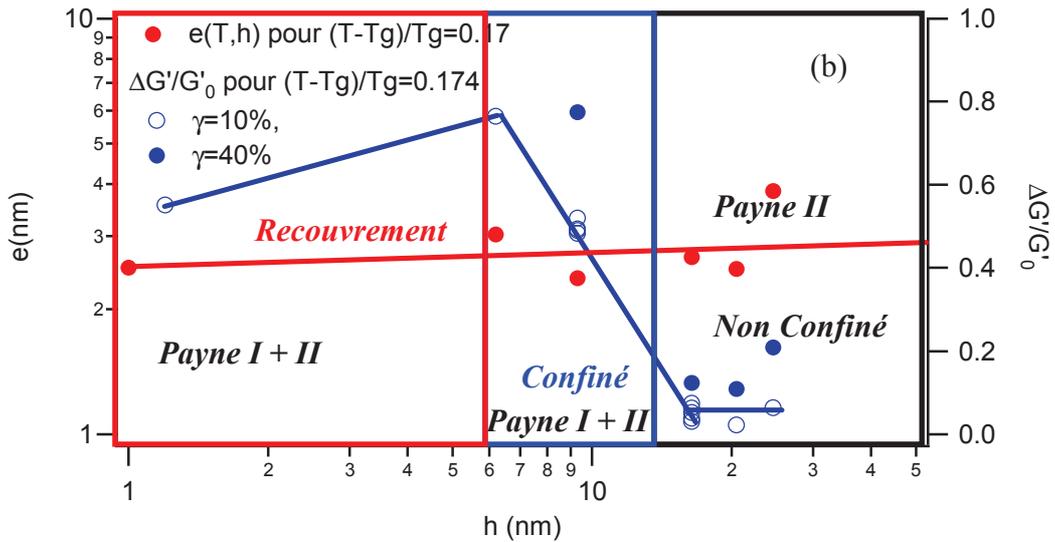


Figure III.4 : Evolution de  $\Delta G'/G'_0$  avec la distance entre particule (a)  $T-Tg/Tg = 0.277$  (b)  $T-Tg/Tg = 0.17$ . Sur le diagramme d'état  $e(h,T)$ , nous avons dessiné les contours des différents domaines.

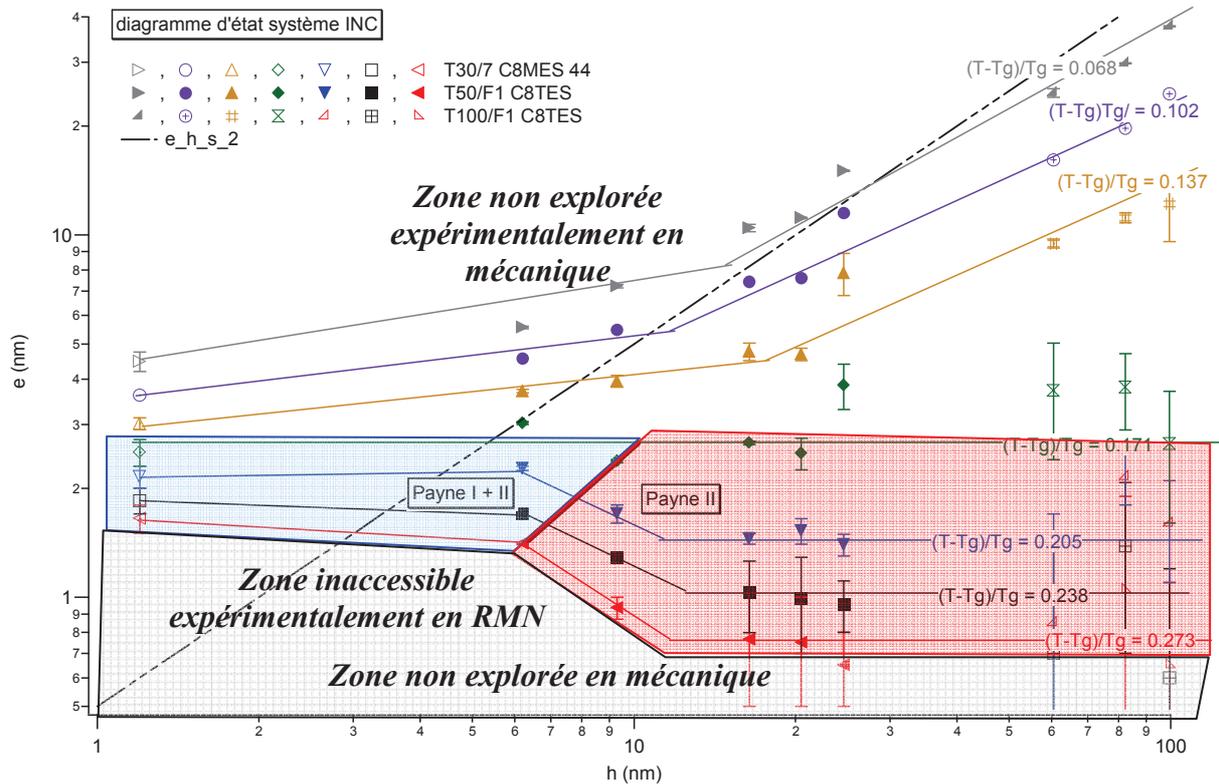


Figure III.5 : Détermination d'effet Payne sur le diagramme d'état des systèmes INC

Le mécanisme nommé Payne I est visible dans le régime confiné, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de la couche vitreuse est importante par rapport à la distance moyenne entre premier voisin  $h$ . Ce mécanisme serait donc associé à la plastification des ponts vitreux. Le mécanisme Payne II, qui apparaît aux plus grandes déformations est visible en régime dilué. Il serait associé à la désorption des chaînes polymères reliées à la surface des particules via des liaisons H.

Pour pouvoir mieux comparer le domaine de plastification des systèmes IC et INC il faudrait plus de mesures sur le système INC pour des distances entre particules plus grandes et déterminer la présence ou non d'effet Payne pour des températures inférieures à  $T_g + 50$ . Nous pourrions également regarder pour des températures de  $60^\circ\text{C}$  ( $T_g + 80$ ) et  $80^\circ\text{C}$  ( $T_g + 100$ ) comment se comporte les systèmes INC où la distance entre premier voisin est très faible.

### III.2 Non linéarité en présence de solvant

#### Rappel gonflement

Les mesures de taux de gonflement maximum à l'équilibre ont mis en évidence des différences de comportement selon l'affinité du solvant avec la surface des particules de silice. En présence de chloroforme, solvant ayant une bonne affinité avec les silices, ou de toluène - solvant ayant peu d'affinité avec les silices- le taux de gonflement observé n'est pas le même. Dans le cas du toluène le gonflement est nettement inférieur à celui observé en présence de chloroforme comme rappelé sur la figure IV.6.

Dans le cas du chloroforme, les taux de gonflement importants observés indiquent que les liaisons covalentes existant préalablement entre les monomères et les groupes OH en surface de la particule ont disparue. Elles ont été remplacées par des liaisons H entre l'atome de chlore des molécules de solvant et les sites OH des silices. Dans le cas du toluène, le taux de gonflement est limité, indiquant que la matrice polymère continue d'adhérer à la surface des silices en présence de toluène. Les liaisons H polymère/silice ne sont pas affectées par la présence de toluène.

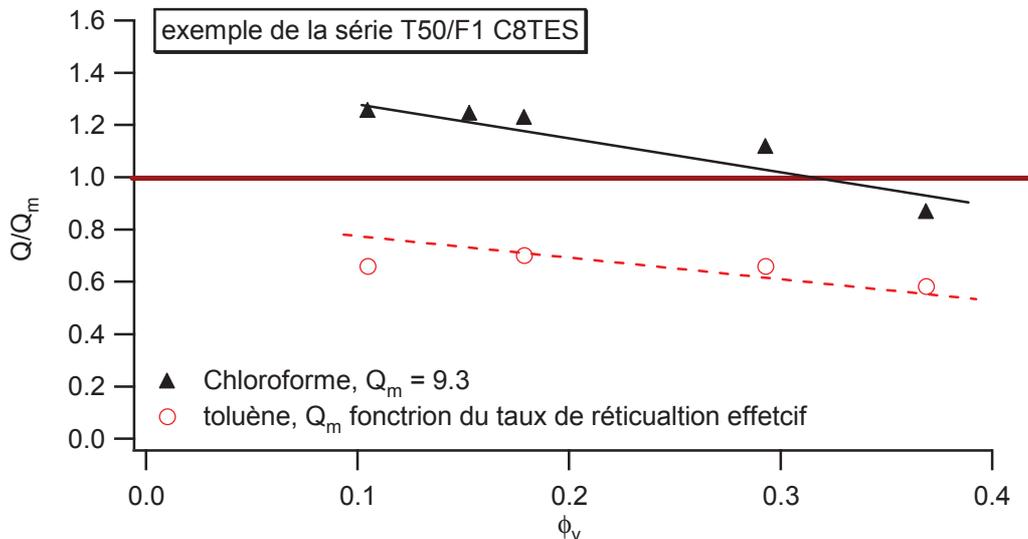


Figure III.6 :  $Q/Q_m$  pour la silice T50/F1 C8TES en fonction du taux de réticulation effectif avec deux solvants : toluène ( $\circ$ ) et chloroforme ( $\blacktriangle$ )

Les mesures RMN  $^1\text{H}$  réalisées en présence de toluène deutéré confirment le caractère inerte du toluène vis-à-vis des interactions hydrogène particule/matrice dans nos élastomères renforcés. Sur des échantillons gonflés, on observe toujours la présence d'une fraction volumique de polymère vitreux qui atteint une valeur stationnaire importante, y compris sur le matériau gonflé au maximum. Ces résultats indiquent que les molécules de toluène n'atteignent donc pas la surface des silices. Elles pénètrent les couches vitreuses uniquement en superficie. La présence de solvant permet de diminuer seulement en partie l'épaisseur des couches vitreuses entourant les particules dans l'échantillon sec. Cette observation est générale aux systèmes INC et IC.

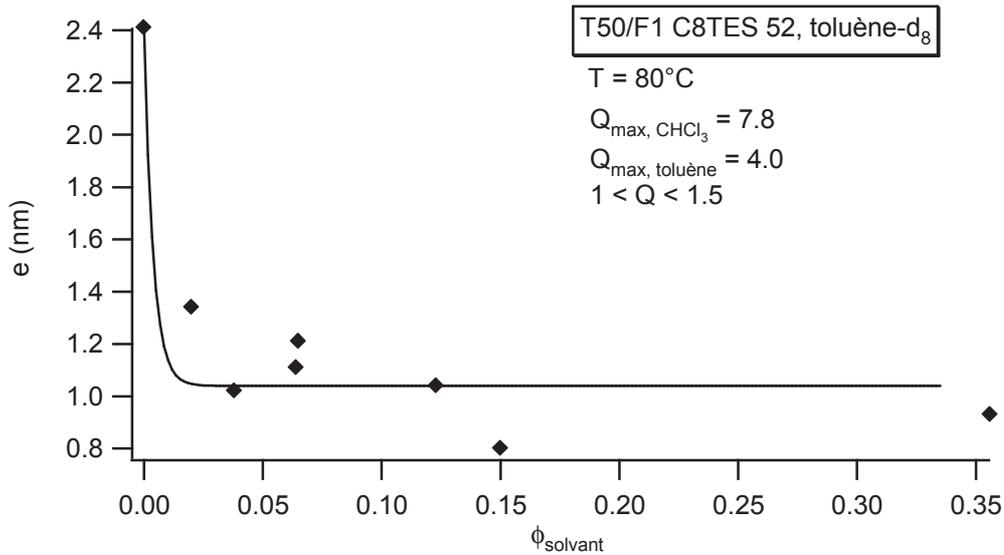


Figure III.7 : Evolution de l'épaisseur de couche vitreuse avec la fraction de solvant gonflant

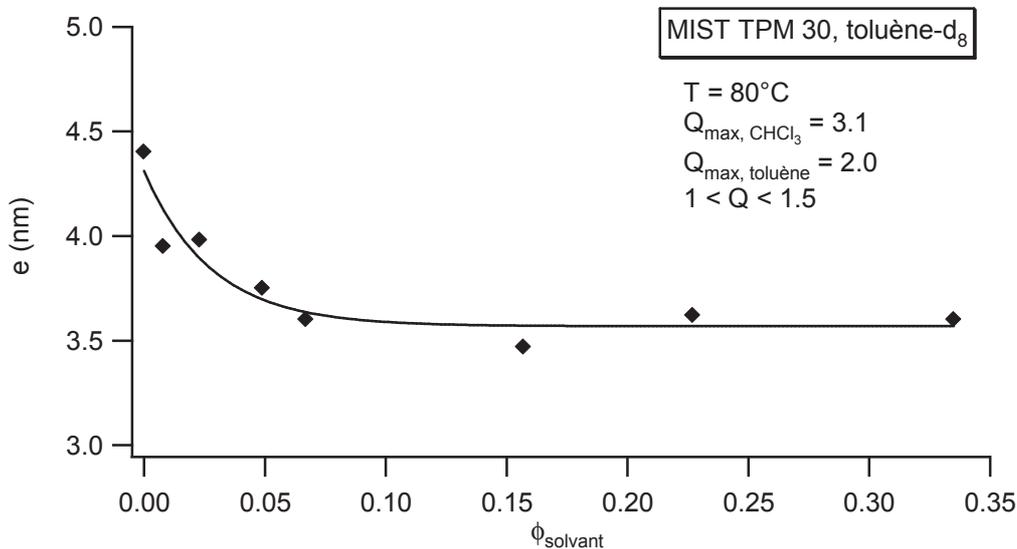


Figure III.8 : Evolution de l'épaisseur de couche vitreuse avec la fraction de toluène

La couche vitreuse de surface, qui pourrait s'apparenter à une couche de polymère liée indésorbable, présente un caractère particulier. On peut se demander si cette couche ne présente pas une  $T_g$  infiniment grande et ne peut donc être plastifiée par un solvant.

Pour bien confirmer que le toluène ne va pas près des surfaces, il faudrait faire la même mesure RMN en présence d'un solvant ayant une bonne affinité avec la surface des silices: par exemple le chloroforme ou 1-2dichloroethane. On s'attend à ce qu'en présence d'un tel solvant, la relaxation de l'aimantation transverse ne contienne plus de contribution rapide due à une fraction de polymère vitreux.

Dans le régime non linéaire, la réponse des élastomères renforcés est modifiée par l'ajout d'un solvant. Les effets sont différents cependant entre les systèmes IC et INC.

### Systèmes renforcés gonflés IC

Dans ce cas, on observe une réponse mécanique similaire à celle mesurée sur un élastomère renforcé non gonflé ayant la même fraction volumique de silice et dans lequel les couches vitreuses ont la même épaisseur que celle mesurée dans l'échantillon gonflé. Un exemple est rappelé sur la figure IV.9.

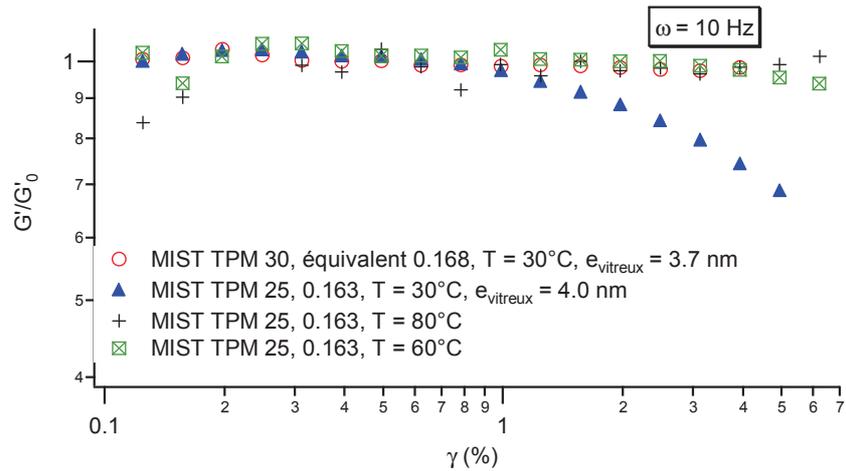


Figure III.9 : Evolution du module  $G'$  d'un échantillon MIST TPM 25 (▲) et MIST TPM 30 gonflé par du toluène (○) à  $\omega = 10$  Hz

Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus sur des échantillons secs. On peut tracer l'évolution de l'épaisseur de la couche vitreuse de l'échantillon gonflé en fonction de la distance entre particule qui augmente lorsqu'on augmente le taux de gonflement de l'échantillon. Un échantillon à l'état sec dans le régime de recouvrement est ramené une fois gonflé par du solvant dans le régime confiné.

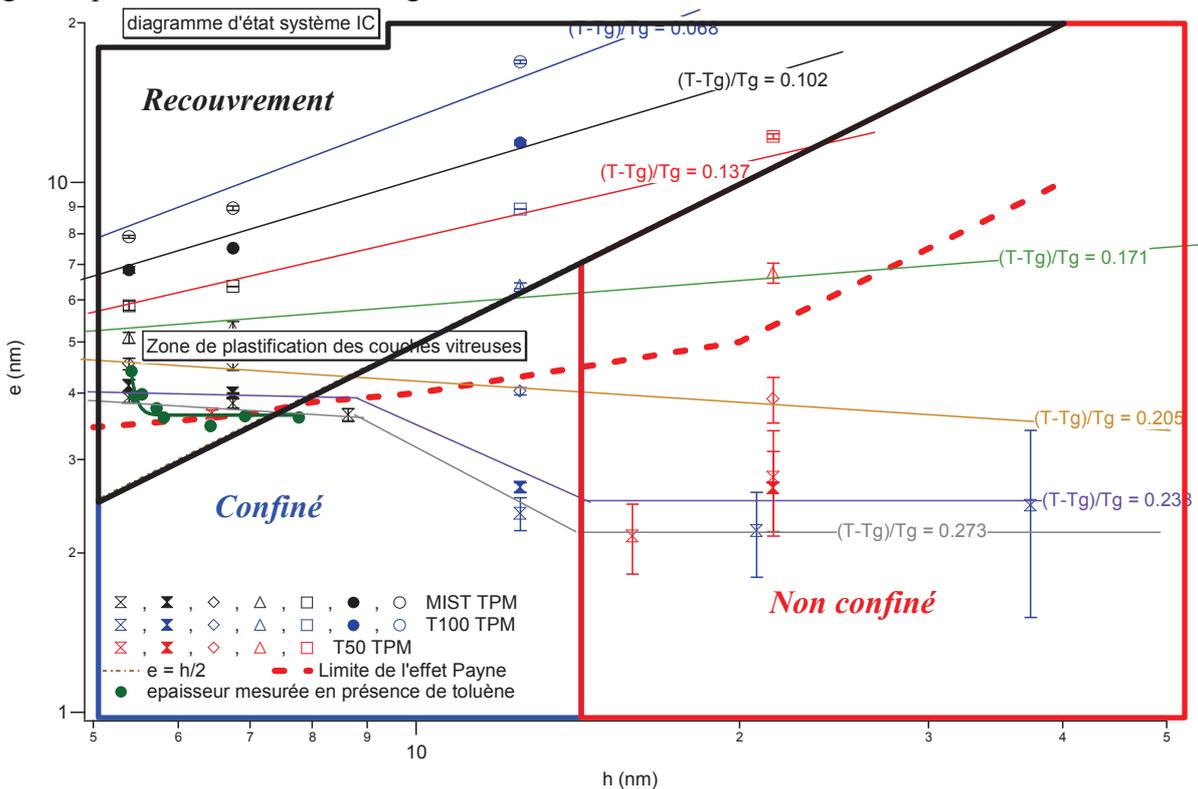


Figure III.10 : Diagramme d'état des systèmes IC, limite de la zone d'effet Payne (pointillés rouges), échantillon MIST TPM 30 gonflé par du toluène (●)

### Systèmes renforcés gonflés INC

Dans le cas d'interaction non covalente, une partie seulement de la non linéarité est détruite lorsque l'on ajoute un solvant n'ayant pas d'affinité avec la surface des particules comme indiquées sur la figure IV.11 et IV.12.

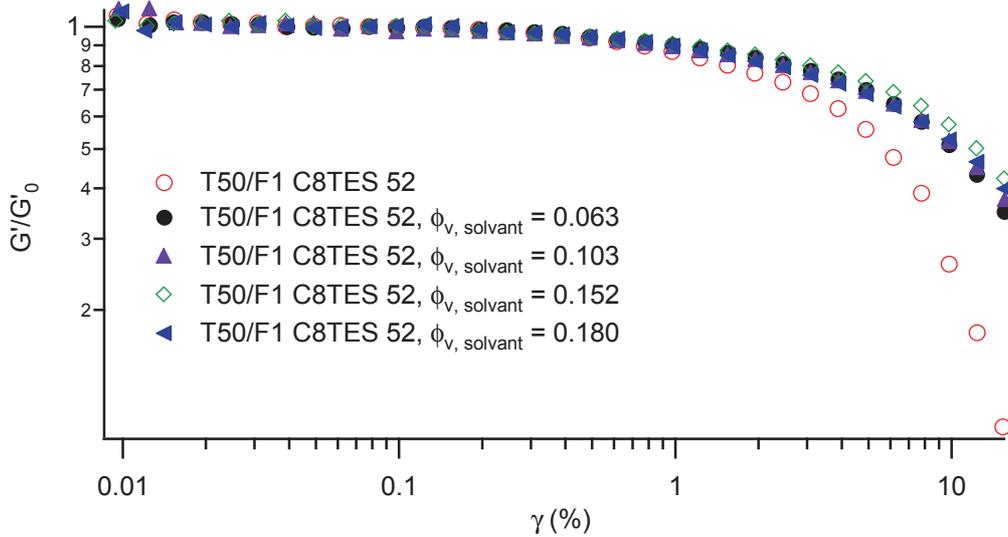


Figure III.11 : Evolution du module  $G'/G'_0$  en fonction de l'amplitude de la déformation à  $T=30^\circ\text{C}$  et 10 Hz pour un échantillon T50/F1 C8TES 52 sec (○) et des échantillons T50/F1 C8TES 52 contenant différentes fractions volumiques de toluène ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 10$  Hz

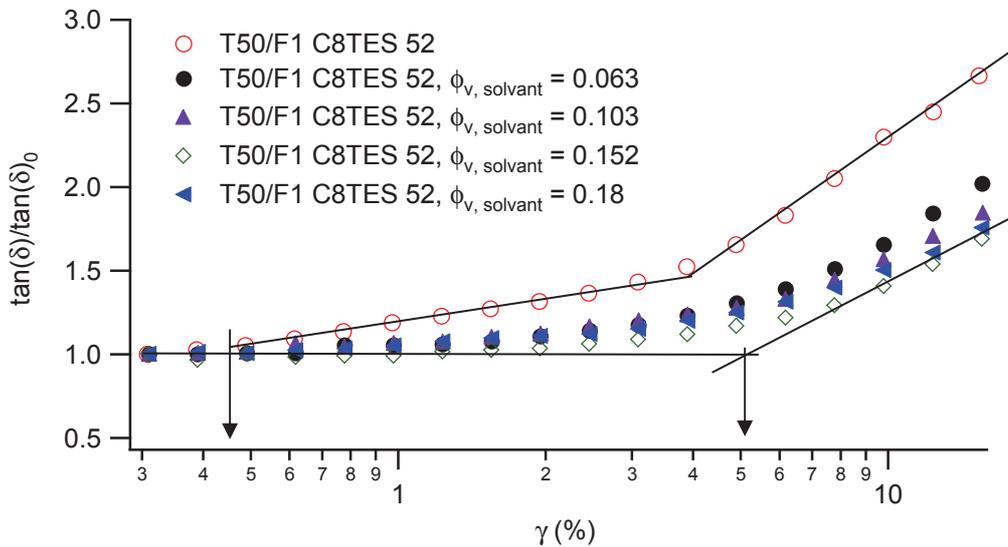


Figure III.12 : Evolution de  $\tan(\delta)/\tan(\delta)_0$  en fonction de l'amplitude de la déformation pour un échantillon T50/F1 C8TES 52 sec (○), et des échantillons T50/F1 C8TES 52 contenant différentes fractions volumiques de toluène ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 10$  Hz

En présence de toluène, le premier mécanisme visible aux faibles déformations semble disparaître. Le deuxième mécanisme est toujours visible aux fortes déformations. Par analogie avec les systèmes IC, ce premier mécanisme serait donc associé, à la plastification des couches vitreuses sous l'effet de déformations de grandes amplitudes.

Le deuxième mécanisme pourrait être la conséquence de la rupture des liaisons H reliant les chaînes polymères à la surface des particules, lorsque la déformation locale est suffisamment grande.

Si on ajoute un solvant capable de désorber les chaînes polymères reliées aux particules, on diminue notablement l'amplitude de la deuxième non linéarité observée aux fortes déformations. Il est vraisemblable que, dans ce cas, la pénétration du solvant jusqu'à la surface de la particule entraîne à la fois la disparition presque totale des couches vitreuses et la désorption des chaînes adsorbées à la surface de la particule.

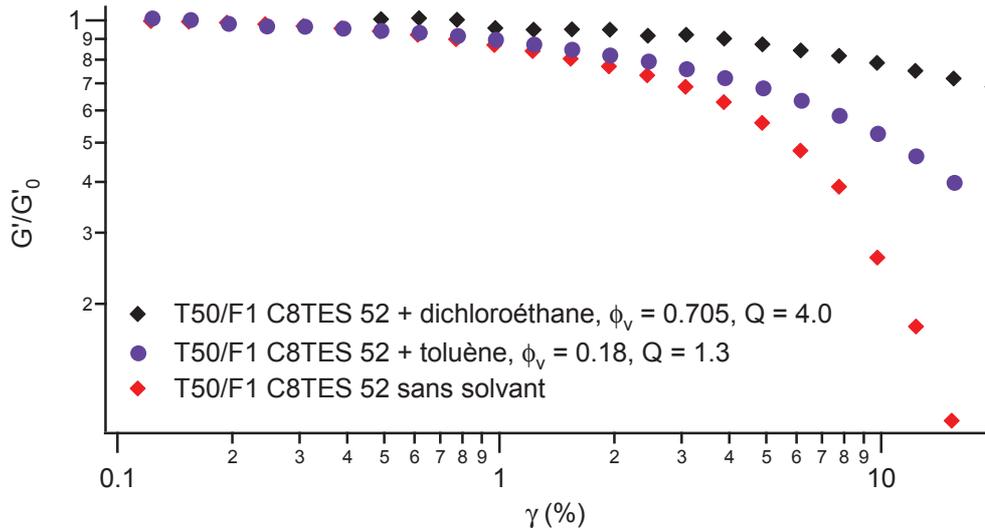


Figure III.13 : Evolution de  $G'/G'_0$  en fonction de l'amplitude de la déformation à  $T=30^\circ\text{C}$  et 10 Hz pour un échantillon T50/F1 C8TES 52 sec (♦), gonflé avec du toluène (●,  $Q = 1.3$ ) ou gonflé avec du 1,2-dichloroéthane (◆,  $Q = 4$ ) ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 10$  Hz

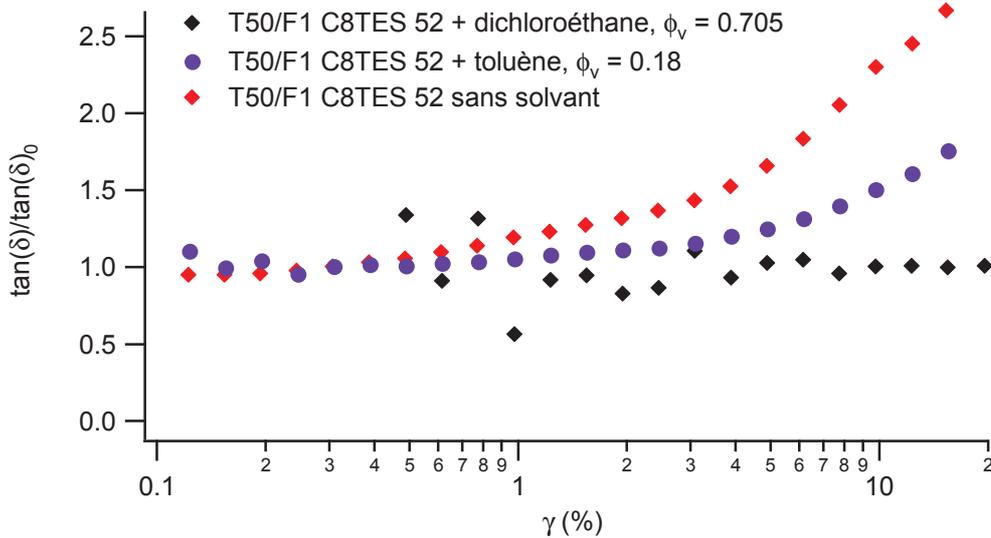


Figure III.14 : Evolution du  $\tan(\delta)/\tan(\delta)_0$  avec la déformation pour un échantillon de silice T50/F1 C8TES 52 pur (♦), gonflé par du toluène (●) ou du 1,2-dichloroéthane (◆) ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 10$  Hz

On peut tracer sur le diagramme d'état  $e(T, h)$  l'évolution de l'épaisseur de la couche vitreuse lorsque l'on ajoute du toluène. On s'aperçoit que la diminution de l'épaisseur de la couche vitreuse permet de traverser la frontière entre les deux domaines (Payne I + Payne II) et (Payne II). Pour savoir si la non linéarité en présence de solvant est de la même origine que celle observée dans le domaine (Payne II) sur les échantillons secs, il faudrait comparer la réponse observée sur le système gonflé à celle mesurée sur un échantillon sec ayant la même concentration en silice et la même épaisseur de couche vitreuse. Par exemple, pour une concentration en solvant de 0.18, la fraction volumique de silice de l'échantillon T50/F1 C8TES 52 est passée à 0.3, ce qui est proche de la concentration en silice de l'échantillon T50/F1 C8TES 44. L'épaisseur de couches vitreuses de l'échantillon T50/F1 C8TES 44 est de l'ordre de celle mesurée sur cet échantillon gonflé à  $T = 50^\circ\text{C}$  et 1 Hz ce qui correspond à une valeur de  $(T-T_g)/T_g = 0.273$ .

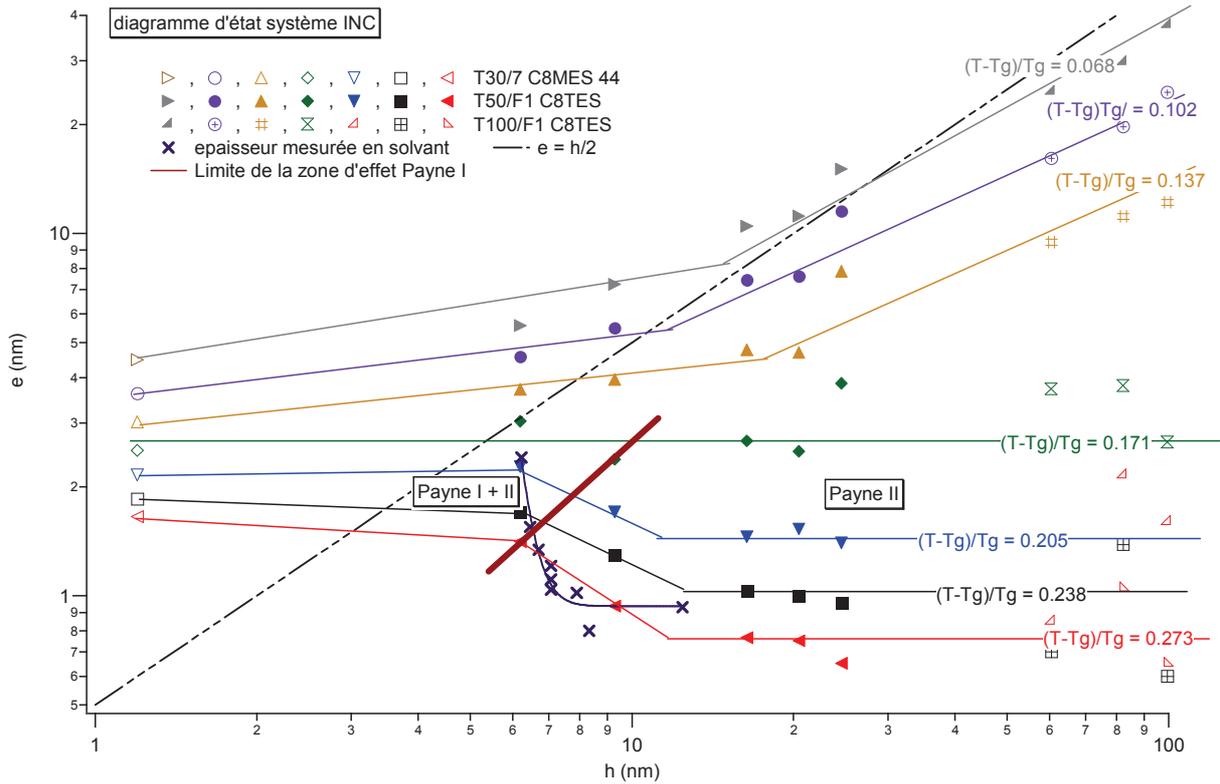


Figure III.15 : Détermination de la zone d'effet Payne de plastification de ponts vitreux sur le diagramme d'état pour les systèmes INC, système T50/F1 C8TES 52 gonflé par du toluène ( $\times$ )

Lorsque l'on ajoute du 1,2-dichloroéthane en grande quantité ( $\phi_{\text{solvant}} = 0.7$  pour la mesure réalisée ici), il est fort probable que la couche vitreuse ait totalement disparu. Seul un mécanisme de désorption de chaînes ou un mécanisme de glissement aux interfaces peuvent encore être responsables de la non linéarité observée. Il faudrait, pour analyser la réponse obtenue dans ce cas, mesurer par RMN  $^1\text{H}$  le taux de réticulation induit par les particules de silice en présence de 1,2-dichloroéthane. Les mesures de taux de gonflement maximum à l'équilibre réalisées avec du chloroforme sur ces échantillons fortement concentrés indiquaient qu'à ces concentrations élevées en particule, le gonflement est un peu restreint par rapport à celui de la matrice pure. Ceci pourrait être le signe que toutes les chaînes ne se sont pas désorbées pour ces échantillons très concentrés gonflés avec un solvant ayant une bonne affinité avec la surface des silices. On pourrait aussi comparer la réponse du matériau renforcé à celle d'un échantillon sec ayant la même concentration en particule que le matériau gonflé et une épaisseur de couche vitreuse similaire. Pour les mesures réalisées ici, cela revient à comparer la réponse du système T50/F1 C8TES 52 contenant 70 % en volume de 1,2-dichloroéthane, à celle du matériau T50/F1 C8TES 18 observé à  $(T-T_g) > 100^\circ\text{C}$ .

### III.3 Conclusion

Les mesures non linéaires dans le cas d'un système non covalent mettent en évidence l'existence de deux effets distincts

- (1) La plastification des couches vitreuses, appelé alors Payne I
- (2) La rupture de liaisons en surface de la particule suivie d'un glissement du polymère sur la surface de silice, appelé Payne II

Ces deux phénomènes distincts entraînent deux phénomènes de dissipation différents.

L'effet Payne I est présent lorsque les particules sont suffisamment proches ou bien que la couche vitreuse est grande. Ces deux paramètres indiquent qu'il faut un grand nombre de

ponts vitreux pour observer la plastification sous contrainte. Nous avons ainsi pu pour le système C8TES déterminé sur le diagramme d'état une zone d'effet Payne I. Cette zone est également valable pour les systèmes covalents sur un diagramme.

Le deuxième effet est présent uniquement pour des interactions particules/matrices non covalentes. Selon Sternstein et Ai-Jun [13] il devrait être présent sur toute la gamme de concentration. Or, nous n'avons pas observé ce phénomène pour tous nos échantillons. En fait, ce mécanisme apparaît au-delà d'une déformation critique qui se déplace vers les faibles déformations lorsque la concentration augmente. Aux faibles concentrations, il faut donc atteindre de plus grandes déformations pour désorber les chaînes de surface avant d'observer le glissement. Pour nos échantillons la gamme de déformation étudiée doit donc être trop faible pour observer un effet non linéaire de forte amplitude sur les échantillons faiblement concentrés.

## Bilan des mesures RMN et viscoélastiques

Grâce aux mesures de RMN nous avons mis en évidence l'existence d'une couche vitreuse en surface de particule de silice quelles que soient la nature des interactions entre la matrice élastomère et les particules (liaisons covalentes ou liaisons hydrogène).

L'épaisseur de la couche vitreuse dépend de la force (et le nombre) des interactions existant aux interfaces. Lorsque les particules et la matrice sont reliées par des liaisons covalentes, l'épaisseur de la couche vitreuse est proportionnelle au nombre de liaisons covalentes existant aux interfaces. Mais l'épaisseur de la couche vitreuse dépend aussi de la distance minimale moyenne entre particules. Lorsque la distance entre premiers voisins est faible, alors on observe un ralentissement supplémentaire des chaînes polymères confinées entre deux surfaces de particules. La transition entre le régime dilué non confiné et le régime confiné se fait pour des distances entre surface de particule de l'ordre de la dizaine de nanomètre.

Dans ce domaine de transition entre régime confiné et non confiné, la réponse mécanique des système renforcés

### *Mesures Viscoélastiques*

Ce diagramme d'état s'est révélé un outil puissant pour comprendre les phénomènes viscoélastiques dans notre système.

Ainsi nous avons pu déterminer une zone dans laquelle la plastification des couches vitreuses apparaissait. Nous avons également déterminé la distance critique significative dans nos élastomères renforcés. Cette distance est supérieure à la mi-distance entre les particules de silices :  $e_{critique} = 1.5 \times h$ . Il faudrait, par une simulation numérique, déterminer le pourcentage de particules liées par leurs couches vitreuses à cette distance pour mieux comprendre notre système.

Dans le domaine non linéaire nous avons également identifié deux processus de dissipation d'énergie dans les systèmes non-covalents :

- (1) La plastification de couches vitreuses pour les échantillons concentrés
- (2) La rupture de liaisons hydrogènes de surface suivie du glissement du polymère sur la surface

Au travers des mesures viscoélastiques nous avons tout d'abord mis en évidence l'existence d'un pic de renforcement  $R'$ . Ce pic de renforcement dépend de la force de l'interaction, de la fréquence et de la concentration en particule. Nous avons réussi, grâce à deux modèles simples, comprendre les effets de concentrations et de fréquence. Nous avons également montré que nous pouvions superposer les hauteurs de pic de renforcement entre deux systèmes en tenant compte de l'épaisseur de couche vitreuse à la température considérée. Ainsi la dépendance à la force d'interaction est uniquement reliée à la couche vitreuse.

### *Superposition temps-température*

J.Berriot [5] avait montré qu'il existait une loi de superposition Temps-Température dans le cas d'interaction covalente tant dans le régime linéaire que dans le régime non linéaire. Si nous utilisons ses travaux pour les systèmes non covalents, nous n'arrivons pas à retrouver la superposition. Nous n'avons pour le moment pas d'explication convaincante. Nous supposons seulement que ce phénomène est lié à une viscosité de surface au niveau des greffons. Cette viscosité entraînant alors une variation temporelle non reliée à la  $T_g$  du polymère.

## Référence Bibliographique : Discussion des résultats

- [1] D.S. Fryer, P.F. Nealey, J.J. de Pablo, *Macromolecules*, **2000**, 33
- [2] Carbon black filled natural rubber. 1. Structural investigations; J. C. Kenny, V. J. McBrierty, Z. Rigbi, D. C. Douglass; *Macromolecules*; 1991; 24(2); 436-443
- [3] S.Kaufman, WP Schlichter, DD Davis; nuclear magnetic resonance study of rubber-carbon black interactions; *Journal of polymer science: part A2*; vol.9; p829; **1971**
- [4] EPDM-Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, As Studied by Low-Resolution <sup>1</sup>H NMR; Litvinov, V. M.; Steeman, P. A. M.; *Macromolecules*; **1999**; 32(25); 8476-8490
- [5] J.Berriot; *Thèse de l'université de paris 6*; **2003**
- [6] Long D., Lequeux F.; Glass transition n van der Waals liquids; *European physical J E* 4; 2001; 371-387
- [7] Schönhals, Goering, Schick, Frick, Zorn; Polymers in nanoconfinement: what can be learned from relaxation and scattering experiments? ; *Journal of non crystalline solids*; 351; **2005**; 2668
- [8] Merabia, Sotta, Long; Heterogeneous nature of the dynamics and glass transition in thin polymer films; *European physical journal*; vol. 15; p 189; **2004**
- [9] J-L Halary, F. Lauprêtre; De la macromolécule au matériau polymère; p 134-139; *Editions Belin*; **2006**
- [10] Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension; J.F. Paliere; *Rheologica Acta*; vol. 29; 1990; p. 204-214
- [11] Molecular dynamic simulation of a polymer Melt with a nanoscopic particle, *macromolecules*, 2002, 35, 4481
- [12] Molecular interpretation of the Payne effect; P.Maier, D. Göritz; *Kautschuk Gummi Kunststoff*; vol. 49; n°1/96; **1996**
- [13] Ai-Jun, Sternstein; Non linear viscoelasticity of nanofiller polymers: interfaces, chain statistics and recovery kinetics; *Composites sciences and technology* 63; **2003**; 1113-1126
- [14] Bureau,Leger; Sliding at a rubber/brush interface; *Langmuir*, 20, 11, **2004**
- [15] Migler, Hervet, Leger; Slip transition of a polymer melt under shear-stress; *Phys rev lett* 70 (3); **1993**
- [16] Leger, Hervet, Bureau; Friction mechanisms at polymer-solid interfaces; *CR chimie* 9 (1); **2006**

## Conclusion générale

Les élastomères renforcés sont largement utilisés dans le domaine industriel, il n'existe malheureusement pas de théorie permettant de comprendre l'ensemble des phénomènes viscoélastiques. Notre but était de simplifier les systèmes industriels pour lesquels des charges de silice ou de noir de carbone agrégées sont introduit par malaxage dans une matrice polymère réticulée. Nous avons pris le parti de prendre des particules de silices sphériques modifiées en surface pour moduler la force de l'interaction en conservant un état de dispersion final identique. Ainsi nous allons pouvoir uniquement analyser les effets liés à la présence de la silice et de la force de l'interaction particule/matrice.

Dans cette thèse nous avons développé une méthodologie simple d'analyse de nos échantillons, nous avons ainsi déterminé en premier lieu le type d'interaction mis en jeu par différentes méthodes (RMN, gonflement, simulation numérique). A partir de la, nous avons analysé le signal RMN pour déterminer l'existence d'une couche vitreuse. Cette couche vitreuse a été ensuite plus finement analysée en fonction de la distance en particule. A partir de la description de cette couche vitreuse nous avons essayé de mettre en évidence les effets liés à cette couche sur les propriétés viscoélastiques des mêmes échantillons.

## La synthèse et la force d'interaction

La première étape a consisté en la préparation de tels échantillons. Nous avons pour cela développé deux méthodes de synthèse :

- Une première méthode de synthèse, développé par Ford<sup>1</sup> et utilisé par J.Berriot<sup>2</sup> lors de sa thèse pour les élastomères renforcés présentant une liaison covalente entre la particule et la matrice.
- Une nouvelle méthode de synthèse pour toutes les autres interactions non covalentes mettant en jeu pendant la polymérisation un solvant bon dispersant de la silice et bon solvant de la matrice

Ces deux méthodes nous ont alors permis, tout en faisant varier la chimie de surface, d'obtenir des échantillons élastomères modèles définis plus haut.

Grâce au couplage des techniques RMN, de gonflement et de simulation numérique nous avons pu mettre en évidence que dans les systèmes ne présentant pas de liaisons covalentes il existait une interaction forte entre le polymère et la silice. La trace de cette interaction est visible en RMN si on s'intéresse au temps de réticulation effectif moyen de la matrice. Ceci implique un ancrage des chaînes à la surface de la particule entre les molécules de silanes non réactives. La mesure du gonflement dans des solvant possédant différentes affinités avec la surface de la silice nous a permis de montrer que cet ancrage est du aux fonctions silanols de surface qui créent alors des liaisons hydrogènes avec le polymère de poly(acrylate d'éthyle).

## La Couche vitreuse

Diverses études ont montré qu'il existait dans les élastomères renforcés deux populations de protons au dessus de la Tg de l'élastomère bulk. Une première ayant une forte mobilité, le polymère est alors sous sa forme caoutchoutique ; la deuxième ayant une mobilité réduite, et présentant un caractère de polymère vitreux.

A partir de cette constatation, nous avons décidé d'analyser la partie solide de ce signal comme celui d'une couche vitreuse de polymère autour de la particule. Nous montrons ainsi

---

<sup>1</sup> Stöber, Fink, Bohn; *Journal of colloid and interface Science*; vol 26; 62; **1968**; Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range

<sup>2</sup> J.Berriot; *Thèse de l'université de paris 6*; **2003**

qu'il existe une couche vitreuse quel que soit le greffon de surface. Cette couche vitreuse est plus importante dans le cas de liaisons particule/matrice covalente que dans le cas de liaisons hydrogènes.

Nous avons ensuite analysé plus finement l'évolution de cette couche, nous avons pu montrer qu'il existait une dépendance en température qui suit une loi en  $T_g/T - T_g$ . Cette dépendance n'a pas encore été totalement analysée, mais il semblerait que les deux systèmes soient équivalents en terme de paramètre d'interaction, et que la différence principale résidait dans l'épaisseur de la couche initiale  $e_0$ .

Nous avons également pu montrer une dépendance originale de cette couche avec la distance entre particules. Nous avons ainsi développé un diagramme d'état de la couche vitreuse avec la distance entre les particules et la température. Nous pouvons montrer qu'aux épaisseurs près l'allure générale de ce diagramme était similaire pour les systèmes à interactions covalentes et non covalentes.

Nous avons également mis en évidence dans ce diagramme un effet de confinement du polymère entre deux surfaces suffisamment proches, l'effet de ce confinement se traduisant par une augmentation de l'épaisseur de la couche vitreuse entre les deux surfaces.

## Viscoélasticité linéaire et non-linéaire

La synthèse d'élastomère renforcé modèle doit nous permettre de simplifier l'interprétation des données viscoélastique. Nous avons donc réalisé une série de mesure des propriétés viscoélastiques tant dans le régime linéaire que dans le régime non linéaire.

### *Régime linéaire*

Les mesures près de  $T_g$  nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'un pic de renforcement au dessus de la  $T_g$ . La hauteur et la position de ce pic est très sensible à la fréquence et à la concentration en particule. Une analyse par un modèle simple nous a permis de montrer que l'existence de la couche vitreuse était bien à l'origine de ce pic et de sa sensibilité à la température. Une analyse plus fine par un modèle viscoélastique mettant en jeu l'inclusion de zone molle dans une matrice rigide nous a permis de bien comprendre les hauteurs de pics. Cependant ces modèles étaient largement insuffisants pour expliquer la hauteur du plateau à haute température. Nous avons donc décidé d'analyser plus en profondeur les effets viscoélastiques à haute température.

Nous avons ainsi montré que l'évolution de la hauteur du plateau avec la fraction de silice, ou plus exactement la surface de silice développée par volume d'échantillon, suivait une loi de puissance se rapprochant d'un phénomène de percolation de couche vitreuse. Nous pensons donc que dans nos échantillons il existe une percolation physique des couches lorsque la distance entre les particules est faible. Cette percolation va fortement dépendre de l'épaisseur de la couche vitreuse et de la distance entre particules.

Dans le régime des hautes températures nous avons pu également identifier un comportement unique des systèmes à interaction non covalente. A savoir que même à faible concentration le module ne suivait pas une loi de superposition en fréquence du type  $T_g/(T - T_g)$  déduite de l'approximation cœur-coquille. Il existe donc un autre phénomène qui se produit au niveau de l'interface que nous n'avons pour le moment pas élucidé.

### *Régime non-linéaire*

La mesure de l'évolution du module viscoélastique avec la déformation montre dans le cas de systèmes à interaction particule/matrice une décroissance du module uniquement pour des concentrations fortes ou des températures près de  $T_g + 50$  ou inférieures. Cette décroissance est liée à une plastification des couches vitreuses sous contrainte.

Dans le cas des systèmes à interaction particule/matrice non covalent nous montrons que même aux faibles concentrations il existe un effet non linéaire lié à l'augmentation de déformation. Nous avons également vu qu'aux fortes concentrations il existait deux

dissipations d'énergie successive. Ces deux dissipations ont pu être reliées à deux effets différents de la contrainte. L'effet aux plus basses déformations est du même type que celui observé pour les systèmes à interaction covalente. Le deuxième effet, apparaît quand à lui lors d'une modification brusque du volume de l'échantillon et doit donc être relié à un arrachage de chaînes de la surface. Cet arrachage de chaîne peut induire deux effets, soit il est progressif et nous sommes face à un mécanisme de type Maier et Göritz<sup>3</sup>, soit à la suite de l'arrachage des chaînes l'élastomère glisse sur la surface de la particule et nous devons alors regarder les mécanismes proposés par Sternstein et Ai-Jun<sup>4</sup> et par L. Leger<sup>5,6,7</sup> sur le glissement de polymère sur des surfaces greffées.

## Perspectives de travail

A partir du travail que nous avons réalisé il existe de nombreuses pistes à explorer. Cependant il faut tout d'abord commencer par approfondir l'analyse de nos systèmes déjà en place en modifiant par exemple les paramètres d'interaction.

En effet il nous reste encore plusieurs problèmes à résoudre.

- Pourquoi le confinement agit-il à partir d'une distance de 10 nm ?
- Y-a-t-il une dissipation spécifique à l'interface dans les systèmes à interaction non-covalente ?
- Pourquoi l'épaisseur de couche vitreuse varie-t-elle proportionnellement avec le taux de liaisons covalentes ?
- La loi  $e = e_0 + \delta \cdot \frac{T_g^\omega}{T - T_g^\omega}$  est-elle valable dans tous les cas dilués ?
- $e_0$  est-il négatif pour une énergie de surface très faible ?
- L'effet Payne II est-il un glissement simple ou s'accompagne-t-il de cavitation ?

---

<sup>3</sup> Molecular interpretation of the Payne effect; P.Maier, D. Göritz; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*; vol. 49; n°1/96; **1996**

<sup>4</sup> Ai-Jun, Sternstein; Non linear viscoelasticity of nanofiller polymers: interfaces, chain statistics and recovery kinetics; *Composites sciences and technology* 63; **2003**; 1113-1126

<sup>5</sup> Bureau, Leger; Sliding at a rubber/brush interface; *Langmuir*, 20, 11, **2004**

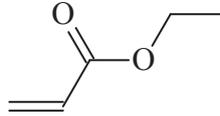
<sup>6</sup> Migler, Hervet, Leger; Slip transition of a polymer melt under shear-stress; *Phys rev lett* 70 (3); **1993**

<sup>7</sup> Leger, Hervet, Bureau; Friction mechanisms at polymer-solid interfaces; *CR chimie* 9 (1); **2006**

# ANNEXES

## Annexe 1 : Système utilisé et Mesure du taux de charge

Pour l'ensemble de l'étude nous avons utilisé le système développé par J.Berriot lors de sa thèse. Le polymère utilisé est le poly(acrylate d'éthyle) de formule :



La méthode qu'il utilise ensuite est une méthode de polymérisation réticulation par UV en présence d'un agent de réticulation et d'un initiateur de polymérisation. Nous avons déjà traité cette partie dans le corps du manuscrit. Nous allons ici détailler les principales caractéristiques du réseau de polymère réticulé dans les conditions de synthèse du chapitre 1. Nous allons également ici détailler les calculs simples utilisés pour déterminer la fraction massique et la fraction volumique de silice dans la matrice poly(acrylate d'éthyle).

### Monomère et agent de réticulation

Le poly(acrylate d'éthyle) s'obtient par polymérisation du monomère d'acrylate d'éthyle. La température de transition vitreuse à 1 Hz associée est mesurée par analyse mécanique dynamique à  $-20^{\circ}\text{C}$ <sup>1</sup>. Le domaine caoutchoutique est situé à  $T_g + 50 \text{ K}$ , soit  $30^{\circ}\text{C}$ , proche de la température ambiante.

La masse entre enchevêtrement,  $M_e$ , est déduite du module au plateau caoutchoutique du polymère non réticulé, en assimilant le réseau temporaire à un réseau gaussien dont les fonctionnalités de jonction sont égales à 4. Le module est déterminé par :

$$G'_e = \frac{\rho_{PEA} \cdot R \cdot T}{M_e}$$

Où la masse volumique du PEA  $\rho_{PEA} = 1.12 \text{ g.cm}^{-3}$ , T la température et R la constante des gaz parfait. La masse déterminée est voisine de  $12\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ , soit une centaine de monomères.

### Introduction des charges

Les charges sont introduites directement avec le monomère d'acrylate d'éthyle. Les protocoles de synthèses utilisés sont détaillés dans le paragraphe suivant.

Dans cette étude nous rappelons que nous utilisons deux types de greffons :

- Agents de recouvrement : HMDS, C8TES, C8MES et MCSNC
- Agents de couplage : TPM

La plage de concentration en silice étudiée est comprise entre 15 et 60 % en masse, soit des fractions volumiques entre 9 et 45 %. La détermination de la fraction massique est réalisée par pyrolyse du polymère à  $900^{\circ}\text{C}$  pendant 1 heure dans un four thermostaté, la fraction volumique est déduite de la formule suivante :

$$\Phi_v = \frac{\frac{\rho_{PEA}}{\rho_{SiO_2}} \cdot \Phi_m}{1 + \left( \frac{\rho_{PEA}}{\rho_{SiO_2}} - 1 \right) \cdot \Phi_m}$$

Où la masse volumique du PEA  $\rho_{PEA} = 1.12 \text{ g.cm}^{-3}$ , la masse volumique de la silice  $\rho_{SiO_2} = 2.05 \text{ g.cm}^{-3}$ .

<sup>1</sup> J.Berriot; *Thèse de l'université de paris 6*; 2003

## Annexe 2 : Etude des propriétés de la matrice synthétisée en présence de solvant

Dans l'annexe « système utilisé et taux de charge » nous avons détaillé les propriétés de la matrice pure synthétisée dans les conditions du chapitre 1. Pour synthétiser les systèmes non covalents nous avons utilisé un solvant pendant la polymérisation réticulation. L'introduction de solvant dans les mêmes conditions de synthèse a pour effet d'augmenter la longueur moyenne des chaînes entre points de réticulation. Nous avons donc adapté les conditions de synthèse (voire chapitre 1) pour obtenir une matrice synthétisée en solvant dont les propriétés sont assez proches de la matrice poly(acrylate d'éthyle) pure.

Pour comparer les deux matrices nous avons utilisé trois types de caractérisation

- Mesure du gonflement
- Mesure RMN
- Mesure viscoélastique dans le domaine caoutchoutique

Ces trois méthodes permettent, par comparaison avec la matrice pure, à déterminer la taille du polymère entre les points de réticulation.

### Etude par gonflement de la matrice en solvant

La mesure du taux de gonflement par un bon solvant du réseau polymère indique le nombre de monomère entre points de réticulation. Deux réseaux de même nature chimique avec le même taux de gonflement nous donneront la même masse entre nœuds de réticulation.

La masse entre points de réticulation nous donne une bonne approximation du module par la formule suivante :

$$G'_r = \frac{\rho_{PEA} \cdot R \cdot T}{M_r} \text{ et } Q \propto \frac{1}{M_r}$$

Où  $G'$  est le module au plateau caoutchoutique,  $\rho_{PEA}$  la masse volumique du polymère d'acrylate d'éthyle,  $R$  la constante des gaz parfait,  $M_r$  la masse entre points de réticulation,  $T$  la température et  $Q$  le taux de gonflement.

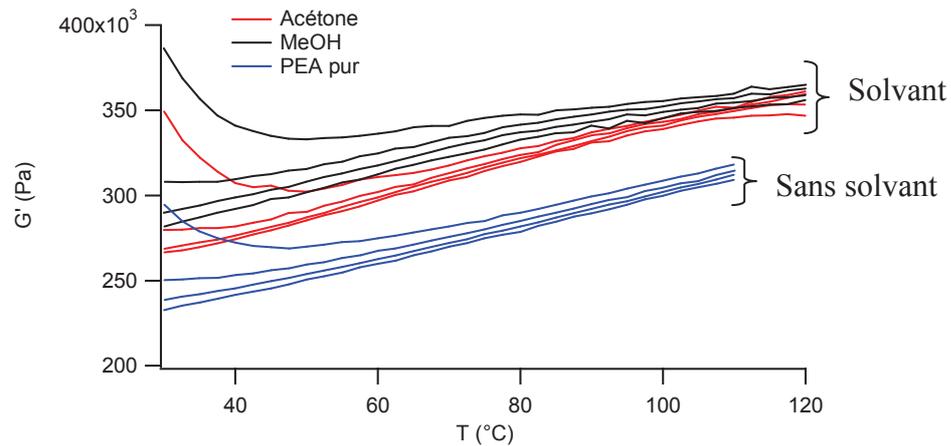
	Gonflement Q
PEA 0.3% Bd sans solvant	8.4 ± 0.2
PEA 1.0% Bd en présence de méthanol	9.3 ± 0.2
PEA 1.0% Bd en présence d'acétone	9.3 ± 0.2

L'ajustement du taux de réticulant à 1% pour la synthèse en solvant permet d'obtenir un taux de gonflement comparable à celui de la matrice poly(acrylate d'éthyle) pure.

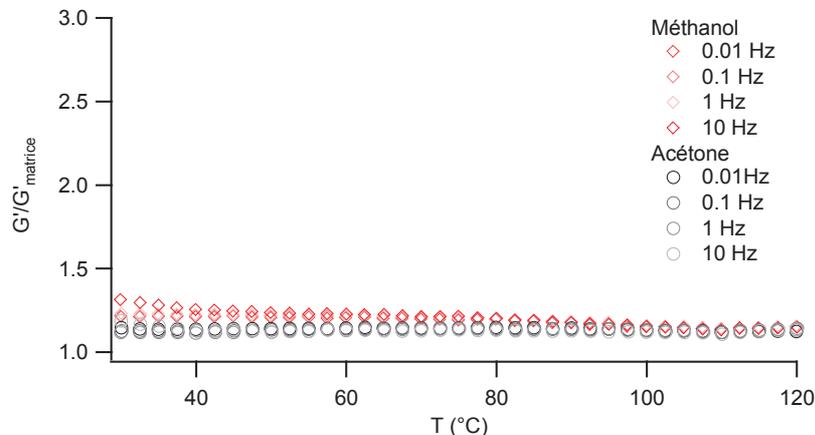
## Etude mécanique de la matrice en solvant

La mesure du module dans le domaine caoutchoutique pour un polymère non réticulé permet de déterminer la masse entre enchevêtrement. Si on suppose que dans un élastomère suffisamment réticulé les enchevêtrements sont remplacés par des nœuds de réticulation. On obtient que la masse entre enchevêtrement est liée à la hauteur du module dans le domaine caoutchoutique comme suit :

$$G'_r = \frac{\rho_{PEA} \cdot R \cdot T}{M_r}$$



La hauteur du module mesuré pour la synthèse en solvant ou la synthèse sans solvant montre une légère différence. Cette différence peut être schématisée en représentant  $G'_{\text{solvant}}/G'_{\text{sans solvant}}$  comme suit :

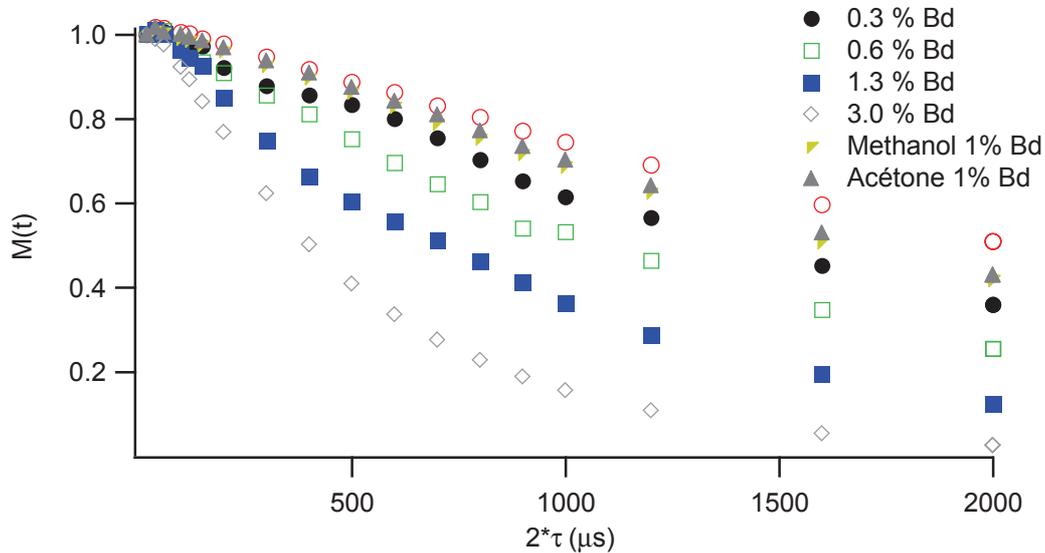


Il existe une différence de 20 % du module élastique. Cette différence est dans la marge d'erreur de l'appareil pour la mesure sur deux échantillons d'aussi faible module.

On peut donc estimer que la différence entre les deux réseaux est faible. De plus pour l'ensemble des résultats le rapport de module est réalisé avec la matrice correspondante, c'est-à-dire que pour un échantillon synthétisé en solvant la matrice corrective est la matrice synthétisée en présence du même solvant dans les mêmes conditions.

## Etude par RMN de la structure du réseau synthétisé en solvant

La troisième technique d'analyse est la relaxation de l'aimantation par RMN  $^1\text{H}$ . Pour l'étude nous utilisons la méthode de l'écho de Hahn et comme dans le chapitre 1 nous nous intéressons aux temps longs. Les signaux bruts obtenus sont les suivants :



Nous pouvons déterminer des facteurs de glissement pour superposer les courbes en solvant et sans solvant. Si les réseaux ont la même statistique de chaîne entre points de réticulation la superposition doit être parfaite. Nous pouvons ainsi déterminer le taux de réticulation effectif de la matrice en solvant.

La superposition par le facteur de glissement comme au chapitre 1 est parfaite dans le cas des deux solvants Acétone et Méthanol. Le taux de réticulation effectif que nous obtenons par cette technique est de 0.22.

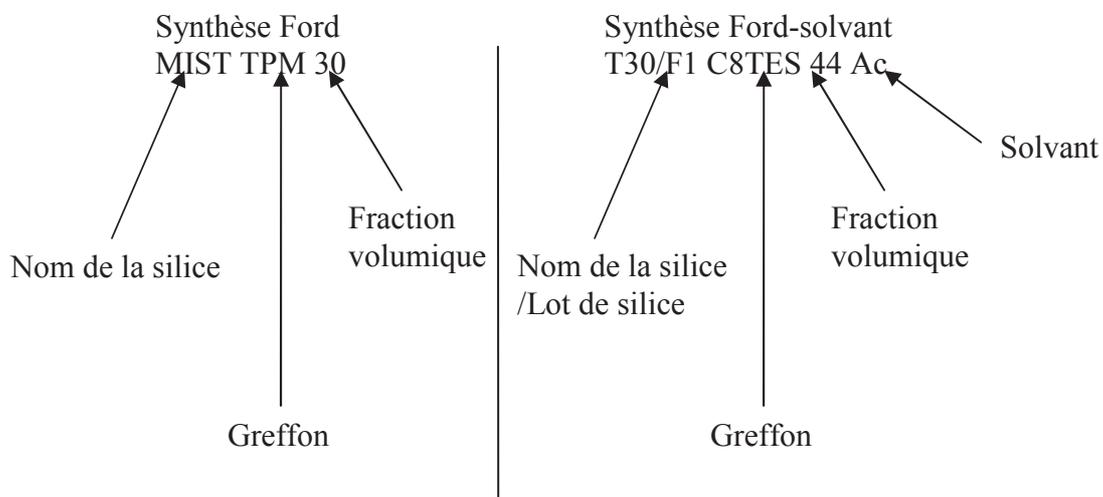
## Bilan de l'analyse

L'ensemble des techniques de caractérisation montre que la matrice synthétisée en présence de solvant et de 1.0 % de 1,4-butanedioldiacrylate a des caractéristiques très proches de la matrice poly(acrylate d'éthyle) synthétisée avec 0.3 % de réticulant et sans solvant.

Pour les mesures viscoélastiques près de  $T_g$  et dans le domaine caoutchoutique (dans le domaine linéaire) nous utilisons le renforcement  $G/G_{\text{matrice}}$ . Nous avons alors pris soin d'utiliser la matrice correspondante ainsi que les valeurs de  $T_g$  associées.

### Annexe 3 : Nomenclature des échantillons

Afin de simplifier la lecture du rapport nous allons donner un exemple de nomenclature de notation des échantillons. Donnons deux exemples de notations :



## Annexe 4 : Mesure de la relaxation de l'aimantation par RMN $^1\text{H}$

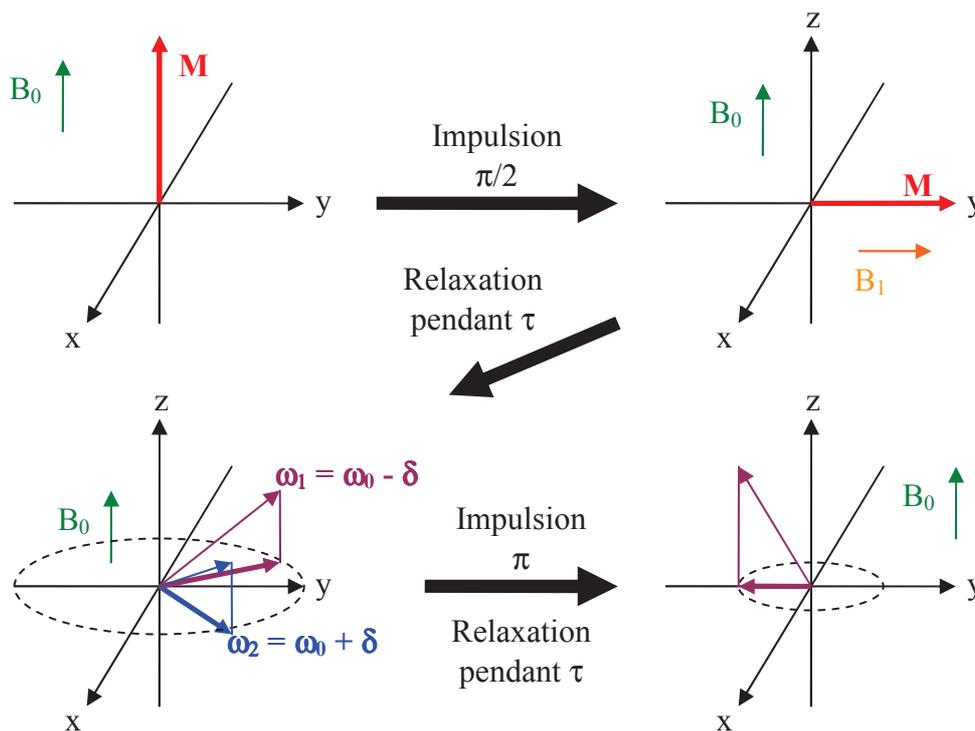
La mesure de la relaxation de l'aimantation transversale est réalisée sur un Bruker 300 MHz. La mesure s'effectue en deux temps afin de recueillir un maximum d'informations sur les temps courts.

Sous champ  $B_0$ , tous les spins sont alignés suivant ce champ. Lorsque l'on impose une impulsion  $\pi/2$  l'aimantation  $M$  de l'échantillon s'aligne alors perpendiculairement au champ initial  $B_0$ . Une fois l'impulsion terminée, les vecteurs aimantations  $M$  se retrouvent soumis au champ  $B_0$  et relaxent alors vers leur position initiale.

Dans un élastomère, les fréquences de relaxation des protons ne sont pas homogènes. Nous avons ainsi une distribution de fréquence autour de la fréquence de résonance  $\omega_0$  tel que :

$$\omega = \omega_0 \pm \delta$$

Si l'on laisse alors évoluer l'aimantation après une impulsion  $\pi/2$  il y a un déphasage très rapide des vecteurs  $M$ . L'aimantation relaxe alors plus rapidement que prévu. Pour palier ce problème il suffit alors, après une impulsion  $\pi/2$  et un temps de relaxation  $\tau$ , de faire une nouvelle impulsion  $\pi$  et d'attendre un temps  $\tau$  pour prendre la mesure. Nous réalisons ainsi une refocalisation des vecteurs aimantations  $M$ . Cette méthode est communément appelée Hecho de Hahn, et nous pouvons schématiser la procédure comme suit :



**Schéma 0.1 : Schéma de la séquence d'Echo de Hahn utilisée pour les mesures RMN**

Aux temps très courts ( $< 20 \mu\text{s}$ ) la relaxation est de type gaussienne, l'évolution de l'aimantation  $y$  est alors très lente, nous pouvons donc à partir d'une impulsion  $\pi/2$  mesurer l'évolution du signal de l'aimantation pour obtenir les premiers points.

Pour les temps supérieurs à  $20 \mu\text{s}$  la relaxation de l'aimantation est de type exponentiel. Pour obtenir une mesure fiable nous utilisons alors la séquence de mesure d'Echo de Hahn présentée ci-dessus.

Nous obtenons ainsi le signal quasi complet de la relaxation de l'aimantation  $M(t)$  en fonction du temps de relaxation  $2\tau$ .

Une courbe typiquement obtenue avec ces deux séquences de mesures est la suivante :

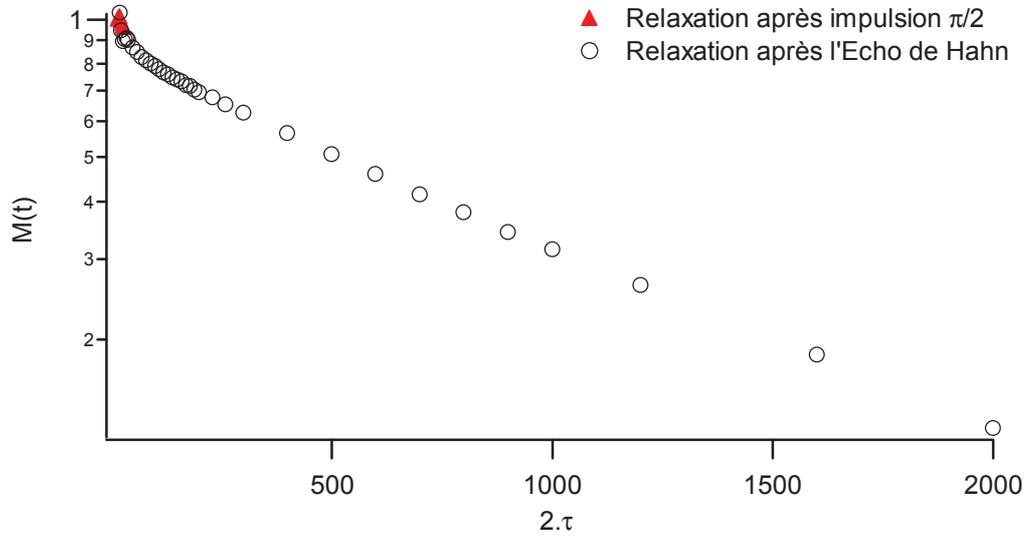


Figure 0.2 : Relaxation de l'aimantation mesurée après une impulsion  $\pi/2$  et une séquence d'Echo de Hahn

## Annexe 5 : Mesure de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (SANS)

La diffusion des neutrons est un outil puissant qui va nous permettre de balayer la gamme de vecteur d'onde dans laquelle diffuse l'ensemble de nos particules de silice (taille comprise entre 24 et 105 nm de diamètre). Pour balayer la gamme de vecteur d'onde deux solutions se proposent à nous : changer la distance de détection pour modifier l'angle solide et d'onde la gamme de vecteur d'onde ou bien changer la longueur d'onde à distance constante.

Les mesures de diffusions des neutrons ont été effectuées dans différents centre de recherche :

- IFF, Juelich désormais transféré à Munich
- LLB de Saclay
- HMI à Berlin
- ILL de Grenoble

Dans tous les cas les conditions de mesures ont été différentes pour obtenir un mapping de notre système sur une gamme de vecteur d'onde suffisante.

Dans le cas du HMI, de l'ILL et de l'IFF nous avons utilisé une seule longueur d'onde (différente à chaque fois) puis des distances de détection et de collimation différentes pour accéder à la gamme de  $q$ .

Dans le cas du LLB nous avons changé la longueur d'onde et la distance du détecteur pour bien décrire l'ensemble de la gamme de  $q$ .

Tableau récapitulatif

Site	Longueur d'onde	Distance de collimation (m)	Distance de détection (m)
Juelich	6.3 Å	4	2
		8	8
		20	20
Saclay	12 Å	2	22
	15 Å	7	2
Berlin	5 Å	8	1
		8	4
		16	16
Grenoble	12 Å	4	1.1
		5	5
		16	16
		34	34

## **Annexe 6 : Mesures Viscoélastiques**

L'ensemble des mesures viscoélastiques ont été réalisées sur un RDA II. Nous avons utilisés deux géométries différentes en fonction du type de mesure à réaliser.

### ***Domaine linéaire près de T<sub>g</sub>***

Pour obtenir une mesure fiable sur l'ensemble de la gamme de température nous allons utiliser le système de torsion rectangulaire. Nous avons également découpé la gamme de température en différentes zones. Nous pouvons ainsi adapter la déformation à la zone de température étudiée. La découpe utilisée est la suivante :

- 50°C/- 20°C/0°C/+ 20°C/+ 50°C

Nous avons ensuite déterminé le domaine linéaire aux bornes de chacune de ces zones de températures. Nous avons ainsi déterminé la déformation à appliquer pour avoir une mesure fiable et dans le domaine linéaire.

La procédure de mesure est la suivante :

- Mise à l'équilibre à + 50°C
- Mise à zéro du système de mords à + 50°C, installation de l'échantillon sans le serrer
- Refroidissement rapide jusqu'à - 50°C
- Serrage à froid de l'échantillon à 55 cN/cm
- Réchauffement rapide jusqu'à + 50°C
- Equilibre en température pendant au moins 10 min
- Mesure des dimensions de l'échantillon (largeur et épaisseur à + 50°C)
- Equilibre en température pendant 10 min, mesure de la hauteur (lecture sur le RDA)
- Lancement de la rampe en température 1°C/min jusqu'à +20°C, puis 0°C, -20°C et - 50°C (en adaptant la déformation)
- Equilibre à -50°C pendant 30 min
- Rampe en température jusqu'à +50°C à 1°C/min suivant la même découpe en température et avec les mêmes déformations

### ***Domaine linéaire, plateau caoutchoutique***

Le système possède un module compris entre  $10^5$  et  $10^8$  Pa. Pour mesurer de tels modules le mords utilisés est un mord de cisaillement plan-plan avec des disques de 8 mm de diamètre.

Nous déterminons ensuite la zone de domaine linéaire entre  $T = 30^\circ\text{C}$  et  $T = 100^\circ\text{C}$ .

La procédure automatique « Dynamic frequency/temperature sweep test » permet à la fois de faire varier la température et la fréquence de mesure. Equilibre à la température cible, mesure aux fréquences souhaitées successives.

Nous avons décidé de commencer la mesure à 30°C, puis de faire des paliers de 2.5°C. Les fréquences mesurées sont de 0.01 HZ, 0.1 Hz, 1 Hz et 10 Hz.

La mesure de l'épaisseur se fait en réalisant le zéro de l'appareil à la température de départ, puis en collant l'échantillon avec de la Loctite 407. L'épaisseur est mesurée sur l'appareil lorsque l'équilibre en température est atteint.

### **Domaine non linéaire, plateau caoutchoutique**

La mesure est également réalisée en cisaillement avec des plans de 8 mm de diamètre.

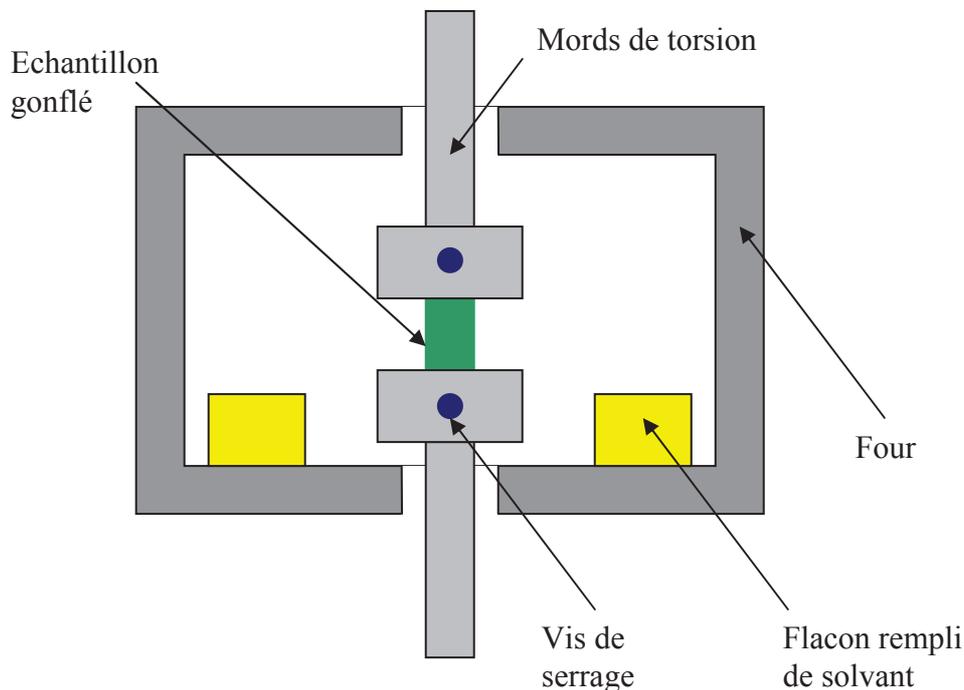
A une fréquence donnée nous commençons le cisaillement de notre échantillon à la plus faible déformation sur 10 cycles, nous passons ensuite à la déformation supérieure jusqu'à arrivé dans les limites de l'appareil au niveau du couple ou de l'angle de déformation accessible.

Pour mesurer en déformation croissante nous utilisons la procédure « Dynamic strain sweep test ». Nous réalisons un équilibre de l'échantillon collé par de la Loctite 406 à la température du test, nous obtenons ainsi l'épaisseur de l'échantillon. A partir des dimensions le logiciel propose une gamme de déformation accessible (qui dépend fortement de l'épaisseur). Nous essayons d'utiliser le maximum de largeur pour la mesure.

### **Domaine non linéaire en solvant**

En présence de solvant il est impossible de coller l'échantillon avec de la Loctite. Nous utilisons alors le système de mords en torsion pour la mesure.

Suite à un équilibrage de la température nous réalisons le zéro de l'appareil. Puis nous ouvrons le four et nous installons des petits flacons contenant le solvant gonflant. Ensuite nous laissons de nouveau le système s'équilibrer à la température du test. Nous mesurons ensuite l'épaisseur et la largeur de notre échantillon gonflé. Puis nous installons l'échantillon. Nous refermons le four et laissons la température s'équilibrer 7 minutes en ayant bien pris soin de mesurer la masse de l'échantillon non gonflé, et gonflé avant mise au RDA. Nous réalisons ensuite la mesure en déformation croissante et nous enlevons l'échantillon une fois la mesure terminée pour regarder le taux de gonflement réel pendant la mesure.



## Abstract

Des élastomères chargés sont préparés par polymérisation radicalaire. Les colloïdes employés sont monodisperses et sphériques, leur surface est fonctionnalisée par des silanes créant soit de liaisons covalentes soit n'engageant aucune liaison avec le réseau 3D de polymère.

Nous avons montré que l'état de dispersion obtenu était identique pour les deux types d'interaction par diffusion neutronique aux petits angles et imagerie cryo-TEM.

Les réseaux ainsi formés ont été étudiés par RMN  $^1\text{H}$ , mesure du gonflement à l'équilibre pour déterminer le type et la force des interactions. Nous avons ainsi montré l'existence de liaisons covalentes ou hydrogène en fonction du système.

La RMN nous a permis de montrer également l'existence de polymère vitreux même au-delà de la transition vitreuse du polymère. Ce polymère vitreux se situe autour des particules de silice. Il montre un caractère fortement dépendant de l'interaction polymère/matrice et de la distance entre particule.

Les propriétés viscoélastiques de ces élastomères renforcés aux petites déformations sont fortement dépendantes de l'existence et de la taille de cette couche vitreuse en surface. Nous montrons également un comportement étonnant en fréquence des systèmes non covalent qui nous est maintenant demandé de résoudre.

Aux grandes déformations nous montrons qu'il existe deux types de non linéarité, la première associée à la couche vitreuse et la deuxième associée à une rupture de liaisons faible en surface.

### English version:

Filled rubbers were prepared using radical polymerization. Colloids used are monodisperse and spherical, their surface is functionalized with silane creating covalent bonding or inert to the polymer.

We have shown that the dispersion state obtain for these two kind of silanes were similar using Small Angle Neutron Scattering and cryo-TTEm imaging.

The so formed network was studied by  $^1\text{H}$  NMR, swelling ratio at equilibrium to determine the kind of interaction at the interface (covalent, hydrogen, van der Waals). We shown that interaction were of two types: covalent and hydrogen for our systems.

NMR also allows us to determine the quantity of immobilized polymer at the interface. This glassy layer is situated around silica particles. This studied shows that the glassy layer is strongly related to the number of silane at the interface, to the interaction type, to the temperature and to the distance between fillers.

Viscoelastic properties of these elastomers were measured at low strain. Properties are strongly related to the existence of this glassy layer and its dependence in term of distance between fillers and temperature. We have also seen a new frequency behavior of non-covalent interacting systems.

At medium deformation (Payne regim) we show the existence of at least two types of non-linearity. First one is associated to the glassy layer through its plastization under strain. The second is still not yet understood, but is associated with the breakage of hydrogen bonding and to some extent at a particular dynamic at the interface

## Keywords

Elastomère, Charge, Viscoélasticité, Silice, RMN  $^1\text{H}$ , Couche vitreuse, DNPA, Transition vitreuse, Renforcement

Rubber, filler, Viscoelasticity, silica, NMR, glassy layer, SANS, glass transition, reinforcement