

**UNIVERSITE DE GRENOBLE  
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

N° attribué par la bibliothèque

\_\_\_\_\_

**T H E S E**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'Université de Grenoble  
délivré par l'Institut polytechnique de Grenoble**

**Spécialité : « Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie (2MGE)»**

**préparée au Laboratoire de Rhéologie de Grenoble  
dans le cadre de l'Ecole Doctorale « Ingénierie – Matériaux Mécanique  
Energétique Environnement Procédés Production (I-MEP2)»**

présentée et soutenue publiquement

par

**Mohamed YOUSFI**

le 29 – 06 - 2010

**La dynamique et Transition Vitreuse de Polymères Confinés dans des domaines Nanométriques:  
dans les Nanomélanges et dans les Nanoparticules sur Substrat**

**DIRECTEUR DE THESE**

**Yahya RHARBI**

**JURY**

**Pr. Jean-François Gérard,  
Pr. Jörg Baschnagel,  
Dr. Paul Sotta,  
Dr. Yahya RHARBI,  
Dr. Annie Brûlet,  
Pr. Jean Michel Piau,**

**Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
Examinateuse  
Examinateur**



# Remerciements

---

J'adresse mes plus vifs remerciements au Dr Yahya Rharbi, le directeur de ma thèse pour la confiance et le soutien qu'il m'a accordé au cours de son encadrement de ma thèse, mais aussi pour sa disponibilité et son aide dans mes démarches d'après thèse. Je souhaite également vivement le remercier pour ses conseils avisés et ses encouragements dans les moments difficiles, et pour m'avoir guidé de près ou à distance tout au long de cette thèse. Cette thèse a été menée au Laboratoire de Rhéologie de Grenoble dans le cadre d'un financement ministériel. Je tiens donc à remercier Monsieur Albert Magnin, directeur du Laboratoire de Rhéologie, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. J'adresse également mes plus vifs remerciements aux membres du jury qui ont évalué ce travail de thèse, Professeur Jean Michel Piau, Professeur Jean François Gérard, Dr. Annie Brûlet pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail, Professeur Jörg Baschnagel et Dr. Paul Sotta pour avoir accepté d'évaluer ma thèse en qualité de rapporteurs. Un grand merci aussi à Mme H. Galliard, Mr M. Kerrouch, Mr E. Faivre, Mr D. Blesés et Mr F. Huguenel pour leur aide précieuse dans les manips et leur rigueur scientifique, mais aussi à tous les autres membres du laboratoire, avec qui il a été très agréable de travailler. Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à tout le personnel du grand instrument Orphé du CEA Saclay, sans leur appui permanent, cette thèse n'aurait vu le jour. Mes plus sincères remerciements vont également à tout le personnel de l'ILL-Grenoble pour leur collaboration et leur qualité d'accueil. Je tiens à remercier aussi et en particulier Mr F. Boué et Mr A. Lapp du LLB-CEA de Saclay pour leur discussions scientifiques très riche. Un grand merci à Mr Lionel Porcar et Mr Peter Lindner de l'ILL-Grenoble pour leurs soutiens dans les manipes de diffusion des neutrons. Mes plus sincères remerciements vont également à Mme Rinaudo et Mr Bruno Jean pour leur conseil et commentaire qui ont été fort utiles pendant mes manipes au CERMAV. Je témoigne ma reconnaissance à Mme J. Boussey pour son collaboration pendant mes expériences au laboratoire LTM de Grenoble. Enfin, merci à ma famille pour leur soutien durant toutes mes études.



## Résumé :

L'impact du confinement sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de polymères demeure le centre de beaucoup de recherches depuis plus d'une décennie. En particulier, la  $T_g$  et la dynamique de divers polymères se trouvent modifiées par le nanoconfinement en films minces et sur la surface libre en bloc. Cependant, la dynamique du polymère confiné dans les nanoparticules n'a pas été étudiée profondément, alors que cette géométrie de particules est généralement employée dans beaucoup d'applications telles que les revêtements sans produits organiques volatils, les nanocomposites, l'industrie du nanomoulages, etc. La géométrie des nanoparticules donne une structure nanoconfinée idéale. Une attention particulière doit être apportée pour démontrer l'effet du nanoconfinement dans cette géométrie.

Dans cette thèse, on s'est penché à déterminer tout d'abord un système de mélange de polymères dans lequel on sera capable de contrôler et caractériser la structure et la morphologie de confinement d'inclusions dispersées dans une autre matrice réticulée. Des nanoparticules de polystyrène deutérées de différentes tailles sont injectées à faible concentration massique (2%) dans une matrice PBMA réticulée à 10%. On fabrique nos mélanges à une température  $> T_g^{\text{PBMA}}$  et  $< T_g^{\text{PS}}$ . Dans ces conditions, les nanoparticules dures de PS gardent leurs formes sphériques tandis que les particules de la matrice se déforment pendant le séchage du mélange. Quand on recuit le système à  $T > T_g^{\text{PS}}$ , les contraintes stockées dans la matrice PBMA vont se libérer et nous servir comme étant une contrainte appliquée autour des nanoparticules DPS. La caractérisation par diffusion des neutrons aux petits angles de la structure de ces inclusions nous a montré une dispersion parfaite dans la matrice et par conséquent un système de nanomélange idéal. Pour étudier l'effet de la proximité sur la dynamique des nanoparticules dans ces nanoblends, on suit dans le temps et à différentes températures l'évolution de la déformation induite par la matrice réticulée sur les inclusions DPS. On constate que le comportement de la dynamique des nanoparticules est affecté par la dynamique de la matrice PBMA. La conséquence de ce changement dans la dynamique des nanoparticules dans les nanoblends est interprété soit par une réduction de  $T_g$  (~8°C pour D=80nm) ou bien par un changement de la fragilité des nanoparticules.

Par la suite nous avons étudié la transition vitreuse  $T_g$  dans le cas des nanoparticules déposées sur divers types de substrats à l'aide de la technique de fluorescence. On compare les résultats de variation de  $T_g(D)$  dans les nanoparticules avec les variations de  $T_g(h)$  dans les films minces. L'effet de la surface libre est jugé un paramètre prédominant responsable de la réduction de la transition vitreux fluide dans les nanoparticules. La variation de la surface libre est effectuée en jouant sur la taille des particules. On a réussi à découpler l'effet de la corrélation de l'effet de la surface libre sur la transition vitreuse des nanoparticules en changeant le nombre de contact entre nanoparticules. Dans ce cas on a constaté que la surface libre et le contact entre particules affectent les deux la transition  $T_g$ . Cette réduction de  $T_g$  est totalement inhibé quand le nombre de contact entre particules dépasse une valeur critique de 6.

**Mots clés :** Confinement, dynamique de polymère, transition vitreuse, viscoélasticité, suspensions colloïdales.

## Abstract:

The impact of confinement on the dynamic and the glass transition ( $T_g$ ) of polymers remains the focus of a lot of research since over a decade. Particularly, the  $T_g$  and the dynamic of various polymers were found to be altered by nanoconfinement in thin films and on the bulk free-surface. However, the dynamic of polymer confined in nanoparticles has not been thoroughly investigated, even though the particle geometry is commonly used in many applications such as film formation in waterborne coatings. The structure of nanoparticles give a ideal confined geometry. This needs an attention to probe the affect of confinement on this geometry.

Furthermore tremendous effort has been dedicated to developing methods for quantifying the large-scale dynamic of nanoconfined polymers. We have proposed a new method to measure the dynamic of polystyrene nanoparticles in nanoblends. Nanoblends of dPS/PBMA were prepared from a mixture of colloidal suspensions of crosslinked PBMA and traces of dPS nanoparticles via water evaporation. The polymer blends were prepared at temperatures well below the glass transition of PS ( $T_g^{PS}$ ) and above the  $T_g$  of crosslinked PBMA particles ( $T_g^{PBMA}$ ). In these conditions we expect the PBMA particles to deform under capillary pressure to fill the interstices between them and the glassy PS nanoparticles to remain spherical. During the preparation of the nanoblends the elastic energy is stored within the deformed crosslinked PBMA nanoparticles. Upon annealing the films above  $T_g^{PS}$ , the PBMA nanoparticles regain their spherical shape and release the stored elastic energy, which induces the deformation of the PS nanoparticles. Small angle neutron scattering is then used to monitor the shape evolution of the PS nanoparticles and to quantify the relaxation dynamics of the polystyrene nanoparticles. The dynamic of polystyrene nanoconfined in 80 nm nanoparticles was investigated at various temperatures above the bulk glass transition from 105°C upto 140 °C and the results were analyzed in terms of time temperature superposition using Vogel-Fulman-Tamman law. These results show that the Vogel temperature  $T_0$  was found to be lower than the bulk value, which infers that the dynamics of polystyrene in nanoparticles is effectively affected by its environment.

After, we have studied the confined polymers in polystyrene nanoparticles on substarte with spectroscopic of steady state fluorescence. We compare our results of reduction of  $T_g(D)$  in nanoparticles with the results of the reduction of  $Tg(h)$  in thin polystyrene films. We observe that the free surface is the strong parameter responsible in this reduction of  $T_g$  in both nanoparticles and thin films. We have studied the effects of correlation between nanoparticles by changing the number of contact between them. We find that when the contact between particles increase, the reduction of  $T_g$  decrease. A number between particles of 6 is the limit of the effect of correlation in the reduction of  $T_g$  in nanoparticles.

**Key Words:** Confinement, Polymer dynamic, Glass Transition, Polymer Viscoelasticity, Colloidal Suspensions.

# Chapitre I

---

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>2</b>
<b>II. LA TRANSITION VITREUSE DES POLYMERES NANOCONFINES .....</b>	<b>6</b>
<b>    1 La Transition Vitreuse Dans Les Films Minces .....</b>	<b>7</b>
1.1 Changement de Tg dans les films supportés sur un substrat.....	7
1.2 Changement de Tg dans les films auto-supportés .....	8
1.3 Tg des surfaces libres et dans les films multicouches .....	10
1.4 Les simulations et les modèles relatant les variations de la Tg des films minces.....	13
1.4.1 Modèle de P.G. de Gennes .....	13
1.4.2 Modèle des couches multiples.....	14
1.4.3 Modèle de percolation.....	14
1.4.4 Modèle de la réponse mécanique .....	15
1.4.5 Modèle de couplage .....	15
1.5 Les controverses liées à la réduction de Tg dans les films minces.....	16
1.5.1 Les controverses liées à la complaisance caoutchoutique des films minces.....	16
1.5.2 Les controverses liées à la densité des chaînes dans les films minces.....	18
1.5.3 Les controverses liées à l'équilibre thermodynamique des chaînes .....	18
1.5.4 Les controverses liées à la préparation des films minces .....	19
<b>    2 La Tg Des Polymères Confinés Dans Les Nanoparticules .....</b>	<b>20</b>
<b>III. LA DYNAMIQUE DES POLYMERES NANOCONFINES .....</b>	<b>24</b>
<b>    1 La Dynamique Dans Les Films Minces.....</b>	<b>25</b>
1.1 La dynamique de diffusion des chaînes.....	25
1.2 La dynamique de relaxation segmentale .....	25
1.3 La dynamique de relaxation des chaînes .....	26
1.4 Les autres techniques de mesures de la dynamique des films minces .....	27
1.5 Les controverses liées à la dynamique des polymères confinés dans les films minces .....	29
<b>    2 La Dynamique Des Polymeres Confinés Dans Les Nanoparticules.....</b>	<b>32</b>
<b>IV. REFERENCES.....</b>	<b>34</b>

## I. Introduction

Le phénomène de nanoconfinement a fait l'objet ces dernières années de nombreux travaux de recherche et a intéressé massivement la communauté scientifique et industrielle. On parle effectivement de polymères nanoconfinés quand leurs dimensions sont réduites jusqu'à atteindre les tailles caractéristiques qui les composent. Des polymères en couche mince sont utilisés en particulier dans beaucoup de domaines industriels [1-4] et se retrouvent aussi bien dans les objets de la vie courante que dans les technologies de pointes. Ce succès s'explique à la fois par la facilité avec laquelle on peut leur donner la forme de films minces, et par leurs propriétés physiques. Suivant les applications, on se sert par exemple de leurs propriétés mécaniques modifiables à souhait pour absorber des chocs [5], de leurs propriétés électriques pour réaliser des isolants à l'échelle des composants de la microélectronique [7] , de leur imperméabilité vis à vis de l'oxygène pour protéger les aliments [6] ou bien des objets chimiquement sensibles (écrans plats, écrans flexibles ...). Si l'utilisation de couches polymères micrométriques est d'utilisation courante, ces couches ne sont toutefois pas assez minces pour permettre la miniaturisation de certains systèmes. Or, quand on cherche à diminuer l'épaisseur de ces films de polymères des propriétés anormales sont observées. Par exemple, alors que la stabilité des films minces sur un substrat est essentielle pour toutes les applications, ils se rompent spontanément de façon anormalement rapide lorsqu'ils sont plus fins qu'une certaine épaisseur critique [8,9]. Pour ces raisons, la géométrie de confinement des polymères en films minces est la plus investiguée par rapport à d'autres géométries de confinement (nanoparticules, nanotubes, etc). En particulier, la transition vitreuse nanoconfinée ( $T_g$ ) des films minces de polymères qui a été principalement étudiée et elle a été estimée indirectement via diverses méthodes et techniques expérimentales, Diffusion Brillouin de lumière [10,11,12], ellipsométrie [8,9], relaxation diélectrique [13,14] et la fluorescence [15,16,17] . La transition vitreuse est un paramètre caractéristique qui est encore en discussion et elle est connue comme étant encore un problème à résoudre dans la théorie de la physique des solides [18]. Généralement, la transition vitreuse des polymères est considérée comme étant une température moyenne ( $T_g$ ) de passage d'une zone dans laquelle les chaînes polymères sont figées ( $T < T_g$ ) à une zone dans laquelle les chaînes polymères sont mobiles ( $T > T_g$ ).

L'élipsométrie a été initialement utilisée pour mesurer l'expansion thermique des polymères en masse via la variation de l'indice de réfraction avec la température. Au passage de la transition vitreuse, l'expansion du polymère massique change. Cette technique a été utilisée pour la première fois par Keddie et al [9] pour les films minces de polymères. Dans le cas du polystyrène, ils constatent un décalage du point d'inflexion vers les basses températures quand l'épaisseur du film ( $h$ ) diminue au dessous de 50 nm. Ce décalage a été interprété comme une diminution de la température de transition vitreuse  $T_g$  des films. En revanche, Jones et al [19] ont interprété cette déviation comme étant due à un élargissement de la courbe d'expansion et donc un élargissement de la zone de transition vitreuse vers les basses températures. La majorité des chercheurs convergent vers une réduction de  $T_g$  des films minces de polystyrène au dessous d'une épaisseur  $h < 50\text{nm}$ . En revanche, comment le nanoconfinement affecte la dynamique de ces polymères n'est pas encore bien assimilée. Plusieurs expériences sur les films minces suggèrent qu'ils présentent une dynamique plus rapide que le polymère en masse. Cependant, par rapport aux films minces, les nanoparticules possèdent un confinement isotrope et une surface sur volume (S/V) trois fois plus que les films minces autosupportés, ce qui leur confère une géométrie de confinement idéale. Toutefois, dans cette géométrie, moins d'effort leur a été accordé pour étudier l'impact du confinement des polymères dans les nanoparticules sur leurs dynamiques et transitons vitreuses. Dans le cas des polymères confinés dans les nanoparticules qui représentent une autre géométrie de confinement des chaînes n'a pas été ou trop peu étudiée par la communauté scientifique.

Les nanoparticules de polymères sont un bon candidat pour cette étude et pour les raisons suivants : Les polymères confinés dans les nanoparticules peuvent être préparés par polymérisation en émulsion et donc ils ne contiennent pas de contraintes résiduelles comme c'est le cas dans les films préparés par spin coating. Par rapport aux films minces, les nanoparticules possèdent un confinement en 3D isotrope vu leurs formes sphériques. Alors que les polymères dans les films minces sont confinés en 2D. En effet, une des motivations à la base de l'étude de la transition vitreux fluide dans les films minces est d'élucider le rôle de la corrélation dynamique via la détermination de la longueur de réarrangement coopératif (CRR). En réduisant l'épaisseur ( $h$ ) du film au dessous de  $\xi_{\text{CRR}}$ , on espère trouver une dépendance de  $T_{\text{V-F}}$  avec ( $h$ ). Cependant, en réduisant l'épaisseur ( $h$ ) et vu que le confinement dans les films minces est un confinement 2D. Donc, on ne peut modifier les corrélations que dans la direction de l'épaisseur du film, alors que celles dans le plan du film seront maintenues. 2) Les nanoparticules possèdent une surface sur volume  $S/V = 6/D$  plus

## Chapitre I : Introduction et bibliographie

importante que celle des films minces supportés  $S/V = 1/h$ . Donc on s'attend à un effet plus important du nanoconfinement dans les nanoparticules que sur les films minces.

On peut contrôler le dépôt et l'organisation des nanoparticules sur divers types de substrats et par conséquent on peut facilement découpler les effets de la corrélation, la surface libre et la taille du domaine de confinement.

La première grande partie de la thèse sera consacrée à l'étude de la structure, de la dynamique et de la transition vitreuse des nanoparticules de polystyrène dans les nanoblends. La deuxième partie de la thèse sera consacrée à l'étude de la transition vitreuse du polystyrène confiné dans les films minces et dans les nanoparticules sur substrat. Après une étude détaillée de l'état de l'art sur la  $T_g$  et la dynamique dans les films minces et dans les nanoparticules, on commence le deuxième chapitre de ce manuscrit par une description de la partie expérimentale. On montre les appareils, les conditions de mesure et les résultats de caractérisation des polymères utilisés. Dans le chapitre III, on étudie la stabilité et la structure des systèmes de mélanges de polymères. On commence en premier lieu par caractériser les nanoparticules et chaque matrice polymère. Leurs charges, leur potentiels électriques et leur stabilités colloïdales en présence de force ionique. Par la suite on prépare des nanoblends contenant de faibles concentrations massiques de particules DPS de 30nm de diamètre à 2 et 6% en masse dans ces différentes matrices polymères (PBMA, PBA, PMMA et hPS). La structure finale des petites particules de polystyrène dans ces nanomélanges est vérifiée à l'aide de la diffusion des neutrons aux petits angles. On constate que l'état de dispersion de ces nanoparticules dans ces matrices dépend et de la nature du polymère et d'autres paramètres physico-chimiques tels que la charge électrique, le potentiel Zêta, le potentiel de répulsion, etc. En revanche, les grosses particules DPS ( $D>80\text{nm}$ ) ne s'agrègent pas quelle que soit la matrice polymère. Dans le 4<sup>ème</sup> chapitre de ce manuscrit, on s'est penché à déterminer tout d'abord un système de mélange de polymères dans lequel on sera capable de contrôler et caractériser la structure et la morphologie de confinement d'inclusions dispersées dans une autre matrice réticulée. Des nanoparticules de polystyrène deutérées de différentes tailles sont injectées à faible concentration massique (2%) dans une matrice PBMA réticulée à 10%. On fabrique nos mélanges à une température  $> T_g^{\text{PBMA}}$  et  $<$  à  $T_g^{\text{PS}}$ . Dans ces conditions, les nanoparticules dures de PS gardent leurs formes sphériques tandis que les particules de la matrice se déforment pendant le séchage du mélange. Quand on recuit le système à  $T>T_g^{\text{PS}}$ , les contraintes stockées dans la matrice PBMA vont se libérer et nous servir comme étant une contrainte appliquée autour des nanoparticules DPS. La caractérisation par diffusion des neutrons aux petits angles de la structure de ces inclusions nous a montré une dispersion

## Chapitre I : Introduction et bibliographie

parfaite dans la matrice et par conséquent un système de nanomélange idéal. Pour étudier l'effet de la proximité sur la dynamique des nanoparticules dans ces nanoblends, on suit dans le temps et à différentes températures l'évolution de la déformation induite par la matrice réticulée sur les inclusions DPS. On constate une augmentation de la déformation des nanoparticules avec la température et le taux de réticulation de la matrice. On constate que le comportement de la dynamique des nanoparticules est affecté par la dynamique de la matrice PBMA. La conséquence de ce changement dans la dynamique des nanoparticules dans les nanoblends est interprété soit par une réduction de  $T_g$  ( $\sim 8^\circ\text{C}$  pour  $D=80\text{nm}$ ) ou bien par un changement de la fragilité des nanoparticules.

Dans le 4<sup>ème</sup> chapitre, Le but de notre étude est de mesurer la  $T_g$  des nanoparticules PS fluorescentes dispersées dans une matrice PBMA réticulée à 2.5% à l'aide de la technique de fluorescence. Pour cela, on utilise une le pyrenyl butyl méthacrylate (PyBMA) greffer sur les chaînes de polystyrène (1/3000 en moles) lors de la copolymérisation en émulsion des nanoparticules PS. On commence tout d'abord par l'échange d'ions par les résines Dowex pour éliminer le tensioactif des suspensions colloïdales de PBMA et PS. Ensuite, on mélange à 2% en masse sous agitation les suspensions de particules PS fluorescentes de différentes tailles (38nm, 85nm et 430nm) dans la matrice PBMA réticulée 2.5%. Les résultats des mesures de fluorescence montrent aucune réduction de  $T_g$  pour ces trois tailles de nanoparticules mais plutôt un élargissement de la courbe de l'intensité de fluorescence  $I(T)$  dans le cas des nanoparticules PS confinés dans les nanoblends comparées au polystyrène en masse ce qui conforte l'idée que l'effet de proximité dans les nanoblends DPS/PBMA affecte l'énergie d'activation que la transition vitreuse des nanoparticules.

Dans le 5<sup>ème</sup> chapitre de cette thèse, nous allons étudier l'effet du confinement du PS dans les nanoparticules sur leurs transitions vitreux fluides. Vue le nombre de controverses cités auparavant sur la réduction de  $T_g$  et la dynamique dans les films minces, on préfère utiliser par la suite à la place de  $T_g$  le terme transition vitreux fluide ( $T_{VF}$ ) pour qualifier la transition observée dans le cas des polymères confinées. Nous avons choisi la technique de fluorescence pour sonder cette transition puisque elle à été largement utilisée auparavant pour sonder d'une part la transition vitreux fluide dans le polymère en masse en se basant sur la dépendance de l'intensité de fluorescence avec les variations du volume libre autour de cette transition [30 ] et en même temps, cette technique a été utilisée par Torkelson et al [12 ], pour sonder  $T_{VF}(h)$  dans les films minces. Parce que cette technique photonique est une mesure locale, elle ne dépend pas de la géométrie du dépôt comme le cas de l'ellipsométrie qui a besoin d'un film uniforme sans défauts. On commence notre travail par une étude de la

transition  $T_{VF}$  dans les films minces de PS supportés. On commence tout d'abord par la reproduction de l'effet de l'épaisseur des films minces PS recuits sur leurs  $T_{VF}$ . Par la suite on s'intéresse à l'effet du recuit sur leurs propriétés. En particulier on va étudier la contraction de ces films lors de leur recuit. On démontre que la fluorescence peut sonder la contraction des films mince PS à l'échelle locale. On démontre aussi que la transition où le film passe d'un état vitreux à un état fluide est indépendante du recuit. Par la suite nous allons étudier le transition  $T_{VF}$  dans le cas des nanoparticules déposées sur divers types de substrats. On compare les résultats de variation de  $T_{VF}(D)$  dans les nanoparticules préalablement recuites avec les variations  $T_{VF}(h)$  dans les films minces. L'effet de la surface libre est jugé un paramètre prédominant responsable de la réduction de la transition vitreux fluide dans les nanoparticules. La variation de la surface libre est effectuée en jouant sur la taille des particules. Dans la dernière partie de ce chapitre, on va essayer de découpler l'effet de la corrélation de l'effet de la surface libre sur la transition  $T_{VF}$  des nanoparticules. Pour cela, nous avons gardé la taille constante mais on a changé le nombre de contact entre nanoparticules. Dans ce cas on a constaté que la surface libre et le contact entre particules affectent les deux la transition  $T_{VF}$ . Cette réduction de  $T_{VF}$  est totalement inhibé quand le nombre de contact entre particules dépasse une valeur critique de 6. Le dernier chapitre sera consacré à la conclusion générale et les perspectives.

## **II. La transition vitreuse des polymères nanoconfinés**

McKenna et al en 1991 ont initié pour la première fois le débat sur une éventuelle déviation de la dynamique de confinement de liquides vitrifiables [20]. Ils mesurent la transition vitreuse de O-terphenyl et benzyl alcohol confinés dans des petits pores en verre en utilisant la DSC et ils constatent une réduction de  $T_g$  quand la taille des pores diminuent (réduction de 18K pour les petits tailles de pores investiguées). D'autres études [21,22] montrent que en comparaison avec le polymère en masse, la  $T_g$  peut être aussi plus élevée, moins élevée ou reste inchangée selon les détails de chaque expérience de mesure ou les conditions de simulation. Néanmoins, l'importance du premier travail de McKenna et al est la reconnaissance qu'un changement dans la dynamique ou  $T_g$  des polymères nanoconfinés ne peut pas être expliquée par les théories conventionnels.

## 1 La transition vitreuse dans les films minces

### 1.1 Changement de Tg dans les films supportés sur un substrat

Keddie et al [9] sont les premiers qui ont investiguées la dynamique de films ultraminces de polystyrène fabriqués par spin coating à différentes épaisseurs et masses moléculaires et ils utilisent l'ellipsométrie pour mesurer leurs Tg. Ils constatent que la Tg des films ayant une épaisseur (h) inférieure à 50nm diminue par rapport à sa valeur massique. Les résultats sont indépendants de la masse moléculaire des polymères utilisés et peuvent être écrites selon l'équation empirique suivante :

$$T_g(h) = T_g(\infty) \left[ 1 - \left( \frac{a}{h} \right)^\delta \right] \quad \text{Eq.2}$$

avec  $T_g(\infty) = 373.8$  K est la Tg du polystyrène en masse.  $a = 3.2 \pm 0.6$  nm et  $\delta = 1.8 \pm 0.2$ . d'autres groupes de recherche (Forrest et al [26], Torkelson et al [36,42], DeMaggio et al [27], Fryer et al [28] se sont focalisés sur l'effet du confinement sur la transition vitreuse des polymères en utilisant différentes techniques comme la spectroscopie d'annihilation des positrons (PALS) [27,29], spectroscopie de fluorescence [36,42] et ellipsométrie [24,25,26] et ils trouvent aussi une réduction de Tg qui est indépendante de la masse molaire. La figure 1-a montre les valeurs de réduction de Tg des films minces de polystyrène obtenues par différentes méthodes [26]. Ces études montrent aussi que les substrats utilisés ne jouent pas un rôle majeur dans cette réduction. Par exemple pour un film de 20 nm d'épaisseur, la Tg est 20K moins que la Tg massique. L'importance des interactions polymère – substrat sur l'évolution de Tg(h) est mise en évidence par des études de Keddie sur les films minces de PMMA [30]. Quand il s'agit d'un substrat wafer de silicium, les films PMMA présentent une augmentation de Tg(h) mais cette évolution s'inverse quand on recouvre le silicium par une fine couche d'Or (figure 1-b).

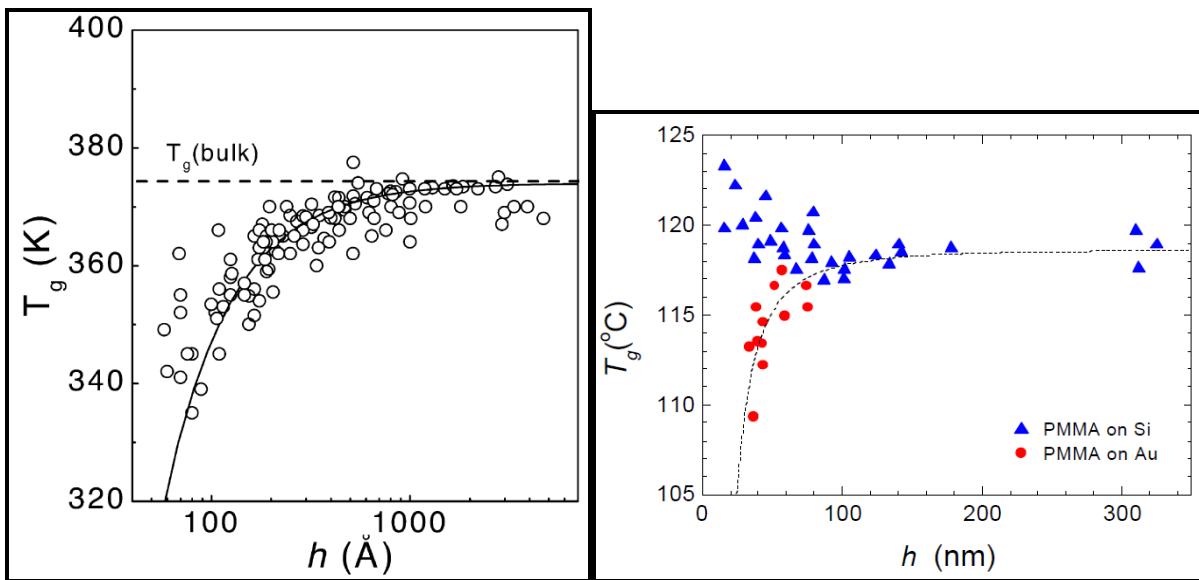


Figure 1 . (a) Compilation des mesures de  $T_g$  des films de polystyrène supportés sur substrat en utilisant différentes techniques [8,9,31,32]. (b)  $T_g$  en fonction de ( $h$ ) pour le PMMA. ( $\blacktriangle$ ) substrat silicium et ( $\bullet$ ) substrat Au.

Il est important de noter que toutes ces études ont été obtenues sur les films minces fabriqués par spin coating. Les contraintes résiduelles induites sur les films par ce processus, la température de l'étalement, la présence ou non d'oxygène peut avoir un effet non négligeable sur leurs dynamiques [53–55]. Pour surmonter ces complications, dans la plupart des expériences de mesure de  $T_g$ , les échantillons sont tout d'abord recuits suffisamment dans une étuve dans un environnement sans oxygène au dessus de la  $T_g$  massique pour un certain temps et puis les mesures se déroulent mais en refroidissement. Cependant, des études [15,26,33] ont montré que l'effet du confinement sur la réduction de  $T_g$  des polymères supportés est indépendant de la technique de préparation.

## 1.2 Changement de $T_g$ dans les films auto-supportés

Le doute d'avoir un effet du substrat sur la  $T_g$  des films supportés a conduit à l'étude de la réduction de  $T_g$  dans les films autosupportés. Les films auto-supportés sont obtenus par flottement des films minces sur une surface d'eau et puis les transférer dans la cellule échantillon qui contient une ouverture [33,34,35,36]. La  $T_g$  de ces films peut être mesurée via ellipsométrie ou Diffusion Brillouin de lumière (BLS). Parmi les études sur les films autosupportés, on peut citer les études de Mattson et al. [37] et Dalnoki-Veress et al.[38] pour des films PS de différentes masses molaires (116K à 1228K). Dans tous les cas,  $T_g(h)$  diminue et ce, à partir d'une épaisseur de film bien définie. Cependant, on observe une forte

## Chapitre I : Introduction et bibliographie

dépendance entre la manière dont  $T_g(h)$  diminue et la masse molaire. Dans le cas où  $Mw > 514K$ ,  $T_g(h)$  diminue de façon linéaire à partir du moment où une épaisseur limite est atteinte. Cette épaisseur limite ( $55 < h_0 < 80 nm$ ) augmente avec la masse molaire du polymère. Ce type d'évolution peut être représenté par le modèle introduit par Forrest et al [12] :

$$T_g(h) = T_g^{bulk} \left[ 1 - \left( \frac{h_0 - h}{\zeta} \right) \right] \quad \text{pour } h < h_0 \quad \text{ou} \quad T_g(h) = T_g^{bulk} \quad \text{pour } h \geq h_0 \quad \text{avec } \zeta \text{ qui}$$

correspond à la pente de  $T_g(h)$ . Dans cette gamme de masse molaire, le rapport  $h_0/R_{EE}$  est proche de l'unité. Ainsi, la dimension qui gouverne le comportement dynamique de la chaîne de PS serait sa propre longueur et l'on peut parler dans ce cas de confinement. Par contre, lorsque  $Mw \leq 347K$ , on a plus de dépendance entre  $T_g(h)$  et  $Mw$  et le comportement est identique à celui que l'on obtient pour des films de PS supportés. Il est possible de décrire les évolutions de  $T_g(h)$  pour ces  $Mw$  par le modèle proposé par Keddie et al. [9] :

$$T_g(h) = T_g^{bulk} \left[ 1 - \left( \frac{\alpha}{h} \right)^\delta \right]$$

Dans le cas des films de PS supportés, les évolutions de  $T_g(h)$  [9] ont permis d'estimer la longueur caractéristique  $\alpha$  ( $32 \pm 6 \text{ \AA}$ ) et l'exposant  $\delta$  ( $1,8 \pm 0,2$ ). Le même travail réalisé sur les films de PS autosupportés [56] ont donné en exposant identique mais une longueur  $\alpha$  ( $78 \pm 1 \text{ \AA}$ ). Ces valeurs sont indépendantes de  $Mw$  tant que celle-ci est inférieure à  $347K$  : ainsi, il semble que dans cette gamme de masse molaire, le comportement de  $T_g(h)$  soit gouverné par d'autres types de dimensions d'origines intramoléculaires telles que  $\xi$  (dimension de la CRR) ou  $\xi_{het}$  (dimension des hétérogénéités dynamiques). Ce système a été choisi par Forrest et al. [36] pour développer un modèle à 3 couches tenant compte de la dépendance entre  $\xi_{coop}$  et la température :

$$\langle T_g \rangle = T_g^{bulk} + \frac{2\xi \langle \langle T_g \rangle \rangle}{h} (T_g^{surf} - T_g^{bulk})$$

Les valeurs de  $T_g$  de surface (305K) ou de  $\xi_{coop}$  ( $26 \text{ \AA}$ ) trouvées sont en accord avec les données fournies par la littérature. Grâce à ce modèle, il est possible de suivre les évolutions de  $T_g(h)$  pour des films autosupportés à partir des simples variations de  $\xi_{coop}$  en fonction de la température. Ainsi, lorsque la masse molaire des polymères étudiés est inférieure à une certaine valeur critique, le comportement dynamique du film dépend essentiellement de caractéristiques intramoléculaires et intrinsèques au phénomène de transition vitreuse. Il existe cependant, un aspect négatif dans le modèle de Forrest :

l'ensemble des valeurs telles que  $\xi_{\text{coop}}$ ,  $T_g^{\text{surf}}$ ... sont obtenues à partir d'un fit sur quartes paramètres ajustables. Ceci conduit à une prudence vis à vis des valeurs obtenues.

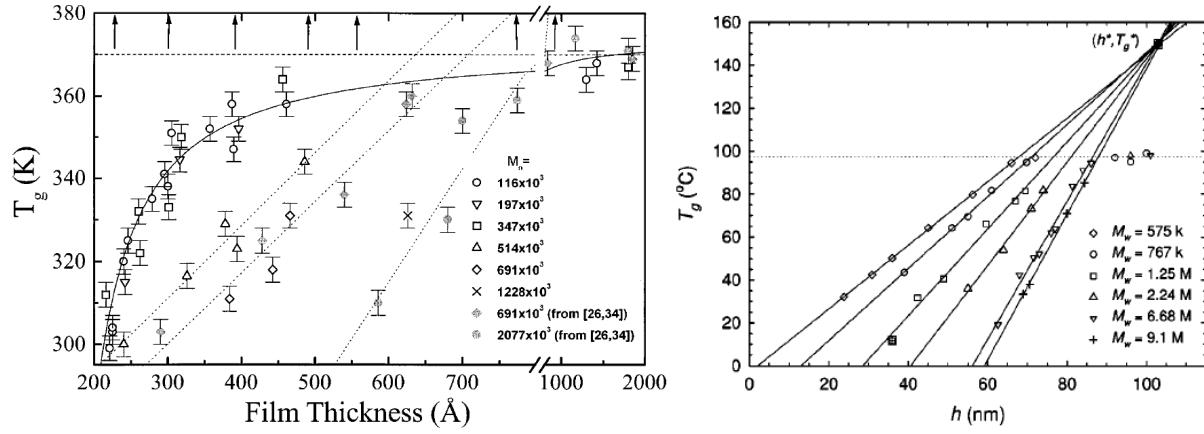


Figure 2. (a) Tracé de  $T_g$  versus épaisseur des films  $h$  à différentes masses molaires (b) tracé de  $T_g$  versus ( $h$ ) pour des masses molaires  $575 \text{ K} < M_w < 9100 \text{ K}$ . les trois horizontaux dans les deux figures représentent la valeur massique de  $T_g$  des films autosupportés.

### 1.3 $T_g$ des surfaces libres et dans les films multicouches

Keddie et al a inspiré d'autres groupes de recherches à trouver le moyen de mesurer la  $T_g$  de surface des films minces. La plus célèbre est l'expérience de Torkelson et al par la technique de fluorescence [15]. Cette mesure consiste à un marquage d'une fine couche de PS d'épaisseur  $h$  variable déposée au dessus d'une autre couche PS non marquée d'épaisseur 270nm (comportement bulk). Ils observent une réduction de  $T_g$  de la couche en surface de  $-30^\circ\text{C}$  par rapport à la  $T_g$  du PS massique quand  $h = 14\text{ nm}$  (figure 3). Plus tard, une autre expérience réalisée par Forrest et al [39] a montré des résultats totalement contradictoires avec l'expérience de Torkelson et al [15]. Cette discussion sera abordée en détails dans la partie dynamique de cette bibliographie.

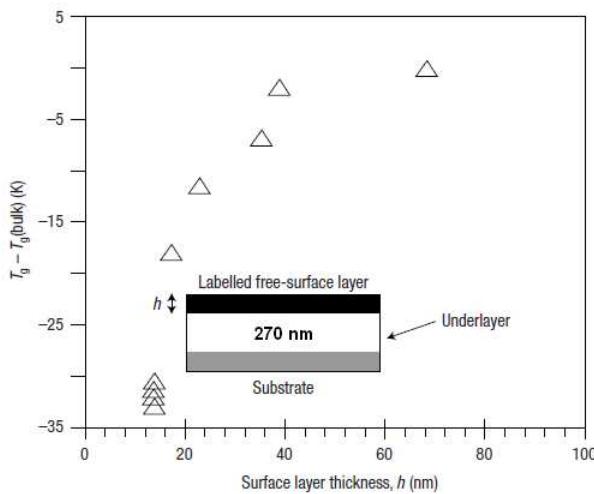


Figure 3. Variation de  $T_g$  d'une couche fine de PS marqué d'épaisseur 'h' déposée au dessus d'une autre couche PS non marquée d'épaisseur 270nm.

Forrest et al [30] réalisent des mesures diélectriques sur la surface libre de films minces de i-PMMA avec une épaisseur variant de 7nm jusqu'à 6  $\mu\text{m}$ . Ils ont utilisé aussi des substrats d'aluminium et de Silicium pour mesurer la transition vitreuse de la surface de ces films. Les mesures de  $T_g$  effectuées sur les substrats d'aluminium montrent une réduction de  $T_g$  mais les mesures sur les substrats de Si montrent une augmentation de  $T_g$  quand l'épaisseur du film diminue. Pour un film de 7nm, l'augmentation atteint  $\sim 15\text{K}$ . La figure 4 illustre tous les résultats trouvés.

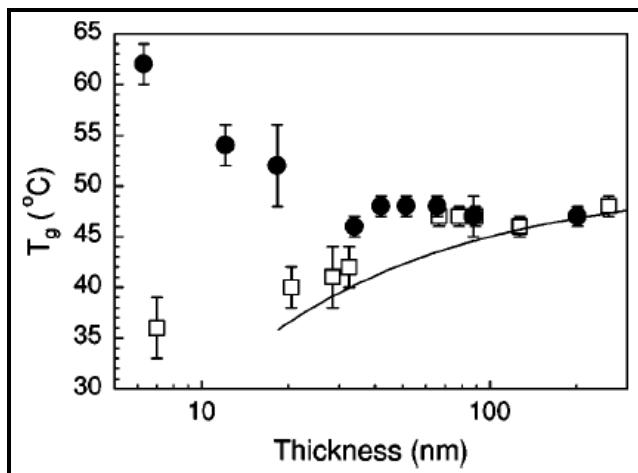


Figure 4. La dépendance de  $T_g$  avec l'épaisseur des films minces de i-PMMA ( $M_w=212\text{K}$ ) supportés sur des substrats d'aluminium (□) et des substrats de silicium (●). Le trait continu correspond aux résultats de  $T_g$  par diélectrique des films sur des substrats d'aluminium mais avec une masse molaire de 164K.

En utilisant la PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) et en faisant varier l'énergie des positrons incidents, on peut jouer sur la profondeur de pénétration dans le polymère et donc analyser une faible épaisseur. Kumar et al [29], trouvent quand la

## Chapitre I : Introduction et bibliographie

profondeur de pénétration des positrons est de l'ordre de 5nm, on détermine une Tg de surface inférieure de 57K à celle de la masse dans le cas des films minces PS.

La distribution de la Tg en fonction de la profondeur du film contenant plusieurs couches a été réalisée par Torkelson et al [15] et qui consiste à étudier l'intensité de fluorescence de plusieurs couches de polystyrène marquées ou non par le pyrène (figure 5). Ils constatent que la Tg de la couche supérieure (marquée) mesurée au dessus d'une autre couche massique (non marquée) est similaire à la réduction de Tg des mêmes films ayant le même épaisseur. Tg ~ -40K est constaté pour une couche supérieure de 12 nm d'épaisseur, la plus mince utilisée dans cette étude. Quand maintenant ils gardent constante l'épaisseur de la couche supérieure et ils font diminuer l'épaisseur de la couche basse en contact avec le substrat, la Tg de la couche supérieure marquée augmente tout d'abord pour une zone d'épaisseur < 20nm, puis elle diminue donnant lieu à une Tg totale qui correspond la Tg d'un film monocouche. Une épaisseur de 14nm en couche basse donne une Tg totale du bulk. Cette fois, la réduction de Tg à partir de films à trois couches d'épaisseurs 14nm chacune, donne -4K, -5K et -14K à partir de la couche basse jusqu'à la couche supérieure respectivement. Ces résultats montrent qu'il y'a un gradient de la Tg d'un film mince à partir de la surface jusqu'à le substrat. Il a été constaté aussi que plus l'épaisseur du film diminue jusqu'à ~ 20nm, plus l'écart de Tg des différentes couches diminue.

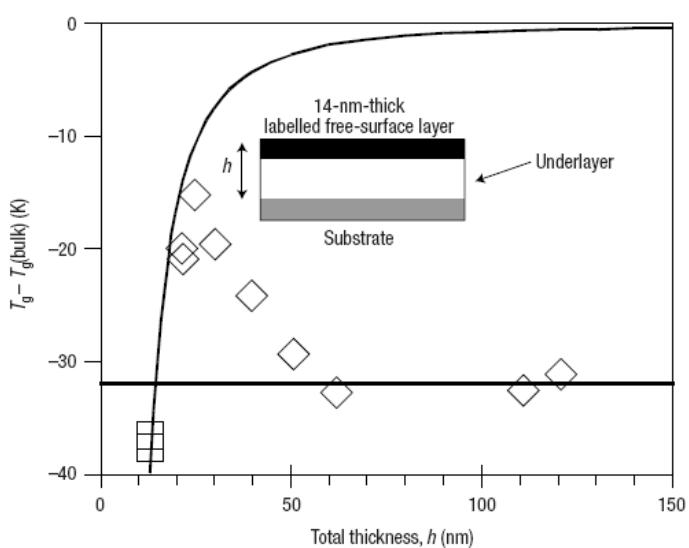


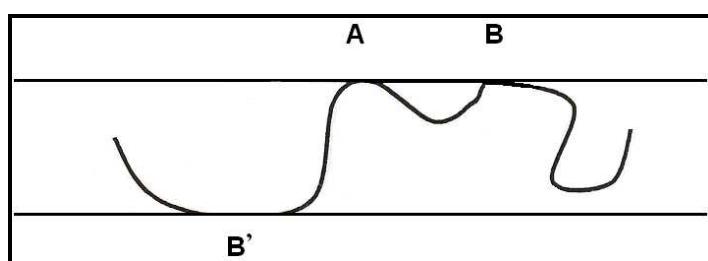
Figure 5. Tg mesurée par fluorescence pour une couche mince PS de 14nm d'épaisseur (Trangle) en fonction de l'épaisseur totale du film ou' l'épaisseur de la couche intermédiaire est variable. Le trait continu est le fit par l'équation 5 de la dépendance de Tg des films minces monocouches dopées par le pyrène. Le trait horizontal représente la valeur pour laquelle  $T_g - T_g(\text{masse})$  d'une couche de surface libre de 14nm est indépendante de l'épaisseur de la couche intermédiaire.

## 1.4 Les simulations et les modèles relatant les variations de la Tg des films minces

En plus des multitudes d'expériences sur la dynamique et la transition des films minces, des efforts considérables ont été mises en œuvre pour développer des théories et des simulations pour de petites molécules dans les nanopores [40,41] et films minces de polymères [42,43]. Les travaux de modélisation ont été développés pour étudier et la structure et la dynamique des liquides vitrifiables en lien avec les résultats trouvés expérimentalement. Généralement les simulations sur les films minces sont effectuées par deux méthodes : la dynamique moléculaire (MD) et la technique Monte Carlo (MC). Ces études, par contre, avaient quelques limitations : par exemple, la définition exacte de la géométrie dans les nanopores et des surfaces et l'effet de leurs environnements. Pour ces raisons, il est difficile d'avoir une comparaison directe entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par les simulations numériques. En plus de ces simulations numériques, un nombre substantiel de modèles théoriques est développé par la communauté scientifique pour l'étude les variations dans la Tg des polymères confinés.

### 1.4.1 Modèle de P.G. de Gennes

Le modèle proposé par de Gennes [44] peut expliquer la réduction de Tg dans les films minces autosupportés ayant une grande masse moléculaire et montre que l'effet du confinement sur ces films est seulement la conséquence de confiner des chaînes. Il suggère que la relaxation des chaînes prend place selon un mode de relaxation dit (« sliding motion ») dont l'efficacité est très faible dans la masse mais peut être non négligeable pour un film mince. Il est possible de décrire ce type de mouvement à partir du schéma ci-dessous :



Schème1. Type de mouvement des chaînes selon le modèle de reptation de de Gennes.

Le « sliding motion » consiste au déplacement d'une chaîne sur son propre chemin et ne demande que l'activité des groupements latéraux. Dans un système massique, ce

mouvement est impossible car les groupements constituants les extrémités de chaîne demandent un volume libre important lors de leurs déplacements. Par contre, à proximité d'une surface, la situation est très différente du fait de la ségrégation de ces groupements encombrants. D'autre part, lorsque l'épaisseur du film atteint la dimension de la chaîne, A, B et B' ont une certaine probabilité de se trouver en surface, et par conséquent, la boucle AB ou le pont AB' peuvent se déplacer plus facilement que si A, B et B' avaient été dans la masse. Ce modèle peut expliquer la raison d'une forte dépendance entre  $T_g(h)$  et  $M_w$  pour les films autosupportés mais aussi l'absence de relation entre ces deux paramètres pour les films sur substrat. Il calcule le temps de relaxation  $\tau$  des chaînes en surface ayant N monomères de longueurs ' $l$ '. Dans le cas des chaînes dans les films minces, ces longueurs peuvent être reliées au rayon de giration ' $a$ ' et l'épaisseur ' $h$ ' par :  $g \approx (h/a)^2$ . Il propose l'équation suivante pour décrire la réduction de  $T_g$  dans les films minces :

$$T_g = T_0 \left[ 1 + \frac{\eta}{\alpha T_0} \left( \frac{g}{l} \right)^{1/2} \right] \text{ avec } T_0 \text{ est la température de Vogel, } \eta \text{ est la viscosité.}$$

#### **1.4.2 Modèle des couches multiples**

Pour interpréter la variation de  $T_g$  dans les films à plusieurs couches, un modèle à trois couches est proposé [37]. Ce modèle repose sur l'existence d'une longueur de réarrangement coopératif (CRR) et une couche avec la même épaisseur près de la surface libre qui est plus mobile. Ellison et al ont essayé de mesurer expérimentalement la taille de cette couche en surface ( $\xi_{CRR}$  à  $T=T_g$ ) en se basant sur les hypothèses de ce modèle pour différents polymères PS, PTBS et P4MS et ils essayent de relier cette longueur CRR avec la réduction de  $T_g$ . La valeur de  $\xi_{CRR}$  dans le PTBS(2,6nm) et P4MS (3,3nm) sont plus faibles que celle trouvée pour PS (3,5 nm), alors que la réduction de  $T_g$  est similaire pour ces trois polymères, ce qui laisse à penser qu'il existe évidemment d'autres paramètres affectant la réduction de la transition vitreuse des films minces.

#### **1.4.3 Modèle de percolation**

Long et al. [45] proposent que la transition vitreuse en milieu confiné soit contrôlée par l'apparition d'un réseau rigide constitué de petits clusters d'environ 10 nanomètres et de densité supérieure. Ce réseau s'étend lorsque la température diminue et atteint la  $T_g$ . Dans le

cas d'un système massique, ce réseau n'a pas besoin d'être majoritaire pour que la percolation ait lieu. Ces auteurs ont également étudié le cas des systèmes en 2 dimensions comme les films minces autosupportés ou déposés sur un substrat neutre (aucune interaction entre le polymère et le substrat). Ils ont montré que dans cette géométrie, la percolation du réseau rigide se produit lorsqu'il constitue la phase majoritaire du système (fraction volumique supérieure à 0,5). Ceci n'est atteint que pour des températures inférieures à la Tg massique. Ceci justifierait les diminutions de Tg observées dans la littérature pour les films de PS autosupportés.

#### **1.4.4 Modèle de la réponse mécanique**

Un autre modèle intéressant concerne la réduction de Tg dans les films est un modèle mécanique introduit par Herminghaus et al [25,46,47]. Ce modèle est basé sur les propriétés viscoélastiques des polymères. En utilisant la forme générale de la fonction de relaxation des chaînes polymères et en adoptant une analogie avec les contraintes viscoélastiques 2-D dans les films minces autossupportés, il a été démontré que la dynamique à la surface libre est régie par la tension de surface ‘σ’ qui affecte par la suite la dynamique de relaxation des chaînes individuelles. Ce modèle prévoit une variation de la Tg selon l'équation :

$$T_g(h) = T_g^0 \left(1 + \frac{1.16\sigma}{h(E + \eta\omega_0)}\right)^{-1}$$

Avec,  $\omega_0$  est la vitesse de relaxation des chaînes individuelles selon le modèle de Rouse [48], E est le module de Young, σ est la tension de surface et η est la viscosité du polymère. Pour PS,  $\sigma = 31\text{mN/m}$  et  $h_0 = 0.82\text{ nm}$ , donnant une valeur de  $E \approx 44\text{ MPa}$ . Ce modèle est parmi les meilleures modèles qui arrive à expliquer la réduction de Tg dans les films minces, mais il ne donne pas les détails de la dynamique du système. Il suppose aussi que les propriétés viscoélastiques du polymère restent constantes à travers le film. Il suppose aussi que la densité du film ne change pas mais la viscosité près de la surface peut être différente comparée au polymère massique.

#### **1.4.5 Modèle de couplage**

Un important modèle peut être déduit de la théorie de transition vitreuse des polymères en masse instauré par Ngai et al [49,50]. Cette théorie peut être aussi utilisée pour

expliquer la réduction de Tg dans les films minces de polymères. Le modèle de couplage représente le comportement de la distribution des temps de relaxation du système par une fonction exponentielle étirée. Dans le cas des polymères, la fonction de relaxation s'écrit sous la forme :  $\phi(t) \approx \exp[-(t/\tau_\alpha)^{1-n}]$ , avec n est un paramètre de couplage qui décrit la description des temps de relaxation  $\alpha$ . N = 0 correspond au processus de relaxation d'une seule chaîne,  $\tau_\alpha$  est le temps de relaxation  $\alpha$  du système qui est une combinaison des temps de relaxation des chaînes individuelles. Pour chaque particule et à  $t < t_c$ , la relaxation est monoexponentiel  $\exp(-t/\tau_0)$ . Aux temps lents, les temps de relaxation  $\alpha$  du système peuvent être décrits par :  $\tau_\alpha = [t_c^{-n} \tau_0]^{1/(1-n)}$ . Quand la température du système diminue jusqu'à la température de transition vitreuse, le paramètre de couplage 'n' change de 0 à une valeur différente de 0 qui cause le ralentissement de la dynamique.  $t_c$  est estimé à 2 ps et il est constant. La valeur  $\tau_0$  peut être mesurée expérimentalement. La réduction de Tg dans les films et aussi la distribution de Tgs à partir des mesures de Ellison et al [15] peut être expliquée par l'introduction d'une constante de couplage n(z) qui est fonction de la profondeur, et elle est plus petite près de la surface libre  $\tau(z) = [t_c^{-n(z)} \tau_0]^{1/(1-n(z))}$ . Le passage du comportement en masse au comportement confiné prend lieu quand  $\tau_\alpha / \tau_0$  devient de l'ordre de l'unité. Dans les films minces,  $n_i < n_{(bulk)}$  pour chaque couche du film. Ainsi, la relaxation totale est moins dépendante de la température, ce qui peut expliquer l'élargissement de la transition et la réduction de Tg. À part les modèles déjà cités, il existe d'autres modèles basés sur la théorie du volume libre [51,52] ou l'entropie configurationnelle [53] et qui attribuent la réduction de Tg à des inhomogénéités dans le profil des densités à travers l'épaisseur du film. Cependant, les résultats de ces modèles ne sont supportés par les autres données expérimentales qui suggèrent que la densité est invariable.

## 1.5 Les controverses liées à la réduction de Tg dans les films minces

### 1.5.1 Les controverses liées à la complaisance caoutchoutique des films minces

McKenna et al [54] utilisent la méthode de soufflage de membranes pour mesurer la complaisance caoutchoutique des films minces de polystyrène autosupportés. L'expérience consiste à appliquer une pression contrôlée sur des membranes circulaires de rayon variant entre 1 et 5 µm. Sous l'effet de la pression, ces membranes se déforment suite au gonflement

## Chapitre I : Introduction et bibliographie

et leurs rayons de courbures sont mesuré par AFM. La fonction de complaisance est directement déduite de la relation contrainte/déformation mesurée.

Ces auteurs prétendent trouver une fonction de complaisance fortement réduite pour les films ultramince dans le régime caoutchoutique, ce qui est par conséquent en très forte contradiction avec les résultats de réduction de Tg cités dans la littérature et en contradiction avec les modèles sur le désenchevêtrement dans les films ultramince. Bodiguel et [55] al par des mesures de démouillage sur des films minces PS autosupportés ne constatent aucune variation de la complaisance au plateau caoutchoutique. Ces auteurs interprètent cette différence par le fait que McKenna et al n'ont pas tenu dans leurs mesures de la tension de surface du polymère. En effet, l'énergie mécanique apportée par la pression extérieure appliquée se répartit entre l'énergie de surface liée à l'augmentation de la surface de la membrane et l'énergie élastique liée à la déformation associée.

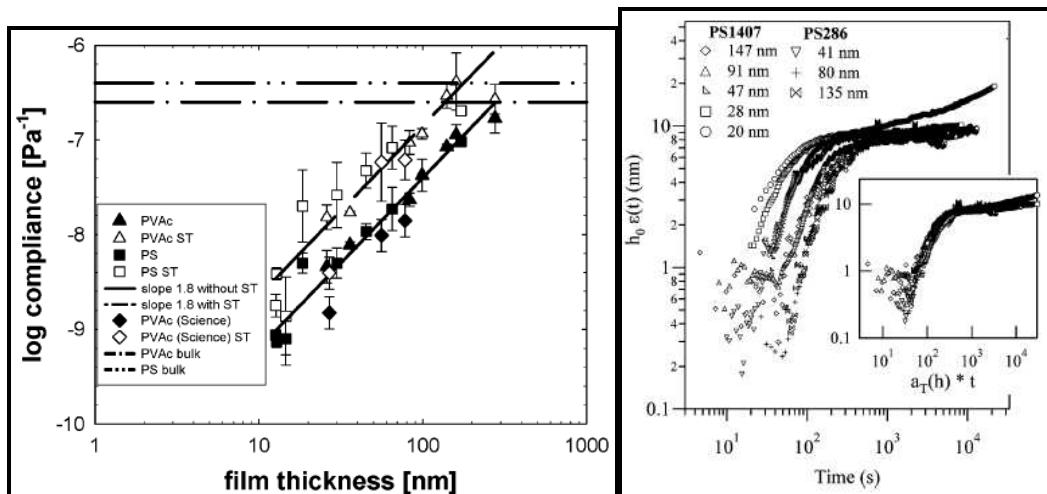


Figure 6. Complaisance au plateau caoutchoutique en fonction de l'épaisseur des films minces de PS et PVAc.  
(b) Complaisance apparente des films minces PS à 378.5K.

Ainsi, le nombre de controverses liées à l'étude des variations de Tg en fonction de l'épaisseur d'un film mince ne permet pas de donner une explication générale à ce phénomène. Dans tous les cas, peu de résultats sont confirmés par toutes les techniques et tous les groupes d'étude. Il existe probablement d'autres facteurs susceptibles d'être à l'origine des variations de Tg(h) même si l'effet de la surface libre reste l'un des facteurs les plus importants qui contrôle ce phénomène.

### **1.5.2 *Les controverses liées à la densité des chaînes dans les films minces***

Historiquement, la première approche, énoncée par Reiter [56] à partir des résultats obtenus par démouillage dynamique de films supportés de PS, se basait sur des différences de densité : les films minces auraient une densité inférieure à celle du PS massique ayant subit le même traitement thermique. En effet, selon le concept de volume libre, une variation de densité de l'ordre de 1% peut provoquer un changement de Tg d'environ 40K. Cependant, une étude par réflectivité des neutrons [57] sur des films minces de PS supportés a permis de mesurer la densité du film avec une précision de 1%. Quelle que soit l'épaisseur (de 6,5 à 79 nm), la densité du film est égale à celle du PS massique. Il faut signaler que les variations de Tg(h) pour de tels systèmes sont de l'ordre de 20K et que la précision de la mesure de densité ne permet pas de statuer sur la validité de l'hypothèse de Reiter. Par contre, si l'on utilise les films minces autosupportés ou' Tg(h) varie de 65°C, il est possible de s'affranchir de l'incertitude de l'appareillage. Forrest et al. [10] ont réalisé ces mesures de densité sur des films minces autosupportés de 29 à 200 nm par BLS et ont trouvé une valeur égale à celle du polymère massique. Par conséquent, il semble difficile d'attribuer les variations de Tg(h) à des différences de densité entre le polymère en film mince et en masse. Cependant, il est possible de poser le problème de la densité sous une approche différente : est ce qu'un film mince de polymère présente des gradients ou des fluctuations de densité tout en conservant une densité moyenne identique au polymère massique. Cette approche est en étroite liaison avec celle énoncée par de nombreux chercheurs sur la présence de possibles hétérogénéités dynamiques dans un système amorphe massique [58,59].

### **1.5.3 *Les controverses liées à l'équilibre thermodynamique des chaînes***

Les travaux de Baschnagel et al. [60] ont montré qu'une chaîne de polymère tend à s'aligner parallèlement à une surface proche. Ce comportement, mis également en évidence par Theodrou [61] est la résultante d'un équilibre entre les contraintes d'empaquetage et l'entropie conformationnelle. D'autre part, si les chaînes sont confinées entre des surfaces attractives, il faut rajouter à cet équilibre une enthalpie d'interaction [62]. Cependant, Bitsanis et Ten Brinke [63] affirment, à partir des travaux de simulation moléculaire sur la conformation de longues chaînes, qu'une surface ne produit que de faibles variations de

densité et sur de très courtes distances. De plus, ils n'ont pas observé d'effet sur la distribution de l'orientation des liaisons. Expérimentalement, le phénomène d'aplanissement des chaînes à l'interface n'est pas toujours mis en évidence. En effet, des études par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) sur des mélanges de PS hydrogénés et deutérés en films minces (15 – 170 nm) donnent des résultats contradictoires. Shuto et al. [64] observent une augmentation de la dimension des chaînes dans le plan parallèle à la surface sur des films minces préparés par la méthode « water - casting » et d'épaisseurs inférieures à  $2R_g$ . Par contre, Jones et al. [65] concluent en une invariabilité du  $R_g$  même pour des épaisseurs inférieures à  $R_g/2$ . Afin de trancher cette controverse, de nombreux chercheurs ont étudié la conformation interne des chaînes à l'interface polymère – substrat. Frank et al. [66] ont étudié par FTIR des films minces de Poly(di-n-hexyl silane) et ils indiquent une modification de la conformation des chaînes latérales dès que l'épaisseur est inférieure à 200 nm. Pour observer des changements de conformation de la chaîne principale, il faut descendre à des épaisseurs plus faibles (30 nm). Brûlet et al. [67] étudient la conformation du PS en film mince par SANS. Ils utilisent comme paramètre, la longueur de persistance  $L_p$  qui caractérise la rigidité d'une chaîne à courte distance. Ils trouvent que la longueur  $L_p$  varie en passant d'un polymère en masse à un film mince. Russel par contre [68], indiquent que  $L_p$  ne varient quasiment pas dans les films minces par rapport au bulk.

#### **1.5.4 Les controverses liées à la préparation des films minces**

Le mode de préparation du film mince (spin-coating) demande l'utilisation d'un solvant : d'abord lors de la mise en solution du polymère puis au moment du dépôt sur la tournette d'étalement. Selon la nature du système polymère – solvant choisi, les chaînes adopteront en solution, une conformation particulière : cette étape est particulièrement bien développée dans la littérature [69,70]. Lorsque la solution entre en contact avec une surface (wafer de silicium par exemple), on assiste à une adsorption du polymère et du solvant sur cette surface. Là encore, ce phénomène est largement documenté. Maintenant, lorsqu'on lance le processus de spin-coating, il se produit une évaporation parfois extrêmement rapide du solvant (selon sa tension de surface et sa viscosité) associée à une vitesse de rotation très élevée : à notre connaissance, il n'existe que très peu de travaux concernant ce phénomène notamment, au travers l'effet plastifiant du solvant et sa vitesse d'évaporation. Pourtant, il semblerait que cette étape joue un rôle important dans la structure du film mince. Au cours du processus de spin-coating, qui est généralement conduit à température ambiante, le solvant

s'évapore très rapidement. Cependant, on peut schématiser la solution de polymère comme un système polymère / plastifiant. Par conséquent, pendant l'évaporation du solvant, la Tg du mélange augmente jusqu'à atteindre la température ambiante pour une composition qui dépend du système polymère / solvant choisi [71]. Au delà de cette composition, le système est vitreux à température ambiante. Chow [72] a montré que l'effet plastifiant du solvant diminue quand sa masse molaire augmente. Ainsi, pour un même polymère, il est possible d'avoir des films dont la teneur en solvant est plus ou moins importante à la fin du spin coating selon la nature du solvant choisi. Il existe deux théories permettant de décrire le comportement de la fraction de solvant piégée dans un polymère vitreux. Dans la première théorie [73] « dual mode », la fraction de solvant piégée se partage en deux catégories : une partie est dissoute dans la matrice tandis que l'autre occupe les sites libres de la matrice. Dans cette approche, le solvant n'interagit pas avec le polymère et n'en modifie pas la structure. Cette théorie est mise en doute par Ventras et al. [74]. La deuxième approche [75] considère qu'il n'existe qu'une seule population de molécules de solvant et que les interactions entre le solvant et la matrice sont présentes. Par conséquent, selon l'importance de ces interactions, le film pourrait présenter des différences dans sa structure, surtout une fois le traitement thermique réalisé. Saly-Dubreuil et al. [76] ont par exemple mis en évidence une forte augmentation de densité du film suite à l'évaporation totale du solvant. La nature du solvant joue également un rôle dans la morphologie de surface des films minces [77]. La nature de surface dépend évidemment de la rugosité du substrat mais aussi de la pression de vapeur du solvant. En effet, les films de PS présentent une rugosité de surface inférieure à 4 Å lorsque le solvant a une tension de vapeur faible (toluène, dichlorométhane) ou particulièrement élevée (THF, Chloroforme). Maintenant l'effet sur Tg(h) de ces variations de morphologies de surface n'est pas évident à estimer.

## **2 La Tg des polymères confinés dans les nanoparticules**

On rappelle que les films minces polystyrène sont fabriqués par spin coating et donc ils emmagasinent sûrement des contraintes résiduelles. On ne peut pas se limiter à recuire les échantillons sur substrat pour effacer totalement ces contraintes. Il faut donc trouver une autre alternative de préparation des polymères confinés sans passer par spin coating. Les nanoparticules de polymères sont un bon candidat pour cette étude et pour les raisons suivants :

- 1) Les polymères confinés dans les nanoparticules peuvent être préparés par polymérisation en émulsion et donc ils ne contiennent pas de contraintes résiduelles comme c'est le cas dans les films préparés par spin coating.
- 2) Par rapport aux films minces, les nanoparticules possèdent un confinement en 3D isotrope vu leurs formes sphériques. Alors que les polymères dans les films minces sont confinés en 2D. En effet, une des motivations à la base de l'étude de la transition vitreux fluide dans les films minces est d'élucider le rôle de la corrélation dynamique via la détermination de la longueur de réarrangement coopératif (CRR). En réduisant l'épaisseur ( $h$ ) du film au dessous de  $\xi_{\text{CRR}}$ , on espère trouver une dépendance de  $T_{\text{V-F}}$  avec ( $h$ ). Cependant, en réduisant l'épaisseur ( $h$ ) et vu que le confinement dans les films minces est un confinement 2D. Donc, on ne peut modifier les corrélations que dans la direction de l'épaisseur du film, alors que celles dans le plan du film seront maintenues (Schéma 2).

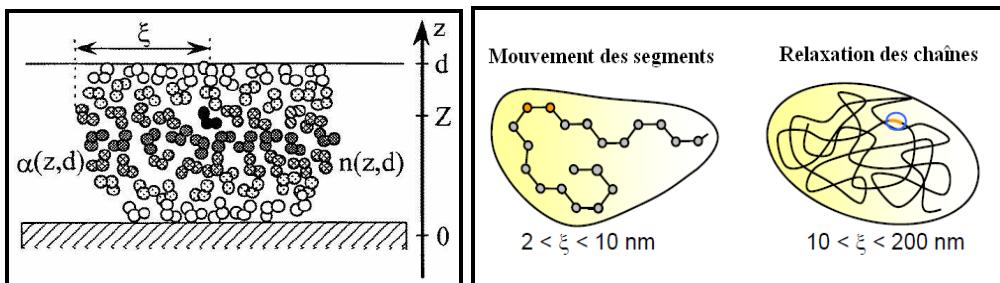


Schéma 2. (a) Schématisation de  $\xi$  dans le cas des films minces (b) la taille de  $\xi$  selon le type des mouvements [25].

- 3) Les nanoparticules possèdent une surface sur volume  $S/V = 6/D$  plus importante que celle des films minces supportés  $S/V = 1/h$ . Donc on s'attend à un effet plus important du nanoconfinement dans les nanoparticules que sur les films minces.
- 4) On peut contrôler le dépôt et l'organisation des nanoparticules sur divers types de substrats et par conséquent on peut facilement découpler les effets de la corrélation, la surface libre et la taille du domaine de confinement.

Même si il y'a un nombre important d'applications industrielles (revêtements sans VOC, recyclage des polymères, nanocomposites, etc) qui émerge un besoin croissant d'étudier les propriétés des nanoparticules et en particulier leurs transitions vitreuses. Cependant, peu d'intérêt a été accordé par la communauté scientifique à l'étude de l'effet du confinement des polymères dans cette géométrie. Gaur et al [78] sont les premiers qui ont investigué la transition vitreuse de nanosphères de polystyrène de différentes tailles par DSC. Ils constatent

un décalage de l’Onset de Tg accompagné en même temps par une réduction de la capacité calorifique apparente ( $\Delta C_p$ ) à  $T=Tg$  du polystyrène en masse (figure 7).

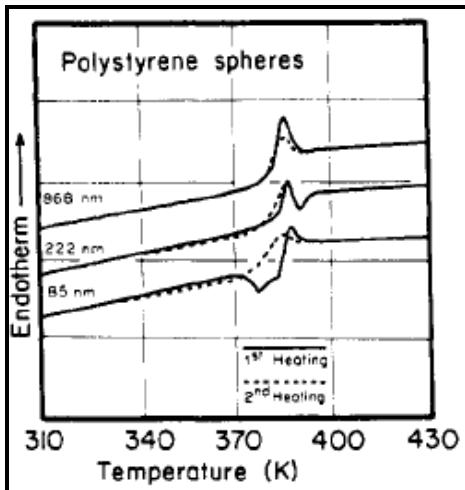


Figure 7. Courbes DSC de nanosphères de PS de différentes tailles. Les trois continus correspondent au premier cycle de chauffage et les traits discontinus représentent le second cycle de chauffage des échantillons après un premier chauffage et refroidissement avec une rampe de 20K/min.

Un travail similaire à celui de Gaur et al, Ediger et al [22] ont effectué des expériences sur des nanosphères de polystyrène en phase aqueuse, avec des diamètres allant de 42nm jusqu’à 548nm. Ils ne trouvent aucune réduction de Tg mais plutôt une réduction dans ( $\Delta C_p$ ) quand la taille de la particule diminue (figure 8). En analogie avec les films minces, les auteurs proposent un modèle basé sur l’existence de couche fine à la surface de la particule plus mobile que le cœur pour expliquer cette réduction de  $\Delta C_p$ . Par contre, Ils interprètent l’invariabilité de Tg(D) par le fait que la relaxation de la couche fluide en surface des particules est trop rapide par rapport au temps de mesure et donc elle ne peut pas contribuer à la réduction de Tg(D). Ci-dessous l’équation donnée pour représenter la variation de ( $\Delta C_p$ ) avec la taille des particules ‘D’ et l’épaisseur ‘l’ de la couche aux interfaces.

$$\frac{\Delta C_{P,(sphere)}}{\Delta C_{P,(bulk)}} = \left(1 - \frac{2l}{D}\right)^3$$

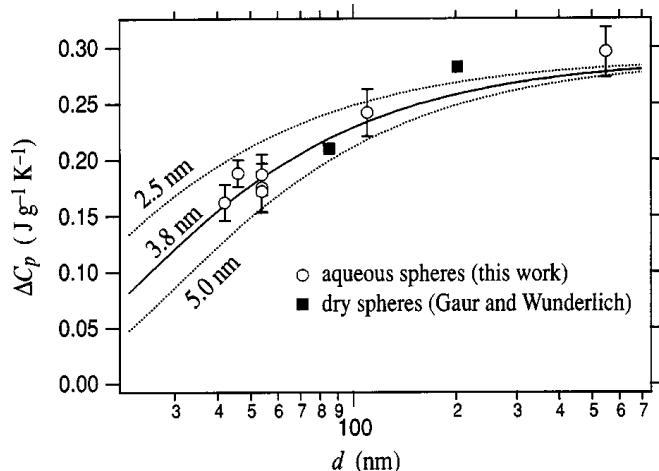


Figure 8. Variation de  $\Delta C_p$  en fonction du diamètre des particules. Les données illustrent l'existence d'une surface plus mobile de 2.5 nm à 5nm d'épaisseurs. Les courbes sont calculées à partir de l'équation ci-dessus.

Herminghaus et al. [79] utilisent la technique RMN pour modéliser la dépendance avec la température de l'épaisseur 'd' de la couche mobile en surface pour des nanosphères de 100nm dispersées dans l'eau. Ils proposent le modèle suivant :

Pour  $T < T_g$ ,  $d(T) \propto \frac{T}{T_g - T}$  augmentation de 'd' de façon progressive

Pour  $T \sim T_g$ ,  $d(T) \propto (T_g - T)^{-1}$  augmentation de 'd' plus prononcée près de  $T_g$

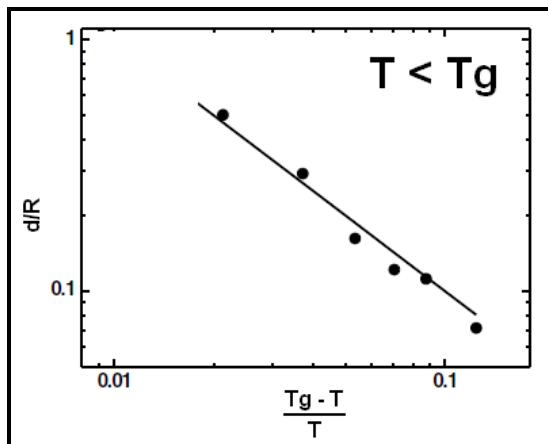


Figure 9. L'épaisseur 'd' de la couche mobile (normalisée par le rayon des sphères R) tracée en fonction du terme  $[(T_g - T) / T]$  en log-log représentation.

Rharbi [80] utilise des nanoblends pour investiguer la variation de la  $T_g$  du polystyrène confinée dans des nanoparticules sphériques de (PS) de tailles allant de 27-130nm, individuellement dispersées dans une matrice PBMA réticulée. Les films sont compressées rapidement ( $t < 20s$ ) à différentes températures allant de 50-140°C. La déformation des particules est observée par diffusion des neutrons aux petits angles. Un

changement clair est observé dans le comportement de la déformation (déduite de la variation des rayons de girations  $R_g$ ) quand la taille des sphères <40nm. Ce décalage de la courbe des déformations versus températures est utilisé par la suite pour estimer la réduction de  $T_g$  des nanosphères. La tendance générale de cette réduction est parue similaire aux résultats de réduction de  $T_g$  pour les films minces équivalents (figure 10).

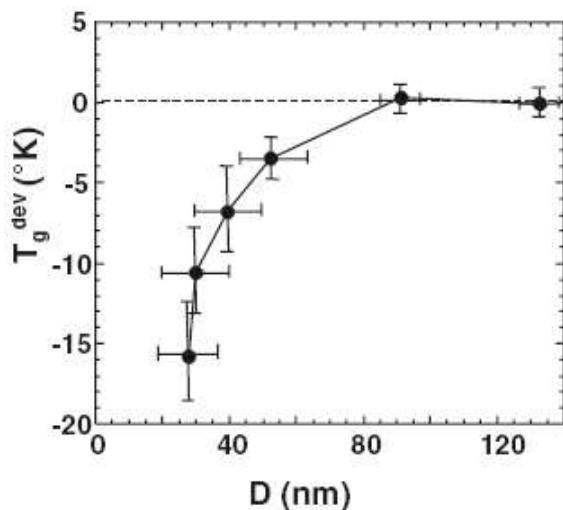


Figure 10. Variation de  $T_g$  en fonction du diamètre des particules dPS. Le trait continu est le fit par la relation de Forrest et al. Le trait discontinu représente la  $T_g$  massique.

### III. La dynamique des polymères nanoconfinés

Les mesures de  $T_g$  dans les films minces et les surfaces libres n'est pas une mesure thermodynamique, mais reflète un changement de la dynamique des polymères confinés. La  $T_g$  des polymères est dans la plupart des cas a été reliée à la relaxation  $\alpha$  et la dynamique des segments du polymère. Pour comprendre mieux le comportement dynamique des polymères nanoconfinés, il a fallu développer des moyens nouveaux capables de sonder de très faibles masses de matière et des techniques de mesures plus sensibles et plus fiables. Parmi ces méthodes, on peut citer les expériences sur la variation des densités des polymères nanoconfinés [81], diffusion [82], variation de viscosité [83], fermeture des trous en surface [39] etc. La dynamique des polymères peut être comme étant une dynamique de diffusion, une dynamique segmentale ou de reptation des chaînes.

## 1 La dynamique dans les films minces

### 1.1 La dynamique de diffusion des chaînes

Dans un premier temps, les techniques de simulation moléculaire sur la dynamique ont montré une anisotropie dans la mobilité des chaînes présentes dans les films minces : il existe une asymétrie entre les mouvements dans le plan du film et les mouvements perpendiculaires à ce plan [60]. D'autre part, ces études suggèrent une mobilité plus importante des segments à proximité de la surface libre que celle des segments à proximité du substrat. La technique FRAP (Fluorescence Recovery After Photobleaching) a montré sur des films minces ( $h < 150\text{nm}$ ) que le coefficient de diffusion des chaînes dans le plan du film était inférieur à celui que l'on détermine dans du PS massique [84]. Même si cette diminution est faible, elle va à l'encontre de ce que l'on pouvait attendre d'après les calculs de simulation moléculaire [60]. Néanmoins, une autre étude utilisant la même technique montre que le coefficient de diffusion augmente quand l'épaisseur diminue et qu'il est supérieur à la valeur massique [85]. La diffusion des chaînes perpendiculairement au plan du film a été étudié par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) [86]. Il s'agissait de mesurer la diffusion des chaînes de PS deutéré au travers des films de PS sous forme PS/dPS/PS. Ces expériences indiquent une diminution du coefficient de diffusion pour des films éloignés de plus de 100 nm du substrat. Cependant, il ne faut pas oublier que ces mesures de mobilité se rapportent à l'ensemble de la chaîne et non aux seuls segments, le rapport entre les deux n'étant pas forcément aisés. Afin d'approfondir la possible relation entre les variations de  $T_g(h)$  et la mobilité des segments, il est apparu important de mesurer directement la dynamique de relaxation structurale. Celle-ci ne peut être observée qu'à des températures proches ou supérieures à la température de transition vitreuse du matériau étudié.

### 1.2 La dynamique de relaxation segmentale

Les polymères peuvent avoir de multiples modes de relaxations, ceci est due à la complexité du mouvement des chaînes. Ainsi, les mesures des relaxations segmentales devient très utile et surtout dans le cas des films minces. La spectroscopie diélectrique a été largement utilisée pour sonder la relaxation des polymères en masse. Cette technique est capable de mesurer des temps de relaxation et les températures associées sur un grand intervalle au dessus de la  $T_g$  massique. La première mesure de la dynamique segmentale dans

les films minces de polymères a été réalisée par Torkelson et al [58] sur isobutyl methacrylate fonctionnalisé par un chromophore dont la dynamique de réorientation est couplée à la relaxation des segments. Quelle que soit l'épaisseur du film (de 7 à 1000 nm), le temps de relaxation moyen  $\langle \tau \rangle$  reste identique. Par contre, l'exposant  $\beta$  de la fonction de relaxation diminue indiquant un élargissement de la distribution des temps de relaxation quand  $h < 90$  nm, ceci montre une hétérogénéité croissante de l'environnement dynamique des segments. La relaxation des segments dans un film très mince peut donc être perturbée. Dans une étude récente, Rotella et al [87] utilisent la spectroscopie diélectrique pour mesurer la dynamique segmentale des films ultra minces autosupportés de polystyrène de hauts poids moléculaires. Une diminution de  $T_g$  est constatée quand l'épaisseur des films diminue avec une augmentation de l'énergie d'activation calculée aux basses températures.

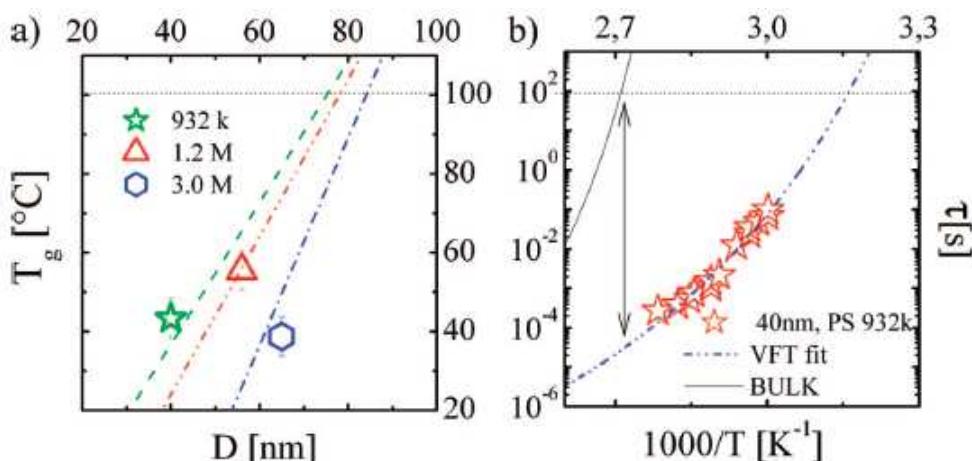


Figure 11. La dépendance de  $T_g$  des films minces de polystyrène autosupportés ayant des masses moléculaires élevées. Les trois colorés sont une re-adaptation à partir de la littérature. (b) les temps de relaxation locales des chaînes de PS (923K) de 40nm d'épaisseur en fonction de  $1/T$ . la courbe discontinue est le fit par la loi VFT. La courbe continue est celle du polymère en masse.

### 1.3 La dynamique de relaxation des chaînes

Grâce à de nombreux travaux de simulation moléculaire, on estime que la mobilité des chaînes à proximité d'une surface libre est supérieure à celle des chaînes présentes dans la masse. De ce fait, la  $T_g$  de cette couche est inférieure à celle de la masse, ce qui pourrait expliquer les fortes diminutions de  $T_g(h)$  observées dans le cas des systèmes autosupportés. D'autre part, tant pour des raisons enthalpiques qu'anthropiques, on s'attend à ce que les espèces de faibles énergies de surface comme les extrémités de chaînes migrent vers la surface libre [88] ce qui entraîne une  $T_g$  différente de celle déterminée dans la masse. Mayes

[89] a montré que pour un PS ( $M_w = 20K$ ) qui présente une forte ségrégation des fins de chaînes vers la surface libre, la  $T_g$  de surface peut être diminuée d'environ 80K.

Par spectroscopie de corrélation de photon (PCS), Forrest et al observent une forte diminution de  $T_g$  confirmant ainsi les résultats obtenus par BLS mais on obtient un exposant de la fonction de relaxation  $\beta$  très proche de celle obtenue pour le PS massique, ce qui laisse supposer un environnement dynamique relativement identique [90]. Par contre, l'étude précédente s'est également attachée à montrer une dépendance entre la température et la dynamique de relaxation pour des films minces de PS supportés en utilisant une microbalance à cristal de quartz (QCM). Dans cette expérience, la relaxation est étudiée indirectement par l'enregistrement de l'adhésion de microparticules de SiC à la surface du film en fonction de la température. Si la  $T_g$  diminue, alors la température ou l'adhésion se produit diminue d'autant : c'est ce que l'on observe lorsque le film étudié est plus fin. D'autre part, du fait de la relation entre le temps de relaxation des chaînes de polymère et la fréquence d'oscillation du substrat de quartz, il apparaît que le temps de relaxation est atteint pour des températures plus basses quand l'épaisseur du film diminue, une indication de l'augmentation de la mobilité. Ces observations sont en accord avec la diminution de  $T_g(h)$  obtenue au cours des études précédentes. Torkelson et al [17] ont investigué la relaxation structurale du PMMA en masse proche de la surface et aux interfaces à l'aide du marquage multicouches par fluorescence. Ils constatent que la vitesse de relaxation structurale du PMMA est réduite par un facteur de 2 à la surface libre et par un facteur de 15 à l'interface du substrat de Silicium. Ils constatent aussi que la distribution des vitesses de relaxation se propage sur plus de 100 manomètres à l'intérieur du film. Cette épaisseur est plus grande que la valeur pour laquelle les surfaces et les interfaces affectent la température de transition vitreuse. Ils les expliquent par le fait que la  $T_g$  est associée à de grands mouvements coopératifs des chaînes (processus de relaxation  $\alpha$ ), alors que les relaxations structurales dans le domaine vitreux sont liées à des échelles de mouvements plus petits (processus de relaxation  $\beta$ ).

#### **1.4 Les autres techniques de mesures de la dynamique des films minces**

Il existe d'autres techniques capables de mesurer indirectement la dynamique des films minces. G.Reiter [91] réalisent les premières expériences sur la dynamique des films minces de polystyrène via ce qu'on appelle 'Démouillage'. C'est une méthode indirecte aussi de mesure de la température de transition vitreuse des films [92]. Le démouillage se fait à une température supérieure à la  $T_g$  massique pour favoriser une mobilité suffisamment élevée.

## Chapitre I : Introduction et bibliographie

Ces auteurs utilisent cette méthode pour investiguer des films minces de PS sur des substrats de Si en faisant varier leurs épaisseurs jusqu'à une valeur quasiment égale à la distance entre fin de chaînes (REE) des molécules. Ils constatent une réduction de T<sub>g</sub> quand l'épaisseur du film diminue. Reiter interprète ce décalage de T<sub>g</sub> comme étant une conséquence de la diminution de la densité. Pour confirmer cette hypothèse, des mesures directes de la densité en fonction de l'épaisseur des films doit être réalisées. Wallace et al [57] par réflectivité arrivent à mesurer la densité de films minces de PS sur des substrats Si. L'épaisseur de ces films varie entre 6.5 et 79nm. Ils ne constatent aucun changement de la densité avec la variation de l'épaisseur des films. Pour tous ces films, la densité est équivalente à la densité massique. Fretigny et al [55,81] ont étudié aussi le démoillage des films ultraminces de polystyrène (20-500nm) sur des substrats liquides proche de la transition vitreuse. Ils analysent la dépendance de la viscosité de ces films en relation avec le rayon de giration (R<sub>g</sub>). Ils constatent que la viscosité diminue quand l'épaisseur h < ~5R<sub>g</sub>. Ils ont calculé aussi la complaisance à différentes températures et ils trouvent aucun changement de la complaisance dans le plateau caoutchoutique même pour des films d'épaisseur h ~20nm. La figure 12-a montre la réduction de la viscosité et la figure 12-b montre la complaisance au plateau invariable des films minces de PS.

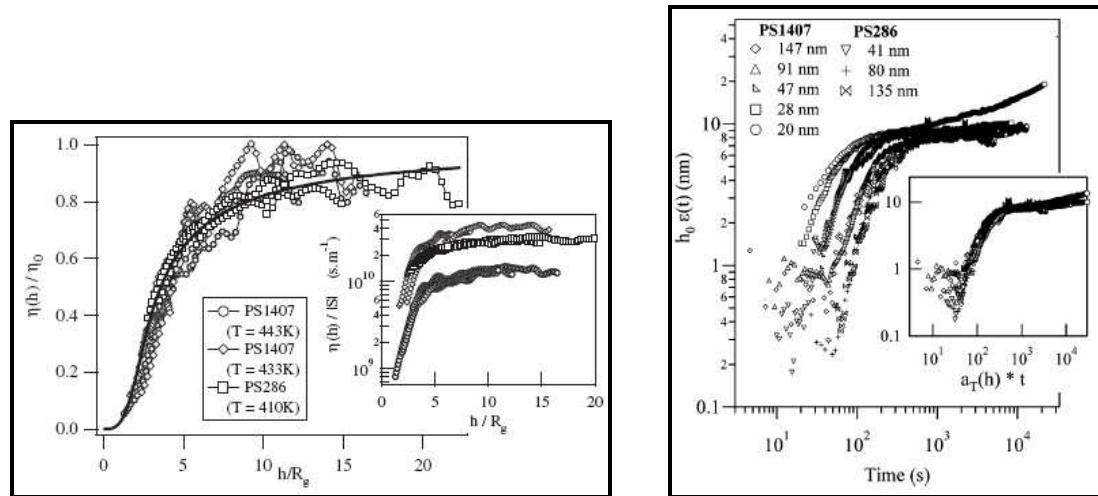


Figure 12. Viscosité des films minces de polystyrène  $\eta(h)$  normalisée par la viscosité du PS massique  $\eta_0$  en fonction de l'épaisseur des films normalisés par le rayon de giration R<sub>g</sub>. (b) Complaisance apparente des films minces PS à 378.5K.

### 1.5 Les controverses liées à la dynamique des polymères confinés dans les films minces

Une grande controverse a relancé ces 3 dernières années le débat autour de la fiabilité des résultats de la réduction de Tg trouvés auparavant par la communauté scientifique. Kremer et al [93,94,95] ont effectué des mesures de la dynamique de Tg sur des films minces supportés de PS recuits dans différentes atmosphères (Etuve sous vide, vapeur, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>....) pour observer l'effet des conditions de préparation des films minces sur leurs Tg. Ils constatent que la dynamique est accélérée quand il s'agit des mesures sous oxygène manifestée par un décalage du pic de relaxation  $\alpha$  vers les basses températures (figure 13), alors que les mesures effectuées sous Nitrogène pure, ne donnent aucune réduction de Tg et aucun changement de la dynamique pour h < 10nm (figure 14). Ils interprètent cette différence de comportement à une scission des chaînes sous l'effet de l'oxydation provoquant un shift de la distribution de la masse molaire vers les bas poids moléculaires et par conséquent une accélération de la dynamique des temps de relaxation.

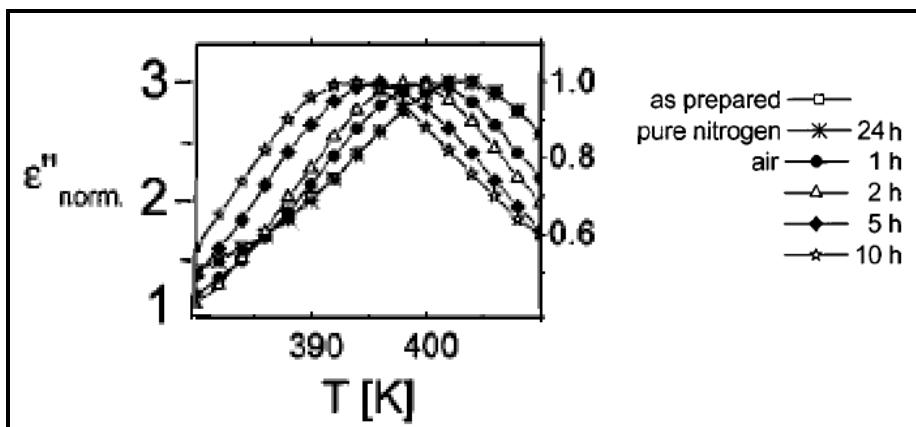


Figure 13. Relaxation  $\alpha$  à 1200 Hz in  $\epsilon''$  vs température pour film PS 63 nm non recuit, après 24 h de recuit à 180 °C dans un atmosphère de Nitrogène pure, et après 1, 2, 5, et 10 h de recuit à la même température dans l'air.

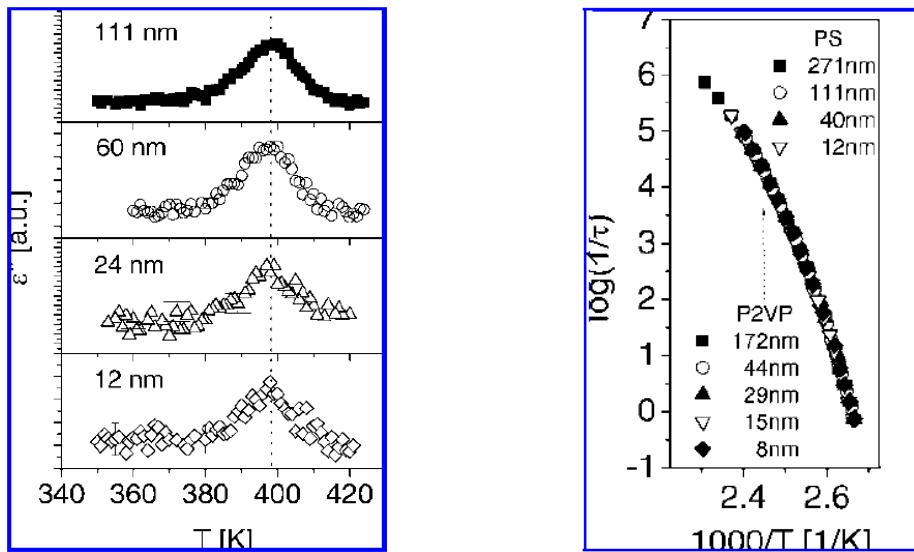


Figure 14. (a) Perte diélectrique versus température à 380 Hz pour des films minces PS de 12nm, 24nm, 60nm et 111nm. (b) temps de relaxation moyen de la dynamique de Tg en fonction de l'inverse de température pour les mêmes films PS.

En contrepartie, Forrest et al ont démontré que la réduction de Tg mesurée par ellipsométrie dépend de la fréquence de mesure. Ils ont refait leurs mesures d'ellipsométrie à différentes vitesses de refroidissement. Ils ont remarqué que pour une fréquence trop élevée, aucune réduction de Tg n'est constaté [97]. Il interprète ces résultats par le fait que la relaxation des polymères confinés est moins rapide que la fréquence de mesure. Il faut remarquer que dans le cas des mesures diélectriques sous air faites par Kremer et al sur les films PS sont effectuées à des fréquences trop élevées (1200Hz) largement supérieures à la limite de fréquence suggérée par Forrest et al et donc ça peut expliquer pourquoi Kremer et al n'ont pas observé de changement de la dynamique. Ces observations ont été vérifiées plus tard par Forrest et al [96] par ellipsométrie ou' aucun influence de l'atmosphère de mesures de Tg n'est constaté (figure 15). Toutefois il reste un doute présent sur l'effet de la contrainte sur la réduction de Tg et l'activation de la dynamique.

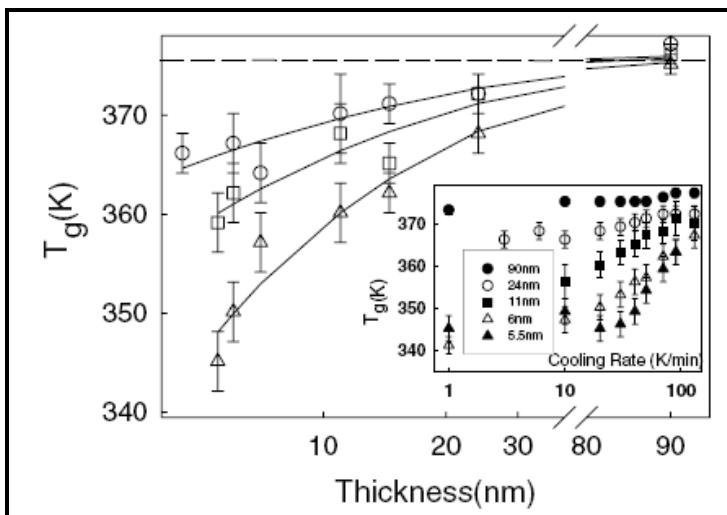


Figure 15. La  $T_g$  de films minces de polystyrène en fonction de l'épaisseur pour une vitesse de refroidissement de 1 ou 3 K/min ( $\Delta$ ), 50 K/min ( $\square$ ) et 130 K/min ( $\circ$ ). La  $T_g$  du film 90 nm est utilisée comme représentatif de la  $T_g$  du polymère en masse. Les traits continus sont rajoutés juste pour améliorer la vision. La petite courbe montre  $T_g$  en fonction de la vitesse de refroidissement pour les films 90 nm ( $\bullet$ ), 24 nm ( $\circ$ ), 11 nm ( $\blacksquare$ ), 6 nm ( $\triangle$ ), and 5.5 nm ( $\blacktriangle$ ).

Toutefois, il existe encore une autre controverse et qui vient surtout des dernières manipes de Forrest et al [39] sur la mesure de la dynamique de grands mouvements des chaînes de PS à la surface du polymère en masse après avoir préalablement déposer à la surface des films des nanosphères d'or ( $D \sim 5\text{nm}$ ) et ensuite suivre la dynamique de fermeture des trous à différentes températures par AFM. Ils constatent que la dynamique près de  $T_g$  est la même que la dynamique du polymère en masse. En revanche, la dynamique en surface divers quand on s'éloigne au dessous de  $T_g$  (figure 16(a)). Ceci est contradictoire aux résultats de mesure de  $T_g$  par fluorescence effectuées par Torkleson et al [15] sur la surface libre des films minces PS supportés (figure 16(b)) et aux derniers résultats de Kanaya et al [98] par réflectivité des neutrons des films minces PS en forme dPS/ HPS. Par ces deux techniques, les deux groupes montrent un décalage de la  $T_g$  du polymère en surface. Pour une couche de 14 nm de PS à la surface, la  $T_g$  diminue de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ceci doit induire une activation de la dynamique de quelques ordres de grandeurs si la loi de superposition temps température est respectée. La différence des résultats entre Forrest et les autres chercheurs, montre que la réduction de  $T_g$  affecte probablement uniquement la dynamique des segments mais pas la dynamique aux grands mouvements.

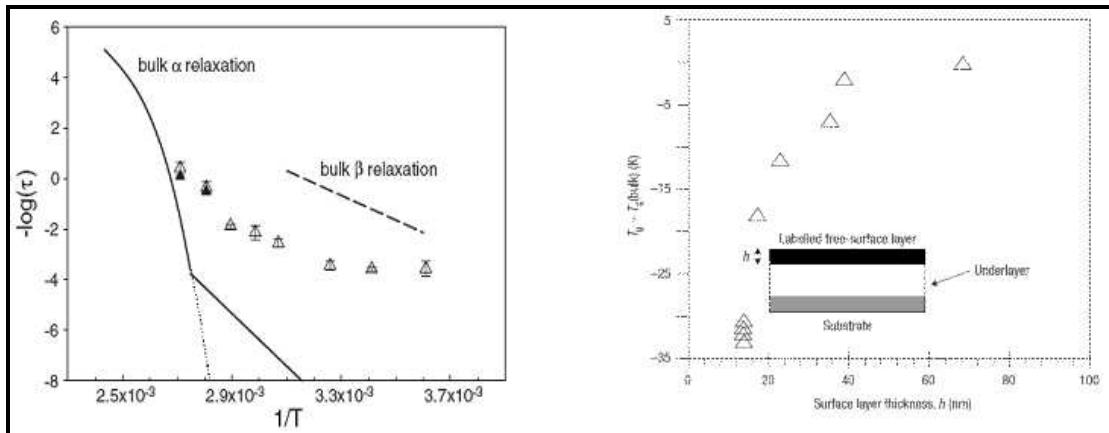


Figure 16. (a)- Relaxation de la surface du polystyrène massique (b) Variation de Tg de la surface libre des films minces PS. [39,15].

## 2 La dynamique des polymères confinés dans les nanoparticules

Nawaz et al [99], ont étudié la dynamique de relaxation des nanoparticules de PS côté à côté (schéma 3) de différentes tailles allant de 30nm jusqu'à 115nm. Ils suivent la cinétique de fermeture des interstices entre nanoparticules en fonction du temps et de la température à l'aide de la DNPA. Aucune déviation de la dynamique de relaxation dans ces nanoparticules n'est constatée et quelle que soit leurs tailles. Ils interprètent ce résultat par le fait que le contact entre particules qui a inhiber l'effet de la surface libre sur la réduction de Tg dans cette géométrie de confinement.

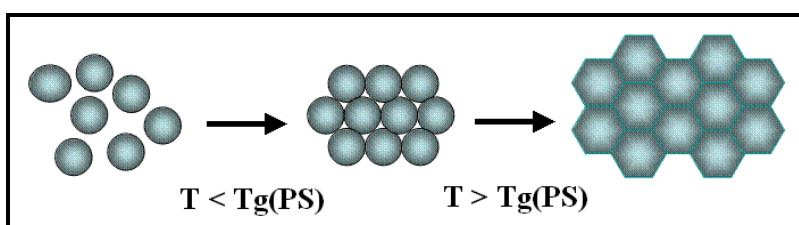


Schéma 3. Fermeture des cavités durant la déformation des nanoparticules.

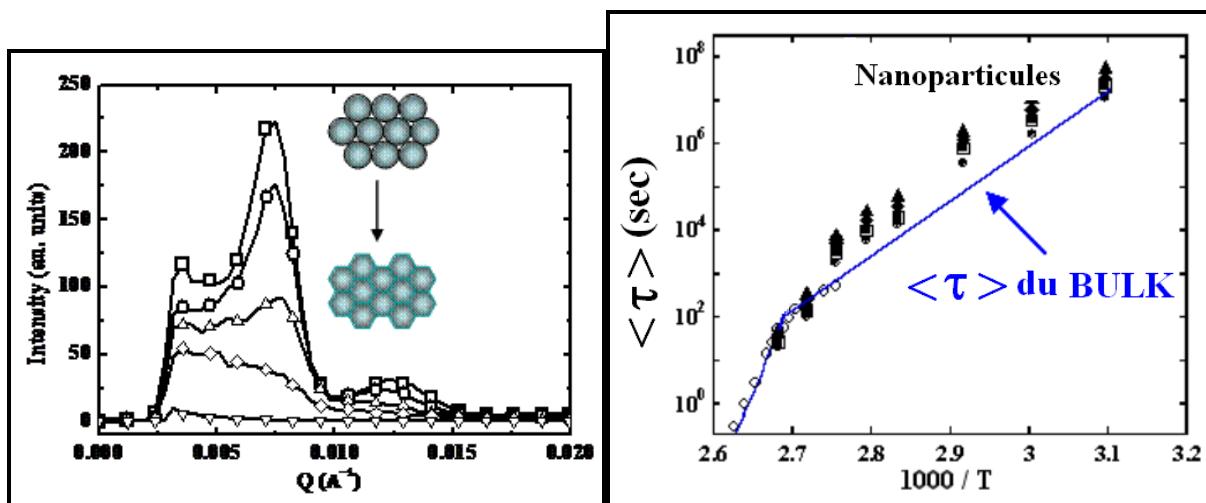


Figure 17. Tracé de  $\langle \tau \rangle$  vs.  $1000/T$  pour différentes tailles de nanoparticules comparées avec le comportement du PS en masse. Points expérimentaux sont PS30nm (●), PS42nm (■), PS62nm (◆), PS93nm (▲).

## **IV. REFERENCES**

1. Wilson, M. S.; Gottesfeld, S.; J. Applied Electrochemistry 1992, 22, 1-7.
2. Beard, P. C.; Mills, T. N.; Applied Optics (1996), 35, 663-675.
3. Jaszewski, R. W.; Schift, H.; Schnyder, B.; Schneuwly, A.; Groning, P.; Applied Surface Science (1999), 143, 301-308.
4. Scheer, H. C.; Schulz, H.; Microelectronic Engineering (2001), 56, 311-332.
5. C.L.Wu, Q. Zhang, M.Z. Rong, K. Friedrich, Comp. Sci. Tech. 62 (2002) 1327.
6. B. Singh, J. Bouchet, G. Rochat, Y. Leterrier, J.-A.E. Månon, P. Fayet, Surf. Coat. Tech. 201 (2007) 7107
7. F. Hussain, M. Hojati, M. Okamoto, R.E. Gorga, Review Article. Journal Of Composite Materials, (2006), 40(17), Pp. 1511-1575
8. Beaucage G. ; Composto R. ; Stein R.S. Journal Of Polymer Science, (1993), 31, 319
9. Keddie J.L. ; Jones R.A.L. ; R.A. Cory. Europhysics Letters, (1994), 23, 579
10. Forrest, J. A.; Dalnoki-Veress, K.; Dutcher, J. R.; Phys. Rev. E. 58, (1998), 6109-6114.
11. Forrest J.A. ; Dalnoki-Veress K. ; Dutcher J.R. Physical Review E, (1997), 56, 5705
12. Forrest J.A. ; Dalnoki-Veress K. ; Stevens J.R. ; Dutcher J.R. Physical Review Letters, (1996), 77, 4108
13. Fukao, K.; Miyamoto, Y.; Phys. Rev. E (2000), 61, 1743–54.
14. Rotella, C.; Napolitano, S.; Wübbenhorst, M.; Macromolecules, (2009), 42, 1415.
15. Ellison, C. J.; Torkelson, J. M.; Nature Materials (2003), 2, 695-700.
16. Priestley, R. D.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M.; Macromolecules (2005), 38, 654-657.
17. Priestley, R. D.; Ellison, C. J.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M.; Science (2005), 309, 456-459.
18. Anderson, P. W.; Through The Glass Lightly, Science (1995), 267, 1615
19. Kawana, S.; Jones, R.A.L.; Phys. Rev. E (2001), 63, 021501.
20. Jackson, C. L.; And Mckenna, G. B.; Journal Of Non-Crystalline Solids (1991), 131-133, 221-224.

## Chapitre I : Introduction et bibliographie

21. Schäuller, J.; Mel'nichenko, Yu. B.; Richert, R.; Fischer, E. W.; Phys. Rev. Lett. (1993), 73, 2224-2227.
22. Sasaki, T.; Shimizu, A.; Mourey, T. H.; Thurau, C. T.; Ediger, M. D.; J. Chem. Phys. (2003), 119, 8730-8735.
23. Ellison, C. J.; Mundra M. K.; Torkelson, J. M.; Macromolecules (2005), 38, 1767-1778.
24. Singh, L.; Ludovice, P. J.; Henderson, C. L.; Thin Solid Films (2004), 449, 231-241.
25. Seemann, R.; Jacobs, K.; Herminghaus, S.; Landfester, K.; Journal Of Polymer Science: Part B: Polymer Physics (2006), 44, 2968-2979.
26. Forrest, J. A.; Dalnoki-Veress, K.; Science (2001), 94, 167-196.
27. Demaggio, G. B.; Frieze, W. E.; Gidley, D. W.; Zhu, M.; Hristov, H. A.; Yee, A. F.; Phys. Rev. Lett. (1994), 78, 1524-1527.
28. Fryer, D. S.; Nealey, P. F.; De Pablo, J. J.; Macromolecules (2000), 33, 6439-6447.
29. Jean, Y. C.; Zhang, R.; Cao, H.; Yuan, J.; Huang, C.; Nielsen, B.; Asoka-Kumar, P.; Phys. Rev. B. (1997), 56, R8459-R8462.
30. Sharp, J. S.; Forrest, J. A.; Phys. Rev. E. (2003), 67, 031805.
31. Keddie J.L. ; Jones R.A.L Journal Of Isreal Chemical Society, (1995), 35, 21
32. Orst W.J. ; Van Zanten J.H. ; Wu W-L ; Satija S.K. Physical Review Letters, (1993), 71, 967
33. Forrest, J.A.; Eur. Phys. J. E (2002), 8, 261.
34. Forrest, J. A.; Dalnoki-Veress, K.; Stevens, J. R.; Dutcher, J. R.; Phys. Rev. Lett. (1996), 77, 2002
35. Forrest, J. A.; Dalnoki-Veress, K.; Dutcher, J. R.; Phys. Rev. E. (1997), 56, 5705-5716.
36. Forrest, J. A.; Mattsson, J.; Phys. Rev. E. (2000), 61, R53-R56.
37. Mattsson J. ; Forrest J.A. ; Borjesson L. Physical Review E, (2000), 62, 5187
38. Dalnoki-Verres K. ; Forrest J.A. ; De Gennes P.G. ; Dutcher J.R. Journal De Physique, (2000), 7, 221
39. Fakhraai, Z.; Forrest, J. A.; Science (2008), 319, 600–604.
40. Scheidler, P.; Kob, W.; Binder, K.; Europhys. Lett. (2000), 52 277–83.
41. Scheidler, P.; Kob, W.; Binder, K.; Europhys. Lett. (2002), 59 701–7.

## Chapitre I : Introduction et bibliographie

42. Varnik, F.; Baschnagel, J.; Binder, K.; Phys. Rev. E (2002), 65, 021507.
43. Mischler, C.; Baschnagel J.; Binder, K.; Adv. Colloid Interface Sci. (2001), 94 197–227.
44. De Gennes P.G. European Journal Of Physics E, (2000), 2, 201
45. Long, D.; And Lequeux, F.; Eur. Phys. J. E. (2001), 4, 371-387.
46. Herminghaus, S.; Jacobs, K.; Seemann, R.; Eur. Phys. J. E. (2001), 5, 531-538.
47. Herminghaus, S.; Seemann, R.; Landfester, K.; Polymer Surface Melting Mediated By Capillary Waves, Phys. Rev. Lett. (2004), 93, 017801.
48. Ngai, K. L.; Eur. Phys. J. E. (2002), 8, 225-235.
49. Ngai, K. L.; Rizos, A. K.; Plazek, D. J.; J. Non-Cryst. Solids (1998), 235-237, 435-443.
50. Ngai, K. L.; Journal Of Polymer Science: Part B: Polymer Physics (2006), 44, 2980-2995.
51. Cohen, M. H.; Turnbull, D.; J. Chem. Phys. (1959), 31, 1164.
52. Ediger, M. D.; Annu. Rev. Phys. Chem. (2000), 51, 99-128.
53. Adam, G.; Gibbs, J. H.; J. Chem. Phys. (1965), 43, 139-146.
54. O'connell, P. A.; Mckenna, G. B.; Eur. Phys. J. E. (2006), 20, 143-150.
55. Bodiguel, H.; Fretigny, C.; Macromolecules (2007), 40, 7291-7298.
56. Reiter G. Europhysics Letters, (1993), 23, 579
57. Wallace W.E. ; Beck Tan N.C. ; Wu W.L. Journal Of Chemical Physics, (1998), 108, 3798
58. Hall D.B. ; Hooker J.C. ; Torkelson J.M Macromolecules, (1997), 30, 667
59. Hall D.B. ; Miller R.D. ; Torkelson J.M Journal Of Polymer Science, (1997), 35, 2795
60. Baschnagel J. ; Binder K. Macromolecules, (1995), 28, 6808
61. Mansfield K.F. ; Theodorou D.N. Macromolecules, (1991), 24, 6283
62. Mansfield K.F. ; Theodorou D.N. Macromolecules, (1989), 22, 3143
63. Bitsanis I.A ; Ten Brinke G. Journal Of Chemical Physics, (1993), 99, 3100
64. Shuto K. ; Oishi Y. ; Kajiyama T. Polymer, (1995), 36, 549
65. Jones R.L. ; Kumar S.K. ; Ho D.L. ; Briber R.M. ; Russel T.P. Nature, (1999), 400, 146

## Chapitre I : Introduction et bibliographie

66. Frank C.W. ; Rao V. ; Despotopoulou M.M. ; Pease R.F.W. ; Hinsberg W.D. ; Miller R.D. ; Rabolt J.F. *Science*, (1996), 273, 912
67. Brulet A. ; Boué F. ; Menelle A. ; Cotton J.P. *Macromolecules*, (2000), 33, 997
68. Ronald L. Jones And Sanat K. Kumar, Derek L. Ho And Robert M. Briber, Thomas P. Russell, *Macromolecules*, (2001), 34 (3), Pp 559–567
69. Carriere P. Thèse D'université, Uha, (2000)
70. Spevacek J. ; Schneider B. *Polymer*, (1978), 19, 63
71. Croll S.G. *Journal Of Applied Polymer Science*, (1979), 23, 847
72. Chow T.S. *Macromolecules*, (1980), 13, 362
73. Vieth W.R. ; Howell J.M. ; Hsieh S.T. *Journal Of Membrane Science*, (1976), 1, 177
74. Vrentas J.S. ; Vrentas C.M. *Macromolecules*, (1991), 24, 2404
75. Raucher D. ; Sefcik M.D. *Acs Symposium Series*, (1983), 223, 111
76. Saby-Dubreuil A.C. ; Guerrier B. ; Allain C. ; Johannsmann D. *Polymer*, (2001), 42, 1383
77. Muller-Bushbaum P. ; Gutmann J.S. ; Wolkenhauer M. ; Kraus J. ; Stamm M. ; Smilgies D. ; Peter W. *Macromolecules*, (2001), 34, 1369
78. Gaur, U.; Wunderlich, B.; *Macromolecules* (1980), 13, 1618-1625.
79. Herminghaus, S.; Seemann, R.; Landfester, K.; *Phys. Rev. Lett.* (2004), 93, 017801.
80. Rharbi, Y.; *Phys. Rev. E* (2008), 77, 031806
81. Bodiguel, H.; Fretigny, C.; *Phys. Rev. Lett.* (2006), 97, 266105.
82. Ge, S.; Pu, Y.; Zhang, W.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Buenviaje, C.; Buckmster, R.; Overney, R. M.; *Phys. Rev. Lett.* (2000), 85, 2340-2343.
83. Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Satomi, N.; Takahara, A.; *Sci. And Tech. Of Adv. Materials* (2000), 1, 31-35.
84. Frank B. ; Gast A.P. ; Russel T.P. ; Brown H.R. ; Hawer C. *Macromolecules*, (1996), 29, 6531
85. Tseng K.C. ; Turro N.J. ; Durning C.J. *Physical Review E*, (2000), 61, 1800
86. Zheng X. ; Rafailovitch M.H. ; Sokolov J. ; Strzhemechny Y. ; Schwarz S.A. ; Sauer B.B. ; Rubinstein M. *Physical Review Letters*, (1997), 79, 241
87. Rotella, C.; Napolitano, S.; Wübbenhurst, M.; *Macromolecules*, (2009), 42, 1415.

## Chapitre I : Introduction et bibliographie

88. Wu D.T. ; Fredickson G.H. ; Carton J.P. ; Ajdari A. ; Leibler L. *Journal Of Polymer Sience*, (1995), 33, 2373
89. Mayes A.M *Macromolecules*, (1994), 27, 3114
90. Forrest J.A. ; Svanberg C. ; Revesz K. ; Rodahil M. ; Torell L.M. ; Kasemo B. *Physical Review E*, (1998), 58, R1126
91. (A)- Reiter, G.; *Eur. Phys. Lett.* (1993), 23, 579–84. (B)- Reiter, G.; *Macromolecules* 1994, 27, 3046–52. (C)- Reiter, G.; *Eur. Phys. J. E* (2002), 8, 251–5.
92. Green, P. F.; Ganesan, V.; *Eur. Phys. J. E* (2003), 12, 449–54.
93. A. Serghei, H. Huth, C. Schick, And F. Kremer, *Macromolecules*, (2008), 41, 3636-3639
94. Serghei A. ; Huth H. ; Schellenberger M. ; Schick C. ; Kremer F, *Pysical Review E*, (2005), 71(1), Pp. 061801.1-061801.4
95. A. Serghei And F. Kremer, *Progress In Colloid And Polymer Science*, (2006), 132, Pp. 33-40
96. A. N. Raegen, M. V. Massa, J. A. Forrest And K. Dalnoki-Veress, *The European Physical Journal E*, (2008), 27(4), Pp. 375-377
97. Fakhrai, Z.; Forrest, J. A.; *Phys. Rev. Lett.* (2005), 95, 025701.
98. Toshiji Kanaya, Rintaro Inoue, Kazuko Kawashima, Tsukasa Miyazaki, Itaru Tsukushi, Kaoru Shibata, Go Matsuba, Koji Nishida, And Masahiro Hino, *Journal Of The Physical Society Of Japan* , (2009), 78( 4), 041004
99. Q.Nawaz, *Thèse D'université*, Gu, (2010), 230p

# Chapitre II

---

<b>I. POLYMERISATION EN EMULSION DES LATEX</b>	<b>40</b>
<b>II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE SYNTHESE</b>	<b>42</b>
1. Synthèse Des Matrices Polymères Non Reticulées	43
2. Préparation Des Particules De Polystyrène Hydrogéné	44
3. Préparation Des Particules De Polystyrène Deutérés	45
4. Préparation Des Matrices Réticulées	45
5. Fabrication Des Films De Polymeres Traites Avec Les Resines Echangeuses D'ions	46
<b>III. CARACTERISATION DES POLYMERES SYNTHETISES</b>	<b>47</b>
1. Taille Des Particules Synthétisées	47
2. Tg Des Polymères Synthétisés	50
3. La Masse Molaire Des Polymeres Synthétisés	52
4. Caractérisation Rhéologique Des Polymères Synthétisés	54
4.1. Mesures Des Modules De Cisaillement G' Des Matrices Pbma	54
4.2. Mesures De La Complaisance Du Polystyrène	56
5. Spin Coating	58
6. Ellipsometrie	58
<b>IV. LA DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA)</b>	<b>60</b>
1. Les Caractéristiques Des Neutrons	60
2. Les Sources De Neutrons	61
2.1. La Fission	61
2.2. La Spallation	62
3. Les Modérateurs	63
4. Les Paramètres Expérimentales Lors D'une Mesure En Dnpa	64
4.1. Les Instruments Utilisés	65
<b>4.2. TRAITEMENT DES DONNEES DES SPECTRES DNPA</b>	<b>66</b>
4.2.1 Le Bruit Et La Transmission	66
4.2.2 Soustraction Du Bruit De Fond	67
4.3 Traitement Des Spectres Dnpa	68
4.3.1 Limite De Guinier Et Domaine De Porod	68
4.3.2 Facteur De Forme Des sphères Dures Polydispersées	69
4.3.3 Particules En Interaction : Facteur De Structure	70
4.3.4 Fonction De Corrélation Des Pairs	72
<b>V. REFERENCES</b>	<b>73</b>

## I. Polymérisation en émulsion des latex [1]

Les latex sont des dispersions colloïdales de particules de polymère dans l'eau. Ces particules, sont stabilisées par une molécule tensio-active adsorbée à leur surface, qui les empêche de s'agréger (figure1). Les latex synthétiques sont utilisés aujourd'hui dans de nombreuses applications (peinture, vernis, couchage de papier, encre, textile, adhésifs..). La recherche sur les latex s'est considérablement intensifiée ces derniers temps, poussée par la nécessité écologique de trouver une alternative aux produits à base de solvants utilisés dans les applications de revêtements [2].

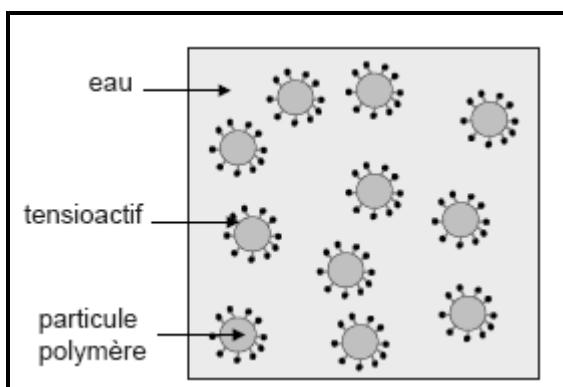


Fig1.Suspension de particules de polymères dans l'eau, stabilisées par un tensioactif

La polymérisation en émulsion est sans nul doute l'une des voies les plus usitées pour la réalisation des latex [1]. C'est un processus original de polymérisation radicalaire en chaîne qui consiste à polymériser les monomères sous forme d'émulsion.

Il existe trois types de procédés communément utilisés pour la polymérisation en émulsion :

- ✓ le procédé batch, ou procédé en réacteur fermé, dans lequel tous les constituants de la synthèse sont ajoutés dans le réacteur au début de la réaction,
- ✓ le procédé semi-batch (semi-continu) où après introduction d'une partie de la charge pour former un pied de cuve, l'essentiel du monomère est introduit de manière continue,
- ✓ le procédé continu dans lequel la charge est ajoutée en continu dans le réacteur.

Dans chacun de ces trois procédés deux conditions doivent être impérativement respectées :

- ✓ un dégazage de la charge doit être effectué car l'oxygène est un inhibiteur puissant. En effet, il réagit avec les radicaux en croissance  $ROM_X^{\cdot}$  pour donner

## Chapitre II : Partie expérimentale

des radicaux  $\text{ROM}_x\text{OO}^-$ , inactifs vis-à-vis de la propagation. Il faut donc purger le réacteur et travailler sous atmosphère inerte d'azote ou d'argon ,

- ✓ une vive agitation doit être maintenue dans le réacteur au cours de la synthèse.

Les principaux constituants sont les monomères, le milieu dispersant, l'émulsifiant (ou savon) et l'initiateur soluble dans l'eau. Le milieu dispersant est constitué par l'eau dans laquelle les divers constituants sont dispersés grâce à l'émulsifiant, Celui-ci joue un rôle essentiel car il sert à stabiliser l'émulsion de gouttelettes et contrôle la taille des particules de polymères obtenus (comprise entre 20 nm et plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ).

Le principe de la polymérisation en émulsion [1] peut être schématisé de la manière suivante (figure 2 :

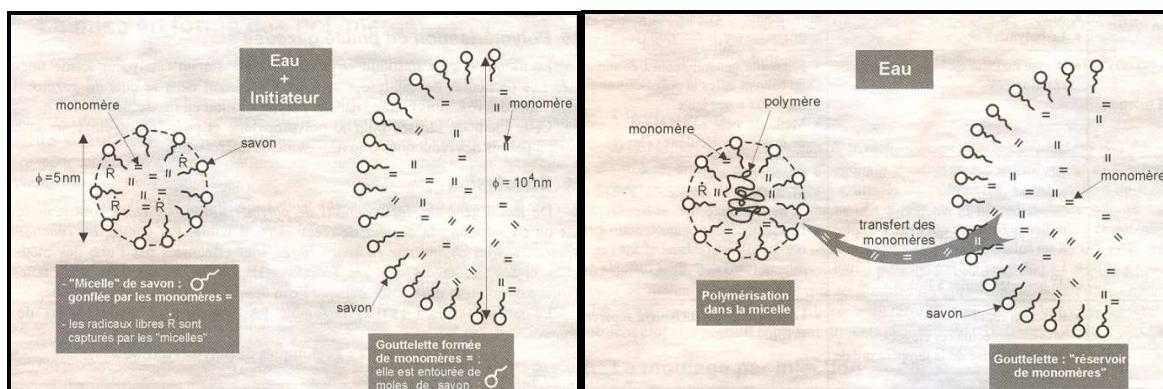
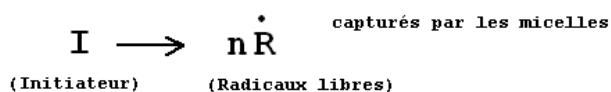


Figure2. (a) Etat du milieu réactionnel avant polymérisation. (b) Polymérisation dans la micelle par transfert (diffusion) des monomères depuis les gouttelettes, vers les micelles. [ 1 ]

Dans notre cas, lorsque on ajoute un monomère hydrophobe à un mélange << eau/savon >> en vue de sa polymérisation, les étapes suivantes ont eu lieu :

- Les molécules de savon se rassemblent en micelles ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) ; on obtient une suspension de micelles dans l'eau.
- Lorsque l'on ajoute le monomère hydrophobe au mélange précédent, il se répartit d'une part dans les micelles qui gonflent et d'autre part dans l'eau ou' il forme de grosses gouttelettes de monomères ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) qui s'entourent de moles de savon.
- L'initiateur de la réaction de polymérisation I soluble dans l'eau, se décompose et produit des radicaux libres  $\dot{\text{R}}$  dans la phase aqueuse.



## Chapitre II : Partie expérimentale

En raison de leur plus grand nombre, les micelles présentent une surface spécifique beaucoup plus grande que celle des gouttelettes. Les radicaux libres générés par l'initiateur ont donc une chance infiniment plus grande d'être capturés par une micelle plutôt que par les gouttelettes. Celles-ci servent en fait de << réservoir >> de monomère et on constate, effectivement, que leur taille diminue jusqu'à leur disparition, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

- La réaction de polymérisation démarre sur les centres actifs  $\dot{R}$  et se poursuit dans les micelles. Les monomères sont transférés par diffusion à travers l'eau du réservoir que forme les gouttelettes, vers les micelles : lieu.
- La vitesse de réaction s'annule lorsque les monomères des gouttelettes sont consommés.

La majorité des particules colloïdales ont une forme sphérique due à la minimisation de l'énergie de surface intervenant (énergie interfaciale entre les particules et les milieux) lors du processus de nucléation et de croissance des entités ou lors de la polymérisation.

Les polymères principaux qu'on a utilisé dans notre étude sont : polystyrène, poly méthacrylate de butyle, poly méthacrylate de méthyle et poly acrylate de butyle.

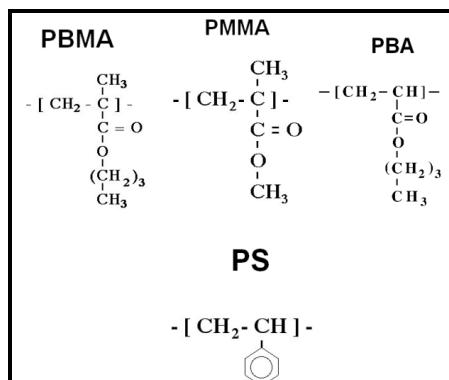


Figure 3. Unité répétitive des polymères utilisés

## II. Dispositif expérimental de synthèse

Le dispositif de polymérisation en émulsion (figure 4) se compose :

- D'un ballon à trois couts de 500 ml équipé d'un agitateur magnétique.
- D'un condenseur à reflux pour le refroidissement des effluents et ainsi empêcher leurs évaporations.
- D'une admission en nitrogène.
- D'un bain d'huile à température contrôlée

## Chapitre II : Partie expérimentale

La sortie d'azote se fait par le réfrigérant pour éviter les pertes de monomères par entraînement gazeux. Le mélange des constituants est gardé sous agitation continue durant toute la période de la réaction.

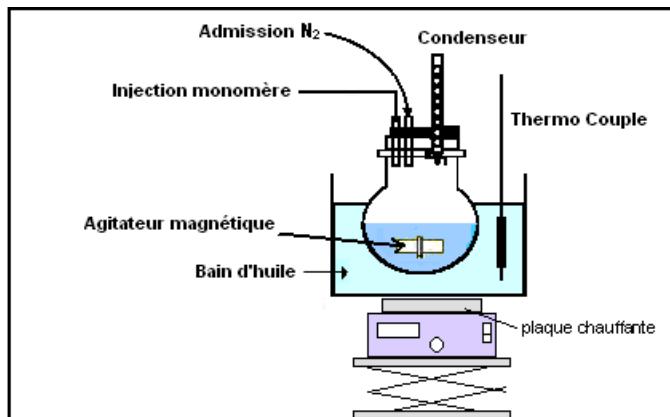


Figure 4. Dispositif utilisé pour la synthèse des matrices

### 1. Synthèse des matrices polymères non réticulées

La plupart des produits utilisés dans la préparation des particules de latex sont fournis par la société Aldrich et ils sont utilisés comme ils sont reçus : les monomères méthacrylates de butyle (BMA, 99% Aldrich), méthacrylates de méthyle (MMA, 99% Aldrich), acrylates de butyle (BA, 99% Aldrich), le surfactant dodécylsulfate de sodium (SDS, 99%, Aldrich), l'initiateur peroxydisulfate de potassium (KPS, 99%, Aldrich), et l'eau distillée.

Les particules de latex ont été synthétisées par polymérisation en émulsion en utilisant un réacteur batch de 500 mL. Toutes les réactions s'effectuent à une température de 80°C. Au début, l'eau, et le surfactant, pré-chargés dans le réacteur, sont dégazés durant 20~30 min par le nitrogène afin d'éliminer l'oxygène présent dans le milieu aqueux.

Une fois on ajoute le monomère et l'initiateur préalablement bien dissous dans l'eau, on garde la pression du nitrogène maintenue à une faible valeur positive (goutte à goutte). Une autre partie (10% de la quantité initiale de l'initiateur) est injectée à la fin de la synthèse pour compléter la conversion du monomère résiduel. L'agitation est fixée à 300rpm. La durée de la synthèse est de quatre heures. Les matrices sont synthétisées à 10% en poids par rapport à la masse d'eau. Un exemple de recette de préparation est présenté dans le tableau 1. Le produit résultant de la polymérisation en émulsion est une suspension de particules stables de couleur blanche. La taille moyenne des particules de latex se situe habituellement autour de 45-50 nm.

Eau(g)	BMA(g)	SDS(g)	KPS(mg)	T(°C)	Temps(h)
250	25	3	35	80	4

Tableau 1. Recette typique de préparation des matrices non réticulées.

## 2. Préparation des particules de polystyrène hydrogéné

On utilise le monomère de styrène (St, 99%, Aldrich), le surfactant dodécylsulfate de sodium (SDS, 99%, Aldrich), l'initiateur peroxydisulfate de potassium (KPS, 99%, Aldrich), et l'eau distillée. Les particules de polystyrène sont synthétisées à 2% en poids par rapport à la masse d'eau.

A l'échelle du laboratoire, nous avons développé un dispositif qui permet de synthétiser quatre solutions de PS simultanément. Les quatre réacteurs sont en fait des bouteilles d'une contenance de 25 ml dont les bouchons ont été percés pour permettre l'arrivée du di-azote dans le milieu réactionnel et le dégazage de la solution. Par ailleurs, il a fallu fabriquer des joints adaptés pour que l'oxygène ne pénètre pas dans les réacteurs, pour cela nous avons employé des films élastiques de silicone percés à la taille du bouchon.

La masse de la solution du polystyrène qu'on a pu synthétiser est très faible (~ 20 ml par recette). L'emploi des réacteurs traditionnels s'avère très difficile à manipuler. En revanche, l'avantage de notre dispositif c'est que toutes les réactions se sont déroulées dans les mêmes conditions opératoires température, débit du Gaz N<sub>2</sub>, Agitation). En effet, la mise en route de la réaction débute au même instant pour les quatre mini-réacteurs. La quantité des composants dans le mélange réactionnel est la même, seul la concentration en surfactant change dans chaque mini-réacteur.

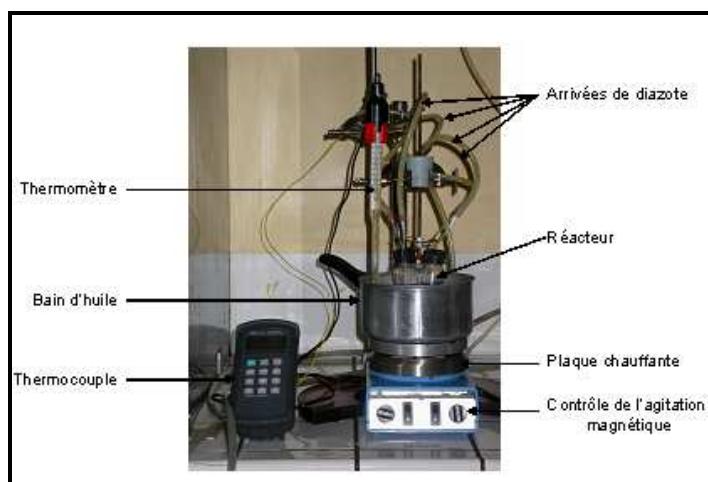


Figure5. Dispositif utilisé pour la synthèse des nanoparticules hPS

Le premier phénomène observable à l'œil nu est la dégradation de la couleur blanche. Cette couleur est fonction de la concentration en surfactant :

- Translucide pour une concentration élevée.
- Opaque pour une concentration faible.

Nous pouvons en tirer une première conclusion à propos de la taille des particules, en effet une couleur translucide correspond à des particules de très petite taille (25~40 nm) et une couleur opaque correspond à des particules plus grandes. A noter que lorsque en augmente la concentration du surfactant, en obtient des particules de latex de taille moyenne plus faible mais avec une polydispersité plus élevée.

### **3. Préparation des particules de polystyrène deutérés**

On utilise le monomère Styrene deutéré : styrène hydrogéné 50:50 en masse (d-St : St ; 99%, Aldrich), le surfactant dodécylsulfate de sodium (SDS, 99%, Aldrich), l'initiateur peroxydisulfate de potassium (KPS, 99%, Aldrich), et l'eau distillée. Les particules de polystyrène deutérés sont synthétisées à 2% en poids par rapport à la masse d'eau. Le dispositif composé des quatre mini-réacteurs décrit dans la section précédente sera utilisé pour la production des particules de latex de *d*-PS : PS. Le mode opératoire est presque le même que dans la manipulation précédente, la seule différence réside dans le fait que le monomère deutéré a une température d'ébullition plus basse que le monomère hydrogéné et donc nous devons suivre avec plus d'attention les conditions de la manipulation: température, agitation, admission de nitrogène, et fuites éventuelles. Le mélange 50:50 % massique des monomères styrène deutéré et styrène hydrogéné est fait à l'aide d'une balance électronique de précision.

Eau (g)	dSt:hSt 50:50 (ml)	SDS (g)	KPS (mg)	Température (°C)	Temps (h)
18	0,33	En fonction de la taille désirée	14	80	4

Tableau 2. Recette typique de préparation des nanoparticules dPS.

### **4. Préparation des matrices réticulées**

On utilise les monomères méthacrylates de butyle (BMA, 99% Aldrich), méthacrylates de méthyle (MMA, 99% Aldrich), acrylates de butyle (BA, 99% Aldrich), le surfactant dodécylsulfate de sodium (SDS, 99%, Aldrich), l'initiateur peroxydisulfate de

## Chapitre II : Partie expérimentale

potassium (KPS, 99%, Aldrich), Diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) et l'eau distillée sont utilisés comme ils sont reçus.

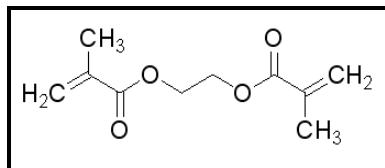


Figure 6. Formule chimique du diméthacrylate d'éthylène glycol

La concentration du polymère dans l'eau est 10% pour toutes les matrices synthétisées, on change uniquement la concentration du réticulant EGDMA par rapport à la masse du monomère. Le procédé employé lors de cette synthèse est le procédé batch. En effet, nous utilisons un réacteur fermé dans lequel la totalité de la charge (Eau, monomère, surfactant, réticulant) est introduite dans le réacteur. Les particules sont préparées dans un réacteur standard à trois couts (500 ml) avec un condenseur et une admission de nitrogène.

La réticulation est réalisée par copolymérisation en émulsion du monomère avec le réticulant selon la procédure suivante. Une mixture (~30 ml) constituée du réticulant EGDMA et la totalité du monomère est bien agitée séparément pendant 30 minutes et ensuite est ajoutée à la solution pré-dégazée SDS/eau préalablement chauffée à 80°C. Puis, l'initiateur soluble dans quelques millilitres d'eau distillée est injectée dans le milieu réactionnel. Cette manière avec laquelle on introduit les différents constituants de la réaction nous a permis d'avoir un bon contrôle de la copolymérisation entre le réticulant et le monomère au moment de l'injection de l'initiateur. Pour la matrice principale qui est le PBMA, le taux de réticulation en poids par rapport à la masse du monomère était égal à 0 %, 1 %, 5 %, 10%, 15% et finalement 20%.

### 5. Fabrication des films de polymères traités avec les résines échangeuses d'ions

Au cours de la polymérisation en émulsion des latex, la recette de synthèse contient des ingrédients comme le surfactant SDS, l'initiateur KPS, le réticulant EGDMA et parfois des carbonates. Dans ces conditions, les particules dans la solution sont stabilisées par les ions  $[SO_4^-]$  accrochées sur leurs surfaces externes.

Maintenant, si on veut procéder à un titrage conductimétrique, on doit se débarrasser de tous les ions qui coexistent dans la solution du latex, dans le but de pouvoir mesurer

uniquement la densité de charge des particules. Et pour cela, on mélange à une proportion de 5 à 10% par rapport à la masse du latex, des résines dites échangeuses d'ions.

C'est un mélange 50 :50 % de résines cationiques et anioniques {HCR-S[H<sup>+</sup>] et SBR[OH<sup>-</sup>]: 1:1}( Dowex® Marathon® MR-3, Aldrich).

L'une de ses caractéristiques est de rendre le latex à pH neutre. Cette résine peut capter des cations comme le sodium et le potassium [K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>] et des anions comme les sulfonates [SO<sub>3</sub><sup>-</sup>] et en même temps elle les transforme en [H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>] donnant lieu à la formation d'eau. Une fois les solutions de latex sont bien lavées (20 à 30 minutes d'agitation), on les filtre en utilisant des petites seringues dont le diamètre du trou est inférieur à la taille des billes de la résine.

Le séchage des dispersions filtrées s'effectue juste après la filtration, car les solutions de latex lavées sont instables et ont tendance à floculer avec le temps. La température de séchage ne doit pas être trop élevée, car sinon on favorise la formation d'une croute qui empêche le dégagement des molécules d'eau présent à l'intérieur de la matrice. Cela à pour conséquence, la formation des bulles de vapeur au milieu des couches de particules de latex formées à l'intérieur de la masse polymère. Pour fabriquer des films de bonne surface, il faut sécher le latex à humidité contrôlée.

### **III. Caractérisation des polymères synthétisés**

#### **1. Taille des particules synthétisées**

La taille des particules a été caractérisée par la diffusion quasi-élastique de la lumière. Elle est conçue pour mesurer des objets dont la taille varie de quelques nanomètres à un micromètre. L'appareil est un Malvern Zetasizer 4000 composé d'un goniomètre multi-angle (8°-150°) thermostaté (15°C-50°C), d'un laser 5Mw He-Ne travaillant à 633 nm, et d'un corrélateur multi-bit7132 (permettant l'analyse des fluctuations d'intensité dont le temps caractéristique est compris entre : 0,2 μs et 3600 μs). L'intensité totale diffusée est mesurée à l'aide d'un sténopé (pinhole) de 400 μm à 90°.

Le principe de fonctionnement de cette manipulation est assez compliqué ; nous en donnons un aperçu. La diffusion de la lumière est basée sur les mesures des temps de relaxation des objets qui apparaissent dans la direction du faisceau laser prise par un détecteur installé à un angle de 90° par rapport à la direction du faisceau laser. Ces temps de relaxation permettent de calculer les coefficients de diffusion des objets permettant de donner une valeur moyenne du rayon hydrodynamique des objets. Le corrélateur d'analyse contient deux

## Chapitre II : Partie expérimentale

programmes d'analyse. Le premier donne une distribution de taille moyenne qui se présente sous forme d'une Gaussienne ; elle permet de nous renseigner sur la taille des particules et la polydispersité de la suspension étudiée. Le second donne une moyenne exponentielle des rayons des particules. Les résultats obtenus par les deux programmes d'analyse sont très comparables. Le dispositif est représenté par la figure 7.

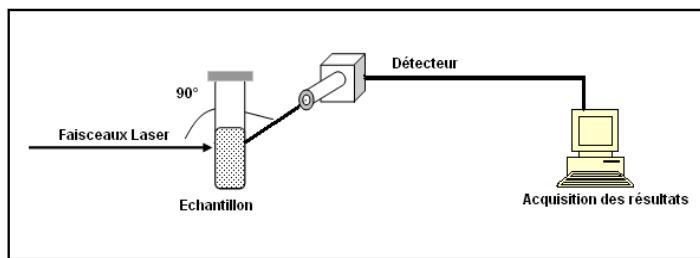


Figure 7. Spectromètre de diffusion quasi-élastique de la lumière

Deux types de mesures sont possibles :

- ✓ la diffusion quasi élastique de la lumière,
- ✓ la diffusion statique de la lumière.

La diffusion quasi élastique (ou dynamique) de la lumière permet de mesurer indirectement les tailles des particules en suspension dans un liquide pour des rayons hydrodynamiques allant de la dizaine de nanomètres à quelques micromètres. Ces expériences ont lieu la plupart du temps dans des milieux très dilués. Le détecteur, le plus souvent placé perpendiculairement à la direction du faisceau laser incident, mesure l'intensité diffusée en fonction du temps. Cette intensité varie au cours du temps car à chaque instant les particules bougent, entrant et disparaissant de la fenêtre de détection. La détection se fait par pulse. De cette courbe d'intensité en fonction du temps se déduit une fonction de corrélation dont l'allure est celle d'une exponentielle décroissante. En ce qui concerne la diffusion de lumière statique, le détecteur mesure l'intensité diffusée. De la courbe intensité en fonction du vecteur de diffusion  $q$  est alors déduit le rayon des particules à l'aide de modèles bien déterminés.

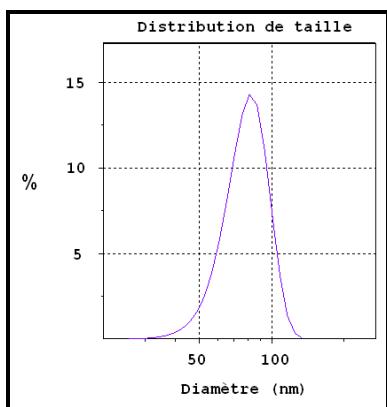


Figure 8. Signal de la diffusion quasi-élastique de lumière pour l'échantillon dPS Réf. 250508d3

Nous avons étudié la dépendance du diamètre des particules de polystyrène de chaque synthèse en fonction de la concentration du surfactant dans la recette de polymérisation en émulsion. Nous avons fait varier la taille de la particule entre 27 nm et 230 nm. Nous avons obtenu le résultat ci-dessous décrit par la figure 9.

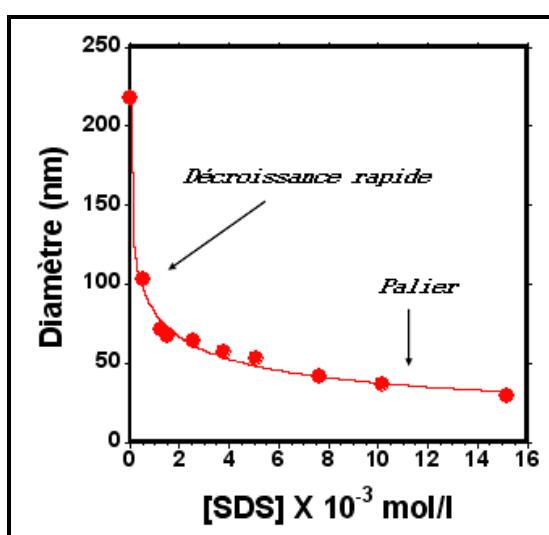


Figure 9. mesure par diffusion dynamique de la lumière du diamètre en nm des particules de PS en phase aqueuse, en fonction de la concentration en SDS en mol/L.

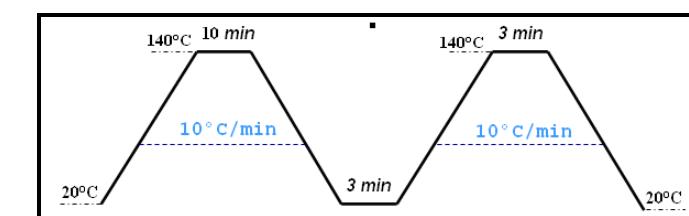
✓ Nous constatons que le diamètre des particules de PS en fonction de la concentration en surfactant a un profil d'hyperbole. Il apparaît donc deux zones sur ce graphique : la première se situe aux faibles concentrations en surfactant où la décroissance du diamètre est rapide, la seconde pour des concentrations plus importantes où la décroissance est faible. En effet, il est difficile d'obtenir des particules dont le diamètre est inférieur à 30 nm. A partir d'une concentration en SDS égale à 0,015 mol/L les diamètres obtenus sont équivalents.

✓ Au cours de la synthèse nous avions observé une différence d'opacité entre les solutions en fonction de la concentration en surfactant. En fait, plus celle-ci était importante plus la solution était translucide. En effet, une solution de nanoparticules monodisperses en solution constitue l'équivalent d'un filtre pour la lumière qui la traverse, et en fonction du diamètre des particules la lumière va diffuser dans le bleu, vert ou opaque dans le cas des grosses particules.

En conclusion, nous pouvons dire que nous sommes parvenus à synthétiser des particules de polystyrène de taille contrôlée. Plus la concentration en surfactant augmente plus les diamètres obtenus sont faibles. Cependant il existe un diamètre limite ( $d_l = 27 \text{ nm}$ ) au-dessous duquel il est très difficile de descendre.

## 2. Tg des polymères synthétisés

Nous avons effectué nos mesures sous atmosphère inerte d'azote avec un débit de 80 ml/min sur un appareil TA Instruments Mettler Toledo 823 avec un système de refroidissement intracooler. Il est piloté par ordinateur avec le logiciel TA Thermal advantage. La machine a été étalonnée à l'aide des calibres d'Indium et de Zinc ayant une valeur de point de fusion très précise. Des échantillons d'environ 5 mg sous forme de poudre ont été pesés précisément et placés dans des creusets en aluminium percés. La mesure en DSC dans le cas du polystyrène a été faite selon le schéma ci dessous. Les valeurs de température de transition vitreuse Tg ont été calculées au 2<sup>ème</sup> chauffage du cycle en utilisant le module d'évaluation du logiciel TA Thermal advantage de TA Instrument.



1...1      Figure 10. Rampes de températures appliquées aux échantillons de polystyrène

Contrairement au polystyrène, les courbes DSC des matrices PBMA réticulées présentent une inflexion beaucoup moins claire, ce qui rend difficile de tracer les tangentes pour calculer Tg. Plus le taux de réticulation augmente, plus la courbe DSC s'élargie et s'aplatit. On augmente la vitesse du balayage jusqu'à 50°C/min pour les matrice PBMA

## Chapitre II : Partie expérimentale

réticulée au delà de 10%. Le tableau 3 donne un récapitulatif des résultats des mesures DSC effectuées sur les matrices PBMA et les échantillons de polystyrène deutérés.

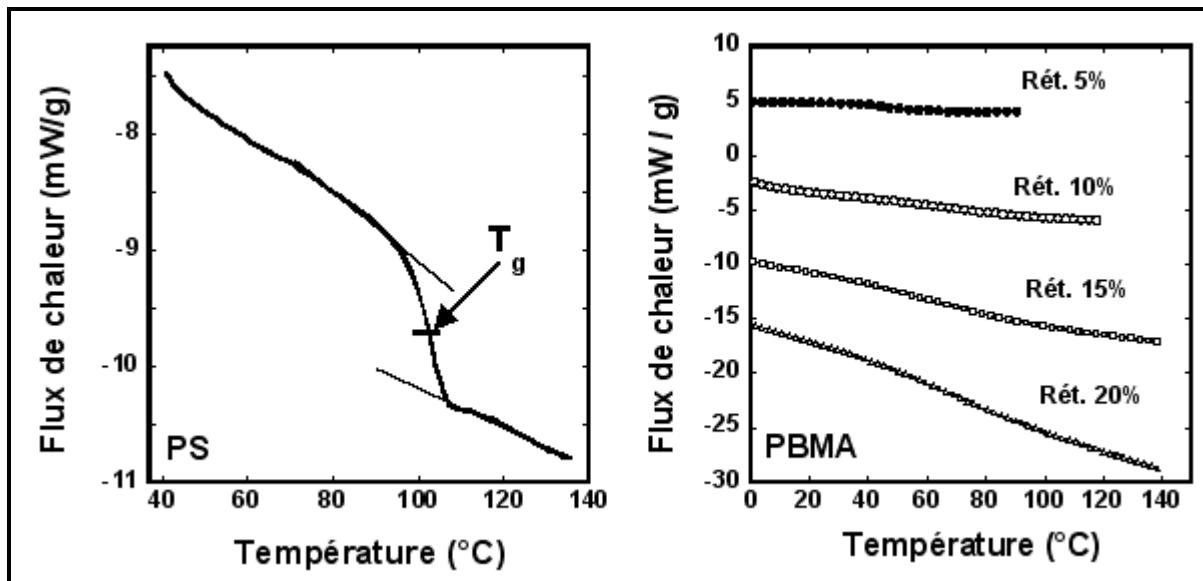


Figure 11. Courbes DSC du polystyrène dPS Réf. 250508 d5 (a) et des matrices PBMA Réticulées 5%, 10%, 15% et 20% (b).

Échantillon	Vitesse de balayage (°C/min)	Tg (°C)	$\Delta C_p$ (J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
<b>PBMA Réticulée 20%</b> <b>Réf. 281207 -1</b>	<b>50</b>	<b>65</b>	<b>0,374</b>
PBMA Réticulée 15% Réf. 291207 -1	50	61	0,278
<b>PBMA Réticulée 10%</b> <b>Réf. 121207 -1</b>	<b>50</b>	<b>58</b>	<b>0,257</b>
PBMA Réticulée 7,5% Réf. 261207 -1	40	52	0,352
<b>PBMA Réticulée 5%</b> <b>Réf. 251207-1</b>	<b>40</b>	<b>47</b>	<b>0,072</b>
PBMA Réticulée 1% Réf. 060207-3	40	38	0,157
<b>DPS Réf. 250508 d3</b>	<b>10</b>	<b>102</b>	<b>0,186</b>
DPS Réf. 250508 d5	10	102	0,120
<b>DPS Réf. 190509 c1</b>	<b>10</b>	<b>99</b>	<b>0,136</b>
DPS Réf. 140509 c4	10	100	0,213
<b>DPS Réf. 140509 c2</b>	<b>10</b>	<b>98</b>	<b>0,324</b>
DPS Réf. 140509 c6	10	99	0,250

Tableau 3. Résultats des mesures DSC des échantillons dPS et PBMA

On note à partir de la figure 12, une augmentation de la température de transition vitreuse des matrices PBMA avec le taux de réticulation. On peut contribuer cette dépendance par le fait

que la Tg est une fonction croissante de la densité de réticulation, mais il n'existe pas un accord total sur une relation entre ces deux grandeurs. La formule la plus générale est celle déduite de la théorie de l'entropie :

$$T_{g_{Rét}} = \frac{T_{g_{NonRét}}}{1 - K \cdot F \cdot n} \quad (\text{relation de Di Marzio}) \text{ avec}$$

$T_{g_{Rét}}$  est la Tg du polymère réticulé,  $T_{g_{NonRét}}$  est la Tg du polymère non réticulé, F est un paramètre de flexibilité (exprimé en Kg/mol) qui est fonction croissante de la rigidité des chaînes, n est le nombre de nœuds, K est une constante pseudo-universelle dépendant de la fonctionnalité des nœuds. Aux faibles densités de réticulation, cette relation rejoint la relation de Fox-Loshaek :  $T_{g_{Rét}} = T_{g_{NonRét}} (1 + n \cdot K \cdot F)$

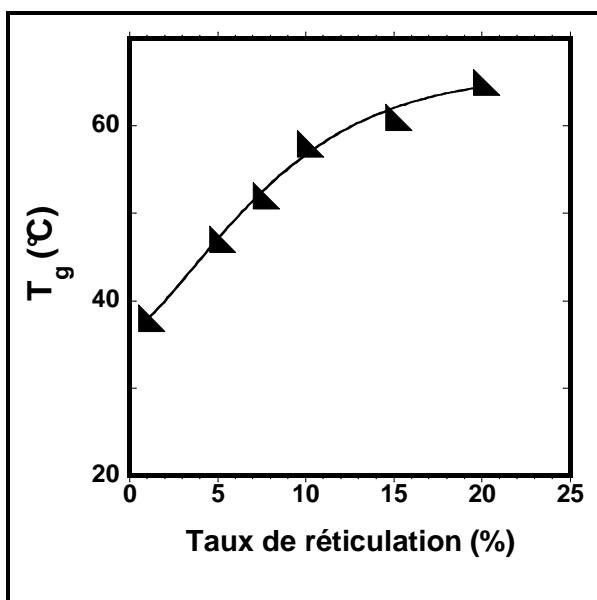


Figure 12. Dépendance de la Tg avec le taux de réticulation des matrices PBMA.

### 3. La masse molaire des polymères synthétisés

La température de transition vitreuse des polymères dépend de la masse molaire des chaînes macromoléculaires. En effet, Reding et al ont proposé une formule qui reflète la dépendance de la Tg avec la masse molaire dans le cas du polystyrène :

$$T_g(K) = 373 - \left( \frac{100000}{M_w} \right)$$

Cette relation montre que pour espérer avoir une Tg de 100°C il faut que le poids moléculaire soit supérieur à 100000 Daltons, d'où l'intérêt de la mesure GPC.

La distribution de la masse molaire des échantillons de polystyrène est mesurée à température ambiante à l'aide de la (GPC) Waters 590 équipé avec le refractomètre différentiel Waters 410 et le data module Waters 745. Le solvant THF après avoir été filtré

## Chapitre II : Partie expérimentale

par des filtres Millipore 0,45 µm est utilisé avec un flux de 1 ml/min à travers des colonnes ulrastyragel de tailles d'exclusion 500,  $10^3$  et  $10^4$  A°. La calibration est effectuée en utilisant des standards de polystyrène et la masse molaire est calculée en équivalent polystyrène.

On dissout ~ 3 mg de poudre de polymère dans 1 ml de solvant pur THF. On filtre la solution à l'aide d'un filtre de 0,45 µm et on place nos échantillons numérotés dans le tourniquet de la machine. Les volumes d'injections pour les mesures est de 5µl.

Les mesures de la distribution de la masse molaire ont été calibrées par des étalons de polystyrène ayant une distribution de poids moléculaire bien déterminé fourni par la société Waters. Le tableau 4 résume les propriétés des nanoparticules de polystyrène deutéré.

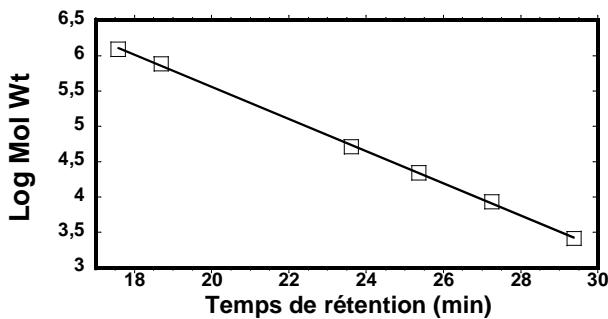


Figure 13. Courbe de calibration utilisée pour la mesure GPC

Echantillon	Diamètre (nm)	Mn	Mw	I <sub>p</sub>
dPS 250508-1 d3	82	107972	280233	2.59
dPS 250508-2 d5	80	216143	373087	1.72
dPS 140509-1 c6	77	96779	142989	1.48
dPS 140509-4 c2	39	207578	347066	1.67
dPS 140509-2 c4	61	141051	235514	1.67
dPS 190509-2 c1	28	177389	296105	1.67
dPS 10069-2 F2	28	177237	305600	1.72

Tableau 4 Résultat GPC des différents échantillons dPS

## **4. Caractérisation rhéologique des polymères synthétisés**

### **4.1. Mesures des modules de cisaillement G' des matrices PBMA**

La caractérisation rhéométrique des matrices PBMA est réalisée dans un rhéomètre AR-G2 à contrainte imposée doté d'un capteur de force normale. La mesure du module de cisaillement  $G'$  est effectuée dans une géométrie plan – plan entre un plateau supérieur de 10 mm de diamètre et un peltier chauffant à température contrôlée (figure 14). L'entrefer entre les deux plateaux dépend de l'épaisseur initiale du film à mesurer. En général, les propriétés rhéologiques d'un matériau viscoélastique sont indépendantes de la déformation jusqu'à un niveau de déformation critique. Au delà de ce niveau de déformation critique, le comportement du matériau est non linéaire et les modules diminuent. C'est pourquoi avant toute mesure, il est nécessaire de trouver le domaine de viscoélasticité linéaire (VEL) du polymère tels que les modules  $G'$  et  $G''$  soient indépendants de la contrainte appliquée.

Dans un premier temps, on commence par mesurer en manuel la dépendance des modules de conservation et de perte ( $G'$  et  $G''$ ) avec l'amplitude du couple de cisaillement appliqué à différentes fréquences. Notre gamme de fréquence est variée entre 300 et 0.01 rad/s et la température entre 95°C et l'ambiante pour les matrices PBMA.

On sèche les solutions de latex de PBMA une fois lavées par les résines échangeuses d'ions à une température contrôlée de 50°C. Ces poudres de PBMA sont ensuite pressées à 120°C pour obtenir un film sous forme d'un parallélépipède rectangulaire de 4 à 5mm de largeur et de 1 à 2 mm d'épaisseur. Dans ces conditions de pressage, des films compacts et sans défaut de surface ont été obtenus pour les PBMA réticulées en dessous de 10 %, cependant nous n'avons pas pu obtenir des films uniformes et stables pour les matrices de PBMA réticulées au delà de 10%. Une couche fine (~100µm) de Lactite Superglue-3 (Cyanoacrylate) est utilisée pour faire adhérer les films de polymères rectangulaires sur les outils du rhéomètre.

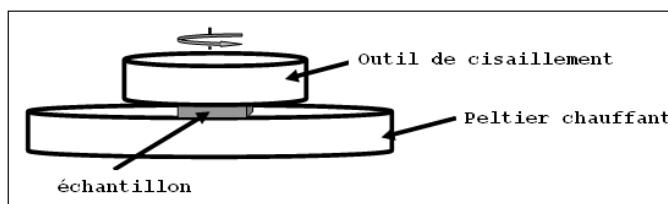


Figure 14. Géométrie plan – plan utilisée sur le rhéomètre

Nous avons procédé en premier lieu par des mesures des propriétés rhéologiques de la colle toute seule. On obtient une valeur moyenne de  $G'$  pour la colle de l'ordre de 1 GPa à

## Chapitre II : Partie expérimentale

80°C pour une fréquence d'oscillation de 1 rad/s et qui est largement supérieure aux valeurs de  $G'$  de nos échantillons de PBMA qui est de l'ordre de quelques MPa à cette même température.

Pour la matrice PBMA avec une réticulation < 10%, nous avons réussi à fabriquer des films uniformes rectangulaires de 4 mm de largeur et 5 mm de longueur et une épaisseur de 1,7 mm. Au delà de 10% de réticulation, nous n'avons pas pu avoir des films compacts et uniformes. Par conséquent, on s'est limité dans nos mesures de  $G'$  à une réticulation < 10%. En utilisant une force normale de 3N et à la température de 95°C, le couple appliqué est de 15  $\mu\text{N.m}$  pour les fréquences allant de 1 à 0,01 rad/s et de 40  $\mu\text{N.m}$  pour les fréquences allant de 300 à 10 rad/s. Les conditions de viscoélasticité linéaire ont été vérifiées avant le lancement de la procédure de mesure sur toutes les autres températures. Dans ces conditions, on obtient les résultats illustrés par la figure 15.

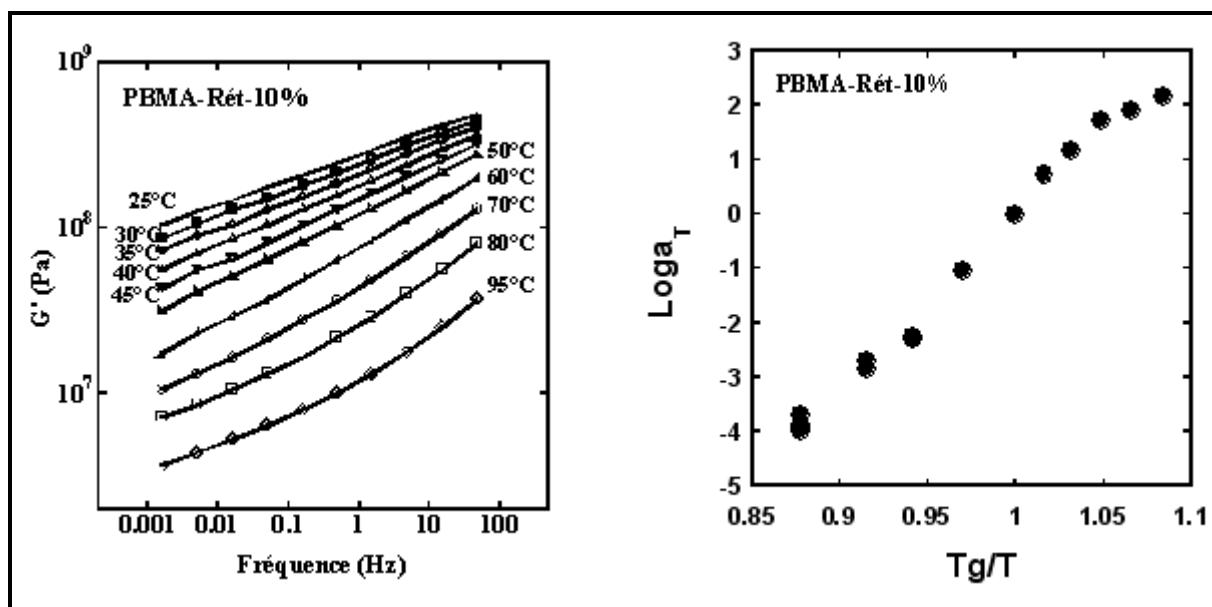


Figure 15. (a) Tracé de  $G'$  versus fréquence d'oscillation à différentes températures pour la matrice PBMA réticulée référence 100508-1. (b) Le facteur de décalage  $a_T$  versus  $T_g/T$ . ( $T_{réf}=50^\circ\text{C}$ ).

Les valeurs du module de cisaillement  $G'$  pour les différentes matrices PBMA sont comparées entre elles à la fréquence de 1rad/sec (0.159 Hz) et à la température de 95°C qui correspond au plateau (figure 16). Pour les matrices réticulées à 1%, 5 % et 10% ,  $G'$  au plateau (noté  $G_N^0$ ) vaut 0,5 MPa, 1 MPa et 8 MPa respectivement. On calcule ensuite le décalage  $a_T$  entre les courbes  $G'(T)$  par rapport à la courbe  $G'(T=100^\circ\text{C})$ . la figure.. représente la courbe  $\log a_T$  en fonction de  $T_g/T$ .

Pour expliquer la relation entre  $G_N^0$  et le taux de réticulation, On peut faire une analogie directe avec la théorie de l'élasticité caoutchoutique, qui décrit le cas particulier des systèmes réticulés. Selon la loi de Flory, le module au plateau  $G_N^0$  est lié à la densité du polymère  $\rho$  et à sa masse entre enchevêtrement  $M_e$  : 
$$G_N^0 \approx \frac{\rho RT}{M_e}$$
. Plus le taux de réticulation augmente, plus  $M_e$  diminue et plus  $G_N^0$  augmente.

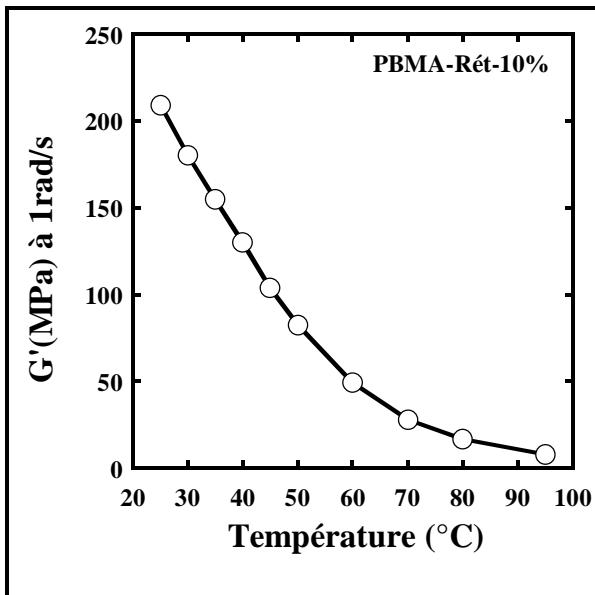


Figure 16.  $G'$  versus température à 1rad/s pour la matrice PBMA réticulée 10% référence 100508-1

#### 4.2. Mesures de la complaisance du Polystyrène

Les mesures de complaisance du PS sont réalisées sur le rhéomètre ARG-2 muni d'un four à fermeture étanche. Les échantillons sont préparés à partir de poudres, pré-séchés à 45°C pendant 4 jours. Ces poudres sont obtenues à partir de suspensions colloïdales de nanosphères de PS de 93nm de diamètre. Ces solutions colloïdales ont subi un échange d'ions avec les résines Dowex pour enlever le tensioactif quia servi pendant la polymérisation en émulsion. Les poudres PS sont pressées et recuites à 140°C dans un moule cylindrique sous une pression de 20MPa pendant 2h dans un environnement contrôlé d'Argon (pour empêcher l'oxydation en surface des échantillons). On obtient des échantillons de 5mm ± 0.05 de diamètre et 2 cm de long. Une fine couche (~10 µm) de Lactite Superglue-3 (Cyanoacrylate) est utilisée pour faire adhérer les films sur les outils du rhéomètre. La figure 17. montre

## Chapitre II : Partie expérimentale

l'équipement ARG-2 utilisé dans l'expérience. Les mesures de complaisance  $J(t,T)$  sont effectuées dans le domaine viscoélastique linéaire sous une contrainte de 20kPa (torque  $\approx 491\mu\text{Nm}$ ) dans un domaine de températures entre 90°C et 130°C. Chaque échantillon est stabilisé pour chaque température dans le four pendant 20 minutes pour que l'échantillon et les outils atteignent la consigne de température et pour que l'échantillon relaxe toute contrainte résiduelle due au changement de température. Après la fin de chaque cycle de mesure de la complaisance, on enlève l'échantillon et on nettoye proprement les outils du rhéomètre avant de remettre un nouveau échantillon.

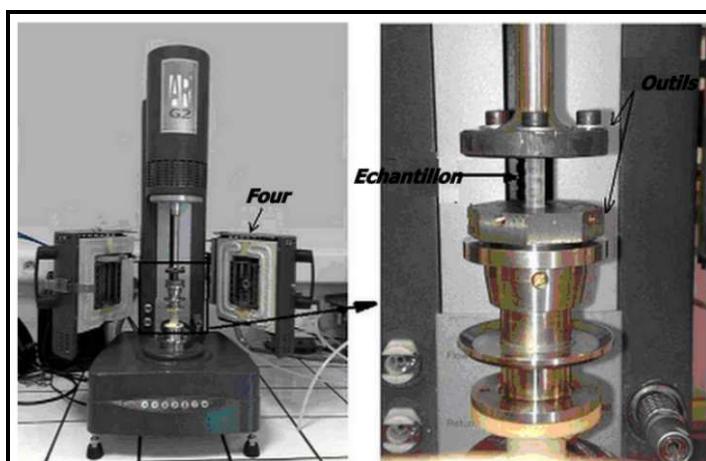


Figure 17. Equipement utilisé pour la mesure de complaisance du PS.

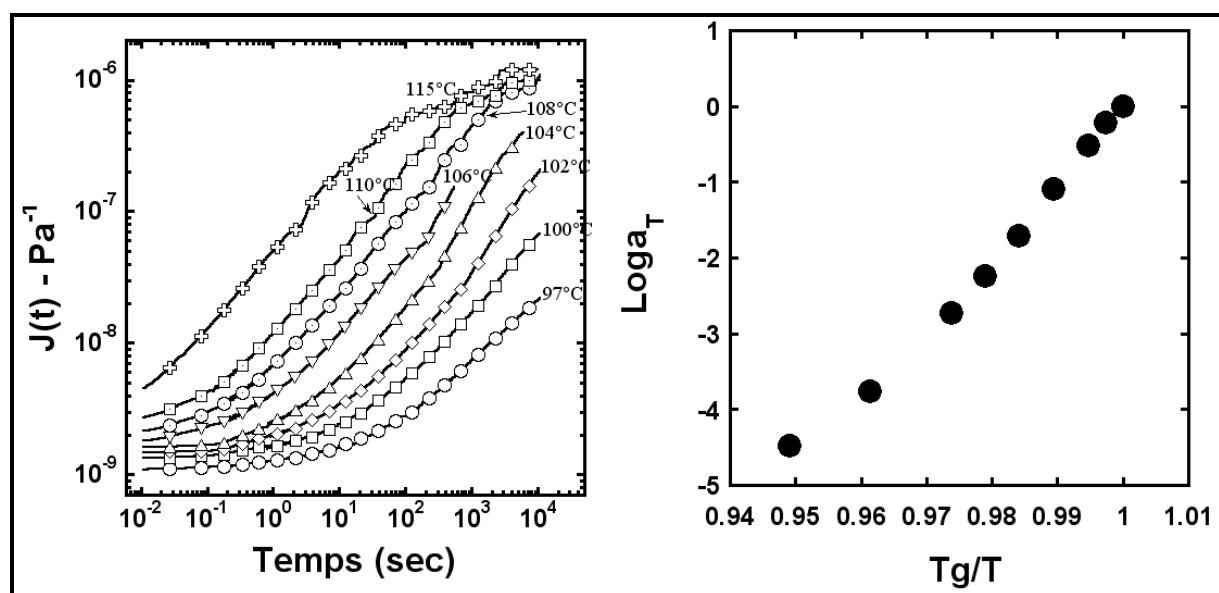


Figure 18. (a) La complaisance du PS 93nm massique à différentes températures. (b) Le facteur de décalage  $a_T$  versus  $T_g/T$ . ( $T_{\text{réf}} = T_g = 100^\circ\text{C}$ ).

## 5. Spin Coating

Le spin coating est effectué à l'aide de la tournette Suss Microtec DELTA 80 RC Spin coater au CEA-LETI de Grenoble. Spin coating est une procédure utilisée pour déposer des couches minces uniformes sur des substrats plats (Wafer de silicium). Une petite quantité d'une solution contenant le polymère soluble dans un solvant est étalée sur le substrat, qui est alors mise en rotation à haute vitesse dans le but de répartir le liquide par la force centrifuge. La rotation est maintenue tandis que le fluide est projeté hors des bords du substrat, jusqu'à l'épaisseur souhaitée du film est atteint. Généralement le solvant appliquée est volatile, et s'évapore simultanément. Donc, plus la vitesse angulaire de rotation est importante, plus le film est mince. L'épaisseur du film dépend aussi de l'accélération, du temps de séjour et de la concentration du polymère dans le solvant.

## 6. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation et d'analyse de surface, fondée sur le changement d'état de polarisation de la lumière, par réflexion de la lumière sur la surface plane d'un échantillon. Bien que son principe soit connu depuis plus d'un siècle, c'est surtout ces vingt dernières années, avec l'apparition d'ellipsomètres spectroscopiques, que son utilisation s'est généralisée, en particulier dans le domaine de la micro-électronique.

L'ellipsométrie est largement mise en œuvre pour la caractérisation des milieux isotropes. On peut citer parmi ses nombreuses applications : la mesure de rugosité d'une surface, la caractérisation des interfaces liquide-solide ou liquide-liquide et la mesure de l'épaisseur de couches minces. On envoie une onde électromagnétique (type laser) sur un miroir plan, le faisceau rebondit alors sur un miroir concave. Cette étape permet la non divergence du faisceau. Il passe ensuite dans un polariseur. Le faisceau rebondit sur la pièce, passe dans un analyseur avant d'arriver dans un miroir reconduisant le faisceau dans une fibre optique relié au spectromètre. L'ellipsomètre calcule  $\Psi$  et  $\Delta$ , et c'est à partir de cela qu'il réalise ses calculs (figure 19).

## Chapitre II : Partie expérimentale

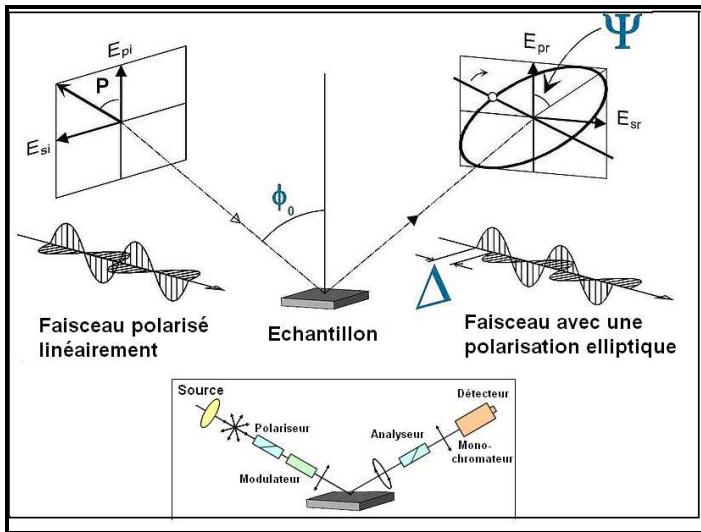


Figure 19. Montage schématique d'une expérience d'éllipsométrie

Pour mesurer l'épaisseur de nos films minces de polystyrène, nous avons utilisé l'éllipsomètre à modulation de phase Jobin-Yvon UVISEL (figure 20) avec un angle d'incidence fixée à 70° et constitué notamment de :

- Une source lumineuse au Xénon ( $\lambda = 190 \text{ à } 925 \text{ nm}$ ) 150W,
- Un modulateur photoélastique (50KHZ) stabilisé thermiquement,
- Un photomultiplicateur permettant de mesurer en parallèle, respectivement 16 et 32 longueurs d'ondes jusqu'à 20 par seconde.

Le fit de l'épaisseur des films à partir des angles  $\Psi$  et  $\Delta$  mesurés est effectué à l'aide du model de Couchy intégré dans la base de données du système d'analyse de l'appareil. Les résultats de l'éllipsométrie seront abordés dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

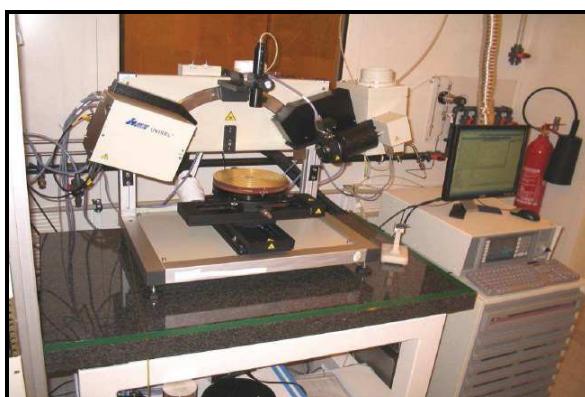


Figure 20. L'éllipsomètre à modulation de phase Jobin-Yvon UVISEL du laboratoire LTM-Grenoble

## IV. La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

Avant de commencer à décrire la technique de diffusion de neutrons, nous allons présenter quelques rappels sur les caractéristiques des neutrons et comment ils sont générés [3,6].

### 1 Les caractéristiques des neutrons

Nous traiterons ici le neutron "libre", c'est à dire une particule isolée. C'est une particule électriquement neutre de masse 1.008665 unité de masse atomique, et de spin 1/2 (soit un moment égal à 1.913 magnéton nucléaire). Sa durée de vie est de  $888 \pm 1$  s. Le neutron a été postulé au début du XXe siècle, mais il n'a été découvert qu'en 1932 par James Chadwick [3,6]. L'énergie d'un neutron est directement liée à sa vitesse. Pour décrire un neutron, on utilisera souvent sa longueur d'onde de de-Broglie associée à son vecteur d'onde. Les relations correspondantes sont les suivantes [6]:

<i>vecteur d'onde</i>	$\vec{k}$
<i>longueur d'onde</i>	$\lambda = 2\pi /  \vec{k}  = 2\pi / k$
<i>moment</i>	$\vec{p} = \hbar \vec{k}$
<i>vitesse</i>	$\vec{v} = \hbar \vec{k} / m$
<i>énergie</i>	$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\hbar^2k^2 / m$

Les unités utilisées pour ces quantités dépendent des traditions liées au type d'étude réalisée. Les longueurs d'onde sont souvent exprimées en Å et les vecteurs d'onde en Å<sup>-1</sup>, même si les unités officielles devraient être le nm et le nm<sup>-1</sup>. Mais c'est surtout pour les énergies que règne le plus grand désordre. C'est pourquoi il est bon d'avoir un rappel des conversions entre les unités qu'on risque de rencontrer [6]:

$E(\text{meV}) = \frac{1}{2}mv^2 = 5.2267 v^2$	$v(\text{km/s})$
$E(\text{meV}) = \frac{1}{2}\hbar^2k^2 / m = 2.072 k^2$	$k(\text{\AA}^{-1})$
$E(\text{meV}) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\lambda^2} = \frac{81.796}{\lambda^2}$	$\lambda(\text{\AA})$

avec  $1 \text{ meV} = 1.6021773 \times 10^{-22} \text{ J} = 0.24185 \times 10^{12} \text{ Hz} = 8.06554 \text{ cm}^{-1} = 11.6045 \text{ K}$ .

De la relation entre l'énergie du neutron et sa longueur d'onde, on déduit que pour une longueur d'onde de 2 Å l'énergie est de 20.45 meV, soit l'équivalent d'une température de 237.3 K. C'est la bonne adéquation entre ces caractéristiques et les distances et énergies mises

en jeu dans la physique de la matière vivante et condensée qui font que la production de neutrons dans cette gamme d'énergie a été entreprise à des fins scientifiques.

## 2 Les sources de neutrons

Pour obtenir des flux de neutrons importants permettant l'instrumentation scientifique, il existe deux méthodes: la fission de  $^{235}\text{U}$  dans des réacteurs et la spallation par bombardement d'une cible par des protons de haute énergie [3] (figure 21).

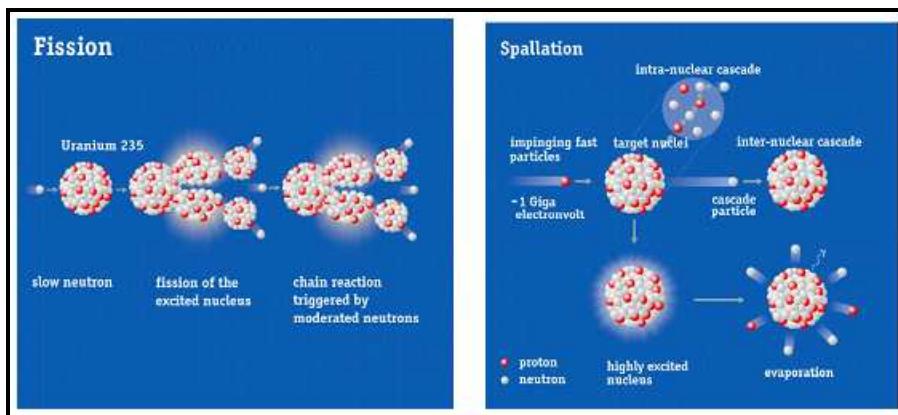


Figure 21. (a) Réaction de fission d'un noyau d' $^{235}\text{U}$ . Chaleur dissipée: 190MeV/n. (b) Spallation par bombardement d'une cible de protons de hautes énergies. Chaleur dissipée: 30 MeV/n. [3]

### 2.1 La fission [6]

La fission d'un noyau d' $^{235}\text{U}$  fournit en moyenne 2.5 neutrons, dont 1.5 servent à maintenir la réaction en chaîne, le dernier contribuant aux faisceaux sortis. La limite des installations de ce type est liée à la densité de puissance et donc à la capacité de refroidissement du cœur. Le flux maximum actuel est atteint à l'ILL avec  $1.5 \times 10^{15} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  pour une puissance thermique de 57 MW. Les principaux réacteurs de recherche fonctionnant actuellement en Europe sont:

En France: l'ILL (57 MW) à Grenoble, Lab. Léon Brillouin à Saclay (14 MW) ; En Allemagne: FRM-II (flux de  $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  avec une puissance thermique de 20 MW) à Munich, BER-II (flux de  $1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  avec une puissance thermique de 10 MW) à Berlin ; Autres: Geesthacht (Allemagne), Budapest (Hongrie), Kjeller (Norvège).

Notons que la puissance thermique indiquée n'est pas un critère suffisant pour connaître le flux de neutrons utiles, qui dépend des caractéristiques précises du cœur du réacteur. Or, pour chaque neutron produit, une chaleur de quelques MeV est dissipée. Dans les réacteurs les plus performants utilisant de l'uranium hautement enrichi, la dissipation de chaleur dans le cœur approche les limites de la technologie actuelle des matériaux. Les Etats-Unis se sont engagés dans une étude d'un « Super ILL » dans les années 90 du siècle dernier, le « Advanced Neutron Source project » à Oak Ridge. Après 10 ans de travail, ils ont élaboré le design pour un réacteur de 350 MW, qui aurait dû fournir un flux 5 fois plus élevé que celui de l'ILL, mais le projet a été abandonné pour des raisons budgétaires. C'est pourquoi des sources à spallation ont été proposées, qui produisent des pulses de neutrons d'intensité bien plus élevée (figure 22).

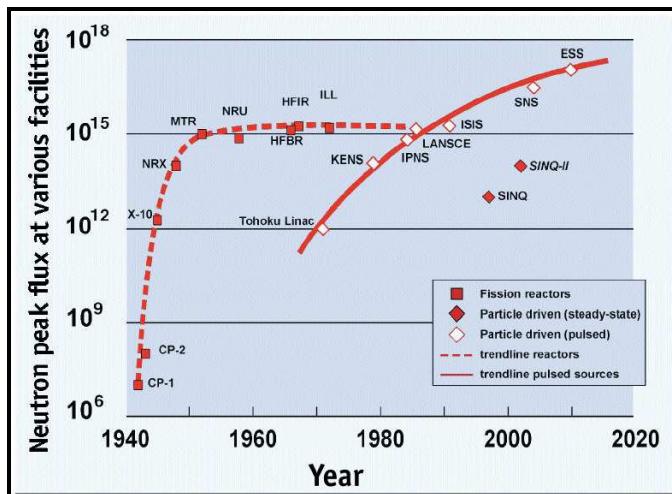


Figure 22 : Le flux maximum de neutrons pour différentes sources à neutrons [3].

## 2.2 La spallation [6]

Lorsque des protons d'environ 1 GeV frappent une cible comportant des noyaux lourds (Tungstène ou Uranium par exemple), il en résulte une cascade de particules, dont environ 20 à 25 neutrons par proton. Ce type de source est généralement pulsée (50 Hz). Cela permet d'obtenir des bouffées de neutrons intenses pendant des temps courts quelques  $\mu$ s par pulse). Par contre, le flux moyen reste modeste. Il faut utiliser une instrumentation particulière pour tirer le meilleur profit du flux au pic. ISIS est actuellement l'installation la plus puissante (160kW de puissance thermique,  $2 \times 10^{16}$  n/s de flux, 50 Hz). Une autre source à spallation existe en Suisse (SINQ), avec un fonctionnement quasi-continu, qui devrait correspondre à un réacteur à flux constant de puissance environ 10 MW.

Des nouvelles sources à spallation sont actuellement en construction aux Etats-Unis (Spallation Neutron Source, Oak Ridge: 1.4 MW, premiers instruments en 2007) et au Japon (JPARC, Japan: 1 MW, opérationnel en 2009), ce qui permettra à ces pays d'être en vraie concurrence avec l'Europe. En Europe, le projet European Spallation Source, qui prévoit une option à pulses courts (50 Hz) avec une puissance de 5 MW et une option à pulses longs (10Hz) avec une puissance de 1 MW, est loin d'avoir surmonté les problèmes tant techniques que budgétaires qui sont sur sa route. Plusieurs pays européens se proposent d'accueillir l'installation chez eux (Lund en Suède, Yorkshire en Grande Bretagne, Bilbao en Espagne, la Hongrie), mais elle lui manque toujours un soutien politique suffisant. En conséquence, l'effort a porté sur l'optimisation des installations existantes. Les appareils décrits ici resteront donc encore pendant quelques années ceux qui serviront de référence pour la diffusion neutronique.

### 3 Les modérateurs [6]

Quelle que soit le type de source, les neutrons émis ont des énergies de l'ordre de quelques MeV. Il est donc nécessaire de ramener ces énergies dans la gamme d'intérêt, soit typiquement de 1 à 200 meV. Ceci est obtenu en interposant sur le trajet des neutrons des modérateurs. Il s'agit simplement de faire traverser par le faisceau de neutrons un bidon contenant un matériau contenant des atomes légers. En effet par collision avec des noyaux légers, les neutrons vont perdre de l'énergie, et après un trajet minimum le faisceau sera bien décrit par un spectre de Maxwell défini par une température caractéristique. C'est ce qu'on appelle la thermalisation des neutrons. On utilise par habitude les appellations suivantes:

Neutrons froids	$E < 10 \text{ meV}$	modérateur $H_2$ ou $D_2$ liquide
Neutrons thermiques	$10 \text{ meV} \leq E \leq 100 \text{ meV}$	modérateur = $D_2O$ à $T$ ambiante
Neutrons chauds et épithermiques	$100 \text{ meV} \leq E \leq 500 \text{ meV}$ $E > 500 \text{ meV}$	modérateur = Graphite à $T = 2000 \text{ K}$

Tableau 5. Différents types de neutrons selon leur énergies [6].

#### 4 Paramètres expérimentales lors d'une mesure en DNPA [4]

L'expérience consiste à envoyer un faisceau de neutrons préalablement collimaté, et de longueur d'onde donné sur l'échantillon à étudier. On mesure alors sur un détecteur plan la variation d'intensité  $I(q)$  en fonction du vecteur de diffusion. Ce vecteur de diffusion est reliée à l'angle de diffusion ( $\theta$ ) et à la longueur d'onde  $\lambda$  par :

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta), \text{ avec } 2\theta \text{ l'angle de diffusion}$$

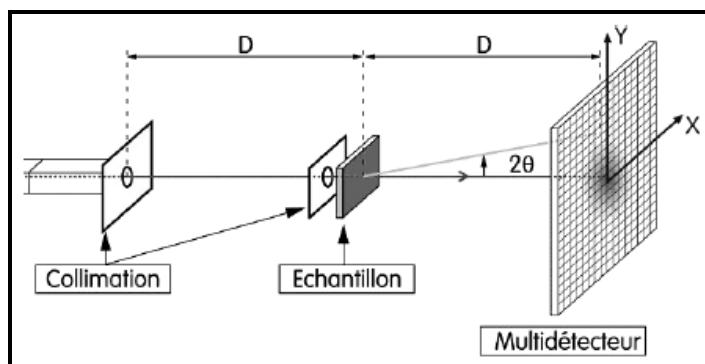


Figure 23. Schématisation d'une expérience de DNPA avec un détecteur à deux dimensions

Ce paramètre  $q$  permet de regrouper sur une même courbe d'intensité  $I(q)$ , les données acquises avec différentes valeurs de  $\theta$  ou de  $\lambda$ . Dimensionnellement,  $q$  est homogène à l'inverse d'une longueur. C'est à cette longueur qu'on fait référence lorsque l'on parle d'échelle d'observation. Le choix de la technique et des paramètres de réglage du spectromètre doit se faire selon deux critères :

- le domaine des valeurs du vecteur de diffusion  $q$  doit être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances mesurées :  $q = \frac{2\pi}{D}$ , avec une fenêtre neutron pouvant couvrir  $1,5 \cdot 10^{-3}$  à  $0,7 \text{ \AA}^{-1}$  pour certains appareils.
- Le contraste de la particule dans son milieu doit être suffisant pour avoir un bon spectre de diffusion, en effet, une particule est d'autant mieux observée que son contraste est important par rapport au milieu dans lequel elle baigne. En termes de diffusion, cela signifie que plus la différence de densité de diffuseurs  $\rho(r)$  entre la particule étudiée et le milieu dans lequel elle baigne est importante, plus la diffusion sera importante. En diffusion de neutrons, on peut faire varier ce facteur en jouant sur le rapport hydrogène/deutérium (H/D).

#### **4.1. Les instruments utilisés:**

Nous avons réalisé les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles « DNPA » avec l'instrument PAXY à Orphé (LLB-CEA de Saclay) et D11 et D22 (ILL-Grenoble). Ces spectromètres se composent d'un guide de neutron, d'un monochromateur, de collimateurs et d'un détecteur bidimensionnel. Le guide de neutron permet le transport des neutrons de manière d'avoir le moins de perte possible de la source de neutron vers l'installation de mesure, le monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde de neutron entre 1.1 et 12 Å° avec une résolution de  $\Delta\lambda/\lambda$  de 10%. Le collimateur permet de sélectionner la taille et la forme du faisceau de neutron (1 à 20 mm). Le détecteur est bidimensionnel avec 128\*128 cellules de taille 5\*5 mm. La distance échantillon détecteur peut être contrôlée, elle est de 1 à 34m, par une translation du détecteur dans un enceinte sous vide. Le point d'impact de chaque neutron détecté est repéré par ses coordonnées ( $q_x, q_y$ ) dans un système d'axes orthogonaux lié au détecteur. L'origine des axes étant le point d'incidence du faisceau incident non dévié sur le détecteur. Les neutrons détecté au points de coordonnées ( $q_x, q_y$ ) ont subi un transfert de

moment :  $Q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \theta \sim \frac{2\pi}{\lambda_0} \frac{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}}{D}$  ( $\theta$  petits) où D est la distance de l'échantillon au détecteur.

à LLB, nous avons utilisé une configuration dans laquelle la plongeur d'onde  $\lambda = 12 \text{ \AA}$  et une distance échantillons-détecteur  $D = 7\text{m}$  et un faisceau de neutron circulaire de diamètre 7.6 mm. A L'ILL, nous avons utilisé une longueur d'onde  $\lambda = 6 \text{ \AA}$  et une distance échantillons-détecteur  $D = 17\text{m}$ . Dans le cas où le système est isotrope, on obtient une carte d'iso-intensité X,Y isotrope (figure 24-a) et la caractérisation d'échantillons anisotrope donne une carte d'iso-intensité anisotrope (figure 24-b).

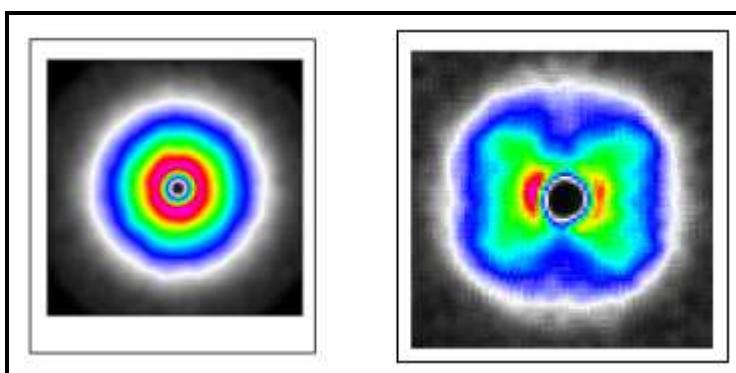


Figure 24. Cartes d'iso-intensité isotrope (gauche) et anisotrope (droite).

**Regroupement :** Dans le cas de carte d'iso-intensité isotrope, le spectre peut être moyenné radicalement par :  $I(q) = \frac{\sum I(q_x, q_y)}{2\pi q} \quad \text{avec} \quad q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ . Dans la figure 25 on montre un schéma de la méthode d'analyse. Ces calculs se font à l'aide d'un programme d'analyse REGISO de LLB-Saclay et un programme d'analyse GRASP (ILL-Grenoble) .

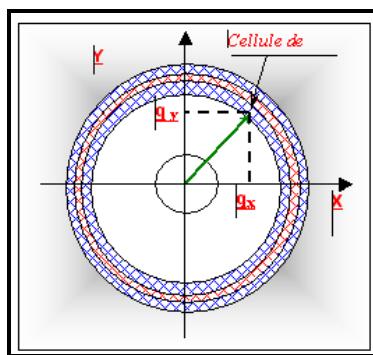


Figure 25. Méthode de moyenne circulaire utilisée pour le regroupement.

## 4.2. Traitement des données des spectres DNPA [5,8]

### 4.2.1 Le bruit et la transmission

Dans une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles, on mesure le faisceau direct, en général avec un atténuateur calibré, puis un échantillon de référence, le plus souvent une cellule avec 1mL d'eau ou de solvant, et enfin l'échantillon. Pour l'échantillon de référence et pour l'échantillon, il faut mesurer la transmission. L'intérêt de ces mesures est d'avoir une calibration absolue de l'intensité aux petits angles et donc de pouvoir normaliser les courbes. Le bruit de fond peut avoir différentes sources : Bruit électronique, causé par l'imperfection du détecteur. Faisceau vide dû à la diffusion de neutron par les composants de l'appareil, vitres, air, collimateurs.... Ce dernier est mesuré dans la même configuration de l'expérience en absence de l'échantillon. La deuxième source est l'échantillon lui-même, principalement la diffusion incohérente. Elle correspond à une diffusion isotrope dans l'espace. Il s'ensuit un bruit de fond plat pour l'échantillon protonné qui dépendra fortement du nombre de protons présents dans l'échantillon. Un trop grand signal incohérent peut fortement perturber les expériences. Cette diffusion peut se calculer exactement et être soustraite du signal moyennant la référence que représente une autre cellule de matière différente.

### 4.2.2 Soustraction du bruit de fond :

Généralement, dans une expérience de diffusion de neutron, les paramètres mesurés sont la transmission du faisceau vide, la transmission de l'échantillon et l'intensité cohérente présentée ci-après. La formule donnée ci-dessous permet la soustraction du bruit fond :

$$I(q)_{cohérent} = \frac{I(q)_{échantillon}}{I_0 / Tr} - I(q)_{fv}. \quad I_0 : \text{Intensité du faisceau incident } (\text{cm}^{-1});$$

$I(q)_{cohérent}$  : Intensité nette diffusé par l'échantillon ( $\text{cm}^{-1}$ ).  $Tr$  : Transmission du faisceau vide ( $\text{cm}^{-1}$ ). ;  $I(q)_{faisceau\ vide}$  : Intensité du faisceau vide ( $\text{cm}^{-1}$ ). Avant de commencer le traitement des données des spectres de DNPA, il faut tout d'abord se préparer à l'avance et s'assurer de respecter les manipulations suivantes avant de lancer une mesure DNPA sur le spectromètre.

La transmission :  $I_{éch}/I_0$

0.3 et 0.95 (cellule vide), dépend de  $\lambda$ , 2-3 min aux grands angles. On enlève le beam-stop et on atténue le faisceau (plexi 0-10mm) pour un faisceau vide de  $1-2 \cdot 10^5$  coups/mesure.

Centrage du faisceau :

$x_0, y_0$ . Origine du vecteur d'onde  $q$ .

cellule vide :

Cellules en quartz 1mm (H), 2 mm (D).

Standard secondaire :

Eau légère 1mm, diffuseur "plat" pour mesurer l'efficacité du détecteur.

Bruit de fond électronique :

Cadmium,  $B_4C$ .

Traitements primaires

Transformation des spectres en "unités  $H_2O$ " : PASIDUR Program (LLB).

$$\frac{\left( \frac{I_{éch}}{d_{éch} T_{éch}} - \frac{I_{CV}}{d_{éch} T_{CV}} \right)}{\left( \frac{I_{H_2O}}{d_{H_2O} T_{H_2O}} - \frac{I_{CV}}{T_{CV} d_{H_2O}} \right)} = \frac{\frac{d\Sigma}{d\Omega_{éch}}}{\frac{d\Sigma}{d\Omega_{H_2O}}}$$

- Normalisation en temps, par la transmission et l'épaisseur de l'échantillon
- Soustraction de la contribution de la cellule vide
- Correction des inhomogénéités du détecteur

Soustraction du bruit de fond échantillon

$$\left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_V = \Phi \Delta p^2 V_{objet} F^2(q) + \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_{V'}^{inc}$$

Soustraction de l'incohérent due à la diffusion de la matrice hydrogénée.

### Mise à l'échelle absolue

Les unités absolues par mesure directe :

Mesure directe de neutrons dans le faisceau incident (sans saturer le détecteur)  $\rightarrow I_0 \cdot A \cdot \varepsilon$

$I_0$  : flux de neutrons/unité de surface et de temps,  $A$  : section du faisceau,  $\varepsilon$  : efficacité du détecteur. En pratique, on doit atténuer le faisceau (plexi) :

$$I_0 \cdot A \cdot \varepsilon = (I_0 \cdot A \cdot \varepsilon)_{\text{Att}} \cdot f_{\text{Att}} \text{ avec } f_{\text{Att}} = I_{\text{graphite (sans Att)}} / I_{\text{graphite (avec Att)}}.$$

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_{H_2O}} = \frac{\left( \frac{I_{H_2O}}{T_{H_2O}} - \frac{I_{CV}}{T_{CV}} \right)}{\Delta\Omega \cdot d_{H_2O} \cdot I_o \cdot A \cdot \varepsilon}$$

L'intensité en  $\text{cm}^{-1}$  de l'eau légère vaut :

$$dH_2O = 0.1 \text{ cm}, \quad \Delta\Omega : \text{angle solide d'une cellule de détection} = s/D^2$$

## **4.3 Traitements des spectres DNPA**

Dans le cas général des particules dispersées dans un milieu homogène, l'intensité diffusée  $I(q)$  contient des informations sur la forme (facteur de forme :  $P(q)$ ) et si possible l'organisation de ces particules (facteur de structure :  $S(q)$ ), ce qui s'écrit pour des objets à symétrie sphérique, identiques : pour  $n$  particules colloïdales de volume  $v$  :

$$I(q) = \frac{n}{V} \cdot v^2 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \cdot S(q), \text{ avec } (\Delta\rho) = \rho_1 - \rho_2 \text{ est la différence de longueur de diffusion}$$

entre le solvant et la particule nommé facteur de contraste [4,6,7,9].

### **4.3.1 Limite de Guinier et domaine de Porod [4,6,,97]**

En milieu suffisamment dilué, le facteur de structure est égal à 1, et l'intensité est proportionnelle au facteur de forme des objets qui contient l'information concernant les corrélations entre les positions des diffuseurs élémentaires d'un même objet dominant la diffusion du système. Le facteur de forme dépend donc du type d'objet. Cependant, aux très petits angles  $q \rightarrow 0$ , un développement limité au voisinage de 0 de l'équation de  $P(q)$  donne :

$$P_{\text{Guinier}}(q) = P(q=0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right), \text{ pour } q R_g \ll 1. \text{ Cette limite aux très petits angles s'appelle}$$

## Chapitre II : Partie expérimentale

limite de Guinier, et elle est très utilisée pour déterminer des tailles caractéristiques d'objets isolés, d'autant plus que cette expression est indépendante de la forme de l'objet. La limite de l'intensité à  $q = 0$  vaut :  $I(q) = \Phi \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot v_0$  ou'  $\Phi$  dénote la fraction volumique des objets. La limite à  $q$  tendant vers zéro,  $I_{(q \rightarrow 0)}$  est donc proportionnelle au volume  $v_0$  des objets (ou à la concentration en utilisant la concentration massique à la place de  $\Phi$ ). Il est plus commode d'exprimer le rayon de giration en fonction des distances au centre de gravité, pris pour origine :  $R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N r_i^2 = \langle r_i^2 \rangle$ . Cette formule peut être reliée au rayon d'une sphère homogène (pleine) de rayon  $R$  (cas souvent rencontré dans notre étude) par :  $R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$ .

Certains objets sont caractérisés par l'interface entre deux milieux homogènes de densité de longueur de diffusion différente. C'est le cas d'objets denses, homogènes et de grande taille par rapport à l'échelle d'observation. On s'intéresse au domaine des valeurs de  $q$  suffisamment grandes, où' l'on observera des distances  $x$  petites. A ces échelles, on peut montrer que la dépendance du signal est en  $1/q^4$  (si interface abrupte entre les deux milieux : particule et matrice par exemple). La section efficace par unité de volume est alors donnée par la loi de Porod (réf.) :  $\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{2\pi}{q^4} \Delta\rho^2 S_v$ , où'  $S_v$  est l'aire spécifique (ou aire par unité de volume) des interfaces entre les deux milieux.

On peut avoir ainsi des informations sur la nature de la surface ou bien son rayon de courbure. Dans le cas d'une sphère dure par exemple, on a :  $S_v = \frac{4\pi R^2 \cdot n}{V}$  avec  $4\pi R^2$  est l'aire d'une particule,  $V$  est le volume

d'échantillon contenant  $n$  particules. Dans ce cas, la taille de l'objet diffuseur peut être reliée à la période des oscillations qui apparaissent bien mieux en représentation de Porod, c'est-à-dire  $q^4 I(q) = f(q)$  (le facteur multiplicatif  $q^4$  compense la décroissance du signal). Nous utiliserons fréquemment par la suite, les représentations de "Porod" et de "Guinier", qui font apparaître avec un traitement de signal simple, certaines dimensions caractéristiques des colloïdes.

### 4.3.2 Facteur de forme des sphères dures polydispersées [4,6,7,9]

L'interprétation des courbes de diffusion peut se faire par comparaison, sur tout le domaine angulaire de  $q$ , de la courbe de diffusion mesurée avec une courbe de diffusion simulée par un modèle choisi. Nous nous focalisons par la suite sur le facteur de forme : tous les modèles

## Chapitre II : Partie expérimentale

sont développés dans le cadre d'objets sans interactions, valables pour la diffusion des échantillons dilués. Le facteur de forme d'une sphère de rayon R s'écrit :

$$P_{\text{sphère}}(q) = \frac{9}{q^6} \left[ \frac{\sin(qR) - (qR)\cos(qR)}{R^3} \right]^2. \text{ Mais, la plupart des systèmes chimiques ne conduisent pas à des objets de taille et de forme parfaitement égale. Il est possible de tenir compte de la distribution en taille de ces derniers, en introduisant une fonction de distribution que l'on notera } p(R, R_0, \sigma), \text{ donnant la proportion d'espèce de rayon } R, \text{ dans une distribution de maximum } R_0 \text{ et un écart type } \sigma.$$

La fonction de distribution utilisée pour tous nos systèmes est une distribution log-normale, donnée par :

$$p(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{R \cdot \sigma} \times \exp \left( -\frac{\ln \left[ \frac{R}{R_0} \right]^2}{2\sigma^2} \right)$$

### **4.3.3 Particules en interaction : Facteur de structure[4,6,7,9]**

Le signal de diffusion de particules en interactions est donnée par l'équation suivante :

$I(q) = \phi v \Delta\rho^2 \cdot P(q) \times S(q)$  où  $S(q)$  est le facteur de structure des particules en interaction,  $P(q)$  est le facteur de forme,  $\Delta\rho$  est le facteur de contraste,  $\phi$  est la fraction volumique et  $v$  est le volume de la particule. Dans le cas de particules sphériques en interaction, toutes identiques,  $S(q)$  peut s'écrire :  $S(q) = \left( 1 - \frac{1}{v} \int_v (1 - P(r)) \exp(-iqr) dr \right)$  ou'  $v$  représente le volume offert à une particule,  $r$  est la distance entre deux particules, et  $P(r)$  est la fonction de corrélation des paires ; elle ne considère que des distances entre paires de particules. La formule simplifiée du facteur de structure s'écrit alors sous la forme :  $S(q) = 1 + 4\pi N_p \int_0^\infty r^2 (P(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr$  avec  $N_p$  est le nombre de particules par unité de volume.

Il est possible de déterminer ce facteur de structure expérimentalement, en divisant le signal de diffusion expérimentale, par le facteur de forme de l'entité élémentaire constituant le système. Dans la courbe  $I(q)$  qui correspond aux particules en interactions contenant la contribution d'un facteur de structure, on observe un plateau quand ( $q \rightarrow 0$ ) selon le modèle de Percus Yevick.

## Chapitre II : Partie expérimentale

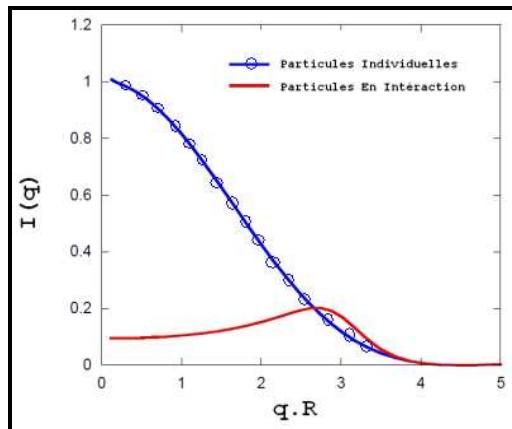


Figure 26.  $I(q)$  versus  $qR$  pour des sphères isolées de rayon  $R$  (-) et pour des sphères en interaction avec un facteur de structure selon le modèle de Percus-Yevick. La fraction volumique utilisée dans le calcul est 0.3. [7]

#### 4.3.4 Fonction de corrélation des pairs [4,6,7,9]

Dans le cas d'un système monodisperse, le calcul de la fonction de corrélation des pairs  $g(r)$  (distribution des distances) se fait directement en utilisant la transformée de Fourier inverse de l'intensité diffusée  $I(q)$  à l'aide de l'équation suivante:

$$g(r) = \frac{r_2}{2\pi^2} \int_{q=0}^{\infty} q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq.$$

Pour des sphères monodisperses de rayon  $R$ ,  $g(R)$  est une Gaussienne qui s'écrit de manière analytique sous la forme :

$$g(r) = r^2 \left( 1 - \frac{3}{4} \left( \frac{r}{R} \right) + \frac{1}{16} \left( \frac{r}{R} \right)^3 \right), \text{ avec } g(r) \text{ est maximale pour } r = R.$$

Dans le cas d'un système polydisperse, le programme de simulation Gnom est utilisé pour résoudre l'équation de l'intégral ci dessous pour déterminer la fonction de corrélation des

pairs  $P(R)$  (distribution des tailles).  $I(q) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} P(R) m^2(R) i_o(qR) dR$ , avec :  $R$  est le rayon

de la sphère,  $R_{\min}$  et  $R_{\max}$  sont le rayon minimum et maximum respectivement.  $R_{\min}$  est choisi égale à 0.

$i_o(x) = \left\{ \frac{[\sin(x) - x \cos(x)]}{x^3} \right\}^2$  est le facteur de forme d'une sphère.  $m(R) = \left(\frac{4\pi}{3}\right) R^3 \Delta\rho$  avec  $\Delta\rho$  est

le facteur de contraste.

## V. References

1. Lovell Peter A., El-Aasser Mohamed S, Emulsion Polymerisation And Emulsion Polymers; New York, Academic Press, (1997), 800p.
2. Winnik M. A. ; Feng J; Journal Of Coatings Technology, (1996), Vol. 68, N° 852, Pp. 25-79
3. Bernard Jacrot, Des Neutrons Pour La Science, Histoire De L'institut Laue Langevin, Une Coopération Internationale Particulièrement Réussie ; (Coll. Sciences Et Histoire), (2006), 166p
4. Thh. Zemb And P. Lindner, Neutron, X-Rays And Light. Scattering Methods Applied To Soft Condensed Matter, Chpater3. Elsevier
5. Annie Brulet, Didier Lairez, Alain Lapp And Jean-Pierre Cotton, Journal Of Applied Crystallography, (2007). 40, 165–177
6. J. Schweizer, J. Phys. Iv France 130 (2005) 3–35
7. Boualem Hammouda, Probing Nanoscale Structures – The Sans Toolbox, National Institute Of Standards And Technology.
8. Isabelle Grillo, Instrumental Resolution And Polydispersity, III Technical Report Ill01gr03t, (2001)
9. Boualem Hammouda, Journal Of Macromolecular Science, Part C:, Polymer Reviews, (2010), 50:14–39.

## Chapitre II : Partie expérimentale

# Chapitre III

---

<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>74</b>
<b>II. PREPARATION ET CARACTERISATION DES PARTICULES COLLOÏDALES</b>	<b>77</b>
<b>1. PREPARATION DES PARTICULES</b>	<b>77</b>
<b>2. CARACTERISATION DE LA CHARGE ELECTROSTATIQUE DES PARTICULES COLLOÏDALES</b>	<b>78</b>
<b>3. CARACTERISATION DU POTENTIEL ELECTRIQUE DES PARTICULES</b>	<b>82</b>
3.1 Potentiel électrique des particules en absence de sel	83
3.2 Potentiel électrique des particules en présence de sel	84
<b>4. ESTIMATION DU POTENTIEL DE DEBYE <math>\kappa_1</math> DES PARTICULES COLLOÏDALES</b>	<b>85</b>
4.1 Particules inclusions (polystyrène)	87
4.2 Comparaison des particules de la matrice PBMA et PBA	89
<b>III. Structure des particules dPS dans les différentes matrices</b>	<b>92</b>
<b>1. PREPARATION DES FILMS NANOMELANGES</b>	<b>92</b>
<b>2. STRUCTURE DES NANOBLENDPS DANS LE PBMA</b>	<b>93</b>
<b>2.1 NANOBLENDPS PRÉPARES A FAIBLE FORCE IONIQUE</b>	<b>93</b>
2.1.1 Effet de la réticulation	95
2.1.2 Structure des particules PS et PBMA dans les nanoblends	95
2.1.3 Effet de la concentration des particules dPS sur la structure des nanomélanges	97
2.1.4 Effet de la taille de la matrice PBMA sur la structure des nanomélanges	98
<b>2.2 Effet De La Force Ionique Sur La Structure Des Nanoblends DPS/Pbma</b>	<b>101</b>
<b>3. Structure Des Nanoblends DPS Dans La Matrice Pba</b>	<b>107</b>
<b>4. Interprétation De La Différence De Structure Entre Les Nanoblends DPS/Pbma et DPS/Pba</b>	<b>113</b>
<b>5. Effet De La Force Ionique Sur La Structure Des Nanomélanges DPS/Pmma et DPS/HPS</b>	<b>115</b>
<b>6. Structure Des Grosses Particules Dans Les Nanoblends A Faible Force Ionique</b>	<b>117</b>
<b>IV. CONCLUSION</b>	<b>119</b>
<b>V. RÉFÉRENCES</b>	<b>120</b>

## I. Introduction

Les nanomélanges de polymères sont des matériaux constitués d'au moins deux phases élémentaires différentes, associées à l'échelle manométrique. Ils sont généralement constitués d'une phase continue, la matrice, à l'intérieur de laquelle est dispersée la seconde phase (inclusions). Les nanomélanges à base de polymères représentent un enjeu économique considérable pour de nombreuses applications industrielles (nanocomposites[1], peintures et revêtements[2], recyclages des polymères[3],...). La dispersion de nano-objets organiques ou inorganiques au sein d'une autre matrice, permet de contrôler les propriétés fonctionnelles du matériaux (mécaniques [4], thermiques [6], rhéologiques[7,8], effet barrière à l'oxygène [9]....). Ces propriétés sont contrôlées par la structure de dispersion, la dynamique des polymères et l'interface avec les inclusions [10]. Les verrous technologiques dans cette classe de matériau c'est de réduire les dimensions des nano-objets, d'augmenter la surface spécifique [5] et de contrôler la stabilité des inclusions. Ces propriétés dépendant entre autres de la méthode mise en œuvre pour réaliser de tels nanomélanges [11] :

1- En solution [12]: un solvant est incorporé permettant de gonfler la structure et faciliter le mélange des polymères. L'inconvénient de cette méthode est la présence du solvant. C'est un produit organique volatile qui est nuisant à l'environnement.

2- A l'état fondu [12]: Les deux polymères en présence d'un agent compatibilisant (copolymères blocs constituées des deux polymères ) sont introduits sous formes de granulés dans un outil de mélange type malaxeur ou extrudeuse.

3- Polymérisation In situ [13,14]: Les mélanges obtenus par polymérisation simultanée des deux polymères. Les macromolécules croissent au fur et à mesure de la réaction pour atteindre une structure à des dimensions de quelques nanomètres voir quelques micromètres.

Dans ces méthodes il est difficile d'atteindre des structures de tailles manométriques et de contrôler leurs tailles, leur formes et leurs morphologie. Il existe une autre manière de préparation des nanomélanges de polymères plus facile à réaliser [15], il s'agit des mélanges particules colloïdales où les deux constituants sont sous forme de nanoparticules polymères dispersées dans un milieu aqueux. Les matériaux solides sont fabriqués par évaporation de l'eau. La stabilité dans ces systèmes dans la phase aqueuse est régie par les répulsions électrostatiques durant tout le processus d'évaporation. A la fin du séchage on peut obtenir des films polymères où les particules minoritaires sont dispersées à l'échelle manométrique dans la matrice. Cette méthode a été utilisée ces dernières années par différents groupes de recherche pour contrôler la structure à l'échelle manométrique et étudier la relation structure – propriété mécanique des nanomélanges. Le défi dans cette méthode

c'est d'assurer la stabilité de la dispersion durant le processus de séchage. Par exemple Winnik et al [16] ont utilisé cette méthode pour préparer des nanomélanges de solutions colloïdales constitués de nanoparticules rigides de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et une matrice hôte élastique de poly-(butyl méthacrylate-co-butyl acrylate) [P(BMA-co-BA)]. Ils constatent que la dispersion des particules rigides de PMMA dépend essentiellement du rapport de diamètre des particules dures de PMMA et les particules molles de [P(BMA-co-BA)]. Quand ce rapport des diamètres est supérieur ou égale à l'unité, les particules dures sont bien dispersées autour des particules molles. A. El-Aissari et al [17] a récemment étudié l'effet de la taille et de la composition de particules de polystyrène sur la filmification des mélanges PS/PBA. Les tailles des particules PS choisies est 320nm pour les petites particules et 900nm pour les grosses particules. La taille des particules PBA est 97nm. La fraction massique des particules PS varient de 10% jusqu'à 90%. Ils constatent que pour la même fraction massique de PS, la température de filmification augmente quand on augmente la taille des particules PS dans les mélanges. Cavaillé et al [15,18] avec la même méthode et pour l'étude des propriétés mécaniques, utilisent des nanomélanges constitués d'une matrice polymère molle de polyacrylate de butyle (PBA) dans laquelle des particules rigides de polystyrène dPS sont dispersées à des hautes concentrations massiques. Il se sont intéressé à des systèmes avec des taux de concentrations massiques de polystyrène variant entre de 15% et 45% pour des particules de PS de tailles de 110nm et des particules de PBA de tailles 135nm. A l'aide du DMA (Spectrométrie d'Analyse Mécanique Dynamique) [15], ils ont étudié l'effet de la concentration des particules PS sur le variation du module de cisaillement G' des films à partir du mélange. Par DNPA [18], ils ont étudié aussi l'évolution de la morphologie du même système de mélange au cours du recuit. Toutefois il ne sont pas intéressé à l'état de dispersion des particules PS induite par l'évaporation. Cependant, d'autres auteurs se sont intéressés à l'étude de la structure des nanomélanges dans d'autres situations comme les nanomélanges hybrides polymère nanoparticules inorganiques silice/argile... . On peut citer le cas particulier des systèmes de mélanges polymères – silice largement développé dans la littérature par Rharbi et al [19,20] ou' des nanoparticules de silice (30 nm) sont dispersées à différentes concentrations massiques dans une matrice polymère molle constituée de nanoparticules (34nm) ayant une morphologie cœur – couronne. Le cœur est un copolymère composé de poly(méthyle-méthacrylate-co-butyle-acrylate) ( $T_g = 33^\circ\text{C}$ ) et la couronne est constituée de poly (acide méthacrylique) chargée qui sert à assurer la stabilité colloïdale. Les auteurs constatent que la structure finale de dispersion de la silice dans cette matrice polymère dépend de plusieurs paramètres physico- chimiques à savoir le pH du milieu (croissance des agrégats de particules de silice lorsque le pH diminue), le taux de sel (nombre d'agrégats qui augmente fortement à partir d'un taux d'électrolyte critique) , la fraction volumique de la silice et la taille de la particule

### Chapitre III : Structure des nanoparticules dans les nanoblends

de silice (pas d'effet prononcé). Dans la majorité des études qu'on vient de citer, soit que le système de mélange est constitué d'un taux massique élevé de particules soit il est constitué de particules inorganiques. Ces chercheurs ont essayé de développer des solutions spécifiques pour maîtriser la dispersion des particules dans leur systèmes de mélanges. Il n'y a pas par contre des solutions globales qui permettent de prédire la stabilité de tout type de mélanges colloïdaux au cours du séchage. Il faut trouver donc une solution globale pour maîtriser la stabilité dans divers systèmes. Dans le cas de notre étude, nous avons porté un intérêt particulier à étudier l'influence de la méthode de préparation des nanomélanges des polymères sur leurs stabilités colloïdales en tenant compte de différents paramètres physico-chimiques. Nos mélanges sont réalisés à partir de nanoparticules de polystyrène dans l'eau incluses dans une autre matrice polymère qui est sous forme aussi de nanoparticules dans l'eau. Le produit final est obtenu simplement via l'évaporation de l'eau. Ce système de mélange paraît très simple de point de vue physico-chimique et dont la stabilité des inclusions de polystyrène est probablement assurée uniquement par les répulsions électrostatiques entre particules. Maintenant la question qui doit se poser : quels sont les facteurs clés qui contrôlent la structure finale de dispersion des nanoparticules de polystyrène dans ces matrices polymères ?

- Est-ce que c'est la différence de charge électrique entre les inclusions et la matrice polymère ?
  - Est-ce que la longueur de répulsion  $K^{-1}$  ?
  - Est-ce que leurs potentiels Zêta ?
  - Est-ce que la nature du polymère de la matrice hôte ?
  - Est-ce que la géométrie ou le rapport des tailles avec les particules de la matrice hôte?

Nous avons porté un intérêt particulier à l'étude des mélanges constitués de nanoparticules dPS comme inclusions et les polymères suivants comme matrices (PBMA, PBA, hPS et PMMA).

Pour comprendre la stabilité de tels systèmes de mélanges, on commence en premier lieu par caractériser les nanoparticules et chaque matrice polymère. Leur charges, leur potentiels électriques et leur stabilités colloïdales en présence de force ionique. Par la suite on prépare des nanoblends contenant de faibles concentrations massiques de particules dPS à 2 et 6% dans ces différentes matrices polymères. La structure finale des nanoparticules de polystyrène dans ces nanomélanges est vérifiée à l'aide de la diffusion des neutrons aux petits angles.

## **II. Préparation et Caractérisation des particules colloïdales**

Pour étudier la structure des nanomélanges, nous avons synthétisé différentes matrices polymères (PBMA réticulée, PBMA non réticulée, PBA, PMMA et hPS). Toutefois, avant d'étudier la structure des particules dPS dans ces matrices polymères, on va décrire dans cette section leur caractéristiques initiales à savoir la taille, la masse molaire, l'extrait sec, la charge électrique et le potentiel Zêta. Une description du mode opératoire du titrage conductimétrique et des mesures électrocinétiques sera abordé.

### **1. Préparation des particules**

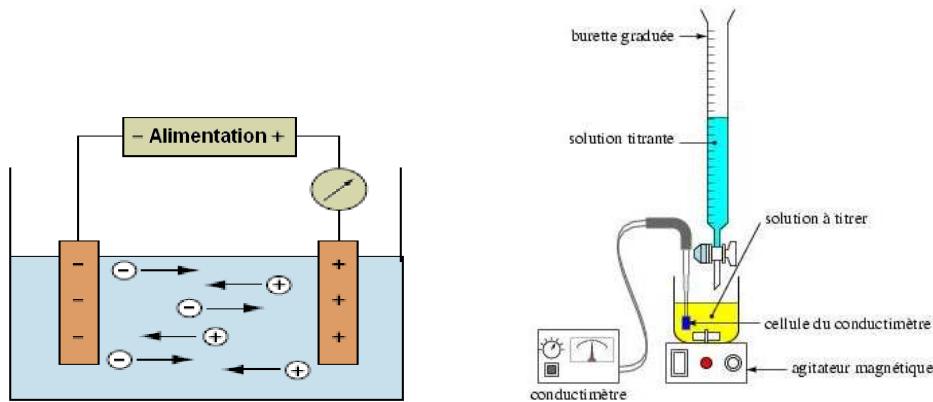
Les solutions de latex sont fabriquées par polymérisation en émulsion. Les produits utilisés sont le styrène (St, 99%, Aldrich), le méthacrylate de butyle (BMA, 99% Aldrich), méthacrylate de méthyle (MMA, 99% Aldrich), l'acrylate de butyle (BA, 99% Aldrich), le surfactant dodécylsulfate de sodium (SDS, 99%, Aldrich), l'initiateur peroxydisulfate de potassium (KPS, 99%, Aldrich), et l'eau distillée. Les particules de polystyrène sont synthétisées à 2% en poids par rapport à la masse d'eau. En revanche, les particules de latex de PBMA, PBA ont été synthétisées à 10% en poids par rapport à la masse d'eau. La taille des particules a été caractérisée par la diffusion quasi-élastique de la lumière (Malvern Zetasizer 4000) et microscopie électronique à balayage (CARL ZEISS / Ultra 55). Le latex de polystyrène a un extrait sec de 2,05%. La taille des particules de polystyrène est de 30nm avec une température de transition vitreuse Tg mesurée par DSC (Mettler Toledo 922) donne 98°C au 2<sup>ème</sup> chauffage à une vitesse de balayage de 10°C/min. Son poids moléculaire est mesuré par chromatographie par perméation de gel (GPC) (Waters 410) dans le THF. On obtient une masse molaire en poids de 305600 g/mole et un indice de polymolécularité de 1.724. Pour les différentes matrices de PBMA et PBA utilisées dans notre étude, ci dessous un résumé de leurs caractéristiques.

	Diamètre (nm)	Extrait sec %
<b>PBMA Rét 10%</b>		
040609-1	102	8,39
040609-2	66	8,76
070209-1	48	10,99
<b>PBMA Non Rét</b>		
050609-1	101	8,55
050609-2	61	8,06
110609-1	37	13,21
<b>PBA Non rét</b>		
070609-1	78	8,21
070609-2	58	8,95
090609-2	36	7,14
<b>PMMA 10% Non Rét</b>		
080609-1	61	8,83
080609-2	47	8,44
090609-1	39	7,91
<b>h-PS Non Rét</b>		
150609-1	50	6,33
<b>h-PS</b>		
020108-1	30	2,05

Tableau 1. Diamètres et extraits secs des matrices utilisées.

## 2. Caractérisation de la charge électrostatique des particules colloïdales

Afin d'éliminer le tensioactif et les autres électrolytes présents dans la solution colloïdale de latex, on procède à l'opération d'échange d'ions selon la procédure décrite par Vanderhoff et al [22]. On mélange à une proportion de 5 à 10% par rapport à la masse du latex, des résines dites échangeuses d'ions. C'est un mélange 50 :50 % de résines cationiques et anioniques {HCR-S[H<sup>+</sup>] et SBR[OH<sup>-</sup>]: 1:1}( Dowex® Marathon® MR-3, Aldrich). Cette résine peut capter des cations comme le sodium et le potassium [K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>] et des anions comme les sulfates [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] et en même temps elle échange contre les ions [H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>]. Ensuite, on filtre ces solutions pour exclure les billes de résines. Avant de décrire le protocole expérimental du titrage conductimétrique, nous rappelons brièvement que la conductivité est la capacité d'une solution à conduire un courant électrique. La conductivité est une mesure donc de la concentration totale d'ions dans une solution.



Schema 1. (gauche) Descriptif d'un conductimètre. (droite) Dispositif utilisé pour le titrage conductimétrique des latex.

Les dispersions des latex filtrés une fois pesées, sont placées dans un bêcher en pyrex à température ambiante muni d'un agitateur magnétique. Une burette graduée contenant une solution diluée du titrant NaOH préparée à une concentration 0,1 mol/L. La sonde du conductimètre est calibrée par trois différentes solutions d'étalons (Crison CM35), on procède à la mesure de la conductivité spécifique initiale du latex avant l'ajout de NaOH. Ensuite, le titrant est ajouté en très petits incrément ( ~ 0,1 ml) et le changement de la conductivité est noté manuellement (Schéma 1). On présente dans la figure 1 un exemple de courbe de titrage conductimétrique pour les particules PS 30nm mesurée à 25°C.

Le point d'intersection correspond à la neutralisation des acides forts (groupements sulfates)[21]. Ce point d'équivalence est régi par l'équation 1 ci dessous [22]:



La première diminution de la conductivité est due au remplacement des ions  $H^+$  plus mobiles par les ions  $Na^+$  moins mobile, donc la conductivité diminue. Ensuite, on assiste à une augmentation de la conductivité due à l'augmentation de la concentration des ions libres de  $Na^+$  et  $OH^-$ . L'allure trouvée est typique au titrage d'un acide fort par une base forte. La pente de la partie descendante de la courbe de titrage est inférieure à la pente ascendante, alors qu'on trouve dans le cas d'un titrage d'un acide fort comme l'acide chlorhydrique par une base forte comme l'hydroxyde de sodium, une pente descendante supérieure à la pente ascendante. Cela est due à la mobilité limitée des counterions  $Na^+$  et  $H^+$  dans la double couche électrique entourant la surface des particules.

Dans notre cas, tous les latex utilisés ont une masse volumique  $\rho \sim 1 \text{ g/cm}^3$ , on calcule la charge en moles par gramme ou la charge surfacique en  $C/m^2$  des particules colloïdales en utilisant les deux relations suivantes et sont listés dans le tableau 2:

$$\text{Charge (moles/g)} = \frac{V_{e,\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{M_0 \cdot \Phi} \quad [22]$$

$$\text{Charge (C/m}^2\text{)} = e \cdot N_a \cdot \left( \frac{D}{6} \right) \cdot \left( \frac{V_{e,\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{V_0 \cdot \Phi} \right) \quad [24]$$

$M_0$ = Masse initiale du latex titrée (g),  $V_0$ = Volume initiale du latex titré (mL),  $C_{\text{NaOH}}$ = Concentration de NaOH =  $10^{-1}$  mol/L,  $C'_{\text{NaOH}}$ = Concentration de NaOH =  $10^2$  mol/L,  $V_{e,\text{NaOH}}$ = Volume de NaOH au point d'équivalence (mL),  $\Phi$  = Fraction massique (%), D = Diamètre de la particule (m), e = Charge élémentaire  $\sim 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  et  $N_a$  = Nombre d'Avogadro =  $6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

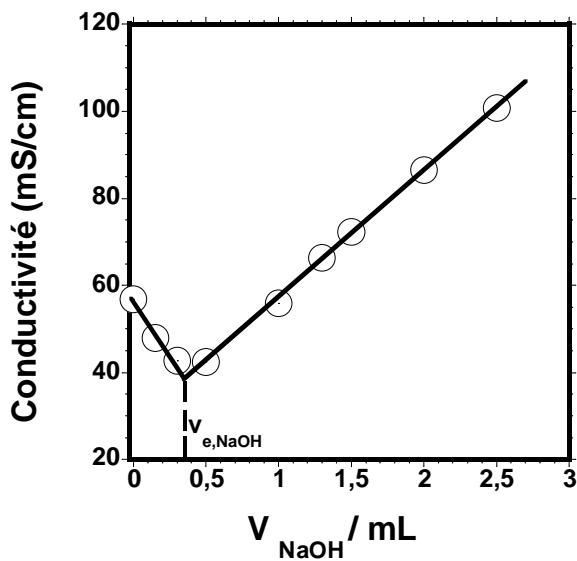


Figure 1. Courbe de titrage conductimétrique mesurées à 25°C par la soude NaOH 0,1Mol pour les particules PS 30nm.

	D(nm)	Extrait sec %	Masse titrée (g)	Volume Equiv. (ml)	Charge $\times 10^{-5}$ (moles/g)	Charge $\times 10^{-2}$ (C/m <sup>2</sup> )
<b>PBMA Rét 10%</b>						
040609-1	<b>102</b>	8,39	24,10	0,22	<b>1,09</b>	<b>1,78</b>
040609-2	<b>66</b>	8,76	22,89	0,30	<b>1,49</b>	<b>1,57</b>
070209-1	<b>48</b>	10,99	22,90	0,58	<b>2,30</b>	<b>1,78</b>
<b>PBMA Non Rét</b>						
050609-1	<b>101</b>	8,55	21,75	0,11	<b>0,59</b>	<b>0,96</b>
050609-2	<b>61</b>	8,06	21,41	0,16	<b>0,93</b>	<b>0,90</b>
110609-1	<b>37</b>	13,21	9,25	0,27	<b>2,2</b>	<b>1,31</b>
<b>PBA Non rét</b>						
070609-1	<b>78</b>	8,21	21,27	0,11	<b>0,63</b>	<b>0,78</b>
070609-2	<b>58</b>	8,95	21,42	0,11	<b>0,57</b>	<b>0,53</b>
090609-2	<b>36</b>	7,14	10,63	0,26	<b>3,42</b>	<b>1,97</b>
<b>PMMA Non Rét</b>						
080609-1	<b>61</b>	8,83	22,44	0,14	<b>0,70</b>	<b>0,69</b>
080609-2	<b>47</b>	8,44	24,94	0,13	<b>0,62</b>	<b>0,46</b>
090609-1	<b>39</b>	7,91	43,04	0,73	<b>2,14</b>	<b>1,34</b>
<b>h-PS</b>						
150609-1	<b>50</b>	6,33	38,26	0,27	<b>1,11</b>	<b>0,90</b>
020108-1	<b>30</b>	2,05	26,05	0,37	<b>6,93</b>	<b>3,33</b>

Tableau 2. Caractérisation conductimétrique des latex à 25°C. Le titrant est NaOH 0.1 M.

On remarque que la charge massique des solutions colloïdales de PBMA réticulée et non réticulée augmente quand la taille des particules diminue. La charge massique passe de  $1,09 \times 10^{-5}$  moles/g pour des particules de PBMA réticulée de 102nm à  $2,30 \times 10^{-5}$  moles/g pour des particules de 48nm. Pour les matrices PBA et PMMA, on constate une légère disparité dans la dépendance de la charge massique avec la taille des particules. La charge massique en passant d'une petite à une grande particule, elle diminue tout d'abord puis elle augmente. Toutefois, Quand on compare toutes les matrices PBMA, PBA et PMMA entre elles en terme de charge par unité de surface, on constate une même évolution avec la taille des particules : La charge surfacique en passant d'une petite vers une grande particule, elle diminue en premier lieu puis elle augmente. Quand on compare les différentes matrices entre elles par rapport à la même taille, on remarque que les matrices PBMA réticulée ou non réticulée et PMMA présentent quasiment la même charge surfacique ( $\sim 1,32 \times 10^{-2}$

C/m<sup>2</sup>) avec toutefois une valeur supérieure par rapport aux autres matrices de la charge massique et surfacique de la matrice PBA.

Pour les particules de polystyrène de 30nm, elles possèdent une charge massique 3 fois supérieure à celles des matrices PBMA et PMMA et 2 fois supérieure à celle de la matrice PBA. Par contre, la charge surfacique des particules PS 30nm est ~ 1,7 fois supérieure à celle du PBA et ~ 2,5 fois supérieure à celles des autres matrices.

### **3. Caractérisation du potentiel électrique des particules**

On mesure le potentiel zêta des particules colloïdales en évaluant leurs déplacements dans un champ électrique connu. Les colloïdes sont placés dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux compartiments contenant des électrodes et d'une chambre de connexion. Une tension appliquée entre les deux électrodes produit un champ électrique uniforme dans la chambre de connexion et les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. Le potentiel Zêta ( $\xi$ ) est accessible expérimentalement par des mesures electrocinétiques en mesurant la mobilité de la particule (dite mobilité électrophorétique) dans un champ électrique par la relation de Henry [26] :

$$U_E = \frac{2\epsilon\xi}{3\eta} f(\kappa R)$$

$U_E$  est la mobilité électrophorétique,

$\eta$  est la viscosité de la phase continue,

$\epsilon$  est la constante diélectrique du liquide,

$K$  est l'inverse de (la longueur de Debye = l'épaisseur de la double couche électrique),

$R$  est le rayon de la particule,

Le facteur  $f(\kappa R)$  dépend de la taille, de la forme et de la force ionique des particules. Dans le cas d'une particule sphérique, et si ( $KR$ ) est supérieure à 100, la relation se simplifie selon l'équation de Smoluchowski ou'  $f(\kappa R) = 3/2$  [25]:

$$\xi = U_E \cdot \frac{\eta}{\epsilon}$$

Cette relation simple permet, à partir des mobilités électrophorétiques, d'accéder au potentiel Zêta lorsque le champ électrique appliqué est connu. On présente ci dessous, les résultats de mesure de potentiel Zêta de tous les latex étudiés. Les mesures de potentiel Zêta sont réalisées à 20°C sous

un angle d'incidence du faisceau Laser de  $13^\circ$  avec un Zetasizer commercial (Zetasizer NanoZS, Malvern, France) au CERMAV. La lumière qui traverse la cellule de mesure est atténuée automatiquement en fonction de la turbidité des solutions des latex. Les valeurs de potentiel Zêta sont déterminées en utilisant la relation de Smoluchowski citée plus haut. La tension appliquée lors des mesures est de 40V. Les valeurs de potentiel Zêta sont moyennées sur dix mesures répétées et données avec une précision de  $\pm 5\text{mV}$ . Après l'échange d'ions (élimination du tensioactif), on injecte 1 mL de latex dans la cellule du Zetasizer Nano. Entre chaque série de mesures et une autre, les cellules sont lavées abondamment par de l'eau distillée et séchées à l'air ambiant.

### **3.1 Potentiel électrique des particules en absence de sel**

On représente dans la figure 3 les résultats des mesures de potentiel Zêta des solutions des matrices PBMA réticulée, PBA et les particules PS-30nm. On remarque que la valeur absolue du potentiel Zêta augmente quand le diamètre des particules de la matrice diminue. On note que la valeur du potentiel électrique des particules de polystyrène est similaire à celle de la matrice PBMA. La courbe de décroissance  $\xi(D)$  du PBA est sensiblement plus élevée que  $\xi(D)$  du PBMA et PMMA. Vue la disparité des résultats de titrage conductimétrique des matrices, nous ne pouvons pas expliquer cette différence en terme de densité de charge des matrices.

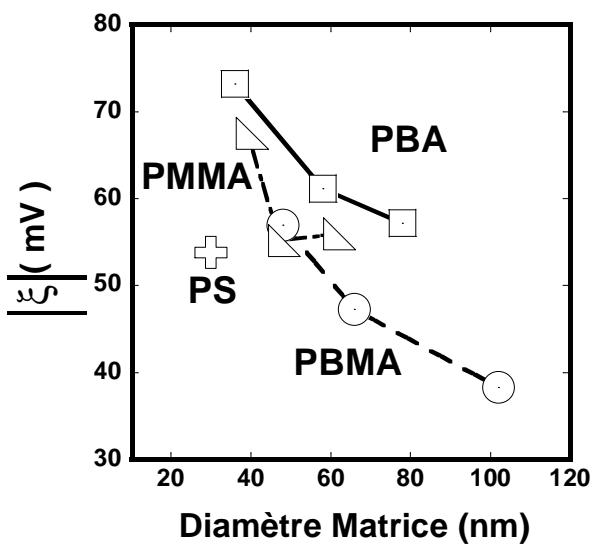


Figure 3. Evolution du potentiel Zêta en fonction de la taille des particules PBMA réticulée (□), PBA non réticulée(○) et PMMA non réticulée ( $\Delta$ ). Le potentiel Zêta du PS-30nm est inséré pour comparaison.

### 3.2 Potentiel électrique des particules en présence de sel

Au cours de la formation du film, l'évaporation à fur et à mesure de l'eau peut conduire alors à une augmentation de la concentration des électrolytes contenus initialement dans la solution, cela peut induire la flocculation des particules. L'étude de l'effet du sel sur leurs stabilités s'avère donc nécessaire. On va étudier la variation du potentiel électrique en fonction de la force ionique. Pour les mesures d'électrophorèses, la masse du latex ainsi que le rapport de dilution du latex est inchangée (0,16 g de latex par gramme de solution de sel), sauf la concentration du sel a été variée. On s'est limité à une concentration maximale de NaCl de 60 mmol/L car au delà, on assiste à une oxydation et une dégradation des anodes de la cellule de mesure.

#### 3-2-1- Potentiel électrique des particules constituant la matrice

On représente dans la figure 4 la courbe de variation du potentiel Zêta avec la concentration molaire du sel NaCl. On remarque que la tendance de diminution du potentiel électrique des particules de PBMA et PBA est quasiment similaire en présence du sel monovalent de chlorure de sodium ou divalent en présence du dichlorure de calcium. La valeur initiale du potentiel Zêta du PBA est supérieure à celui de la matrice PBMA. Toutefois, les deux matrices atteignent la même limite avec un peu de différence dans le cas du sel CaCl<sub>2</sub> qui peut être attribuée en partie à la barre d'erreur des mesures.

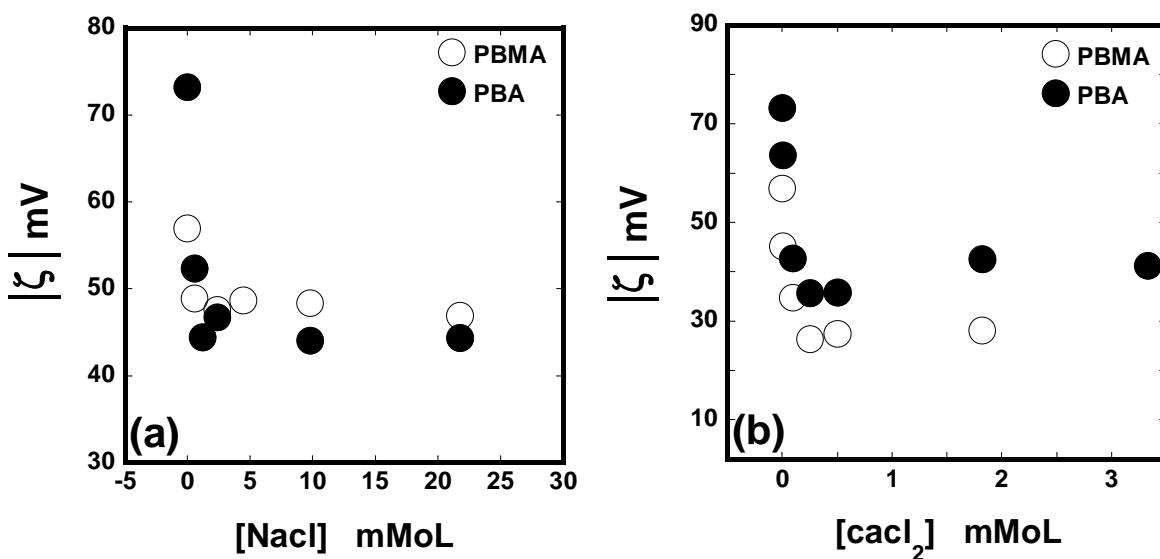
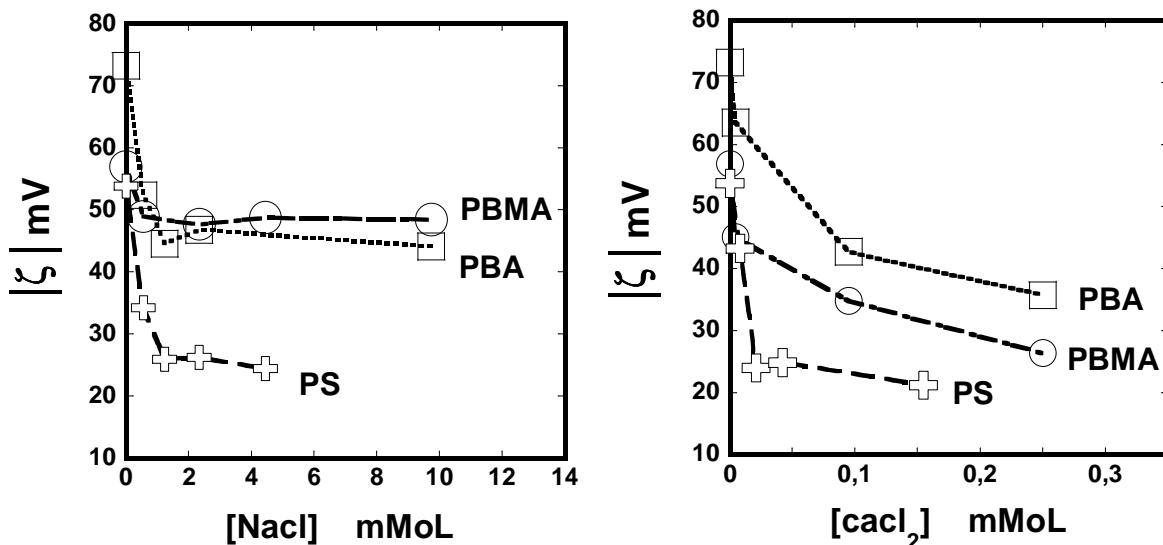


Figure 4. Evolution du potentiel Zêta du latex PBMA 48nm et PBA 36nm avec [NaCl] (a) et [cacl<sub>2</sub>] (b).**3-2-2- Potentiel électrique des particules inclusions**

On remarque que les particules de polystyrène présentent la même tendance de décroissance du potentiel électrique vis à vis de la force ionique (figure 5). Toutefois, il est beaucoup plus sensibles aux variations de [NaCl] et [CaCl<sub>2</sub>] que les matrices PBA et PBMA. dans le cas des particules de polystyrène, la chute est rapide même pour les faibles concentrations des sels. La valeur finale de  $\xi$  atteinte en présence Nacl ou cacl<sub>2</sub> est plus faible dans le cas du polystyrène par rapport aux matrices PBMA et PBA. Pour tous les polymères investigués ici, on remarque que la concentration de début d'agrégation en présence de cacl<sub>2</sub> est au moins 20 fois inférieure à celle en présence de Nacl. Cela sera expliqué dans la prochaine section de ce paragraphe.

Figure 5. Evolution du potentiel Zêta du latex PS 30nm avec [NaCl] (a) et [cacl<sub>2</sub>] (b).  $\xi$ (PBMA) vs. [NaCl] et [cacl<sub>2</sub>] et  $\xi$ (PBA) vs. [NaCl] et [cacl<sub>2</sub>] est inséré dans la courbe pour comparaison.**4. Estimation du potentiel de debye  $\kappa^{-1}$  des particules colloïdales**

D'après ces études de potentiel ZêTA, on peut conclure que la particules sont encore chargées. L'agrégation est donc contrôlée par la portée des répulsions électrostatiques exprimée par la diminution de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ . Dans ce cas, est ce que le potentiel répulsif  $V_R$  est le même pour toutes les particules des inclusions et des matrices ?. Puisque on n'a pas le moyen de le mesurer, on regarde la floction des solutions colloïdales par voie visuelle et on essaye d'estimer le potentiel

d'écrantage  $\kappa^{-1}$ . La théorie DLVO suggère que la stabilité d'une particule dans une solution est dépendante de l'énergie d'interaction totale  $\mathbf{V}_T = \mathbf{V}_A + \mathbf{V}_R$ . Cette théorie énonce qu'une barrière énergétique résultant des forces répulsives empêchent deux particules de s'approcher l'une de l'autre et d'adhérer l'une à l'autre. Si les particules ont une répulsion suffisamment importante, la dispersion résistera à la flocculation et le système colloïdal sera stable. Cependant si aucun mécanisme de répulsion n'existe, la flocculation peut alors apparaître (voir schéma 2). Le terme  $V_A$  correspond à la force attractive de Van der Waals donnée par  $\mathbf{V}_A = -(\mathbf{H}/12\pi)(1/D^2)$  [23] où  $D$  est la distance interparticules et  $H$  est la constante de Hamaker ( $\sim 2,2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ). Le potentiel de répulsion  $V_R$  est défini par la relation suivante :  $\mathbf{V}_R = 64 \kappa^{-1} n^\circ K_B T \exp(-\kappa D)$  [23] où  $n^\circ$  est la densité en nombre des ions électrolytes ( $\text{m}^{-3}$ ) et  $\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  défini par

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r K_B T}{e^2 \sum n_i^\circ z_i^2}}$$

$$= \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2000 F^2 I}} \quad \text{avec : } \epsilon_r, \epsilon_0, K_B \text{ et } R \text{ sont la charge élémentaire, permittivité du vide, permittivité}$$

du milieu, la constante de Boltzmann et la constante des gaz parfaits respectivement, et  $n_i^\circ, z_i$  sont la densité en nombre des ions de valences  $z_i$ .  $F = \text{Constante de Faraday} = eN_A = 96.485 \times 10^3 \text{ C mol}^{-1}$ ;

$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$  est la force ionique,  $c_i$ ,  $z_i$  sont la concentration (mMoles/L) et la valence des espèces

ioniques respectivement [23].  $\kappa^{-1} = \frac{0,304}{\sqrt{c}} \text{ nm}$  dans le cas d'un sel monovalent et  $\kappa^{-1} = \frac{0,176}{\sqrt{c}} \text{ nm}$

dans le cas d'un sel divalent [23].

On a l'énergie totale  $\mathbf{V}_T = -(\mathbf{H}/12\pi)(1/D^2) + 64\kappa^{-1} n^\circ K_B T \exp(-\kappa D)$ . Pour que l'agrégation prenne lieu, il faut que  $\mathbf{V}_T = 0$  et  $\frac{dV_T}{dD} = 0$ , c'est à dire il faut que :

$$-(\mathbf{H}/12\pi)(1/D^2) + 64\kappa^{-1} n^\circ K_B T \exp(-\kappa D) = 0 \quad \text{et} \quad (2\mathbf{H}/12\pi)(1/D^3) - 64 n^\circ K_B T \exp(-\kappa D) = 0$$

Cela nous donne la **concentration critique de coagulation ou d'agrégation** noté  $C_c$ .  $c \propto z^{-1/6}$ .

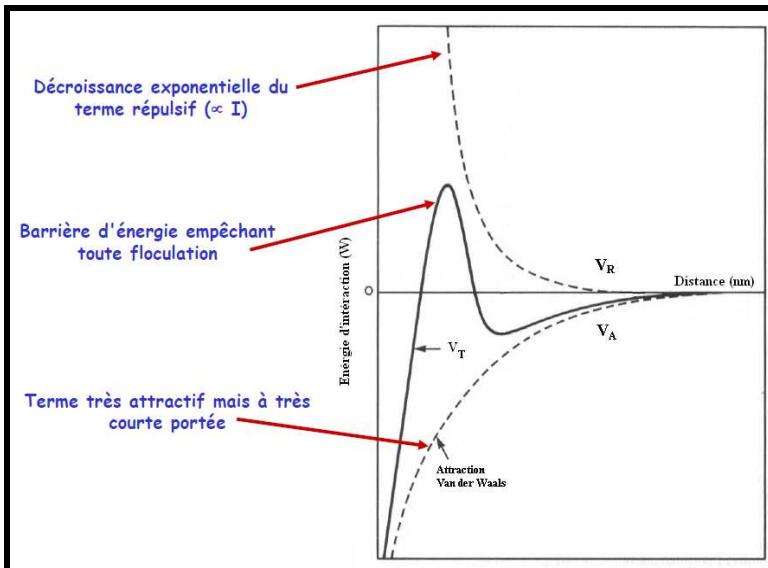


Schéma 2. Variation des énergies potentielles en fonction de la distance inter-particulaire.

Pour une taille donnée de particules, la hauteur de la barrière dépend essentiellement des facteurs suivants :

1 - Le potentiel Zéta et la charge de surface. Une valeur élevée du potentiel électrique augmente  $V_R$  sans modifier  $V_A$ .

2 - La concentration des ions de l'électrolyte ou force ionique . Leur augmentation provoque l'abaissement de  $V_R$  par diminution de la longueur de Debye  $k^{-1}$ .

Nous avons procédé à des observations visuelles de l'évolution de la floculation des différentes solutions de latex en fonction de la concentration du sel Nacl ajouté. La concentration du sel est variée entre 0 et 588 mMol. Le temps d'observation total est de 45 minutes.

#### 4.1 Particules inclusions (polystyrène)

Nous avons préparé différentes solutions aqueuses de sel de chlorure de sodium à différentes concentrations molaires. Nous gardons la concentration du latex de polystyrène à 0,35% en masse, c'est seulement la concentration su sel qu'on fait varier.

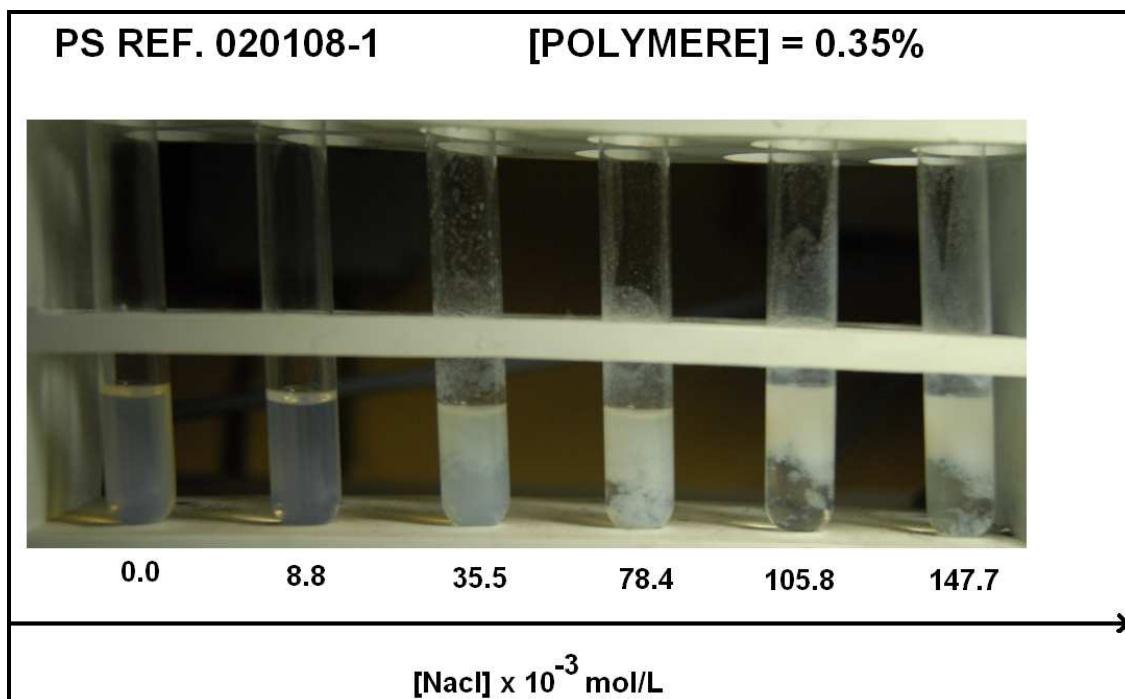


Figure 6. Observation visuelle de l'évolution de la flocculation du latex PS en fonction de la concentration du sel pour une concentration en polymère de 0,35% pour un temps d'observation de 45minutes.

On observant l'évolution de la flocculation du latex de polystyrène pour chaque concentration du sel, on constate que l'apparence du latex passe d'une solution transparente sans sel à une apparence de plus en plus turbide quand on augmente la concentration du sel. Au dessous de [NaCl] de 8,8 mM, les particules de polystyrène sont encore stables. On constate que le phénomène d'agrégation prend lieu entre 8,8 mM et 35 mM. Par contre, la flocculation totale des particules de polystyrène est dans le domaine de concentrations du sel entre 35,5 mM et 78,4 Mm. La séparation de phase polymère – eau correspond à une [NaCl] de 105,8 mM au bout de 45 minutes. La figure (7) ci dessous montre l'évolution de la longueur de debye  $\kappa^{-1}$  en fonction de [NaCl] dans la solution de latex de polystyrène. On remarque que la longueur d'écran  $\kappa^{-1}$  diminue quand la concentration molaire du sel NaCl augmente.

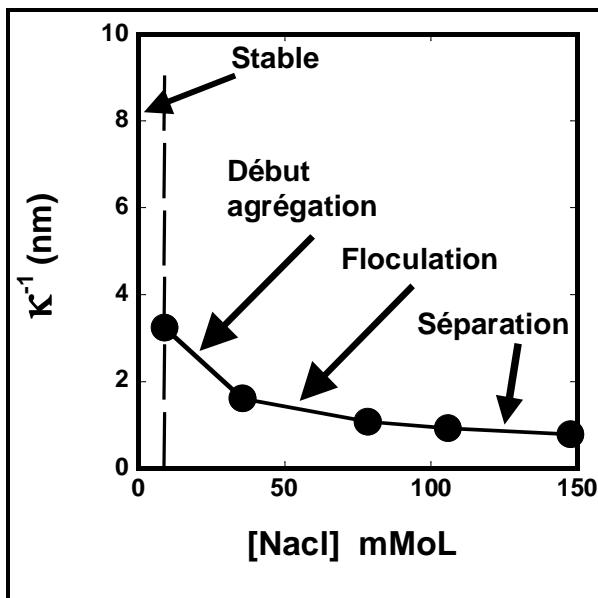


Figure 7. Evolution de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  du latex PS 2wt% 30nm avec la [NaCl].

La longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  passe de 3.24 nm pour [NaCl] de 8.8 mM à 1.61 nm pour [NaCl] de 35.5 mM. Quand la longueur de Debye s'approche de 1 nm, le latex de polystyrène présente une séparation de phase. Cette séparation est totale pour une longueur de Debye de  $\kappa^{-1}$  de 0.80 nm.

#### 4.2 Comparaison des particules de la matrice PBMA et PBA

Avec la même procédure décrite auparavant pour le latex de polystyrène, nous observons visuellement l'évolution de la flocculation des solutions colloïdales de PBMA et PBA avant et après l'ajout progressif du sel de chlorure de sodium. On remarque que de point stabilité colloïdale, les deux matrices PBMA et PBA se comportent pratiquement de la même façon. Une zone de concentrations de sel NaCl au dessous de 35 mM correspond à un domaine de stabilité des particules PBMA et PBA (solutions translucides). Le phénomène d'agrégation et de flocculation prennent lieu entre 35 mM et 78 mM de NaCl. Toutefois, la séparation de phase dans le latex de PBMA prend lieu à [NaCl] de 105,8 mM. Dans le cas de la matrice PBA, la séparation de phase prend lieu pour [NaCl] entre 392 mM et 588 mM. Ces valeurs nous indiquent que les solutions colloïdales de PBMA et PBA sont plus stables par rapport au latex de polystyrène ou' les phénomènes d'agrégation, de flocculation et de séparation de phase prennent lieu dans un domaine de concentrations de sel plus faible que les matrices PBMA et PBA. La longueur  $\kappa^{-1}$  qui correspond au début de la flocculation vaut ~ 3 nm dans le cas des particules de polystyrène et ~ 1 nm dans le cas des matrices PBMA et PBA.

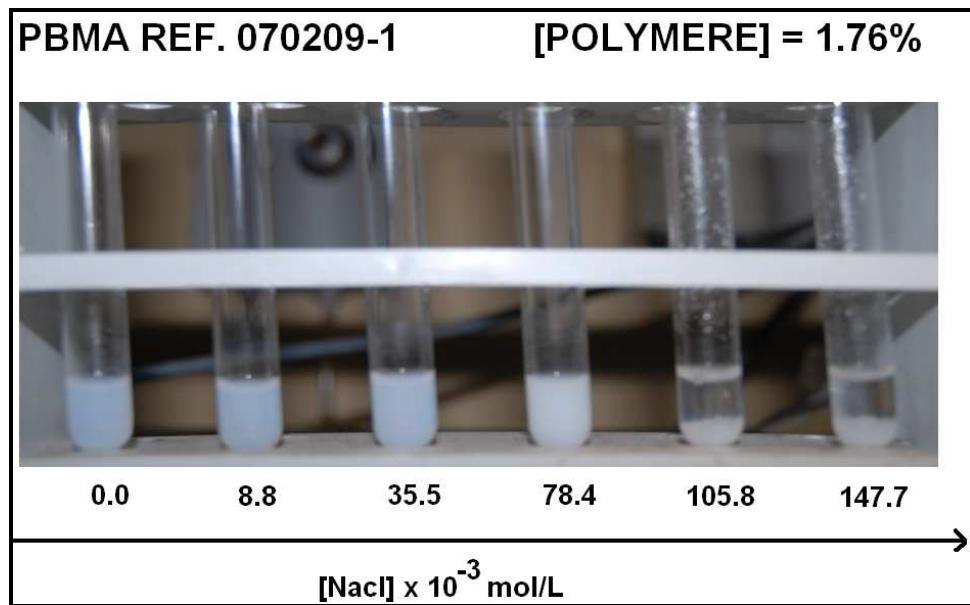


Figure 8. Observation visuelle de l'évolution de la floction du latex PBMA 48nm en fonction de la concentration du sel pour une concentration en polymère de 1,76% pour un temps d'observation de 45minutes.

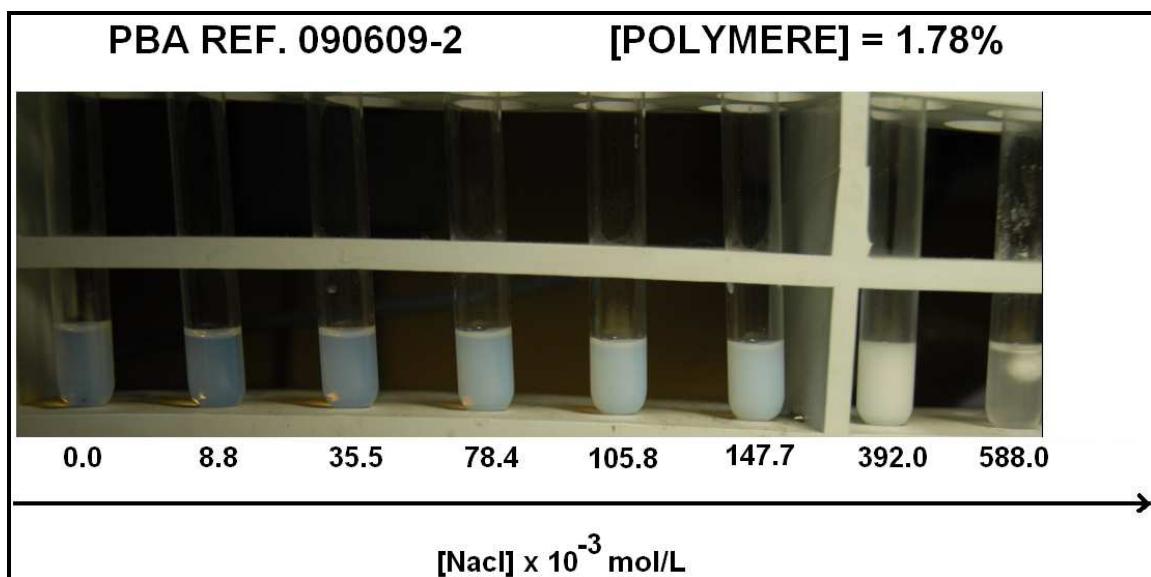


Figure 9. Observation visuelle de l'évolution de la floction du latex PBA 36nm en fonction de la concentration du sel pour une concentration en polymère de 1,76% pour un temps d'observation de 45minutes.

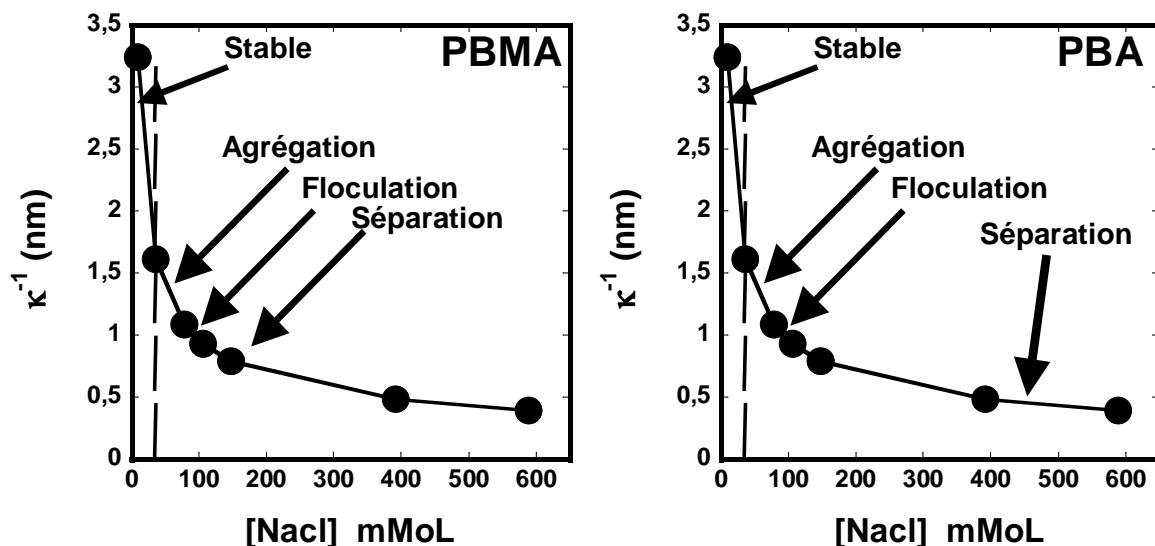


Figure 10. Evolution de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  des suspensions colloïdales PBMA et PBA avec la [NaCl].

### **III. Structure des particules dPS dans les différentes matrices**

#### **1. Préparation des films nanomélanges**

Les nanomélanges ont été préparés par séchage d'un mélange de suspension de particules de polystyrene deutéré dPS et particules hydrogénées de PBMA, PBA, PMMA et PS hydrogéné. La concentration massique des inclusions de dPS (30nm) dans la matrice est de 2% et 6%. Pour étudier l'effet de la force ionique et du pH sur la structure des nanomélanges, une série d'échantillons dPS/Matrices contenant des taux de sel NaCl et de NaOH variables ont été préparé. Les solutions des mélanges dPS/Matrices sont séchées à température contrôlée à 56°C. Le temps de séjour des échantillons de mélange dans le four est de 2 jours pour une élimination totale de l'eau. Dans le cas des nanomélanges à base des matrices PBMA réticulée ( $T_g = 50^\circ\text{C}$ ), PMMA ( $T_g = 120^\circ\text{C}$ ) et hPS, on obtient des films avec craquelure. Cependant, dans le cas des mélanges en présence des matrices PBMA non réticulée ( $T_g \sim +28^\circ\text{C}$ ) ou PBA ( $T_g \sim -47^\circ\text{C}$ ), on obtient des films continus. La procédure de préparation des mélanges à partir des particules dPS et les matrices PBMA réticulées, hPS ou PMMA peut être représentée par le schéma 3:

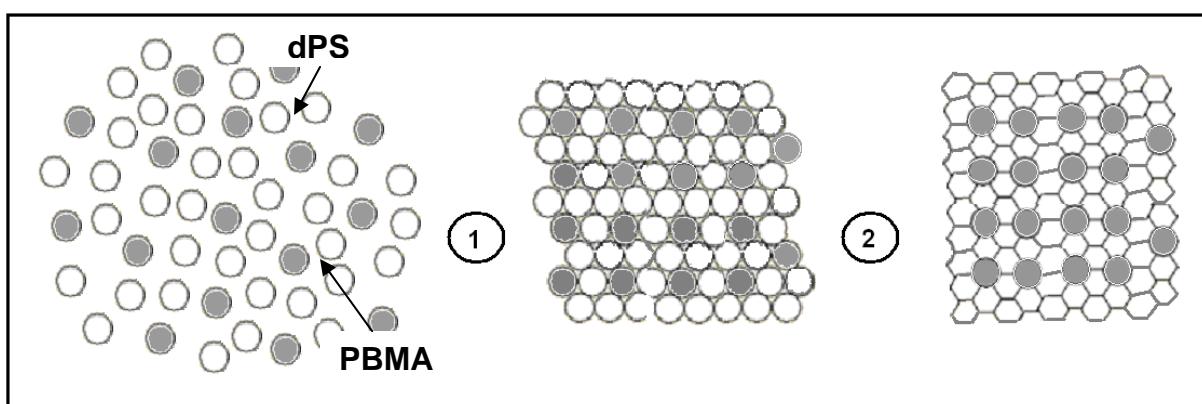


Schéma 3. Etapes de filmification à partir des mélanges dPS/PBMA Réticulée.

Le séchage des mélanges dPS/Matrices rigides (PMMA, hPS) ou dPS/PBMA réticulée donnent des films craquelés alors que le dPS/PBA ou dPS/PBMA non réticulée donne des films continus. Dans le cas des films nanomélanges craquelés, un concassage doux de ces films nous permet d'obtenir des poudres de matière de l'ordre de 0.1 mm. Une masse de 105 mg de cette poudre est ensuite incorporée entre deux disques en quartz séparés par un espaceur en métal de 12 mm de diamètre et

1.2 mm d'épaisseur, ce qui nous permet d'avoir un bon contrôle de l'épaisseur des échantillons à mesurer. Dans le cas des nanoblends préparés à partir des matrices PBA ou PBMA non réticulée, les films sont continues. On découpe une section de diamètre 15mm qu'on place directement dans la cellule de mesure puisque l'épaisseur du film est uniforme. Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sont effectuées dans le spectromètre PAXY à Orphée Saclay. Les neutrons diffusés, captés dans un multi-détecteur bi-dimensionnel XY, sont regroupés selon une moyenne circulaire permettant d'avoir des spectres d'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction du module du vecteur de diffusion ( $q$ ). La gamme des valeurs de  $q$  accessibles est entre  $0.0035 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ .

## **2. Structure des nanoblends dPS dans le PBMA**

Nous allons nous intéresser dans un premier lieu aux petites particules de polystyrène dispersées dans les matrices de PBMA et par la suite nous montrons des résultats sur des particules de dPS de tailles plus grandes dans la même matrice. On utilise deux matrices PBMA : une non réticulée et une autre réticulée à 10%. On commence par des analyses des mélanges en absence d'additifs (sel, soude) et par la suite on analyse l'effet de la force ionique sur la structure des nanoblends.

### **2.1 Nanoblends préparés à faible force ionique**

Nous présentons dans la figure 11 (a) le spectre de diffusion  $I(q)$  de nanoblends contenant 2% de particules dPS 30nm dans la matrice PBMA réticulée de taille 38nm. Le signal de diffusion  $I(q)$  de particules dans un milieu donné est donné par l'équation suivante :

$$I(q) = \phi v \Delta\rho^2 \cdot P(q) \times S(q) \quad [29]$$

Où  $P(q)$  est le facteur de forme,  $\Delta\rho$  est le facteur de contraste,  $\phi$  est la fraction volumique,  $v$  est le volume de la particule. Si on suppose que le facteur de structure  $S(q)$  vaut 1 (dispersion de particules trop diluées, fraction volumique <0.1%), on peut filtrer l'intensité expérimentale  $I(q)$  selon le modèle de sphères dures avec un facteur de forme  $P(q)$  en tenant compte d'une polydispersité log-normale  $f(R, \sigma)$  :

$$P(q) = \frac{9}{q^6} \left[ \frac{\sin(qR_0) - (qR_0)\cos(qR_0)}{R_0^3} \right]^2 ; \quad f(R, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{R \cdot \sigma} \times \exp \left( -\frac{\ln \left[ \frac{R}{R_0} \right]^2}{2\sigma^2} \right)$$

avec  $R_0$  est le rayon moyen de la particule et  $\sigma = p.R_0$  où  $p$  est l'indice de polydispersité. La qualité du fit nous donne des informations sur la manière avec laquelle les particules dPS sont dispersées dans la matrice PBMA. Le meilleur fit correspond à un indice de polydispersité PDI de 25% et à un diamètre de 26nm similaire au diamètre hydrodynamique trouvé par DLS (30nm). Je rappelle que ces particules sont synthétisées par polymérisation en émulsion classique et c'est évident d'avoir des particules polydispersées avec une telle taille. Par DLS, le programme CONTIN nous donne une estimation grossière du PDI de l'ordre de 23% similaire au PDI trouvé par le fit de l'intensité  $I(q)$ . Si on fit la courbe expérimentale  $I(q)$  pour une fraction volumique de 2% au lieu de (~0%) utilisé auparavant, on trouve pour le meilleur fit une polydispersité de 20% et un diamètre de 28nm. Ainsi, on obtient la même qualité et pratiquement les mêmes valeurs du fit en utilisant une fraction de (~0%) ou 2%. La superposition quasiment parfaite entre l'intensité  $I(q)$  et le fit par le facteur de forme  $P(q)$  d'après le résidu (figure 11(b)) nous informe que les particules dPS 30 nm sont indubitablement individuellement dispersées dans la matrice PBMA 38nm sans présence d'agrégats.

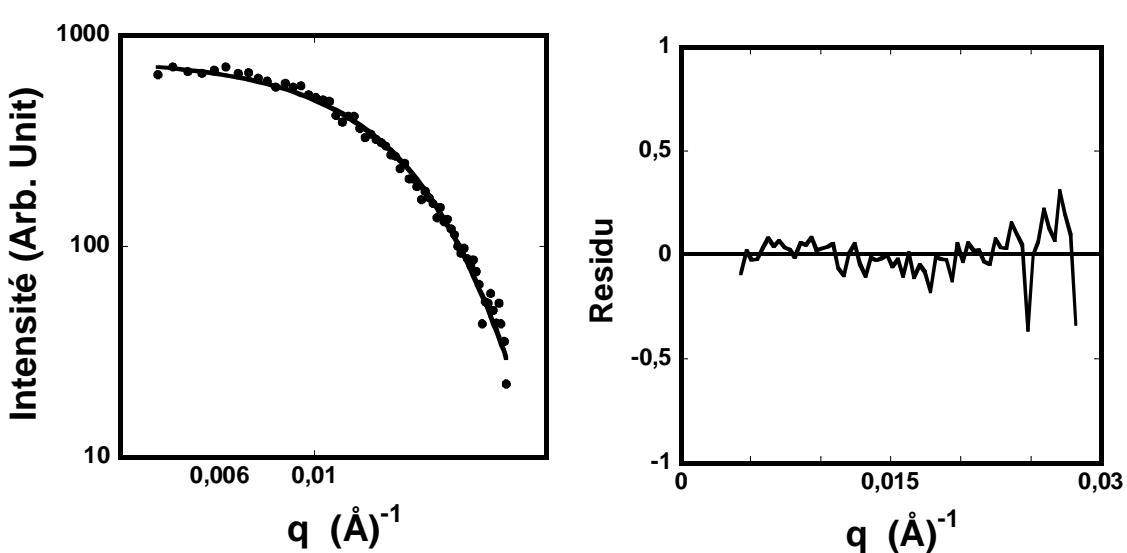


Figure 11. (a) (●) Spectre DNPA des particules dPS 30nm (2wt%) dans PBMA réticulée 10% (48nm). (—) Fit par  $P(q)$  selon le modèle de sphères dures avec un diamètre de 28nm et une polydispersité de 20%. (b) Résidu calculé par soustraction de  $I(q)$  et  $P(q)$ .

Une autre manière pour analyser l'état de dispersion des particules dPS 30nm dans la matrice PBMA est de calculer la fonction de corrélation des pairs. Dans le cas d'un système monodisperse, le calcul de la fonction de corrélation des pairs  $g(r)$  (distribution des distances) se fait directement en utilisant la transformée de Fourier inverse de l'intensité diffusée  $I(q)$  à l'aide de l'équation suivante:

$$g(r) = \frac{r_2}{2\pi^2} \int_{q=0}^{\infty} q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq. \text{(voir chapitre II pour plus de détails).}$$

L'allure de la distribution des tailles  $P(r)$  est en cohérence avec l'allure de la courbe  $I(q)$ . En effet, on est en présence d'une fonction  $P(r)$  Gaussienne avec un maximum qui correspond pratiquement au rayon caractéristique de la particule ( $2R = 34\text{nm}$ ) similaire au diamètre obtenue par DLS. La distribution des tailles peut être estimée par la largeur à mi hauteur de la gaussienne. On peut conclure qu'à faible force ionique, on arrive à préparer des nanomélanges avec une bonne dispersion des particules dPS (30nm) dans la matrice PBMA (48nm).

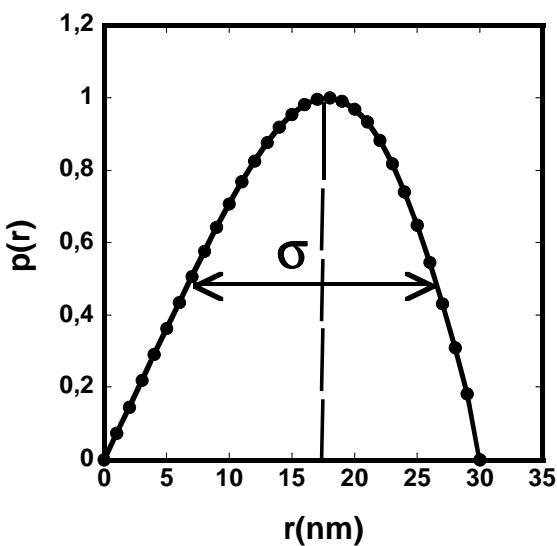


Figure 12. Fonction de distribution des tailles de particules de polystyrène dPS 28nm (2 wt %) dans PBMA réticulée 38nm.

### 2.1.1 Effet de la réticulation

Dans la figure 13 on compare les spectres de diffusion  $I(q)$  de particules dPS 30nm dans la matrice PBMA non réticulée (37nm) et la matrice PBMA réticulée 10% (48nm) respectivement. On remarque que les deux spectres  $I(q)$  sont superposables quelle que soit la valeur de  $q$ . cela nous

renseigne que les particules dPS 30nm arrivent à avoir une très bonne dispersion et dans la matrice PBMA non réticulée et dans la matrice PBMA réticulée.

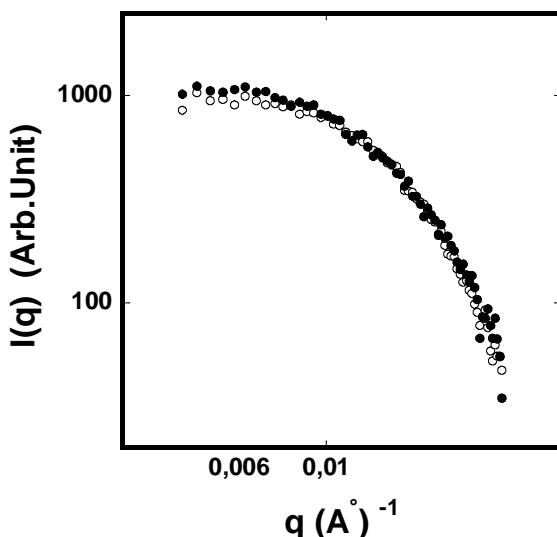


Figure 13. Spectre DNPA des particules dPS 30nm dans la matrice PBMA non réticulée (37nm) (○) et dans la matrice PBMA réticulée 10% (48nm) (▲).

### 2.1.2 Structure des particules PBMA et PS dans les nanomélanges

Il est facile d'accepter que le PBMA non réticulé forme un film continu à la fin du séchage à 56 °C ( $T_g_{PBMA} = +28$ ) et donc conduit à la formation d'un mélange de polymère idéal (schéma 3). La situation peut être différente dans le cas de la matrice PBMA réticulée 10% qui peuvent gardées leurs formes sphériques avec des cavités entre elles. Pour cela, il faut s'assurer que les particules PBMA réticulées sont totalement déformées à la fin du processus de séchage du film et que les interstices entre elles sont totalement fermés. Dans la figure 14 (a) on montre le spectre DNPA des films fabriqués à partir de nanoparticules de PBMA réticulées et évaporées à 56°C. Ce spectre implique qu'il n'existe pas de structure entre les nanoparticules de PBMA pour toutes les valeurs de  $q > 4 \cdot 10^{-3}$   $\text{A}^{\circ-1}$ . Cela nous renseigne sur le fait que les films préparés par évaporation des suspensions de PBMA réticulées au dessus de leurs températures de transitions vitreuses sont uniformes à l'échelle microscopique et que ces nanoparticules réticulées peuvent se déformer sous l'effet de la pression capillaire pour remplir les interstices entre elles. Si les particules de PBMA restent sphériques après évaporation de l'eau, le contraste entre particules et interstices doit faire apparaître un pic de diffusion apparent à  $q = 2\pi[(3/2)^{0.5}]/D_{PBMA} = 0.013 \text{ A}^{\circ-1}$ . Par exemple, des films préfabriqués à partir de suspensions de nanoparticules de polystyrène à une température (56°C) en dessous de leurs  $T_{g_{volume}}$  (100°C) montrent des maximums (pics) très clairs (figure 14(b)). Ces pics de diffusion

montrent que les particules dures de polystyrène restent en formes sphériques et séparées par les interstices. Et Parce que le module élastique de ces particules est de l'ordre de GPa, la pression de Laplace est insuffisante pour déformer ces nanoparticules et fermer les interstices. Si les particules de la matrice est non déformables à la fin du processus de séchage, le cas d'une matrice de polystyrène ( $T_g=100^{\circ}\text{C}$ ), on doit avoir la présence d'un pic dans la courbe de diffusion des particules dPS 30nm. Ce pic est absent dans le cas de la matrice PBMA réticulée 10% comme illustré dans la figure 14(b). On peut conclure que à notre température de séchage ( $56^{\circ}\text{C}$ ), dans le cas du PBMA réticulée ou non réticulée, elles forment à la fin du séchage une matrice continue donnant lieu à un film sans cavités inter-particules avec la présence de particules dPS sphériques entourées par les particules déformées de la matrice.

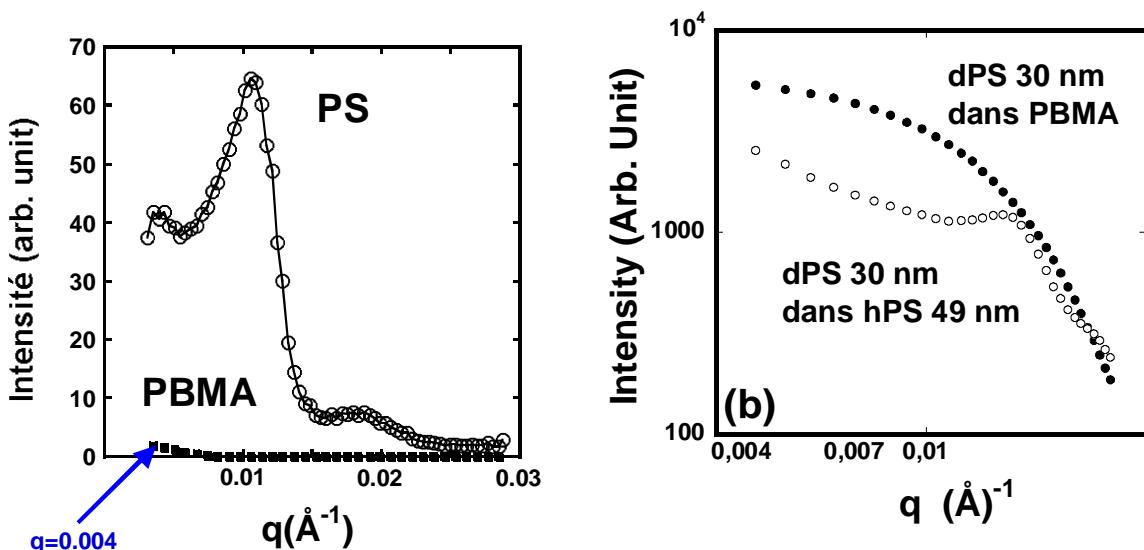


Figure 14. (a) ■ Spectre DNPA de film à partir d'une suspension de particules PBMA réticulées 10% (56 nm). Le film est préparé par séchage à  $56^{\circ}\text{C}$ . (○) Spectre DNPA de film fabriqué par séchage à  $56^{\circ}\text{C}$  de suspension de nanoparticules de polystyrène (62 nm). (b) Spectres DNPA des particules dPS 30nm dans la matrice PBMA 56nm et dans une matrice polystyrène 49nm.

### 2.1.3 Effet de la concentration des particules dPS sur la structure des nanomélanges

Dans la Figure 15 on pressente les spectres  $I(q)$  et  $S(q)$  pour des nanomélanges dPS à 2wt% et 6wt% dPS dans la matrice PBMA 37nm. I 'intensité  $I(q)$  et  $S(q)$  pour 6% dPS présentent une remonté aux petites valeurs de  $q$ . Si les particules dPS sont parfaitement dispersées dans la matrice

on doit s'attendre à une décroissance de  $I(q)$  et  $S(q)$  pour les petites valeurs de  $q$  selon le modèle de sphères dures. Cela indique que pour une concentration de 6% les particules dPS forment des agrégats dans la matrice PMBA. On estime le rayon de gyration des agrégats dans le cas de 6% à environ 21 nm alors que dans le cas de particules individuelle (2%) il est 11.6 nm. La cinétique d'agrégation dépend de la probabilité de collision entre particules. Puisque cette probabilité est proportionnelle à la concentration des particules, le degré d'agrégation doit aussi augmenter avec l'augmentation de la concentration.

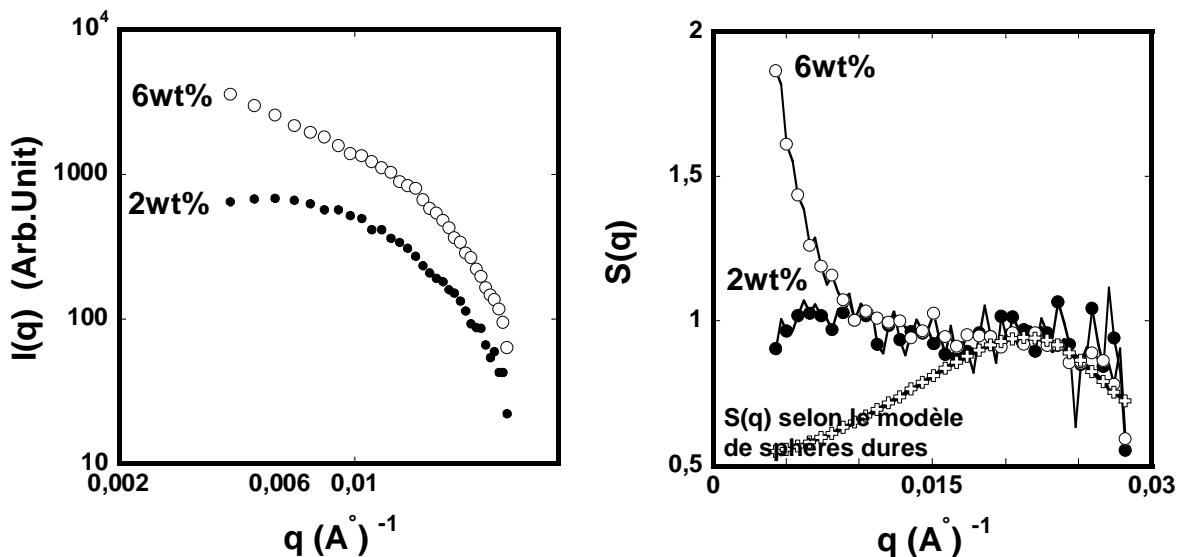


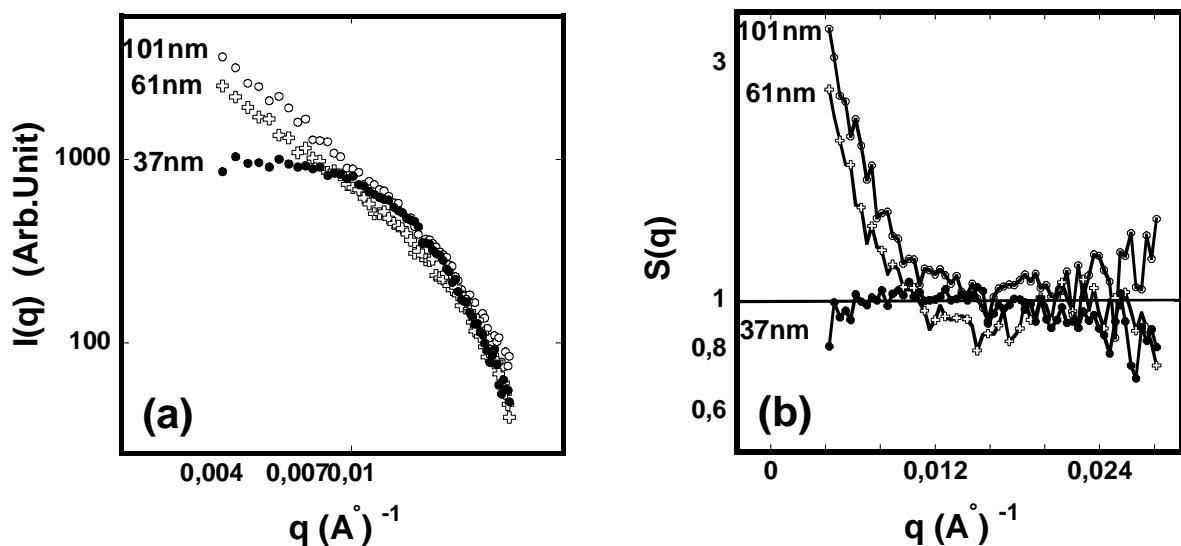
Figure 15. (a) Spectres DNPA (b) Facteurs de structures  $S(q)$  des particules dPS 2wt% et 6wt% dans la matrice PBMA 37nm. Les facteurs de structure  $S(q)$  sont normalisées à  $q = 0,02\text{\AA}^{-1}$ .

#### 2.1.4      *Effet de la taille de la matrice PBMA sur la structure des nanomélanges*

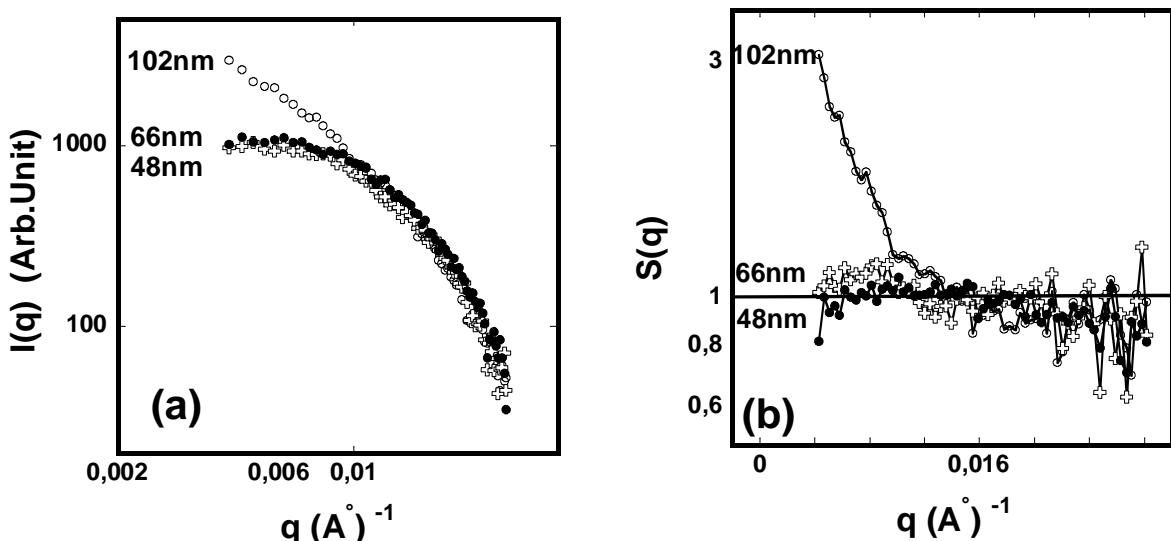
L'un des paramètres clés qui peut contrôler la dispersion, des particules dPS 30nm dans les matrices PBMA, est le rapport des tailles des particules.[16] Pour cela, nous avons préparé différents mélanges contenant des nanoparticules dPS 30nm dispersées dans les matrices PBMA de tailles variable : (PBMA non réticulé 37nm, 61nm et 101nm) et (PBMA réticulées 48nm, 66nm et 102nm). Dans la figure 16(a), on trace les spectres d'intensité  $I(q)$  des particules dPS (2%wt) dans les matrices PBMA non réticulées 37nm, 61nm et 101 nm. On constate que les particules dPS sont parfaitement dispersées dans la matrice PBMA 37nm. En revanche, les nanoparticules dPS

s'agrègent dans les matrices PBMA ayant une taille de 61nm et encore plus dans une matrice PBMA de taille 101nm. Cela est clairement illustré à partir du facteur de structure apparent  $S(q)$  (figure 16(b)) qui augmente et s'éloigne de l'unité aux petites valeurs de  $q$  dans le PBMA 61nm et 101nm. Dans le cas du PBMA réticulée 10%, (figures 17(a) et (b)) les particules dPS sont agrégées que dans la matrice ayant une taille de 102nm et elles sont parfaitement dispersées dans les matrices PBMA 48nm et 66nm.

Le rayon de giration et l'exposant  $n$  évoluent de manière similaire avec l'augmentation de la taille des particules des matrices PBMA réticulée et non réticulée.  $n$  est calculé par le fit des  $I(q)$  aux petites valeurs de  $q$  avec une loi de puissance  $q^{-n}$ . Le  $R_g$  passe de 11,61nm pour le PBMA non réticulée 37nm à 28,8 nm pour le PBMA 61nm et jusqu'à 32,3 nm pour le PBMA 101nm (figure 18). Dans le cas de la matrice PBMA réticulée, le rayon de giration passe de 11,81nm (48nm) et 12,36nm (66nm) à 22,90nm quand la taille est de 102nm. L'exposant  $n$  estimé commence à  $\sim 0,2$  pour les petites particules de PBMA et il atteint 1,46 et 1,67 pour une taille de 101nm de PBMA réticulée et non réticulée respectivement.



Figures 16. Spectres DNPA (a) et facteur de structure apparent (b) des particules dPS 2wt% dans les matrices PBMA non réticulées 37nm, 61nm et 101nm.



Figures 17. Spectres DNPA (a) et facteur de structure apparent (b) des particules dPS 2wt% dans les matrices PBMA réticulées 48nm, 66nm et 102nm..

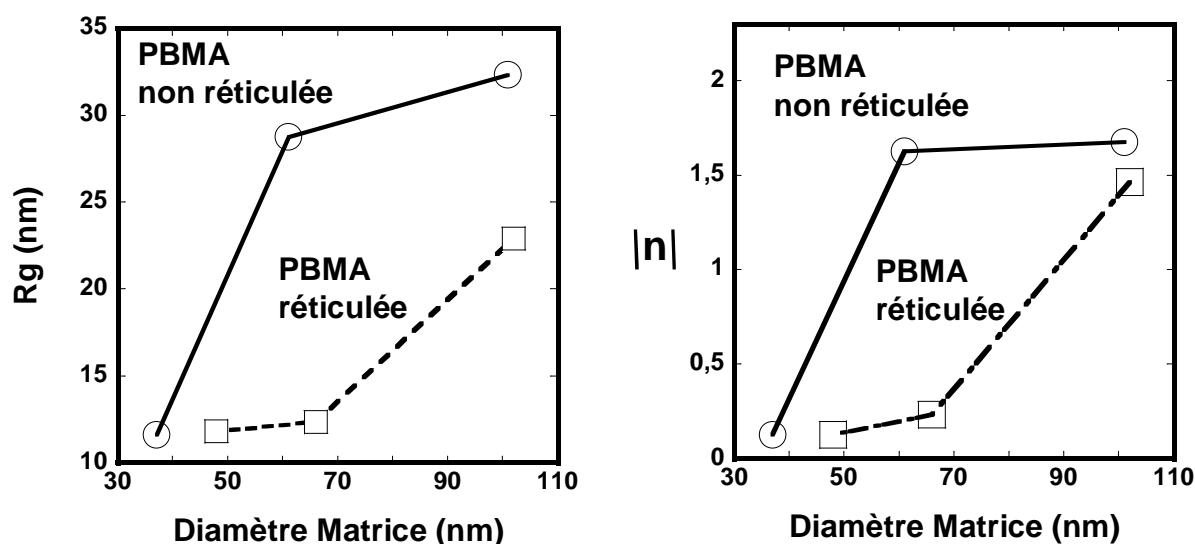


Figure 18. Evolution du rayon de giration (a) et l'exposant  $n$  (b) avec le diamètre des particules de PBMA non réticulée (○) et PBMA réticulée (□).

On peut expliquer l'effet de la taille des particules de la matrice PBMA sur la dispersion des particules dPS, par une différence de densité de charge entre les particules dPS et les grosses particules PBMA. L'autre cas de figure est simplement un effet géométrique dû à la différence de tailles. La densité de charge par unité de surface des particules PBMA est pratiquement indépendante de la taille des particules ( tableau n°2) ce qui peut insinuer que la charge n'est pas le facteur qui contrôle cette agrégation. De point de vue géométrique, on peut expliquer ce phénomène par le fait que les petites particules présentent une surface sur volume beaucoup plus grande que les grosses

particules. Même si le taux massique des particules de polystyrène est le même pour les trois tailles de matrices (2wt%), le rapport entre le nombre des particules dPS (30nm) et le nombre des particules PBMA diffère en fonction de la taille des particules PBMA. Par exemple, ce rapport est de 4% pour le PBMA 37nm, il peut atteindre 76% pour le PBMA 101nm. Dans le cas où les tailles des particules dPS et PBMA sont similaires, on peut avoir une dispersion selon une organisation aleatoire en sphères dures avec une probabilité de placement des petites particules dPS équivalente à celles des particules de la matrice PBMA. Si cette organisation est maintenue durant le séchage, elle aboutie à une dispersion parfaite (schéma 4). Quand on a un système contenant de petites particules mélangées avec de grosses particules toutes les positions ne sont pas permises et donc les petites particules se placent forcément dans les cavités libres entre les grosses particules, ce qui induit la formation d'agrégats dans ces domaines (schéma 4).

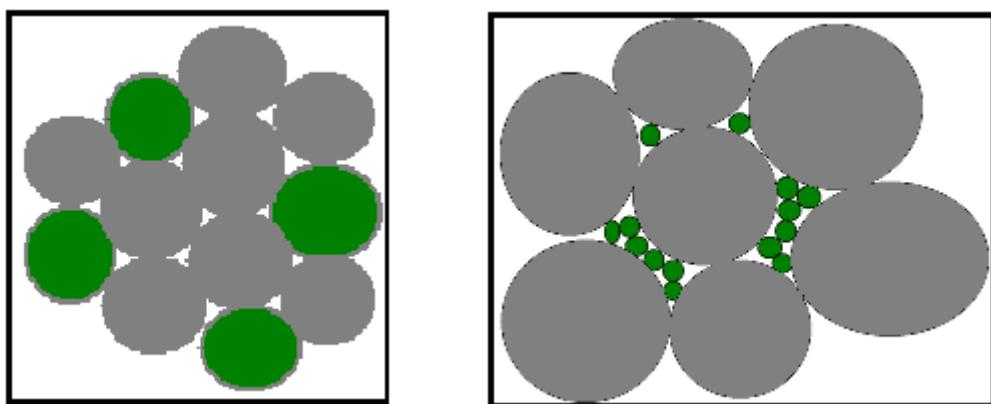


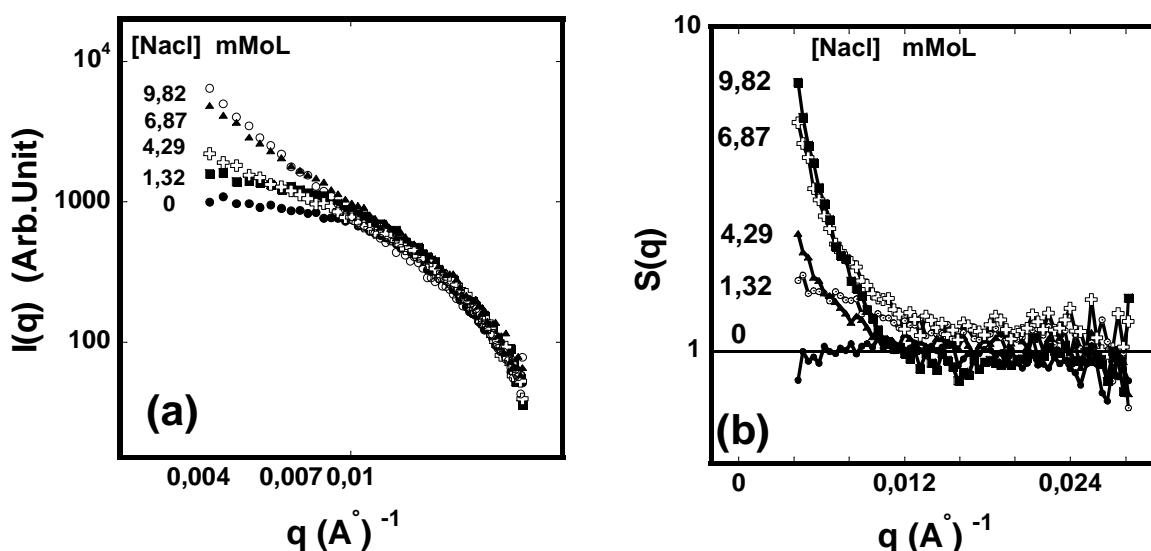
Schéma 4. Représentation de l'effet de la taille de la matrice PBMA (boules noires) sur la dispersion des particules dPS (boules vertes). Quand la taille des particules de la matrice PBMA est trop grande par rapport à la taille des particules dPS, cela conduit un piégeage des petites particules dans leurs cavités. (figure de droite).

## 2.2 Effet de la force ionique sur la structure des nanoblends dPS/PBMA

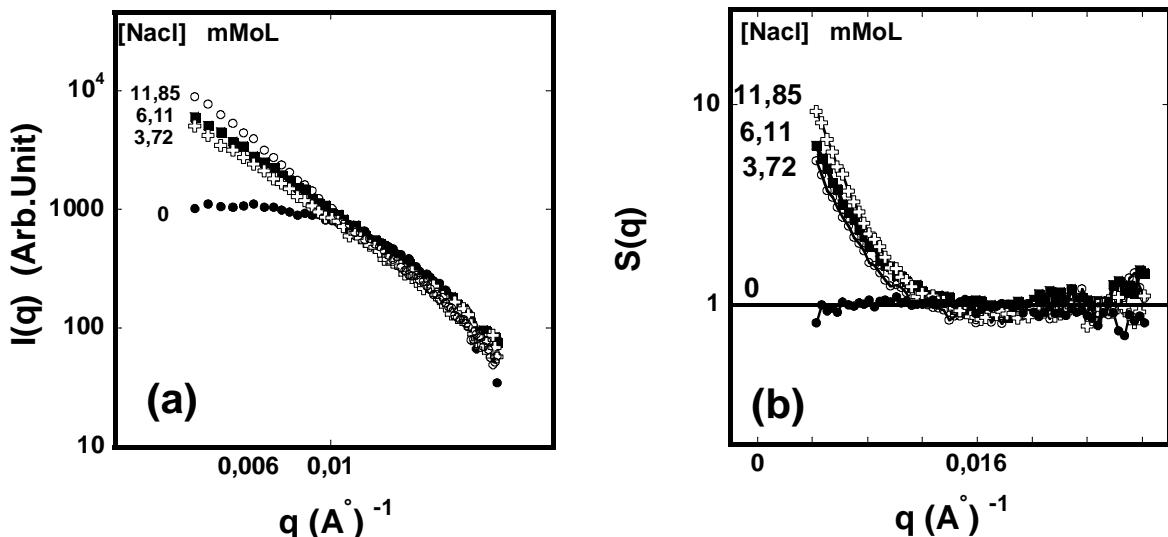
### 2.2.1 Effet du sel

Nous avons constaté auparavant par des observations visuelles que la concentration initiale du sel dans les solutions de latex joue un rôle important sur leurs stabilités colloïdales. La force ionique dans les nanomélanges augmente au cours du séchage ce qui peut favoriser l'écrantage des particules et la flocculation sélective. Dans les figures 19 à 21 ci dessous, on trace les spectres d'intensité  $I(q)$  et

$S(q)$  des nanoparticules dPS (2% wt) dans la matrice PBMA 37nm et PBMA 48nm correspondants à différentes concentrations du sel. On constate que les nanoparticules dPS sont parfaitement dispersées dans les matrices PBMA avant ajout de sel, en revanche, les nanoparticules dPS s'agrègent progressivement avec l'augmentation de [NaCl] (figure 21(a)). Des résultats similaires sont constatés dans le cas de la matrice PBMA réticulée 10% (48nm) (figure 22(a) et (b)). La Figure 23 (a) et (b) illustrent le lien entre [NaCl] et le rayon de giration et l'exposant  $n$  obtenus dans le cas des matrices PBMA non réticulées (37nm) et réticulée (48nm) respectivement.  $R_g$  et  $n$  augmentent quand [NaCl] augmente, ce qui confirme les résultats discutés auparavant montrant l'évolution de l'agrégation des particules dPS avec l'ajout de [NaCl]. Néanmoins, on constate que le degré d'agrégation des particules dPS est plus important dans le cas de la matrice PBMA non réticulée.



Figures 19. (a) Spectres DNPA (b) Le facteur de structure des particules dPS 2wt% dans la matrice PBMA 37nm dans différentes concentrations de sel.



Figures 20. (a) Spectres DNPA (b) Le facteur de structure des particules dPS 2wt% dans la matrice PBMA 48nm dans différentes concentrations de sel.

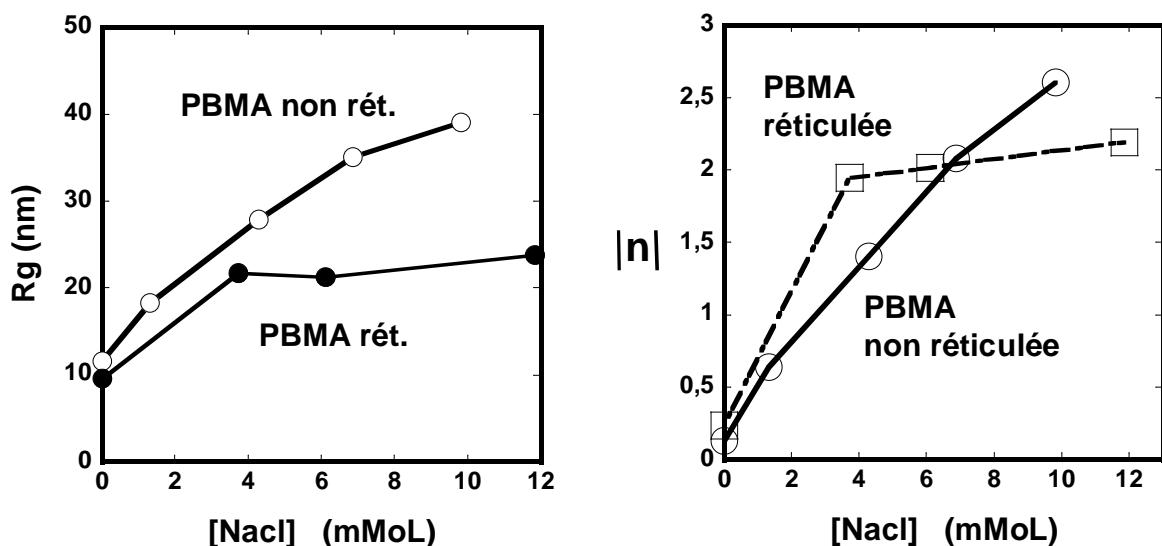


Figure 21. Evolution du rayon de giration des particules dPS 2wt% (a) et l'exposant  $n$  (b) en fonction de [Nacl] dans les matrices PBMA r\'eticul\'ee (48nm) et non r\'eticul\'ee (37nm).

Nous devons rappeler que la stabilité des particules dPS dans la matrice PBMA dépend de leurs potentiels électriques  $\zeta$  et de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ . Ces deux paramètres varient tous les deux en fonction de la concentration du sel (Figures 7 et 10). Maintenant, est-ce que les particules dPS ou bien les particules de la matrice qui s'agrègent en premier ? D'après les résultats des observations visuelles détaillées auparavant, nous avons vu que les particules dPS sont plus sensibles à la force ionique que les particules colloïdales des autres matrices. Donc on peut conclure que c'est les particules dPS qui s'agrègent dans le mélange.

### Chapitre III : Structure des nanoparticules dans les nanoblends

On remarque que le potentiel zêta décroît rapidement de 53 mV avec ajout de [NaCl] et puis stabilise à environ 25 mV. Ceci veut dire que les particules dPS sont encore chargées électriquement. Cette répulsion électrostatique peut assurer la stabilité de ces particules. Par contre les forces électrostatiques est écrantés par la présence de [Nacl]. On à remarqué que la flocculation des particules dPS seules commence à  $[NaCl] \sim 8.8$  mM alors que dans les nanomélanges, l'agrégation commence à partir d'une concentration initial de  $[NaCl] = 3$  mM. La concentration réel de [Nacl] augmente durant le séchage et si on suppose que l'agrégation prenne place avant la gélification de la solution ( $\sim 50\%$ ), la [Nacl] réel à l'agrégation devra être 5 fois le [Nacl] de départ, 3mM de sel de départ correspond à 15 mM en phase de gélification. Cette valeur est dans la gamme de [Nacl] critique d'agrégation des particules dPS (8.8 mM).

### 2.2.2 Effet du pH

Un autre paramètre aussi important que l'effet du sel, et qui s'avère nécessaire à étudier est l'effet du pH du mélange. Nous avons fait varier le pH par la préparation de différentes solutions de mélange contenant différentes concentrations de soude NaOH. La  $[NaOH]$  a été choisie comme étant équivalente à 0,6 fois, 1 fois et 2 fois  $[NaOH]_{eq}$  à l'équivalence et qui a été déduite de la courbe de titration conductimétrique (figure 22). Dans la figure 25 on montre l'effet de NaOH sur la structure des nanomelanges dPS/PBMA.

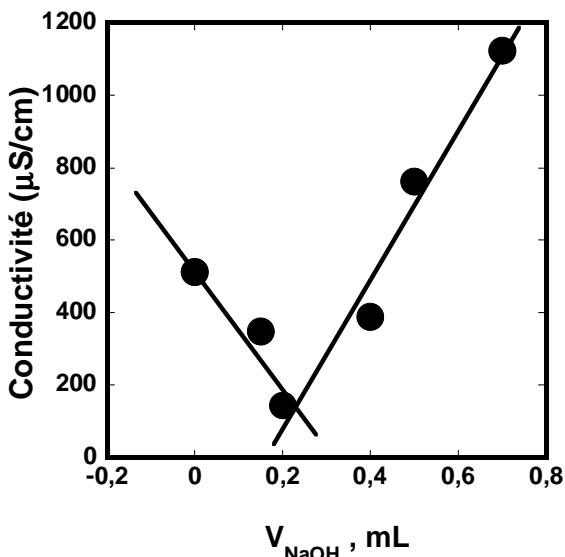
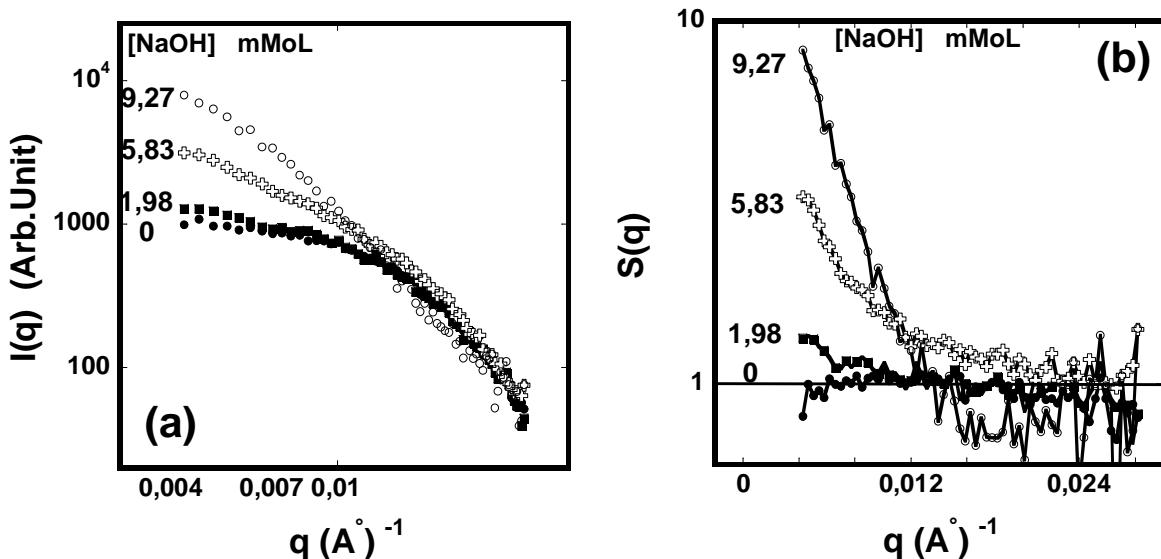


Figure 22. Courbe de titrage conductimétrique mesurées à 25°C par la soude NaOH 0,1M pour la matrice PBMA non réticulée 37nm.

Comme constaté auparavant pour l'effet de la force ionique, on constate un comportement évolutif progressif de l'intensité I (q) aux petites valeurs de q qui remonte quand on augmente  $[NaOH]$ . Le facteur de structure S(q) s'éloigne de l'unité de plus en plus qu'on augmente  $[NaOH]$ , confirme ces observations. Le rayon de giration estimé des agrégats des particules dPS en fonction de  $[NaOH]$  (figure 23(a)) montre une tendance d'évolution similaire que celui observé avec NaCl. Cependant, en présence de NaOH, l'agrégation ne commence qu'au dessus de 5,83 mM de soude. Si on compare le comportement entre l'effet de NaCl et NaOH (figure 24 (a)), on ne constate que la courbe  $R_g$  vs.  $[NaOH]$  se place parallèlement au dessous de la courbe  $R_g$  vs.  $[NaCl]$ . Mais, si on trace à nouveau la courbe  $R_g$  vs.  $[NaOH]'$  avec  $[NaOH]' = [NaOH] - [NaOH]_{eq}$ , sachant que  $[NaOH]_{eq}$  est la concentration de soude à l'équivalence et qui vaut 2,2 mM. On trouve que les deux courbes  $R_g$  vs.  $[NaCl]$  et  $R_g$  vs.  $[NaOH]'$  sont superposables (figure 24(b)). Cela veut dire que l'effet de la force ionique sur l'agrégation est le même via l'ajout de sel ou de soude.



Figures 23. (a) Spectres DNPA (b) Le rapport  $I(q)$  sur le fit théorique de sphères dures polydispersées des particules dPS 2wt% dans la matrice PBMA 37nm dans différentes concentrations de NaOH.

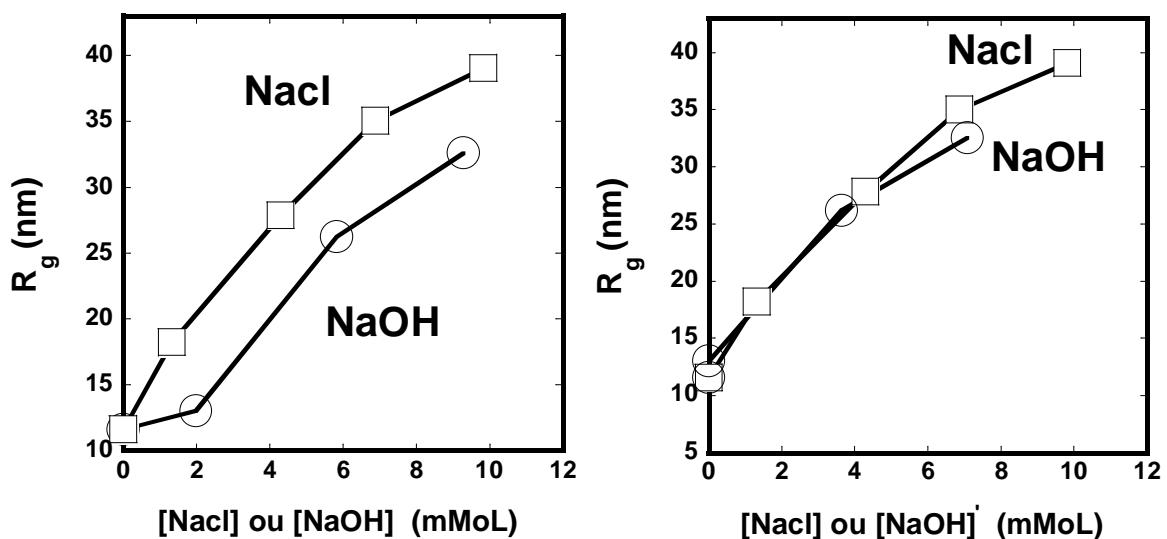


Figure 24. Comparaison de l'évolution du rayon de giration des particules dPS 2wt% en fonction [NaCl] et [NaOH] (a) et [NaOH]' (b) dans la matrice PBMA non réticulée 37nm.

On peut retenir à partir de ces résultats que l'état de dispersion des particules dPS 30nm dépend d'une part de la taille de la matrice PBMA, plus les tailles sont comparables mieux est la dispersion.

Quand on augmente la concentration massique des particules dPS de 2% à 6%, on favorise l'agrégation du dPS. Pour espérer avoir un bon état de dispersion des particules dPS dans PBMA, la concentration du sel doit être minimale.

### **3. Structure des nanoblends dPS dans la matrice PBA**

La majorité des chercheurs qui se sont intéressés à l'étude des nanomélange à partir de particules colloïdales ne considère pas l'effet de la nature du polymère comme un paramètre important pouvant affecter la structure des nanomélanges car à première vue, on peut penser que la stabilité des particules dPS est contrôlée uniquement par la charge électrostatique et non pas par la nature de polymère. On s'intéresse ici à l'effet du polymère de la matrice sur la structure finale des nanomélanges. Nous avons choisi le PBA ( $T_g = -47^\circ\text{C}$ ) étant donné qu'elle était largement utilisée dans la littérature. La procédure de mélangeage est similaire à celle utilisée pour préparer les mélanges dPS/PBMA auparavant. Nous allons analyser par DNPA l'effet du sel, du pH sur la structure de ces nanomélanges dPS/PBA en utilisant toujours des particules de polystyrène deutériées de tailles de 30nm.

#### **3.1 Nanoblends préparées à faible force ionique**

On présente dans la figure 25 (a) et (b) les courbes  $I(q)$  de diffusion des particules dPS 30nm dans le PBA non réticulé 36nm ainsi que le facteur de structure correspondante. On inclue dans ces courbes les spectres  $I(q)$  et  $S(q)$  des particules dPS 30nm dans la matrice PBMA pour comparaison.. On constate rapidement d'après le signal  $I(q)$  que la structure des nanoparticules de polystyrène deutériés dans la matrice PBA diffère considérablement à celle de la matrice PBMA. L'allure de l'intensité  $I(q)$  et du facteur de structure  $S(q)$  montre clairement que les particules dPS 30nm sont agrégées dans la matrice PBA même en absence de sel. Le rayon de giration estimé des agrégats est de 33nm quasiment 3 fois supérieur au rayon de giration des particules dPS dans la matrice PBMA.

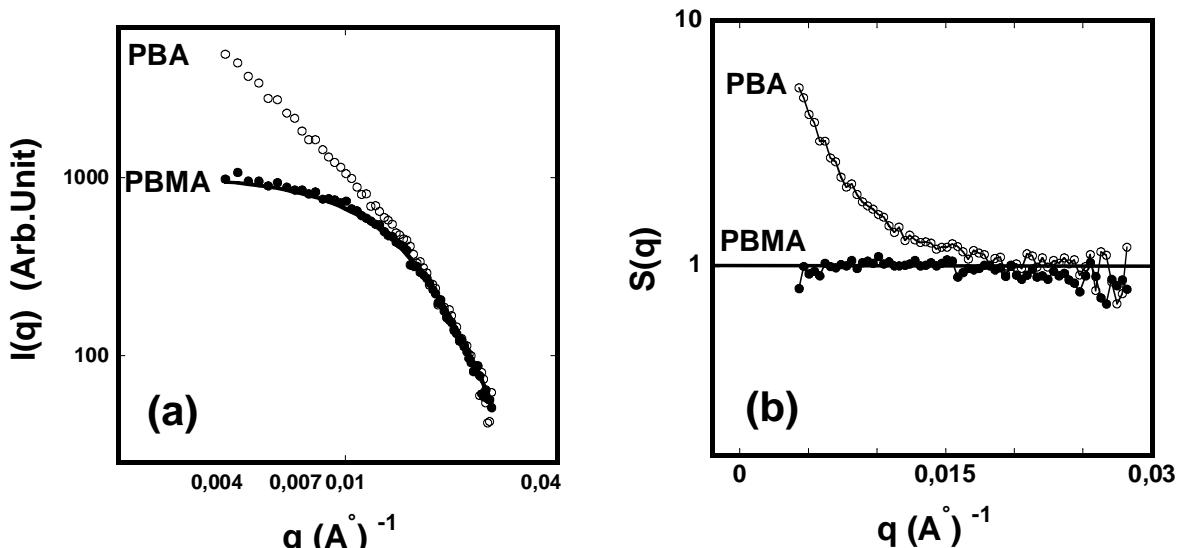
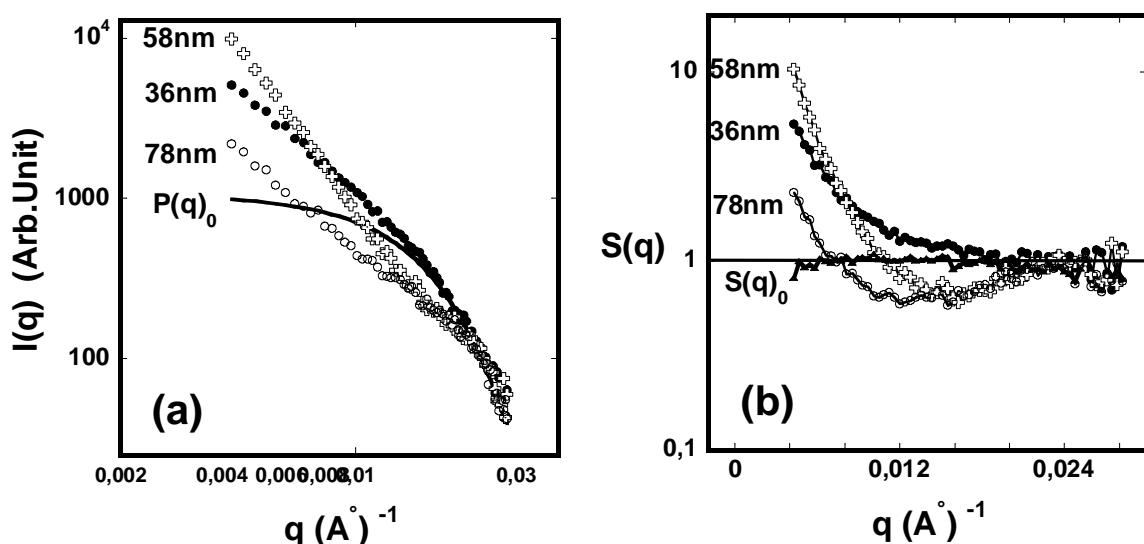


Figure 25. Spectres de diffusion  $I(q)$  (a) et facteurs de structures (b) des particules dPS 30nm dans la matrice PBA et PBMA. (—) Fit par le facteur de forme théorique  $P(q)$  de sphères dures des particules non agrégées.

Lorsque la taille des particules de la matrice PBA augmente (figure 26 (a) et (b)), les particules dPS restent agrégées quelle que soit la taille des particules PBA contrairement à ce qu'on a vu précédemment dans la matrice PBA. On remarque que plus on augmente la taille des particules de la matrice PBA, les courbes  $I(q)$  se détache de la courbe  $I(q)$  qui correspond à la taille de matrice 36nm. L'exposant  $n$  de décroissance de  $I(q)$  dans le domaine des valeurs de  $q > 0,017 \text{ \AA}^{-1}$  (régie par la loi de Porod [30]) passe de  $-3,8$  pour une taille de PBA de 36 nm à  $-3,21$  pour une taille de 78nm. Cette déviation de la loi de porod quand la taille des particules PBA augmente peut être attribuée à l'allure de courbature de la surface des agrégats de plus en plus denses quand le phénomène d'agrégation s'accentue. [32]



### Chapitre III : Structure des nanoparticules dans les nanoblends

Figure 26. Spectres de diffusion  $I(q)$  (a) et facteurs de structures (b) des particules dPS 30nm dans la matrice PBMA 37nm, PBA 36nm et PBA 58nm. (—) Facteur de forme théorique  $P(q)$  de sphères dures des particules non agrégées.

Lorsque la concentration des particules augmente de 2% à 6% (figure 27 (a) et (b)), l'intensité et le facteur de structure augmentent aux petites valeurs de  $q$  ce qui peut suggérer que la taille des agrégats qui augmente. Pour vérifier si le nombre ou la taille des agrégats qui change nous avons diviser l'intensité à 6% par l'intensité à 2% (figure 28). On constate que ce rapport d'intensité augmente aux petites valeurs de  $q$ , ce qui montre que la taille des agrégats qui augmente.

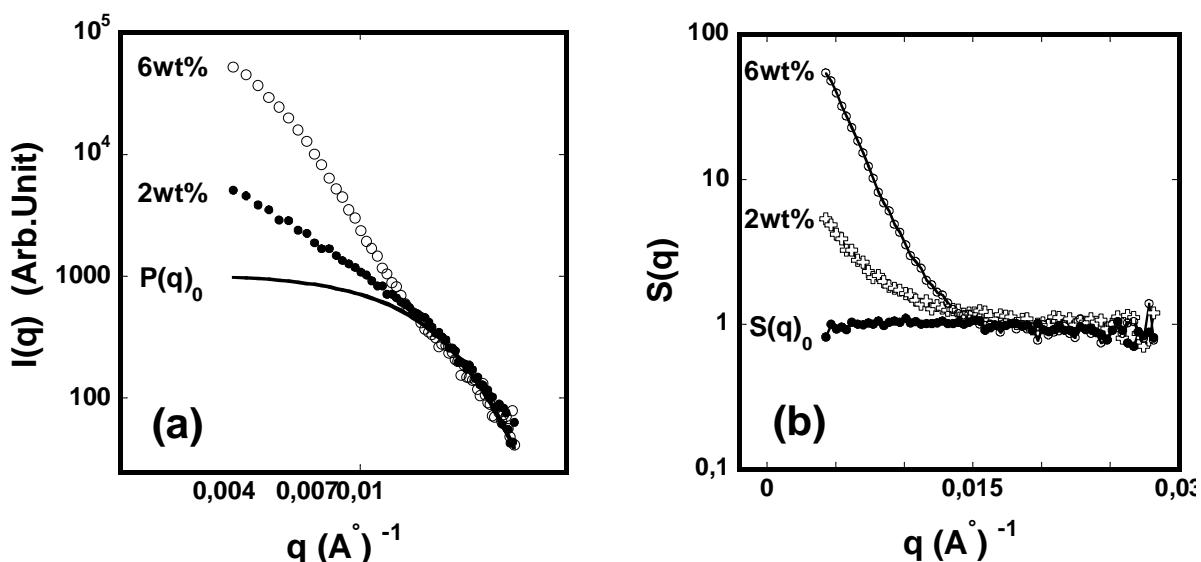


Figure 27. Spectres de diffusion  $I(q)$  (a) et facteurs de structures (b) des particules dPS 30nm dans la matrice PBA 36nm. (—) Facteur de forme théorique  $P(q)$  de sphères dures des particules non agrégées.

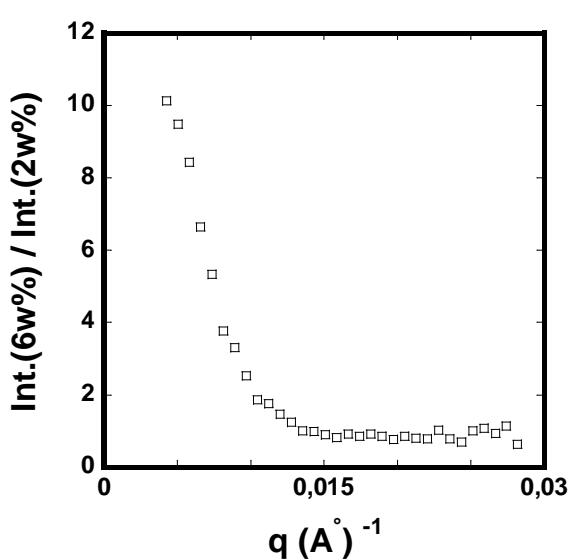


Figure 28. Rapport de l'intensité  $I(q)$  des particules dPS dans PBA 36nm à 6% sur l'intensité  $I(q)$  à 2%.

### 3.2 Effet de la force ionique sur la structure des nanoblends dPS/PBA

#### 3.2.1 Effet du sel

Comme constaté auparavant pour l'effet de l'ajout du sel sur la structure de dispersion des particules dPS dans la matrice PBMA, nous constatons que la matrice PBA donne pratiquement les mêmes comportements que PBMA. Les évolutions de l'allure des intensités  $I(q)$  (figure 29) montrent que les particules dPS s'agrègent de plus en plus quand on ajoute progressivement du sel NaCl dans le mélange dPS/PBA. Ces observations sont confirmées par l'estimation des rayons de giration qui correspondent à différentes concentrations du sel.

On compare dans la figure 30 l'effet de la force ionique sur l'évolution de  $R_g$  des particules dPS dans la matrice PBA avec les résultats trouvés auparavant avec les matrices PBMA réticulée et non réticulée. Même si dans le cas de la matrice PBA, les particules dPS sont initialement agrégées ( $R_g$  de 33nm au lieu de 11,61nm), la tendance d'évolution de leurs  $R_g$  avec [NaCl] est similaire à l'évolution de  $R_g$  dans les matrices PBMA (figure 31 (a)) mais la vitesse d'augmentation de  $R_g$  à partir des agrégats est moins prononcée. Si on divise le rayon de giration estimé des agrégats par le rayon de giration initial sans sel (figure 31(b)), on constate que la pente d'évolution de  $R_g$  des agrégats dans la matrice PBA est plus faible que les matrices PBMA. Les mêmes constatations sont retrouvées quand on suit l'évolution de l'exposant de la pente de décroissance de  $I(q)$  aux petites valeurs de  $q$  (figure 32).

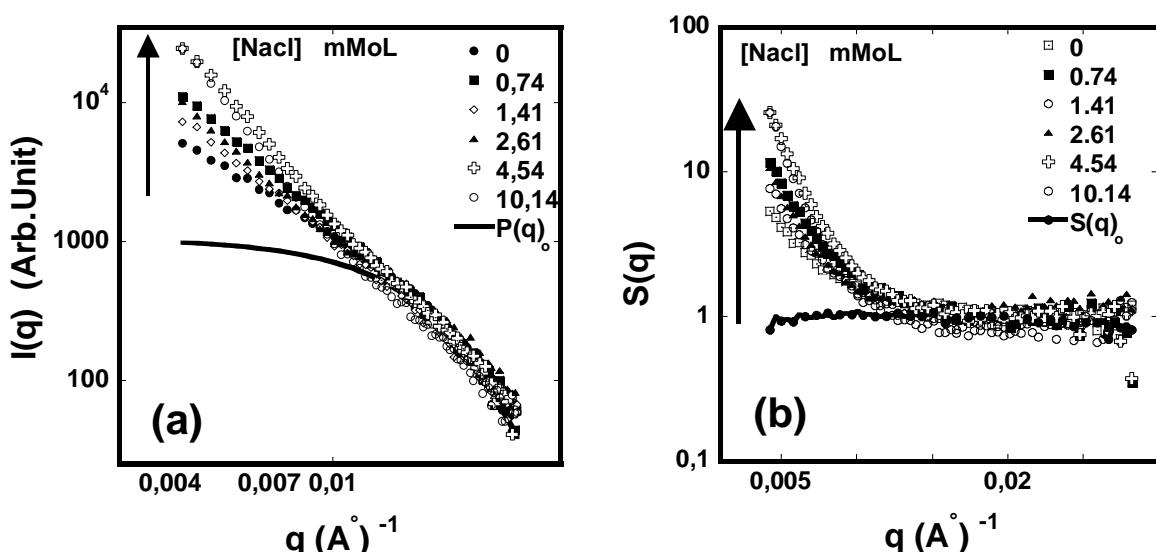


Figure 29. Spectres DNPA (a) et facteurs de structures (b) des particules dPS 2wt% dans la matrice PBA 36nm à différentes concentrations de sel NaCl.

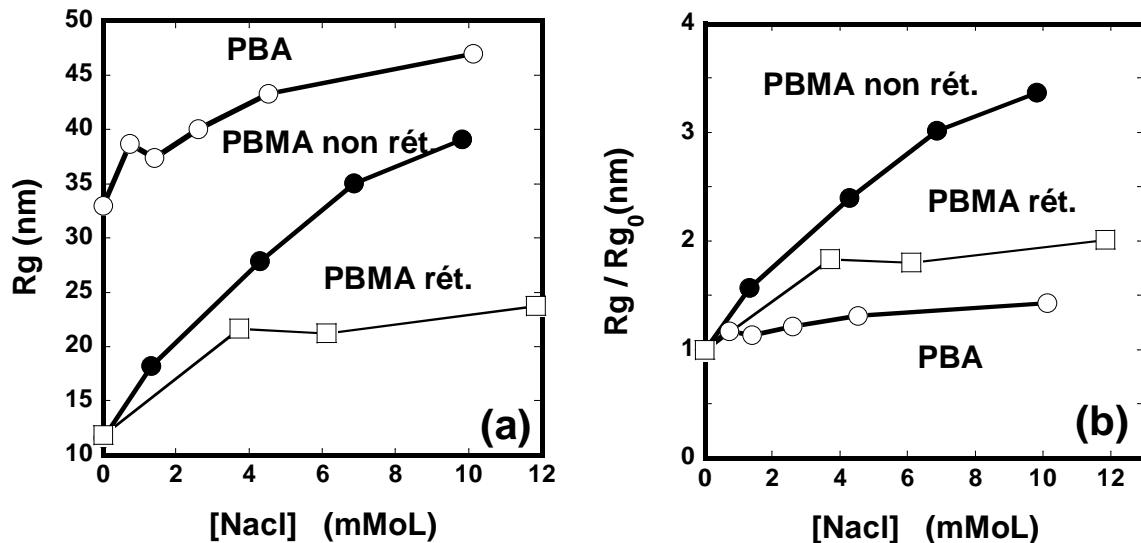


Figure 30. Evolution de  $R_g$  (a) et  $R_g/R_{g_0}$  (b) des particules dPS 2wt% dans la matrice PBA 36nm, PBMA non réticulée 37nm et PBMA réticulée 48nm à différentes concentrations de sel Nacl.

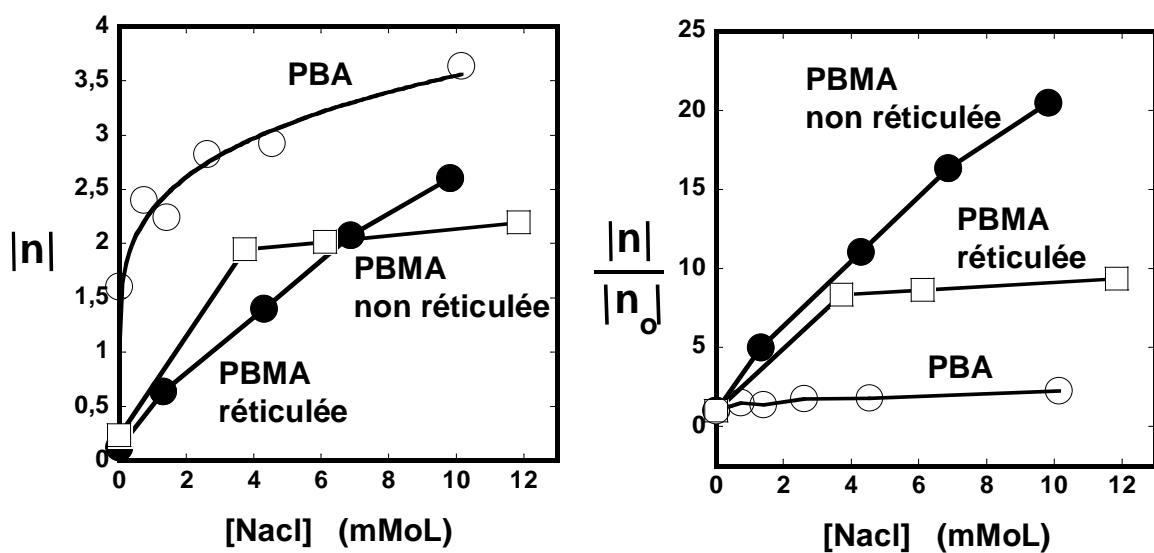


Figure 31. L'évolution l'exposant  $n$  (a) et  $n/n_0$  (b) des particules dPS 2wt% en fonction [NaCl] dans la matrice PBA 36nm.

### 3.2.2 Effet du pH

On présente dans la figures 32 (a), les spectres DNPA obtenues pour les nanomélanges dPS/PBA sans soude, et avec  $[NaOH]$  de 2,60 mMol et 10,50 mMol respectivement. Nous remarquons qu'il y'a une évolution progressive de l'intensité  $I(q)$  et du facteur de structure (figure 32(b)) aux petites valeurs de  $q$ , de plus en plus qu'on augmente  $[NaOH]$ , indiquant une augmentation de la taille des agrégats avec l'ajout d'une soude plus concentrée.

Comme constaté auparavant avec la matrice PBMA, l'effet de la force ionique induite par l'ajout du sel ou de la soude dans les mélanges dPS/PBA engendre une augmentation de  $R_g$  et de l'exposant  $n$  (figure 33(a) et (b) respectivement).

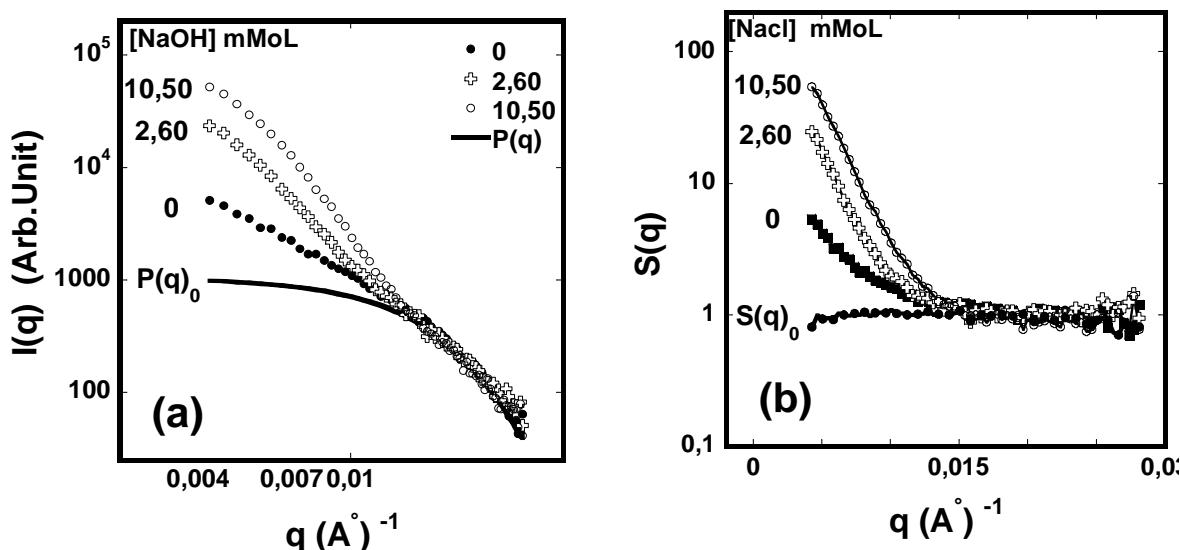


Figure 32. Spectres DNPA (a) et facteurs de structures (b) des particules dPS 2wt% dans la matrice PBA 36nm à différentes concentrations de soude NaOH.

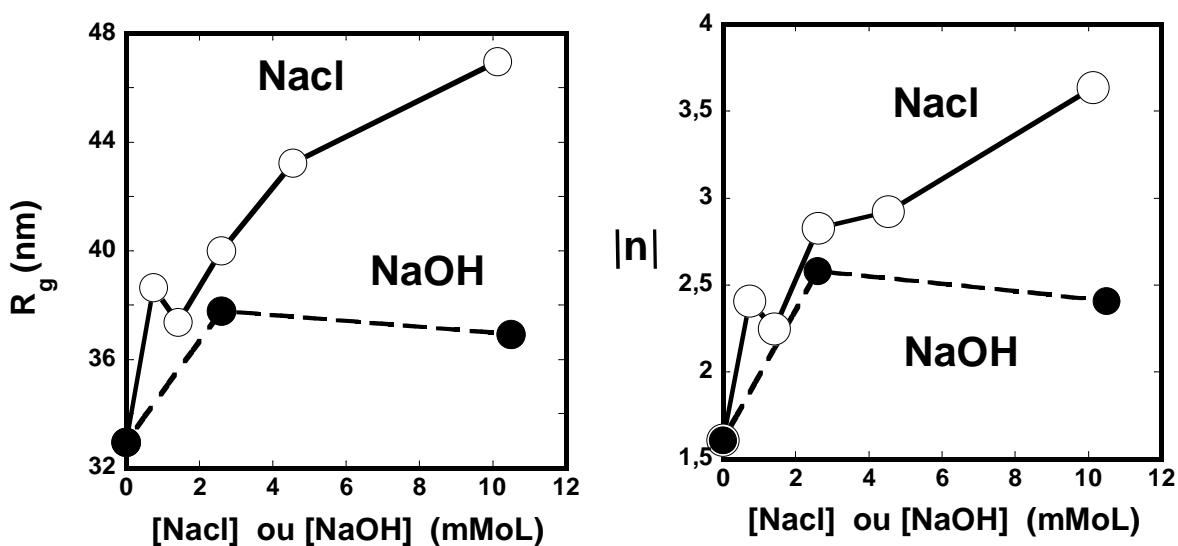


Figure 33. Comparaison de l'évolution du rayon de giration (a) et de l'exposant (b) des particules dPS 2wt% en fonction [NaCl] et [NaOH] dans la matrice PBA 36nm.

Ainsi, on peut conclure qu'il est plus difficile de contrôler la dispersion des petites particules dPS 30nm dans la matrice PBA que dans la matrice PBMA. Dans les mêmes conditions initiales de préparation des mélanges, les particules dPS s'agrègent quelle que soit la taille des particules PBA. L'augmentation de la force ionique par ajout du sel ou de la soude permet d'augmenter encore la taille de ces agrégats.

#### **4. Interprétation de la différence de structure entre les nanoblends dPS/PBMA et dPS/PBA**

Les particules de la matrice PBMA et PBA même si elles possèdent quasiment la même stabilité colloïdale (même concentration limite de coagulation (C.C.C)), et même si les deux nanomélanges dPS/PBMA ou dPS/PBA à l'état liquide sont sous forme de solutions aqueuses (après échange d'ions), ce qui nous laisse à penser que leurs stabilités est régie uniquement par les répulsions électrostatiques. Ce n'est pas le cas, car les inclusions de polystyrène dPS alors qu'elles sont initialement agrégées dans la matrice PBA (sous forme d'agrégats d'au moins 10 particules), elles sont par contre parfaitement dispersées dans la matrice PBMA. Pour tenter expliquer les sources possibles de cette différence de comportement, deux voix seront exposées.

1) Nos solutions colloïdales après l'échange d'ions, sont sans force ionique (sans sel, sans soude, etc). Les particules dans ces systèmes dans le cas où leurs tailles sont similaires, peuvent atteindre dans la solution une certaine organisation en forme de cristal colloïdale [34] (schéma 5). Dans le cas des nanomélanges dPS/PBMA, les particules inclusions dPS et celles de la matrice possèdent initialement le même potentiel électrique (~53mV). Les particules dPS dispersées dans la matrice PBMA peuvent faire partie elles aussi de cette ordre vue l'équilibre électrique entre les inclusions et les particule de la matrice. Une fois l'eau s'évapore, cette structure organisée des particules dPS peut être conservée [34] (schéma 6). Dans le cas où les particules inclusions PS (~53mV) ont un potentiel différent de celui des particules de la matrice PBA (~73mV), les particules inclusions peuvent perturbé l'organisation en forme du cristal colloïdal des particules de la matrice (Schème 7) et provoquer localement le désordre de leur cristal et induiront l'augmentation de leur entropies. Dans ces conditions, il est possible que les particules inclusions soient exclues sélectivement par les particules de la matrice et après séchage, on obtient des agrégats (schéma 7).

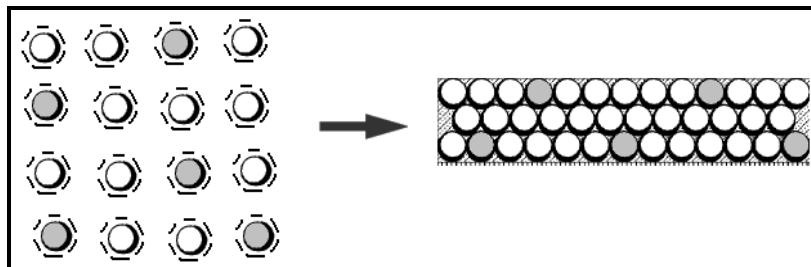


Schéma 6. Représentation schématique en 2D du mélange dPS/PBMA en organisation en cristal colloïdal dans la solution et après séchage. Couleur en gris (dPS) et couleur en blanc (PBMA). Les traits discontinus illustrent la charge électrostatique des particules.

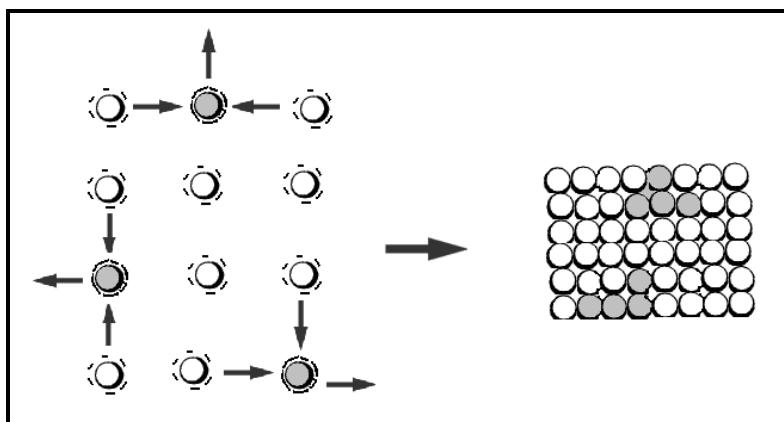


Schéma 7. Représentation schématique en 2D du mélange dPS/PBA en organisation en cristal colloïdal dans la solution et après séchage. Couleur en gris (dPS) et couleur en blanc (PBA). Les traits discontinus illustrent la charge électrostatique des particules.

2) D'autre part, on remarque que la température de transition vitreuse de la matrice PBA ( $T_g = -47^\circ\text{C}$ ) est  $103^\circ\text{C}$  plus faible que la température de séchage ( $+56^\circ\text{C}$ ), alors que la matrice PBMA a une  $T_g$  de  $28$  et  $56^\circ\text{C}$  qui est comparable à la température de séchage. Durant la dernière étape de séchage les particules PBA peuvent coalescer dans la phase aqueuse sous l'effet de la pression capillaire  $P_{lap} \sim 10\gamma/R$ , ( $\gamma$  est la tension de surface polymère-eau et  $R$  est le rayon des particules [31,35]). Quand ces particules coalescent, elles forment des amas qui peuvent exclure les inclusions de polystyrène dans les proches de la température de séchage, vont se comporter comme des sphères dures en solution. Puisque la taille des particules inclusions et de la matrice est similaire, après séchage, il y'a une grande chance pour que chaque particule dPS soit entourée par plusieurs particules de PBA au lieu qu'elle soit entourée par une autre particule dPS.

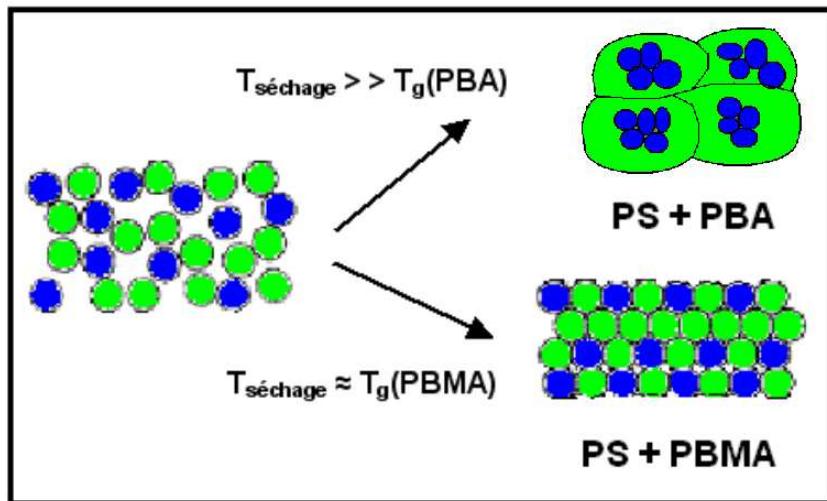


Schéma 8. L'état de dispersion des particules PS (bleu) dans un film obtenu à partir du mélange PS/PBMA et PS/PBA à une température de séchage proche de la température de transition vitreuse du PBMA.

## 5. Effet de la force ionique sur la structure des nanomélanges dPS/PMMA et dPS/hPS

Nous allons regarder l'effet de la force ionique sur la structure des nanomélanges dPS(30nm) dans des matrices plus rigides que le polystyrène comme PMMA ( $T_g = 120^\circ\text{C}$ ) et dans une matrice polystyrène hydrogénée. A la fin du séchage des nanomélanges dPS/PMMA ou dPS/hPS, et les inclusions et les particules de la matrice PMMA ou hPS gardent leurs formes sphériques. Dans ces conditions, toutes les particules sont séparées par des cavités (Schéma 6).

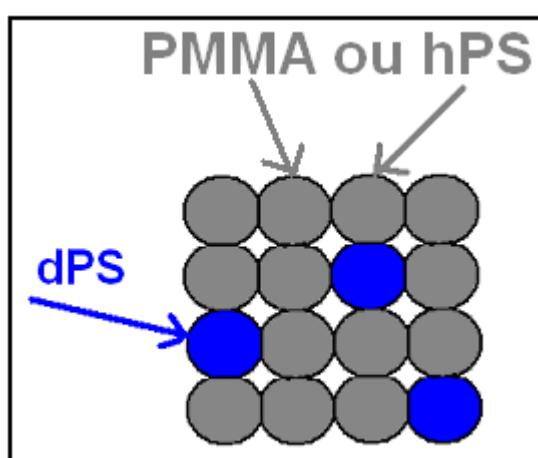


Schéma 7. structure des nanomélanges dPS/PMMA à la fin du séchage.

Dans la figure 34(a), on remarque la présence d'un maximum sur les différentes courbes  $I(q)$  des particules dPS et qui montre la présence des interstices entre les particules PMMA 39nm. Ce pic

correspond à une valeur de vecteur de  $q^* = 0,0165 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans le cas de la matrice polystyrène 50nm de taille plus grande que PMMA (figure 34(b)), on voit sur le signal  $I(q)$  un premier pic à  $q_1^* = 0,0135 \text{ \AA}^{-1}$  et un deuxième pic à  $q_2^* = 0,0223 \text{ \AA}^{-1}$ . Quand la matrice contient des particules déformables à la fin du séchage, on obtient des films continus sans cavités entre les particules (dPS/PBMA ou dPS/PBA). Dans ce cas, le signal de diffusion  $I(q)$  de ces nanomélanges représente uniquement la diffusion des inclusions dPS. La situation est différente quand ces inclusions sont entourées par les particules hPS ou PMMA. Or, L'intensité diffusée  $I(q)$  des petites particules dPS est de même ordre de grandeur que la diffusion due au contraste cavités particules. Quand on rajoute du sel dans ces mélanges, ça influence sur la structure des cavités et il est difficile de distinguer ce qui se passe sur les particules dPS en terme d'agrégation et les changements qui se passe sur les cavités des particules de la matrice.

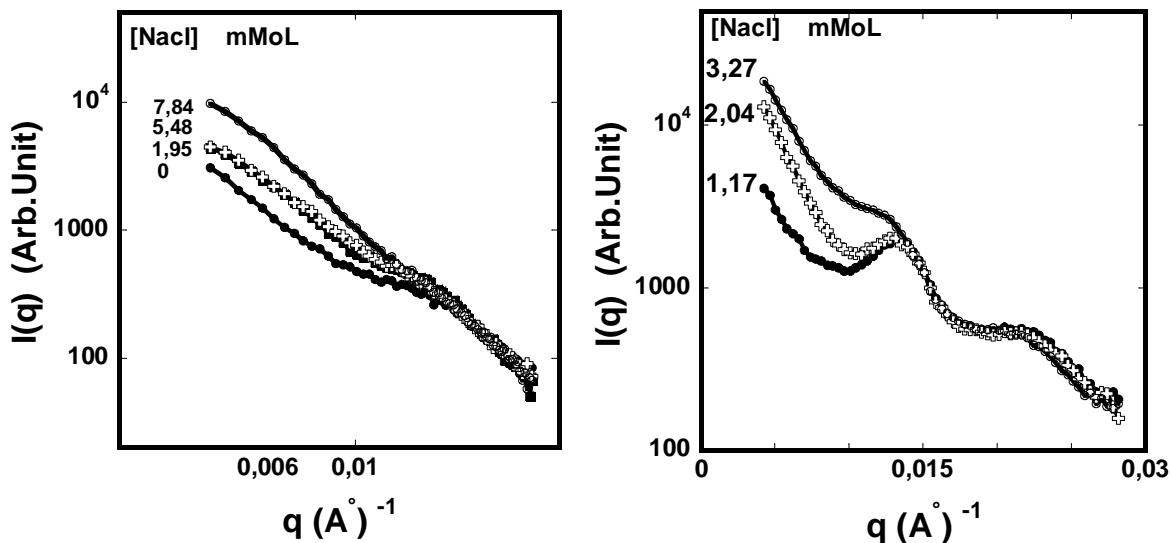


Figure 34. Spectres DNPA des particules dPS 2wt% dans la matrices PMMA 39nm (a) et hPS à différentes concentrations de sel NaCl.

## 6. Structure des grosses particules dans les nanoblends à faible force ionique

Dans la figure 35 (a), on présente les spectres de diffusion  $I(q)$  pour des particules de 87nm dans les matrices PBMA réticulée, PBA et hPS. Dans le cas de la matrice de polystyrène ( $D=50\text{nm}$ ), on note la présence d'un pic apparent due au contraste entre interstices et particules à  $q^* = 0.015 \text{ \AA}^{-1}$ , avec  $q^* = 2\pi[(3/2)^{0.5}]/D_{\text{hPS}}$ . Le fit des courbes  $I(q)$  par le facteur de forme des sphères dures donne une taille de particules dPS de 86nm et 90 nm pour le PBA et le PBMA respectivement. La polydispersité est de 10% et 7% pour le PBA et PBMA respectivement.

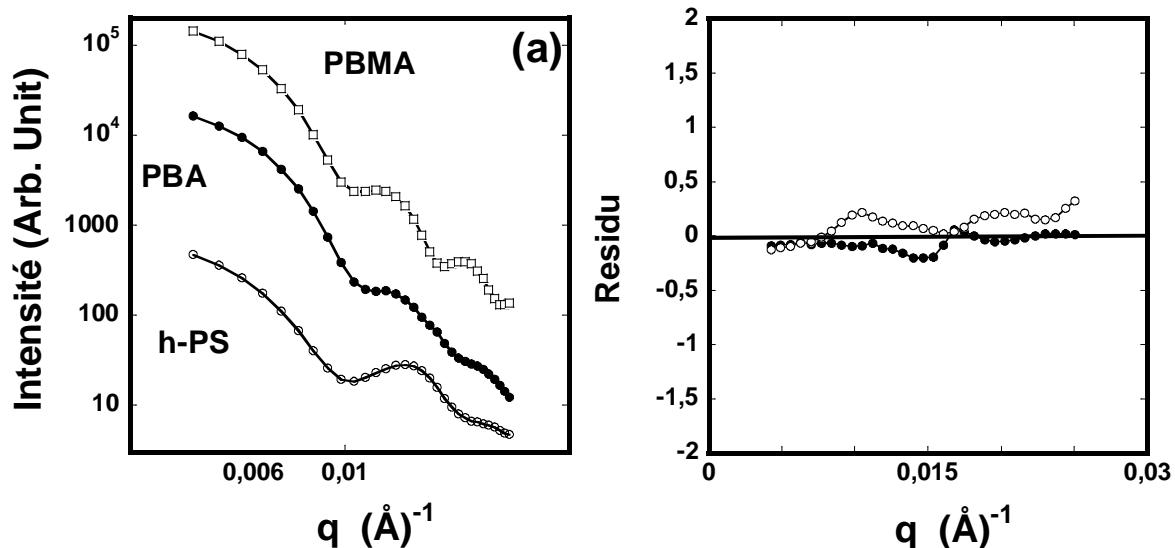


Figure 35. Spectres DNPA (a) et résidus (b) de particules dPS 87nm dans les matrices PBMA réticulée 10%, (□) PBA (●) et hPS (50nm) (○).

La qualité du fit des intensités  $I(q)$  des particules dPS 87nm dans ces différentes matrices ajoutant à cela un résidu qui oscille autour de 0 quelle que soit la valeur de  $q$  (figure 35(b)) montre que les particules dPS 87nm sont parfaitement dispersées dans toutes ces matrices. Ce résultat nous indique clairement et sans aucune ambiguïté l'effet cette fois ci de la taille des inclusions de polystyrène sur la structure finale des nanoblends. Ce résultat n'est pas surprenant vue que les grosses particules sont beaucoup moins nombreuses que les petites particules pour la même fraction massique (2wt%). Juh-Ping Hsu et al [33] ont étudié la variation de l'énergie d'interaction totale entre des particules sphériques en fonction de leurs tailles. Ils constatent que à force ionique égale, plus la taille des particules augmente, plus le premier maximum de l'énergie d'interaction totale augmente, ainsi, les grosses particules auront beaucoup moins de chance de s'agréger que les petites particules.

### Chapitre III : Structure des nanoparticules dans les nanoblends

Ainsi, on peut dire que dans le cas de la matrice PBMA, on arrive à avoir une parfaite dispersion et des petites et des grandes particules dPS. En revanche, dans le cas des autres matrices polymères (PBA, PMMA et hPS), il faut dépasser une certaine taille de particules dPS critique pour espérer avoir une bonne dispersion des particules dPS dans ces matrices.

## IV. Conclusion

D'après notre étude, nous pouvons conclure que le contrôle d'agrégation des petites particules dPS dans les nanomélanges est très complexe. Différents paramètres physico-chimique peuvent entrer en jeu pour stabiliser ou déstabiliser les petites particules de polystyrène dans les matrices polymères. En effet, plus la taille des particules de la matrice augmente, plus le phénomène d'agrégation prend lieu. Dans le cas des mélanges dPS/PBA, dPS/PMMA et dPS/hPS les petites particules dPS s'agrègent quelle que soit la taille des particules de la matrice. La salinité des mélanges dPS/PBMA, dPS/PBA, dPS/PMMA et dPS/hPS plus elle augmente, plus on accentue l'agrégation des particules de polystyrène dans ces nanomélanges. Le pH du mélange doit être plutôt acide que basique pour avoir une bonne dispersion des particules dPS dans les systèmes de mélange dPS/PBMA. Si la concentration massique des particules dPS est 6% au lieu de 2%, les petites particules s'agrègent davantage et quel que soit la nature du polymère. Vue la similitude entre le comportement de stabilité colloïdale entre la matrice PBMA et les autres matrices polymères en terme de densité de charge initiale, nous ne pouvons pas confirmer aisément une relation directe entre la quantité de charge initiale des particules et le phénomène d'agrégation ou flocculation constatées. Cependant, nous avons montré clairement l'effet de la force ionique sur le potentiel électrique et le potentiel répulsif de ces matrices polymères sur la structure finale des nanomélanges dPS/matrices. Nous avons proposé deux modèles différents pour proposer une justification de la différence des comportements entre les différents polymères étudiés. Un premier modèle « d'origine mécanique » et un autre « d'origine géométrique » nous renseignent sur d'autres sources possibles pouvant intervenir au cours du procédé de séchage des films nanomélanges. Toutefois, on constate que pour espérer avoir une meilleure dispersion des petites particules dans les nanomélanges, il faut de préférence avoir des potentiels électriques similaires entre les inclusions et la matrice, comme c'est le cas du système dPS/PBMA. Pour les grosses particules de polystyrène, tout en gardant les mêmes conditions de préparation des nanomélanges à partir des petites particules, ne s'agrègent pas et quelle que soit la nature du polymère (PBMA, PBA ou hPS). En effet, les grosses particules moins nombreuses que les petites particules et plus stables dans le temps au cours du séchage ont plus de chance de s'exfolier dans les matrices et former des nanomélanges idéals.

## V. Références

1. C.Park, J. Lim And H. Kim, *Polymer*, 2001, 42(17) Pp.7465–7475.
2. J. Koo And L. Pilato, *Sampe Journal*, 2005, 41(2) Pp. 17-19
3. C. Albano, G. Sanchez, A. Ismayel, *Journal Of Macromolecular Science. Pure And Applied Chemistry*, 1998, 35 (7), P.422
4. C.L.Wu, Q. Zhang, M.Z. Rong, K. Friedrich, *Comp. Sci. Tech.* 62 (2002) 1327.
5. Rodney D. Priestley, Christopher J. Ellison, Linda J. Broadbelt,, John M. Torkelson, *Science*, (2005), 309(5733), Pp. 456-459
6. J.J. Luo And I.M. Daniel, *Compos. Sci. Technol.*,(2003), 63(11), Pp.1607–1616
7. [7] C.J.G. Plummer, M. Rodlert, J.-L. Bucaille, H.J.M. Grnbauer, J.-A.E. Månon, *Polymer* 46 (2005) P.6543
8. M. Rodlert, C.J.G. Plummer, L. Garamszegi, Y. Leterrier, H.J.M. Grnbauer, J.-A.E. Manson, *Polymer* 45 (2004) 949
9. B. Singh, J. Bouchet, G. Rochat, Y. Leterrier, J.-A.E. Månon, P. Fayet, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 7107
10. P. Rittigstein And J.M. Torkelson, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (2006), 44, Pp.2935-2943
11. F. Hussain, M. Hojati, M. Okamoto, R.E. Gorga, *Review Article. Journal Of Composite Materials*, (2006), 40(17), Pp. 1511-1575
12. M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng. Report* 28 (2000) 1.
13. M.W. Noh, D.C. Lee, *Polym. Bull.* 42 (1999) 619.
14. Y.S. Choi, M.H. Choi, K.H. Wang, S.O. Kim, Y.K. Kim, I.J. Chung, *Macromolecules* 34 15. (2001) 8978.
16. E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami , J.-Y. Cavaillé , R. Dendievel , C. Gauthier , J.L. Putaux, A. Zaoui, *Materials Science And Engineering A* 381 (2004) 320–330
17. Jianrong Feng, Mitchell A. Winnik, Alex Siemianczuk, *Journal Of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 36, Pp.1115–1128 (1998)
18. Saziye Ugur, M. Selin Sunay, Abdelhamid Elaissari, Onder Pekcan, *Polymer Composites*, 2010
19. Y. Chevalier, M. Hidalgo, J.Y. Cavaillé And B. Cabane, *Macromolecules* 1999, 32, Pp.7887-7896

20. J. Oberdisse, Y. Rharbi And F. Boué, Computational And Theoretical Polymer Science, Vol.10, Pp.207-217, (2000)
21. Y. Rharbi , B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot And F. Boué , Europhys. Lett, 46 (4), Pp. 472-478 (1999)
22. J. Stone-Masui And A. Watillon, Journal Of Colloid And Interface Science, (1975), 52(3), Pp.479-503.
23. H. J. Van Den Hul And J. W. Vanderhoff, Journal Of Electroanalytical Chemistry, (1972), 37, Pp.161-181
24. Israelachvili Jn (1991) Intermolecular And Surface Forces, Chapitre 12, 3ème Edition. Academic Press, London, P 238.
25. Yong-Kuan Gong And Kenichi Nakashima, Langmuir, (2001), 17 (9), Pp. 2889–2892
26. M Von Smoluchowski, Zeitschrift Für Physikalische Chemie (1918), 92:129
27. D.C. Henry, Proceeding Of Royal Society A, 133 :106
28. K. Ohsawa, M. Murata And H. Ohshima, Colloid & Polymer Science, (1986), 264:1005-1009
29. Q. Nawaz, These Université De Grenoble, 2010. 234p.
30. M. Rawiso, Journal De Physique Iv, (1999), 9(1), Pp.147-195
31. Thh. Zemb And P. Lindner, Neutron, X-Rays And Light. Scattering Methods Applied To Soft Condensed Matter, Chpater3. Elsevier
32. J.W. Vanderhoff, Br. Polym. J. 2 (1970), P. 161
33. Jean-Noel Roux, Daniel Broseta, Bruno Demé, Langmuir, 17, 5085-5092
34. Jyh-Ping Hsu, Bo-Tan Liu, Journal Of Colloid And Interface Science, 1998, 198(1), Pp.186-189
35. N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura And K. Nagayama, Nature, 361, 26 (1993).
36. O.D. Velev, N.D. Denkov, V.N. Paunov, P.A. Kralchevsky And K. Nagayama, J. Colloid Interface Sci., 166, 66 (1994).



# Chapitre IV

---

<b>I.</b>	<b>INRODUCTION</b>	<b>123</b>
<b>II.</b>	<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>127</b>
1.	<b>Caractéristiques Des Echantillons Utilisés</b>	<b>127</b>
2.	<b>Préparation Des Mélanges Pour L'expérience De Diffusion Des Neutrons</b>	<b>127</b>
3.	<b>L'expérience De Diffusion De Neutrons Aux Petits Angles</b>	<b>128</b>
<b>III.</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>130</b>
1.	<b>Méthode Utilisée Pour La Mesure De La Dynamique Du Polystyrène Nanoconfiné</b>	<b>130</b>
2.	<b>L'état Initiale De Dispersion Des Particules DPS Dans La Matrice Pbma Avant Recuit</b>	<b>131</b>
3.	<b>Structure Initiale Des Nanoparticules DPS et Pbma Dans Les Nanomélanges Avant Recuit</b>	<b>136</b>
4.	<b>Structure Des Particules DPS Dans Les Nanomélanges Aprés Recuit</b>	<b>139</b>
4.1	<i>Changement de <math>S(q)</math> au cours du recuit</i>	<b>140</b>
4.2.	<i>Dissolution des chaînes au cours du recuit</i>	<b>141</b>
4.3	<i>Fusion des chaînes au cours du recuit</i>	<b>142</b>
5	<b>Forme Des Particules DPS Dans Les Nanomélanges Aprés Recuit</b>	<b>145</b>
6	<b>Estimation Du Taux De Déformation Des Particules DPS Au Cours Du Recuit.</b>	<b>148</b>
<b>IV.</b>	<b>CARACTERISATION DE LA DYNAMIQUE DE RELAXATION DU POLYSTYRENE NANOCONFINE DANS LES NANOPARTICULES</b>	<b>151</b>
<b>V.</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>182</b>
<b>VI.</b>	<b>REFERENCES</b>	<b>184</b>

## I. Introduction

La dynamique des polymères confinés dans les films minces de polymères a fait l'objet ces dernières années d'une multitude d'études et de rapports scientifiques. Des moyens et des techniques nouvelles sont mises en œuvre par la communauté académique pour sonder les modes de relaxation structurale des chaînes polymères et ils essayent de les corrélérer avec les observations trouvées sur la réduction de la transition vitreuse Tg dans les films minces. Dans le cas du polystyrène, la majorité des chercheurs convergent vers une accélération de la dynamique des chaînes de polystyrène affectées par le confinement par rapport au polystyrène en masse [1]. Dans le cas des polymères confinés dans les nanoparticules qui représentent une autre géométrie de confinement des chaînes n'a pas été ou trop peu étudiée par la communauté scientifique. On peu citer à cet égard les derniers travaux de Nawaz et al [2] sur la dynamique des nanoparticules de polystyrène lorsque elles sont compactées les unes des autres. Ils constatent un comportement de la dynamique de relaxation similaire à celui du polystyrène massique et quelle que soit la taille des particules. Cependant, d'autres études récentes [3] montrent sur des nanoparticules dispersées dans l'eau une possible déviation de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  des nanoparticules interprétée par la présence d'une couche mince en surface plus mobile qui est affectée par le confinement. Néanmoins, très peu d'études étaient ciblées sur l'étude de la dynamique des polymères confinés dans les nanomélanges, alors que ce phénomène est un paramètre très important qui peut affecter la structure finale des produits à base de mélanges de polymères ou dans les nanocomposites à titre d'exemple. L'utilité d'étudier la dynamique des nanoparticules dans les nanoblends trouvent son intérêt dans différentes applications : recyclage des polymères, revêtements sans produits organiques volatils importante pour la protection de l'environnement, le renforcement dans les systèmes de nanomélanges de polymères dur-mou ou' la dynamique de Tg des inclusions dures confinées peut être affectée et par conséquent inhiber le rôle renforcement des particules dures dans ces systèmes. Rharbi, dans une étude récente [4], a montré que la Tg des nanoparticules PS de 27nm de diamètre confinés dans une matrice PBMA réticulée voit sa Tg diminuer de ~ 10 à 15°C (figure 0).

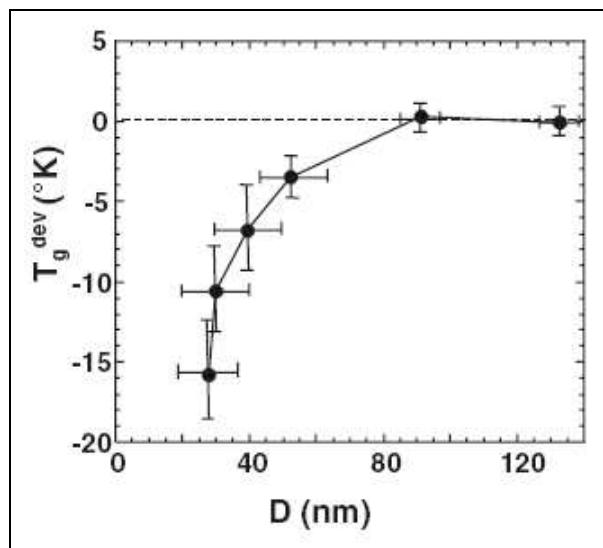


Figure 0. Variation de Tg en fonction du diamètre des particules dPS. Le trait continu est le fit par la relation de Forrest et al. Le trait discontinu représente la Tg massique.

Toutefois, Torkelson et al [7], à l'aide de la technique de fluorescence, compare la Tg du polystyrène homopolymère sous forme de couche mince ( $h=7\text{ nm}$ ) déposé au dessus d'une autre couche de P2VP (Poly(n-Vinyl-2-pyrrolidone)) [ $\text{Tg}(\text{P2VP}) = 102^\circ\text{C}$ ] d'épaisseur similaire ( $h=7\text{ nm}$ ) avec la Tg du copolymère P(S-b-2VP) équivalent ( $\text{Tg} = 101^\circ\text{C}$ ) (figure 2). Ils constatent aucune réduction de Tg de la couche fine de PS par rapport à la Tg du copolymère P(S-b-2VP).

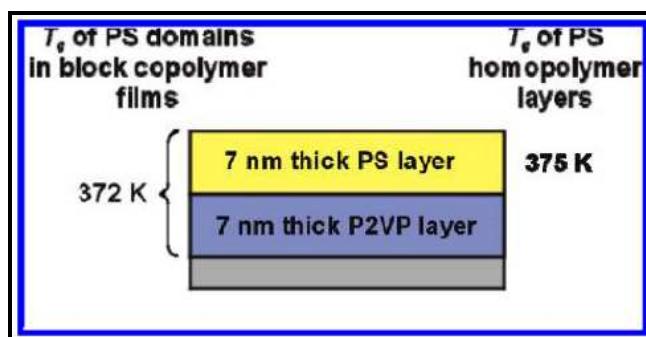


Figure 1. comparaison de la Tg du polystyrène homo-polymère sous forme de couche mince ( $h=7\text{ nm}$ ) déposé au dessus d'une autre couche de P2VP (Poly(n-Vinyl-2-pyrrolidone)) [ $\text{Tg}(\text{P2VP}) = 102^\circ\text{C}$ ] d'épaisseur similaire ( $h=7\text{ nm}$ ) avec la Tg du copolymère P(S-b-2VP) équivalent ( $\text{Tg} = 101^\circ\text{C}$ ).

Il est donc évident d'étudier la dynamique des polymères confinés dans les nanoblends et essayer de contribuer à apporter quelques éléments de réponse qui manquent à ce sujet. La majorité des études sur la dynamique des polymères dans les mélanges sont focalisées sur des

systèmes comme le POE/PMMA généralement préparés dans un solvant commun aux deux polymères. Colmenero et al [5] se sont intéressés plus particulièrement à l'étude de la dynamique du PEO ( $T_g=200K$ ) dans PMMA( $T_g=400K$ ) et la comparer avec la dynamique du PEO pur par diffusion quasi-élastique des neutrons à des températures proches ou supérieures à la température de transition vitreuse du mélange PEO/PMMA (330K). Ils constatent que la présence de la matrice PMMA rigide permet la création de petites zones de mobilité de quelques nanomètres où les chaînes PEO peuvent y se déplacer et y être confinées, ce qui induit une hétérogénéité dans la dynamique du PEO dans le mélange 25wt%PEO/78wt%PMMA en comparaison avec la dynamique du PEO pur. Frick et al [6] ont étudié le mélange PEO( $T_g=220K$ )/PVAc( $T_g=315K$ ) avec une  $T_{g\text{mélange}}= 280K$  pour un taux de mélange 20%/80% en masse. Par diffusion quasi-élastique des neutrons, la dynamique est mesurée entre  $T_{g\text{mélange}}-10K$  et  $T_{g\text{mélange}}+120K$ . Deux différents comportements de dynamique a été identifié pour le PEO dans le mélange. Pour les hautes températures ( $T_{g\text{mélange}}+100K$ ), la dynamique n'est pas différente qualitativement avec la dynamique du polymère pur. En revanche, près de  $T_{g\text{mélange}}$ , ils constatent un élargissement très prononcé de la distribution des temps de relaxation qui indique une sorte de relaxation locale. Ediger et al [1] ont étudié par RMN le mélange PEO/PMMA pour des concentrations massiques de PEO allant de 0.25% jusqu'à 30%. Les fréquences vont de 31 à 76 MHz. Les temps de relaxation sont mesurés entre 300K et 475K. Ils constatent que la dynamique des segments PEO est 12 fois en ordre de grandeur plus rapide que la dynamique des segments PMMA près de  $T_g$  du mélange à 3% PEO. Ils expliquent ce changement de dynamique du PEO dans PMMA en terme de fluctuations dans la concentration intermoléculaire. Dans la majorité des études sur la dynamique, on constate qu'il est très difficile de contrôler la structure des nanomélanges car pendant la mesure à haute température, le mélange ségrégé en deux phases avec une morphologie complexe. On peut trouver des domaines de tailles variables. Dans ces conditions on ne peut pas distinguer le rôle de proximité des deux polymères à l'interface du rôle de miscibilité des chaînes.

Pour décrire au mieux la dynamique dans ces systèmes, il faut distinguer l'effet de la proximité des deux composants sur la dynamique de l'effet de miscibilité. Est-ce que cette proximité affecte la dynamique dans les nanomélanges? Pour cela il faut étudier la dynamique sur des nanomélanges modèles où la tailles des domaines est bien contrôlée et dans lesquels on peut contrôler l'étendue de miscibilité des polymères. D'autre part la majorité des études ont sondé les dynamiques moléculaires alors que la dynamique des macromolécules n'a pas été

abordée. Donc il faut aussi sonder le comportement de la dynamique des chaînes dans les nanomélanges.

Dans notre étude, on s'est penché à déterminer tout d'abord un système de mélange de polymères dans lequel on sera capable de contrôler et caractériser la structure et la morphologie de confinement d'inclusions dispersées dans une autre matrice réticulée. D'autre part on développe dans cette étude une méthode pour sonder la dynamique des grands mouvements des chaînes polymères dans les nanomélanges. Des nanoparticules de polystyrène deutérées de différentes tailles sont incorporées à faible concentration massique (2%) dans une matrice PBMA réticulée à 10%. On fabrique nos mélanges à une température  $> T_g\text{PBMA}$  et  $< T_g\text{PS}$ . Dans ces conditions, les nanoparticules dures de PS gardent leurs formes sphériques tandis que les particules de la matrice se déforment pendant le séchage du mélange. Dans ces conditions les particules PBMA réticulées stockent des contraintes élastiques autour des particules dPS. Quand on recuit le système à  $T > T_g\text{PS}$ , les contraintes stockées dans la matrice PBMA se libèrent et servent comme une contrainte locale pour déformer les nanoparticules dPS. La caractérisation par diffusion des neutrons aux petits angles de la structure de ces inclusions nous a montré une dispersion parfaite dans la matrice et par conséquent un système de nanomélange idéal avec une surface de contact bien définie. Le contrôle de la réticulation de la matrice nous permet de moduler les rôles de la proximité et de miscibilité. On suit dans le temps la déformation des nanoparticules dPS à différentes températures. La dynamique du dPS dans les nanoparticules est alors comparé à celui du polymère en masse. On constate que le comportement de la dynamique des nanoparticules est affecté par la dynamique de la matrice PBMA. La conséquence de ce changement dans la dynamique des nanoparticules dans les nanoblends est interprété soit par une réduction de  $T_g$  ( $\sim 8^\circ\text{C}$  pour  $D=80\text{nm}$ ) ou bien par un changement de la dynamique de fragilité des nanoparticules.

## II. Partie Expérimentale

### 1. Caractéristiques des échantillons utilisés

Les matériaux utilisés, leur synthèses ainsi que leurs caractérisations (Taille,  $T_g$ , Masse molaire et module de cisaillement) sont bien détaillées dans le chapitre II de ce manuscrit. Néanmoins, on représente ci-dessous un résumé des caractéristiques des échantillons dPS et PBMA utilisés dans certte étude.

	PBMA -1	PBMA -5	PBMA-10	PBMA-15	PBMA-20	DPS-yd5	DPS-yc6	DPS-yc1
% Réticulation	1%	5%	10%	15%	20%	0	0	0
Taille Particule (Diamètre) nm	50	56	55	65	60	80	77	30
$T_g$ (°C)	38	47	58	61	65	102	99	99
G' plateau, MPa	0.5	1	8					
Mw, $10^3$ g/mole						371	143	296
Mn $10^3$ g/mole						216	97	177
PDI						1.72	1.48	1.67

Tableau 1 – Caractéristiques des échantillons dPS et PBMA utilisés

### 2. Préparation des mélanges pour l'expérience de diffusion des neutrons

Au cours de la polymérisation en émulsion des latex, la recette de synthèse contient des ingrédients comme le surfactant SDS, l'initiateur KPS, le réticulant EGDMA. Dans ces conditions, les particules dans la solution sont stabilisées par les ions  $[SO_4^-]$  accrochées sur leurs surfaces externes. Ces différents ions sont extraits des dispersions en utilisant un mélange à une proportion de 5 à 10% par rapport à la masse du latex, des résines dites échangeuses d'ions. C'est un mélange 50 :50 % de résines cationiques et anioniques {HCR-S[H<sup>+</sup>] et SBR[OH<sup>-</sup>]: 1:1}( Dowex® Marathon® MR-3, Aldrich). Cette résine peut capter des cations comme le sodium et le potassium [K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>] et des anions comme les sulfonates [SO<sub>2</sub><sup>-</sup>] et en même temps elle les échange contre [H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>] donnant lieu à la formation d'eau. Une fois les solutions de latex sont bien lavées (20 à 30 minutes d'agitation), on les filtre en utilisant des

petites seringues dont le diamètre du trou est inférieur à la taille des billes de la résine. Le séchage des dispersions filtrées s'effectue juste après la filtration, car les solutions de latex lavées sont instables et ont tendance à floculer avec le temps. Les suspensions de polystyrène ont été recuites dans une bombe en acier inoxydable à 120 °C pendant 20 min pour effacer l'historique thermique. Les nanomélanges sont fabriqués en mélangeant les suspensions dPS et PBMA de telle sorte d'avoir une concentration de 2% en masse du polystyrène dans le PBMA.

### **3. L'expérience de diffusion de neutrons aux petits angles**

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sont effectuées dans le spectromètre PAXY à Orphée Saclay, aux spectromètres D22 et D11 à (Institut Laue-Langevin) ILL Grenoble (Voir Chapitre II).

Les neutrons diffusées, captés dans un multi-detecteur bi-dimensionnel XY, sont regroupés selon une moyenne circulaire permettant d'avoir des spectres d'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction du module du vecteur de diffusion ( $q$ ). La gamme des valeurs de  $q$  accessibles est entre  $0.002 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ .

Après le séchage des solutions de mélange dPS/PBMA (voir chapitre III), on obtient des films plus au moins craquelés. Un concassage doue de ces films nous permet d'obtenir des poudres de matière de quelques millimètres. 105 mg de cette poudre est ensuite incorporée entre deux disques en quartz séparés par un espaceur en métal de 12 mm de diamètre et 1.2 mm d'épaisseur, ce qui nous permet d'avoir un bon contrôle de l'épaisseur des échantillons à mesurer (Schéma 1).

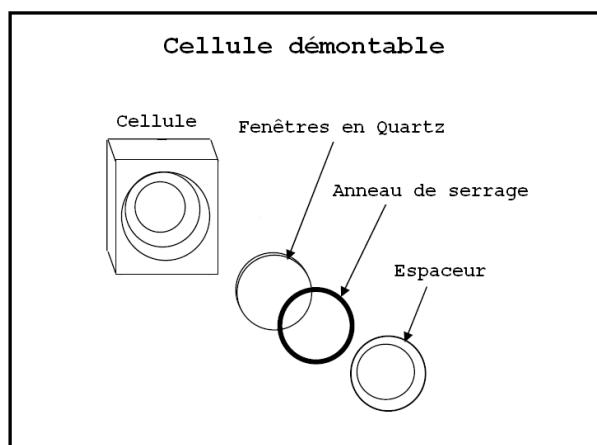


Schéma 1. Porte échantillon utilisé dans l'expérience in-situ de diffusion de neutrons aux petits angles à l'ILL

Sur une série d'échantillons, le recuit est effectué ex-situ dans une étuve à température contrôlée. Dans cette expérience, les échantillons sont recuits, refroidis à température ambiante, mesurés et ensuite recuits de nouveau. Ce cycle est répété plusieurs fois. Dans le deuxième type d'expériences (in-situ), les échantillons sont positionnés dans une étuve munie de 4 trous dans lesquels on pose les cellules (voir schéma 2). Les échantillons sont positionnés dans l'étuve (voir schéma..) et chauffés à la température désirée durant l'expérience de diffusion de neutrons. La consigne de température est régulée à l'aide de thermocouples placés à proximité des échantillons. Au bout de deux minutes, la température désirée est atteinte , et la cinétique peut alors commencer. A l'ILL, on dispose d'un flux de neutrons très élevé, un spectre de diffusion de neutrons d'une minute a été suffisant pour avoir une bonne résolution du signal de diffusion, en revanche, on était amener à compter plus en temps dans les expériences de diffusion des neutrons à LLB pour avoir une qualité de signal similaire à celle obtenue à l'ILL. Nous avons privilégié les hautes températures et les cinétiques courtes pour les expériences à l'ILL et les basses températures et les cinétiques longues pour les expériences à LLB.

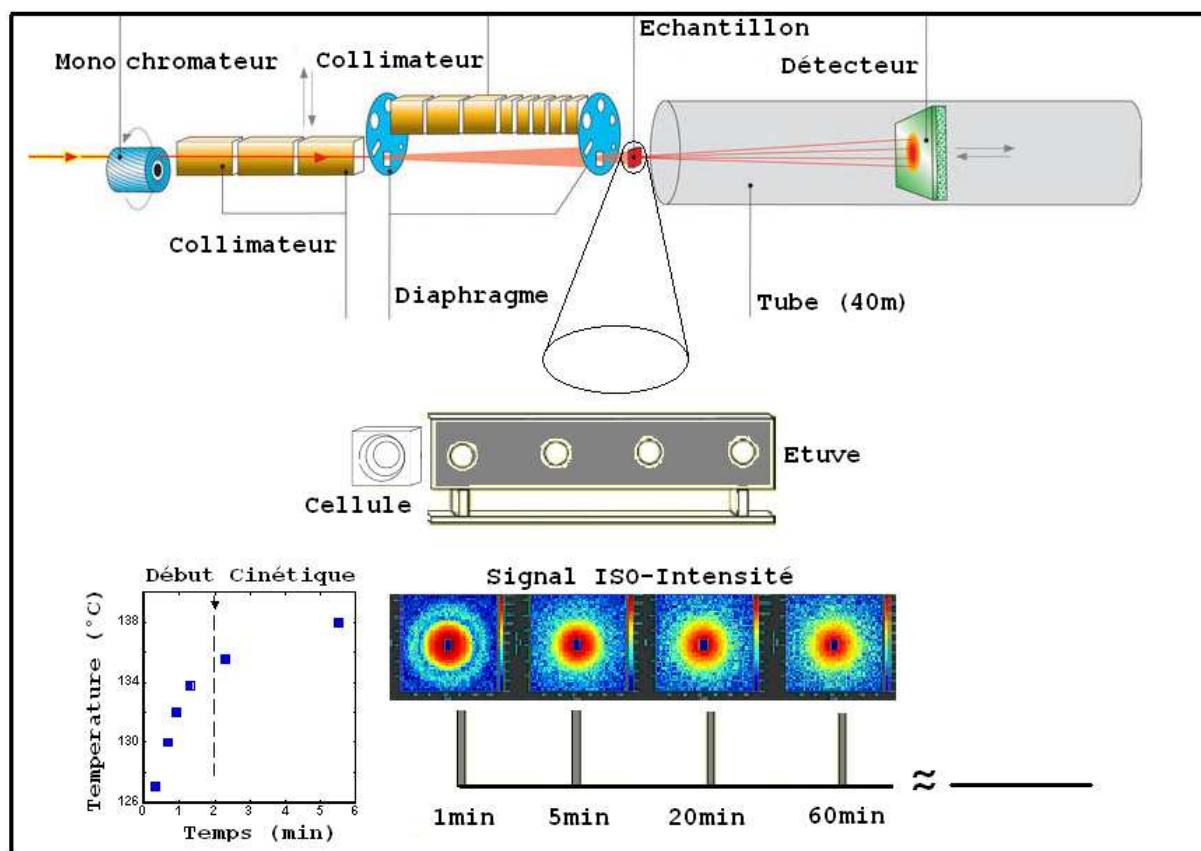


Schéma 2. Dispositif expérimental utilisé pour l'expérience de diffusion des neutrons aux petits angles.

### **III. Résultats et discussions**

#### **1. Méthode utilisée pour la mesure de la dynamique du polystyrène nanoconfiné**

Dans ce paragraphe, nous détaillons le principe de la méthode qu'on a utilisé pour la mise en évidence de la dynamique de relaxation à longue échelle du polystyrène confiné dans les nanoparticules. Des films solides sont fabriqués via l'évaporation de l'eau à partir d'une mixture de suspensions aqueuses de nanoparticules molles élastiques réticulées et des traces d'une autre suspension de nanoparticules durs non réticulés (1 ~ 2%) (schéma 3). Le mélange est préparé à une température  $T_f$  inférieure à la  $T_g$  des nanoparticules dures et supérieures à la  $T_g$  des nanoparticules molles. Dans ces conditions, les particules molles ayant un module élastique de l'ordre de 8 MPa (pour une matrice réticulée à 10%), peuvent se déformer sous l'effet de la pression capillaire appliquée durant la fermeture des interstices ( $P_{cap} = \frac{12.9 \cdot \gamma_{aw}}{R}$  ~30 MPa, avec  $\gamma_{aw}$  est la tension de surface air/eau (72.9 mN/m à 20°C) et R est le rayon de la particule investiguée), en revanche les particules durs s'attendent à rester sphériques durant le processus de formation du film car leurs modules élastiques (~ GPa) est largement supérieure à la pression capillaire. Durant la formation du film, une énergie élastique est stockée dans les particules molles déformées. Quand maintenant on recuit le film à une température supérieure à la  $T_g$  de nanoparticules dures, les nanoparticules molles retrouvent presque leurs formes sphériques et libèrent ainsi leurs énergies élastiques stockées auparavant, ce qui induit la déformation des nanoparticules durs. La diffusion des neutrons aux petits angles est ensuite utilisée pour suivre l'évolution de la forme des nanoparticules dures en fonction du temps et de la température de recuit et par la suite pouvoir extraire des informations capables de nous renseigner sur leurs dynamiques de relaxation à longue échelle. Dans cette étude, nous avons choisi principalement comme particules durs des nanoparticules de polystyrène deutérés et on a choisi comme particules molles des nanoparticules de Poly-méthacrylate de butyle réticulées.

.

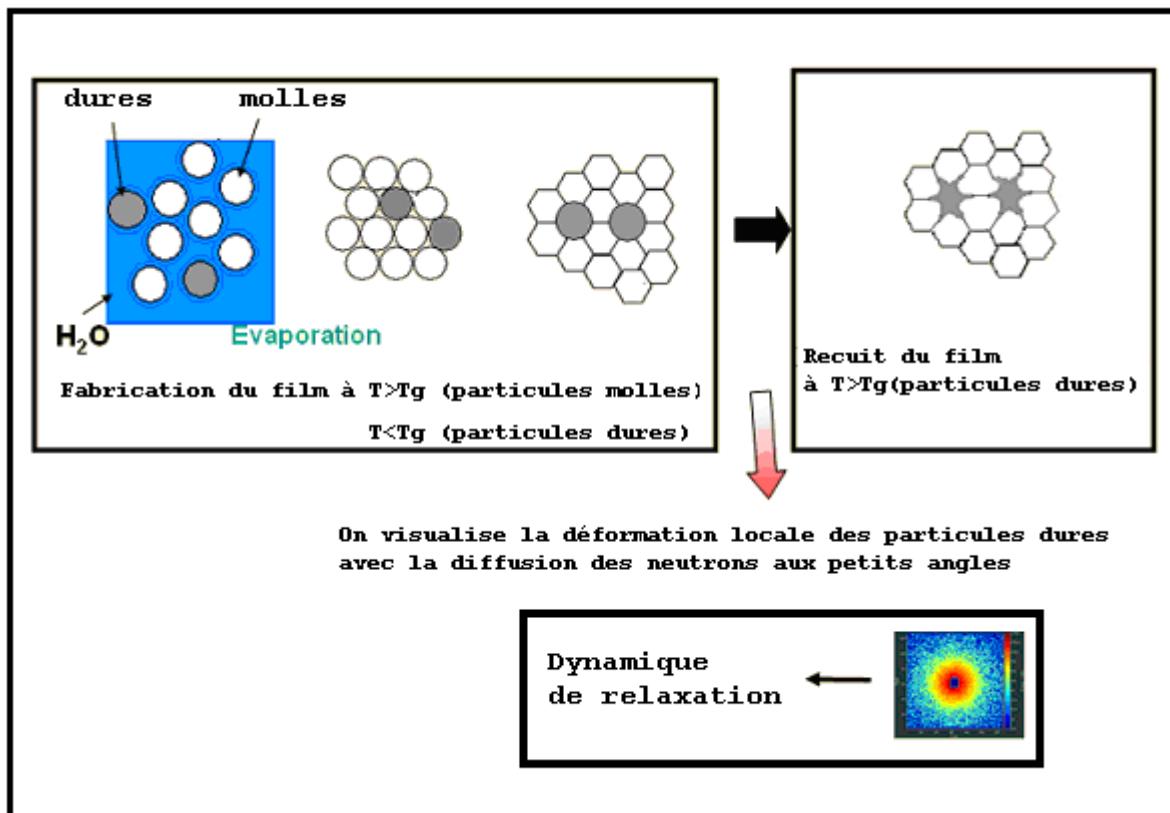


Schéma 3. Description de la procédure expérimentale utilisée en DNPA

## 2. L'état initiale de dispersion des particules dPS dans la matrice PBMA avant recuit

On représente dans la figure 2. la courbe expérimentale  $I(q)$  des particules dPS 80nm (2wt%) dans le PBMA réticulé 10%. Dans notre cas, la fraction volumique  $\Phi$  est 2%. Nous savons que dans un système de particules sphériques diluées, le facteur de structure  $S(q)=1$ . Dans ces conditions, l'intensité diffusée à partir d'un tel système de particules s'écrit en tenant compte de la polydispersité de la taille des particules représentée par la fonction  $f(R, R_0, \sigma)$  :

$$I(q) = \Phi \cdot \Delta\rho^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right) \int_0^\infty R^3 P(q, R_0) f(R, R_0, \sigma) dR \quad (1)$$

Avec  $\Phi$  est la fraction volumique des particules,  $\Delta\rho$  est le facteur de contraste et  $P(q, R_0)$  est le facteur de forme d'une sphère de rayon moyen  $R_0$  et qui s'écrit sous la forme :

$$P(q, R_0) = \frac{9}{q^6} \left[ \frac{\sin(qR_0) - (qR_0)\cos(qR_0)}{R_0^3} \right]^2$$

et  $f(R, R_0, \sigma)$  s'écrit dans le cas d'une distribution log-normale par la relation :

$$f(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{R \cdot \sigma} \times \exp \left( -\frac{\ln \left[ \frac{R}{R_0} \right]^2}{2\sigma^2} \right)$$

avec  $\sigma = p \cdot R_0$  ou'  $p$  est l'indice de polydispersité.

Le meilleur fit de la courbe  $I(q)$  par l'équation (1) est obtenue pour un rayon moyen  $R_0$  de 78nm et un indice de polydispersité PDI de 7%. La superposition quasi parfaite entre  $I(q)$  et  $P(q)$  (courbe en trait continu ) nous indique que les particules dPS 80nm sont indubitablement individuellement dispersées dans la matrice PBMA. Nous avons également utilisé le domaine intermédiaire des valeurs de  $q$  dans le domaine dit de Porod pour filtrer avec une loi de puissance la décroissance en  $q^{-n}$  de l'intensité  $I(q)$ . si la valeur de l'exposant  $n$  est de 4, cela veut dire que nos particules sphériques dPS 80nm sont bien compactes avec une interface très claire. D'autre part la fonction de corrélation des pairs (voir chapitre II ) donne un maximum qui correspond à la taille de ces particules.

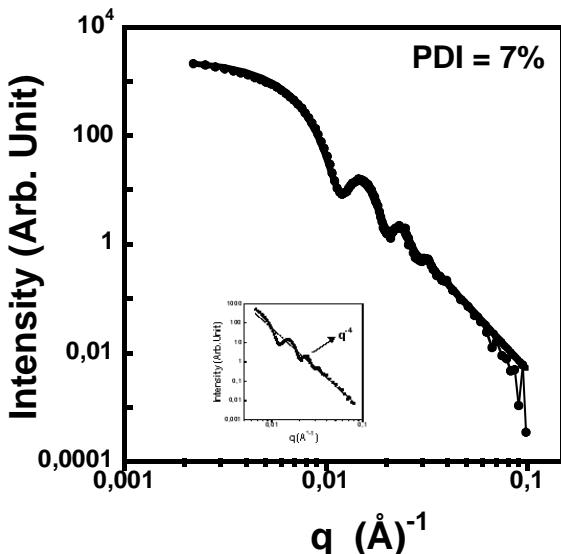


Figure 2. (●) Spectre DNPA de film à partir d'une suspension de particules dPS 80 nm dans PBMA réticulée 10%. Le film est préparé par séchage à 56 °C. (ligne) Fit de la courbe avec un facteur de forme de sphères dures polydisperses avec un diamètre de 78 nm et un PDI de 7%.

On présente dans les Figures 3,4,5 et 6 les courbes  $I(q)$  et les fonctions de distribution des pairs  $P(r)$  correspondantes aux particules DPS 30nm, 50nm, 77nm et 87 nm respectivement.

Quelle que soit la taille PS investiguée ici, on constate que le fit de l'intensité  $I(q)$  par le facteur de forme  $P(q)$  de sphères dures collent parfaitement avec la courbe expérimentale. On arrive donc d'avoir les particules DPS de façon individuelle dans la matrice PBMA et quelle que soit leurs tailles. Les fonctions de corrélations des pairs  $P(r)$  présentent des maximums qui correspondent aux tailles moyennes caractéristiques des particules, ce qui conforte notre résultat. Plus la taille des particules DPS augmente, plus la polydispersité diminue comme illustré dans le tableau 1 en utilisant la diffusion dynamique de lumière, le fit de l'intensité  $I(q)$  et le fit de la Gaussienne  $P(r)$ . On remarque aussi que les diamètres obtenus par DLS sont légèrement inférieures aux diamètres obtenus par le fit de  $I(q)$  et le fit de  $P(r)$  car en diffusion dynamique de lumière, on mesure un diamètre hydrodynamique. En revanche, la polydispersité obtenue par DLS est inférieure à la polydispersité obtenue par le fit de  $I(q)$  et à partir de la distribution  $P(r)$ .

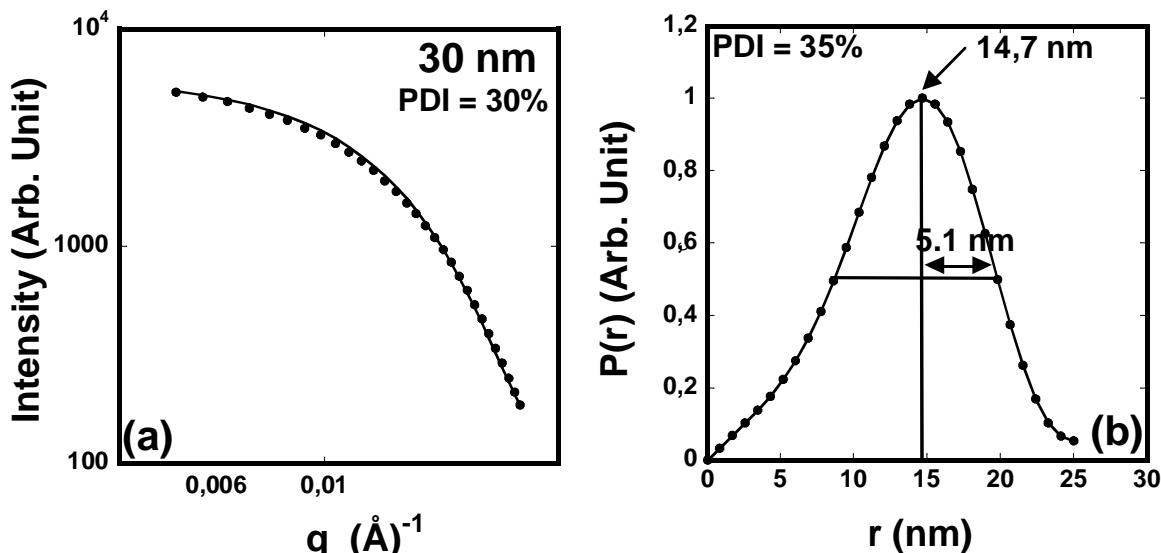


Figure 3. (a) (●) Spectres DNPA de particules de polystyrène (2 wt %) dans PBMA réticulée 10 %. Les spectres sont fitées (ligne) par le facteur de forme de sphères dures polydispersées avec un diamètre de 30 nm et une polydispersité PDI = 30 %. (b) Fonction de corrélation des pairs  $P(r)$  pour les particules DPS 30 nm obtenue à l'aide de la transformée de Fourier inverse de  $I(q)$  en utilisant le programme Gnom.

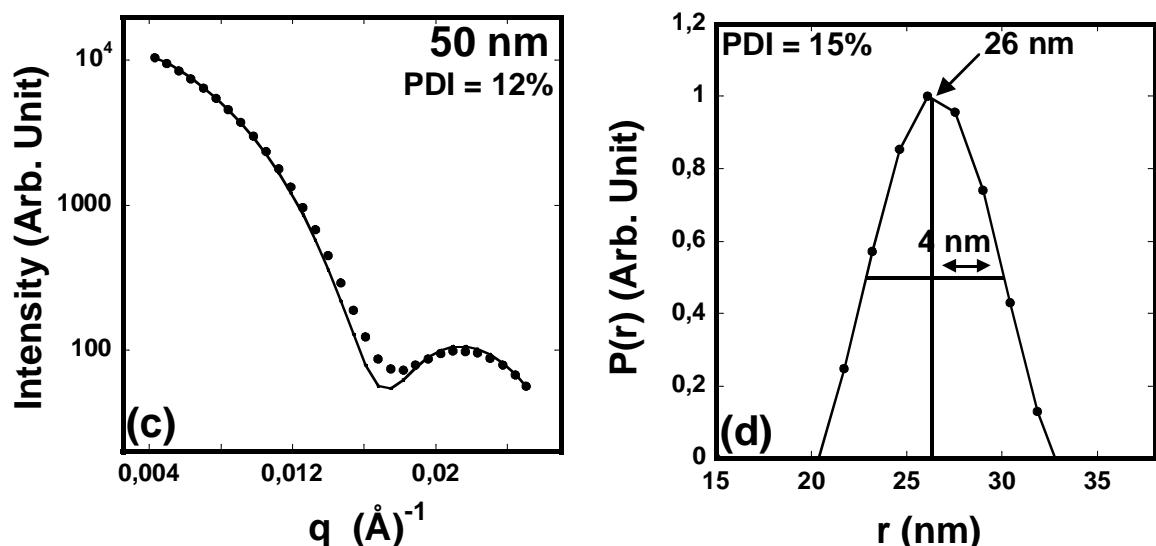


Figure 4. (c) (●) Spectres DNPA de particules de polystyrène (2 wt %) dans PBMA réticulée 10 %. Les spectres sont fitées (ligne) par le facteur de forme de sphères dures polydispersées avec un diamètre de 50 nm et une polydispersité PDI = 30 %. (d) Fonction de corrélation des pairs  $P(r)$  pour les particules DPS 50 nm obtenue à l'aide de la transformée de Fourier inverse de  $I(q)$  en utilisant le programme Gnom.

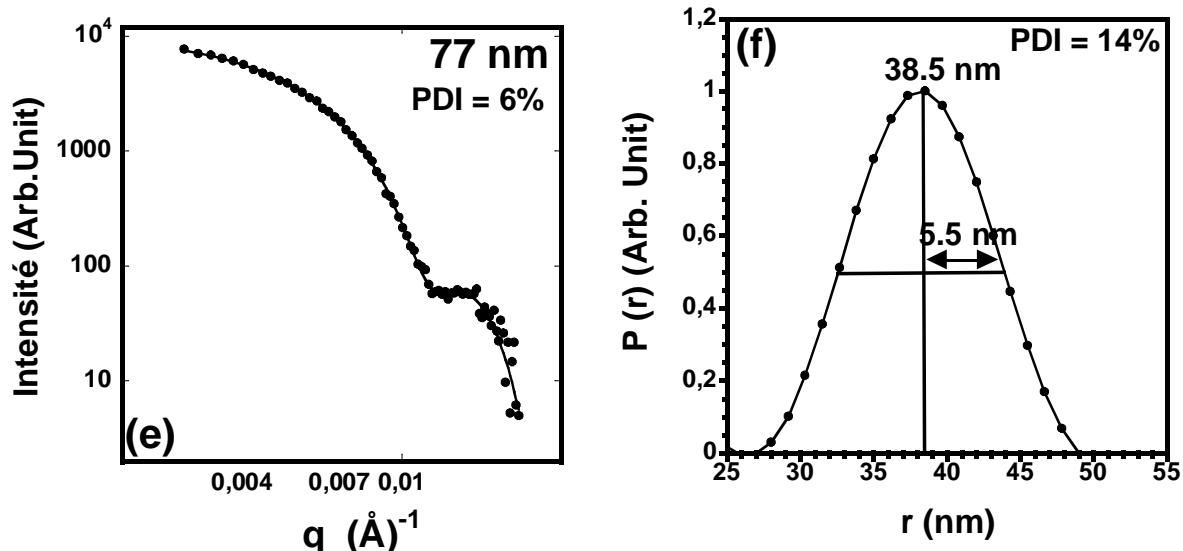


Figure 5. (e) (●) Spectres DNPA de particules de polystyrène (2 wt %) dans PBMA réticulée 10 %. Les spectres sont fitées (ligne) par le facteur de forme de sphères dures polydispersées avec un diamètre de 77 nm et une polydispersité PDI = 30 %. (f) Fonction de corrélation des pairs  $P(r)$  pour les particules DPS 77 nm obtenue à l'aide de la transformée de Fourier inverse de  $I(q)$  en utilisant le programme Gnom.

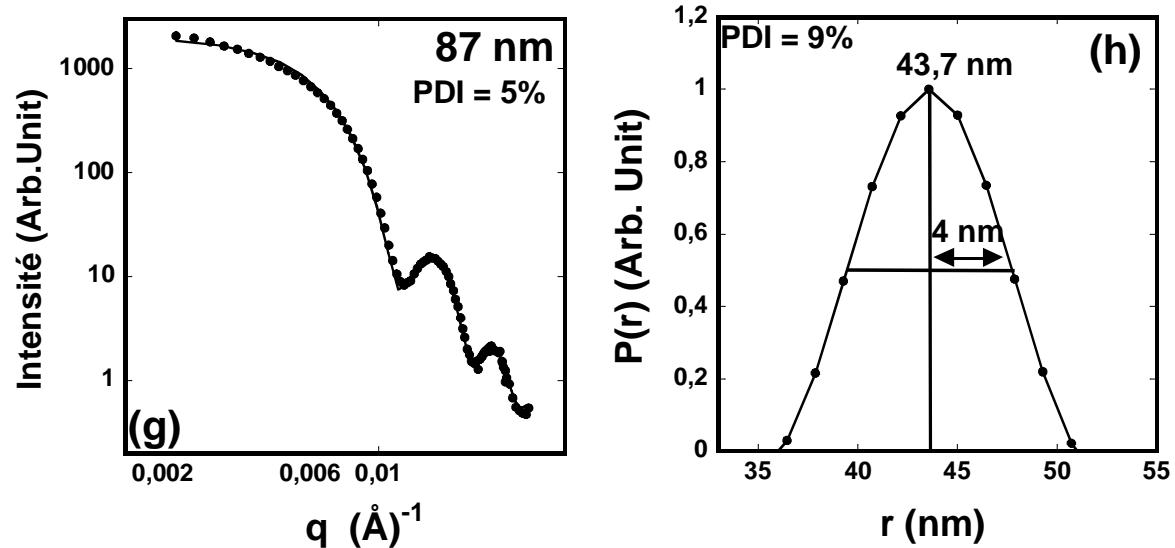
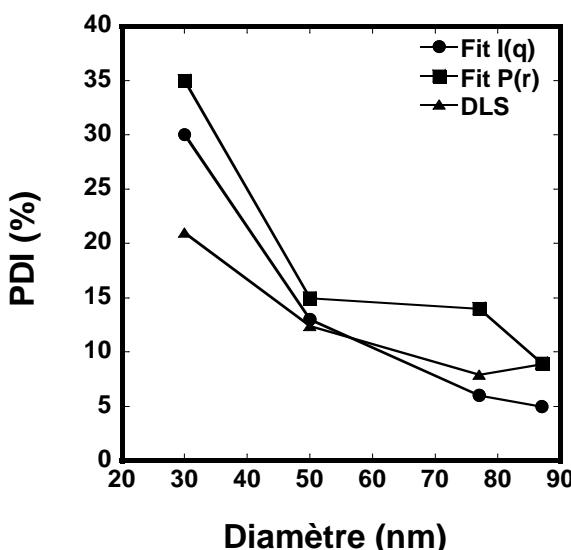


Figure 6. (g) (●) Spectres DNPA de particules de polystyrène (2 wt %) dans PBMA réticulée 10 %. Les spectres sont fitées (ligne) par le facteur de forme de sphères dures polydispersées avec un diamètre de 87 nm et une polydispersité PDI = 30 %. (h) Fonction de corrélation des pairs  $P(r)$  pour les particules DPS 87 nm obtenue à l'aide de la transformée de Fourier inverse de  $I(q)$  en utilisant le programme Gnom.

	Diamètre Fit I(q)	Diamètre Fit P(r)	Diamètre par DLS	PDI Fit I(q)	PDI Fit P(r)	PDI par DLS
ECH1	<b>30</b>	29.4	<b>29.9</b>	30%	35%	21%
ECH2	<b>50</b>	52	<b>51.3</b>	13%	15%	12.4%
ECH3	<b>77</b>	77	<b>73.5</b>	6%	14%	7.9%
ECH4	<b>87</b>	87.4	<b>85</b>	5%	9%	8.9%

Tableau 1. Les diamètres et les polydispersités des particules DPS obtenues par DLS, Fit de I(q) et le Fit de P(r).

Figure 7. Variation de l'indice de polydispersité PDI avec la taille des particules DPS calculé par diffusion de lumière (DLS) ( $\blacktriangle$ ), par le fit de I(q) ( $\bullet$ ) et par le fit de P(r) ( $\blacksquare$ ).

### 3. Structure initiale des nanoparticules dPS et PBMA dans les nanomélanges avant recuit

Dans les conditions de préparation des nanomélanges (séchage à 56 °C), les particules de polystyrène ayant une température de transition vitreuse de 100°C doivent garder leur formes sphériques initiales à la fin du processus de séchage, en revanche, les particules de PBMA peuvent se déformer à 56°C par l'effet de la pression capillaire. Pour vérifier cette observation, nous avons mesuré le signal de diffusion des neutrons aux petits angles de la poudre de PBMA seule et de la poudre de PS seule fabriquées à la même température de séchage de 56°C. On montre dans la Figure 8. le spectre DNPA des films fabriqués à partir de nanoparticules de polystyrène de tailles 62 nm et séchés à 56°C en dessous de leurs  $T_{g\text{volume}}$  (100°C) et qui montre des maximums (pics) très clairs. Ces pics de diffusion résultent du contraste entre les

particules dures de polystyrène en formes sphériques et les interstices qui les séparent. La position du premier pic à  $q = 0,0116 \text{ \AA}^{-1}$  correspond à la distance répétitive  $D = \frac{2\pi\sqrt{\frac{\gamma}{2}}}{q_{pic}} = 66 \text{ nm}$  qui est égale au diamètre hydrodynamique des particules mesuré par diffusion quasi-élastique de lumière. Cela nous renseigne sur le fait que probablement les particules sont ordonnées en géométrie dite FCC (Faces cubiques centrées) et par ce que le module élastique de ces particules est de l'ordre de GPa à 56°C, la pression de Laplace ( $(P_{cap} = \frac{12.9 \cdot \gamma_{aw}}{R} \sim 30 \text{ MPa})$  est insuffisante pour déformer ces nanoparticules et fermer leur interstices ( $\gamma_{aw}$  est l'énergie de surface air-eau et R est le rayon de la particule).

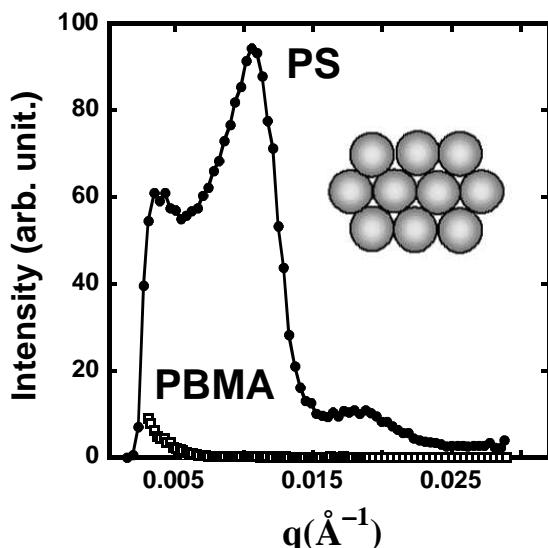


Figure 8. (□) Spectre DNPA de film à partir d'une suspension de particules PBMA réticulées 10% (55 nm). Le film est préparé par séchage à 56 °C. (●) Spectre DNPA de film fabriqué par séchage à 56°C de suspension de nanoparticules de polystyrène (62 nm).

Dans la même figure 8, on montre également le spectre DNPA des films fabriqués à partir de nanoparticules de PBMA pures réticulées à 10% de tailles 55 nm et séchés à 56°C. Ce spectre implique qu'il n'existe pas de structure entre les nanoparticules de PBMA pour toutes les valeurs de  $q > 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Cela nous renseigne sur le fait que les films préparés par séchage des suspensions de PBMA réticulées au dessus de leurs températures de transitions vitreuses sont uniformes à l'échelle microscopique et que ces nanoparticules réticulées peuvent se déformer sous l'effet de la pression capillaire pour remplir les interstices entre elles. Si les particules de PBMA restent sphériques après évaporation de l'eau, le contraste entre particules et interstices doit faire apparaître un pic de diffusion apparent à  $q = 2\pi[(3/2)^{0.5}] / D_{\text{PBMA}} = 0.014$

$\text{A}^{\circ-1}$ . Maintenant, si on disperse les particules DPS 2wt% dans une matrice polystyrène hydrogénée avec une température de transition vitreuse ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ) supérieure à la température de séchage des films ( $56^\circ\text{C}$ ), nous devons avoir une superposition du pic de diffusion due au contraste entre les interstices des particules hPS d'une part et le signal de diffusion des particules DPS deutériées comme indiqué dans la figure 9.

Nous présentons dans la Figure 10 les spectres de diffusion des particules dPS 30nm, 50nm et 87nm dans la matrice PBMA réticulée 10% de taille 55 nm et dans la matrice de polystyrène hydrogénée hPS de taille 49nm. On constate que dans le cas du mélange DPS/hPS, et quelle que soit la taille des particules DPS, il existe un pic invariable caractéristique de la distance répétitive des particules hPS de 49nm et qui correspond à une valeur de vecteur de diffusion  $q^* = 0,016 \text{ A}^{\circ-1}$ . Ce pic n'est pas apparent dans le cas des mélanges DPS/hPBMA car il n'y a pas d'interstices entre les particules de PBMA déformées.

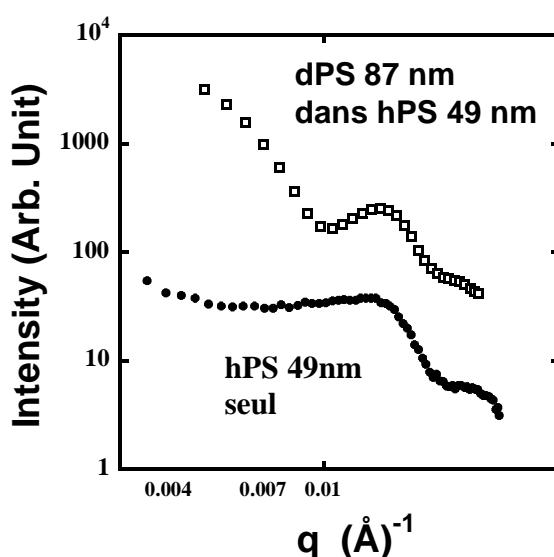


Figure 9. (□)Spectre DNPA de film à partir d'une suspension de particules DPS 87 nm dans hPS. Le film est préparé par séchage à  $56^\circ\text{C}$ . (●)Spectre DNPA de film fabriqué par séchage à  $56^\circ\text{C}$  de suspension de nanoparticules de polystyrène (49 nm).

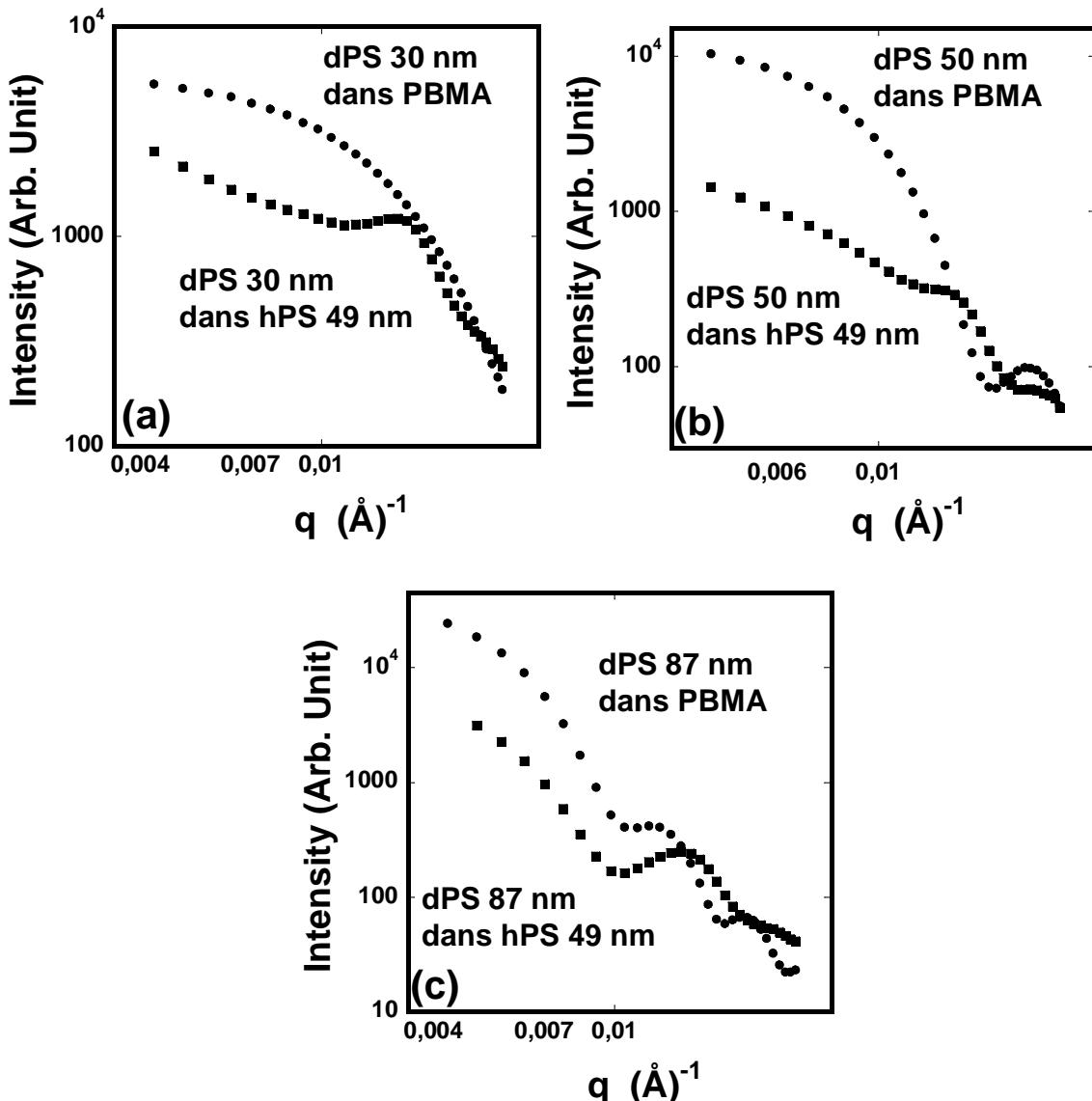


Figure 10. (a) Spectre DNPA de film à partir d'une suspension de particules DPS 30 nm fabriqué à 56°C. (●) Particules DPS 30 dans PBMA réticulée 10%. (■) Particules DPS 30 dans hPS 49nm. (b) Spectre DNPA de film à partir d'une suspension de particules DPS 50 nm fabriqué à 56°C. (●) Particules DPS 50 dans PBMA réticulée 10%. (■) Particules DPS 50 dans hPS 49nm. (c) Spectre DNPA de film à partir d'une suspension de particules DPS 87 nm fabriqué à 56°C. (●) Particules DPS 87 dans PBMA réticulée 10%. (■) Particules DPS 87 dans hPS 49nm.

#### 4. Structure des particules dPS dans les nanomélanges après recuit

Nous représentons dans la figure 11 les spectres de diffusion de neutrons aux petits angles de films fabriqués à partir des nanoparticules dPS 80 nm dans la matrice PBMA réticulée 10% avant et après recuit 35 minutes à 140°C. On remarque que les oscillations du spectre de

diffusion ont disparu après le recuit, l'intensité  $I(q)$  diminue progressivement pour  $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  et elle augmente dans le domaine de  $q > 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ .

Ce changement de l'allure de l'intensité après recuit nous informe que la forme des particules dPS passe d'une forme sphérique à une autre forme non sphérique et plutôt déformée. Il faut rappeler que ce changement de forme qu'on observe peut être due principalement à trois causes :

- 1) Déformation locale des particules individuelles dPS (uniquement le facteur de forme qui intervient),
- 2) Déformation combinée du facteur de forme et du facteur de structure au cours du recuit,
- 3) Fusion de quelques particules entre elles qui étaient en contact juste avant le recuit.
- 4) Dissolution des chaînes de polystyrène deutériéés de faible masse moléculaire dans la matrice PBMA

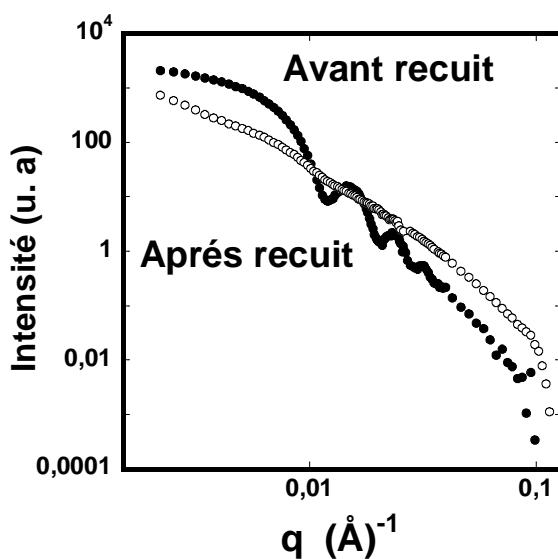


Figure 11. (a) Spectres de l'intensité diffusée  $I(q)$  vs.  $q$  de particules de polystyrène dPS 80nm (2 wt %) dans PBMA réticulée 10 % avant recuit (●) et après recuit 35minutes à 140°C (○).

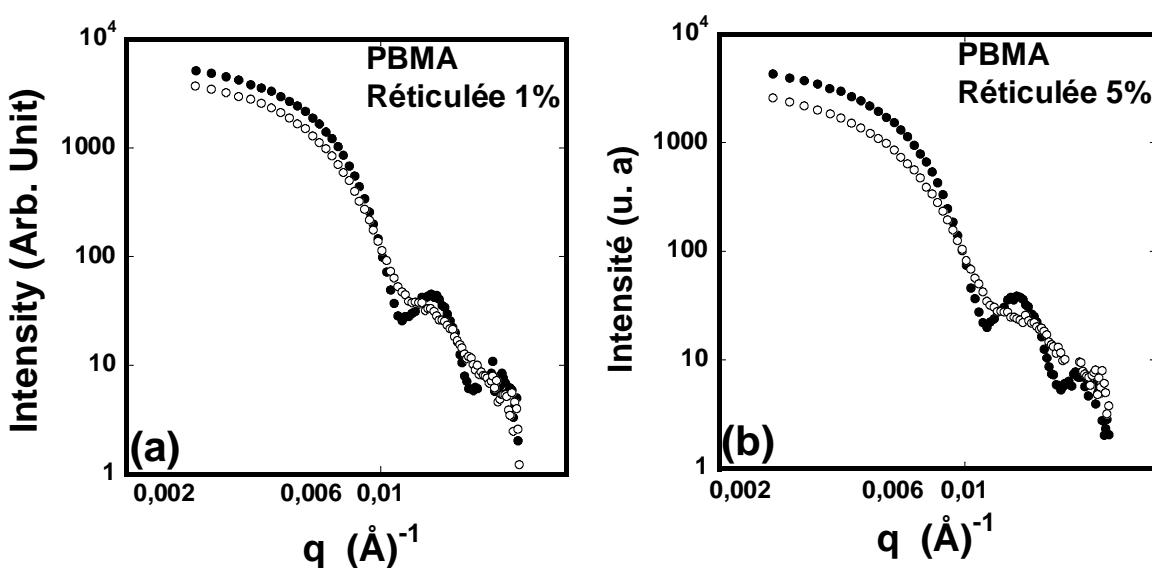
#### **4.1 Changement de $S(q)$ au cours du recuit**

La variation dans le spectre après recuit peut être due au changement de la forme de la particule qui se traduit par une variation du facteur de forme  $P(q)$ . La deuxième possibilité est que cette variation contient le changement de l'organisation des particules qui se traduit par un changement du facteur de structure ( $S(q)$ ). Dans ces conditions de concentration (2%) et de

dispersion, le facteur de structure est presque égal à 1 dans toute la gamme des  $q$  observées. Même s'il y a changement dans  $S(q)$  il est très faible comparé à la variation de  $I(q)$  observée et ne peut pas rendre compte des transformations observée de  $I(q)$ .

#### ***4.2. Dissolution des chaînes au cours du recuit***

Puisque les masses moléculaires en nombre des chaînes de polystyrène utilisées dans cette expérience sont plus grandes que 100 kg/mol (voir chapitre II), l'hypothèse que la dissolution d'oligomères de polystyrène dans la matrice PBMA a moins de chance d'être la cause du changement observé dans les spectres de l'intensité de diffusion  $I(q)$ . Si la dissolution des oligomères dPS dans la matrice PBMA est la cause de la transformation observée dans les spectres DNPA, le changement de forme doit être plus prononcé dans les matrices PBMA les moins réticulées tandis que les spectres des particules DPS dans les films fabriqués à partir des matrices PBMA faiblement réticulées (<1%) changent très peu après le recuit. En outre, quand le taux de réticulation du PBMA augmente, on constate que l'amplitude de changement de forme des particules DPS est plus élevé et il est de plus en plus prononcé en passant d'une réticulation du PBMA à 5% à 20% comme illustré dans la figure 12.



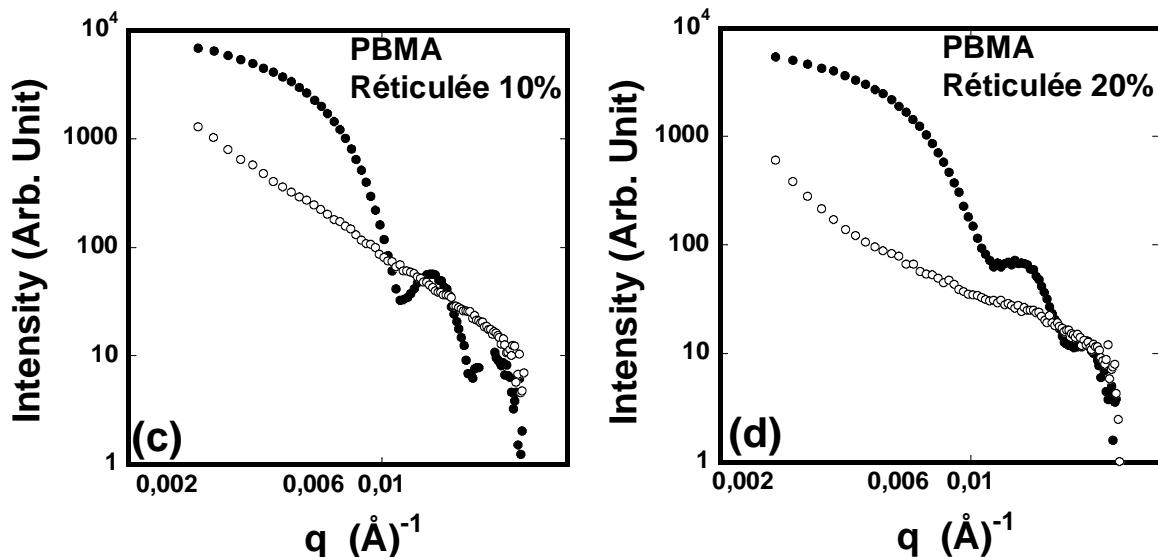


Figure 12. Spectres de l'intensité diffusée  $I(q)$  vs.  $q$  de particules de polystyrène dPS 80nm (2 wt %) dans PBMA réticulée avant recuit ( $\bullet$ ) et après recuit 35 min à 140°C. (a) PBMA réticulée 1%, (b) PBMA réticulée 5%, (c) PBMA réticulée 10% et (d) PBMA réticulée 20%.

#### 4.3 Fusion des chaînes au cours du recuit

Si maintenant la fusion de quelques particules entre elles qui étaient en contact juste avant le recuit est la cause du changement observé sur les spectres  $I(q)$ , cela doit induire des particules plus volumineuses et donc une intensité diffusée après recuit plus grande qu'avant recuit aux petites valeurs de  $q$ . En effet,  $I(q=0) = N_p \cdot \Delta\rho^2 \cdot V_p^2$  où  $N_p$  est le nombre de particules par unité de volume,  $\Delta\rho$  est le facteur de contraste et  $V_p$  est le volume des particules. Dans notre cas, les intensités  $I(q)$  obtenues aux petites valeurs de  $q$  pour les films recuits sont toujours inférieures par rapport aux  $I(q)$  des films non-recuits avec une tendance de converger vers la même intensité à  $q=0$ . Ainsi, les spectres obtenus sont compatibles avec des particules individuelles dPS ayant le même volume mais des formes différentes.

Pour confirmer ces observations, on fait la simulation de l'intensité diffusée à partir de particules sphériques en contact (agrégats). On a choisi le cas d'agrégat de 3 particules pour illustrer cet exemple. On place 3 particules sphériques de rayon  $R = 40$  nm en contact (agrégats de 3 particules) et on calcule leur fonction de corrélation des paires  $g(r)$ . On détermine l'histogramme des probabilités  $g(r_{1-2})$ , où  $r = r_{1-2}$  est les distances possibles entre les positions

dans les sphères dans l'agrégat. Par la suite on calcule l'intensité  $I(q)$  par la transformé de Fourier de  $g(r)$ : [8]  $I(q) = \int_0^\infty g(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr$

Dans la figure 13 on présente l'allure de l'intensité  $I(q)$  et du facteur de structure  $S(q)$  des particules individuelles et l'intensité  $I(q)$  et  $S(q)$  correspondantes aux agrégats de 3 particules. On remarque que le contact entre particules induit une augmentation de l'intensité diffusée aux petites valeurs de  $q$  inférieures à  $q$  égale à  $0,006 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous avons simulé aussi le spectre de 3 particules au cours de leur fusion. La figure 14 montre que la fusion des particules induit une augmentation de l'intensité  $I(q)$  aux petites valeurs de  $q$  comparée à celle des particules séparées avant recuit. Ceci est contraire aux résultats observés où l'intensité décroît au cours du recuit. Ce résultat montre que la fusion des particules ne peut pas être la cause des changements observées sur la forme des spectres.

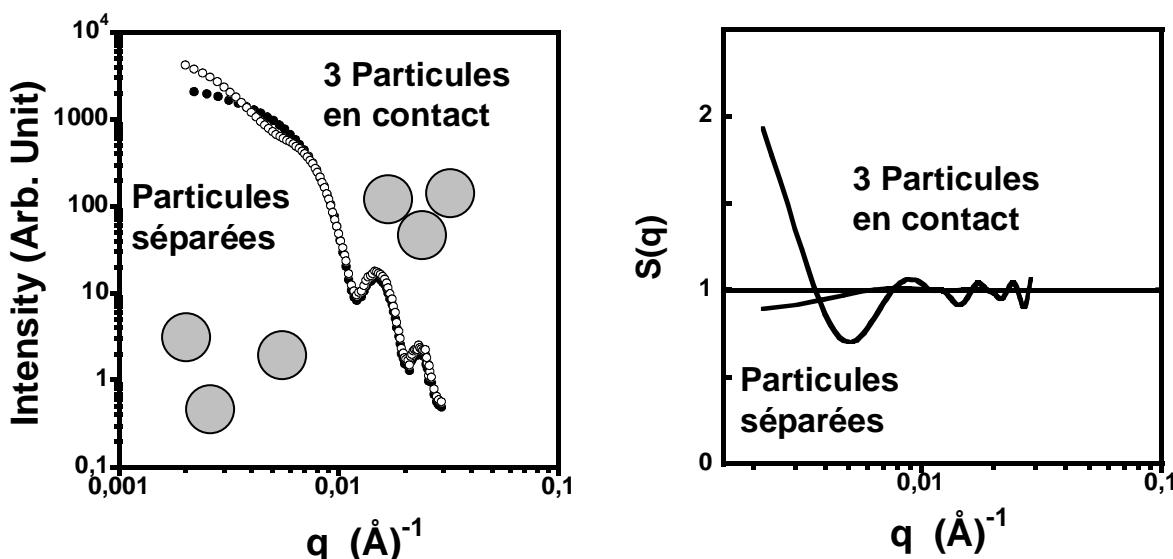


Figure 13. Spectre DNPA de particules de polystyrène 80nm (2 wt %) dans PBMA réticulée 10 % (●). Simulation du spectre DNPA de 3 particules de 80nm en contact (○).

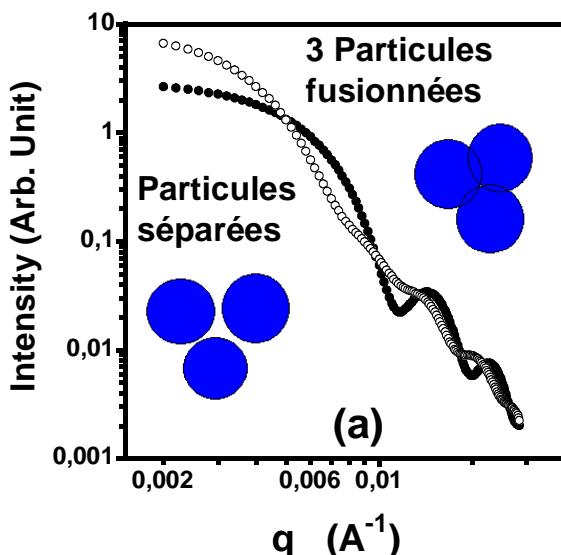


Figure 14. (a) Simulation des spectres diffusés d'agrégats de 3 particules sphériques (80nm) avant leur fusion (●), fusionnées à 0.5 de leur rayon (○).

Une autre manière pour vérifier l'absence de fusion entre particules est de déterminer la surface totale apparente ( $S$ ) des particules avant et après recuit calculée à partir de la courbe  $q^4 \cdot I(q)$  vs.  $q$ . En effet,  $\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = 2\pi \Delta\rho^2 \frac{S}{q^4}$  avec  $\Delta\rho$  est le facteur de contraste (voir chapitre II).

Le rapport entre la valeur moyenne du produit  $q^4 \cdot I(q)$  avant et après recuit dans le domaine des grandes valeurs de  $q$  nous permet ainsi de comparer la surface des particules avant et après déformation. A partir de la courbe  $q^4 \cdot I(q)$  vs.  $q$  pour les particules DPS 80 nm dans le PBMA réticulée 10%, on constate que la surface totale quadruple après le recuit à 140 °C (Figure 15), alors que la fusion entre les particules devrait engendrer une réduction de la surface totale. Il est donc clair que la fusion des particules DPS ou la dissolution des oligomères DPS dans la matrice PBMA ne sont pas les facteurs responsables de la transformation observée des spectres DNPA au cours du recuit. Le changement dans les spectres  $I(q)$  résulte sans doute de la déformation locale des particules individuelles de polystyrène dans la matrice PBMA réticulée.

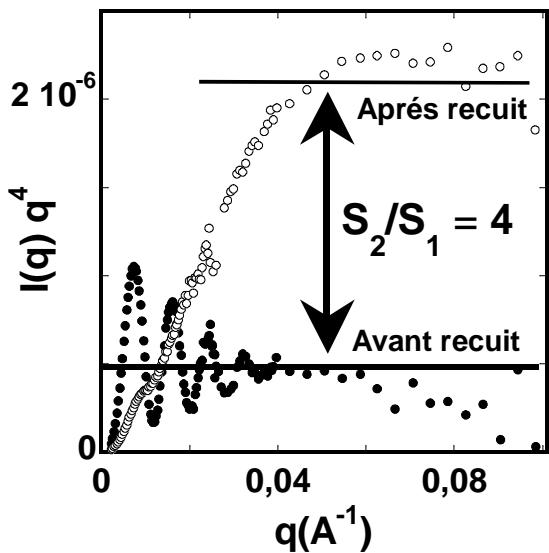


Figure 15. Représentation  $q^4 \cdot I(q)$  vs.  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) de particules de polystyrène dPS 80nm (2 wt %) dans PBMA réticulée 10 % avant recuit (●) et après recuit 35 minutes à  $140^\circ\text{C}$ . (○).

## 5 Forme des particules dPS dans les nanomélanges après recuit

Après le recuit des nanomélanges dPS/hPBMA, les nanoparticules dPS subissent une déformation qui est dictée par le comportement des particules de PBMA les entourant. Pour expliquer comment les nanoparticules dPS se déforment, on propose le mécanisme suivant : au cours du recuit, les particules de PBMA cherchent à retrouver leurs formes sphériques initiales et écrasent les particules dPS entre elles. Ce mécanisme va probablement produire des nanoparticules dPS avec une forme allongée contenant quelques branches s'étendant à partir du centre de la particule. L'image la plus simple qu'on peut imaginer est que les nanoparticules dPS se déforment en forme d'étoile avec 12 branches selon le schéma 4 ci dessous.

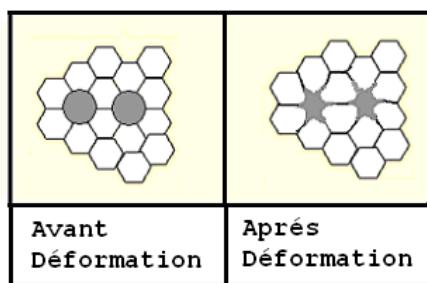


Schéma 4. Schématisation de la forme des particules dPS entourées des particules PBMA avant et après déformation.

Pour vérifier cette hypothèse, une simulation de l'intensité diffusée à partir de particules en forme d'étoile avec 12 branches a été réalisée en supposant que initialement les particules sont empilées dans une morphologie compacte et idéalement dans une géométrie face cubique centrée (FCC).

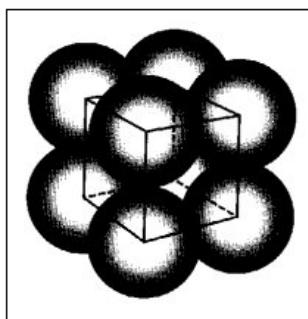


Schéma 5. Structure cristalline Face Cubique Centré de sphères

Dans ce cas de figure, chaque particule doit être entourée par 12 autres particules. On place 6 ellipsoïdes dans une structure FCC (c'est à dire 12 branches), et on détermine ensuite la fonction de corrélation  $g(r)$  correspondante à cette forme. Ces ellipsoïdes ont un facteur d'aspect  $\lambda = \text{longueur/largeur}$  et leurs dimensions ont été choisies de telle façon d'avoir une particule en forme d'étoile équivalente qui a le même volume que la particule non déformée (sphère de 80 nm). Une fois la fonction de corrélation des paires ( $g(r)$ ) de ces particules en forme d'étoiles est simulée, on calcule l'intensité diffusée en utilisant la transformée de Fourier  $I(q) = \int g(r) \sin(q \cdot r)/(q \cdot r) dr$ . Dans la figure 16, on montre l'évolution de l'intensité calculée au fur et à mesure que les particules se déforment à partir d'une sphère jusqu'à une étoile de 12 branches.

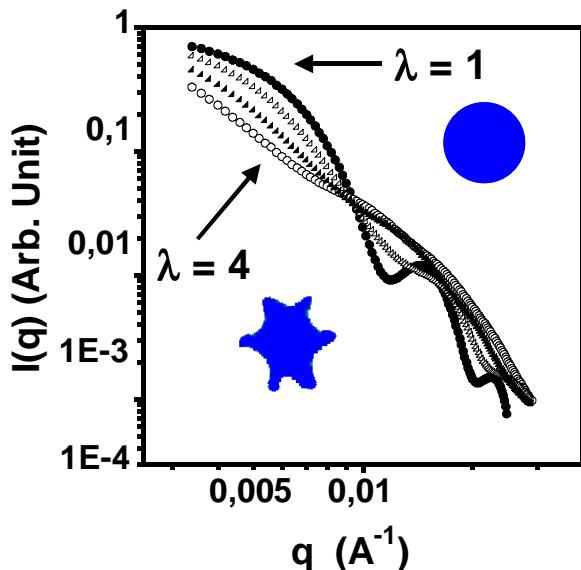


Figure 16. Simulation des spectres diffusés à partir de particules (80nm) déformées en forme d'étoiles à 12 branches. La forme en étoile est formée par assemblage de 6 ellipsoïdes étirés dans une géométrie CFC. Les ellipsoïdes sont caractérisés par leurs facteurs d'aspect  $\lambda = \text{longueur/largeur}$  et leurs dimensions ont été calculés de telle façon d'avoir une particule en forme d'étoile ayant le même volume qu'une particule de 80 nm. (●) spectre de la particule non déformée  $\lambda = 1$ , ( $\Delta$ )  $\lambda = 2$ , ( $\blacktriangle$ )  $\lambda = 3$ , ( $\circ$ )  $\lambda = 4$ .

On remarque que les oscillations des spectres disparaissent progressivement au fur et à mesure que la déformation augmente. L'intensité diffusée aux petites valeurs de  $q$  des particules en forme d'étoile est inférieure à  $I(q)$  des particules sphériques. Pour les valeurs de  $q$  supérieures à  $0,01 \text{ A}^{-1}$ , l'intensité  $I(q)$  calculée à partir de la forme en étoile est supérieure à celle d'une sphère. Le spectre de simulation des particules sous forme d'étoiles ressemble qualitativement au spectre expérimental DNPA des films recuits à partir de formes sphériques. Il est probable que les particules dPS se déforment en forme allongée avec des branches comme décrit dans le schéma 4 ci dessus.

## **6 Estimation du taux de déformation des particules dPS au cours du recuit.**

La déformation des particules de polystyrène peut être schématisée comme indiqué dans le schéma 6. Les particules de PBMA dans la phase aqueuse sont sphériques et se déforment sous l'effet de la pression capillaire autour des particules PS durant la formation du film pour remplir les vides laissés par l'évaporation de l'eau. L'énergie élastique emmagasinée dans les particules PBMA devrait être proportionnelle au module de cisaillement du PBMA ( $G_{PBMA}$ ). Après recuit, cette contrainte stockée est libérée et les particules PS se déforment en forme allongée et les particules PBMA regagnent alors presque leurs formes sphériques. En utilisant le modèle de Hertz généralisé [9] et si on suppose que dans un tel système, la contrainte  $\sigma_{PS} = -\sigma_{PBMA}$ , on peut alors écrire :

$$\int_0^t G_{PS}(t-t') \frac{d\varepsilon_{PS}}{dt'} dt' = - \int_0^t G_{PBMA}(t-t') \frac{d\varepsilon_{PBMA}}{dt'} dt' \quad (1)$$

$$\int_0^t G_{PS}(t-t') \frac{d\varepsilon_{PS}}{dt'} dt' = G_{PBMA} \left( \varepsilon_{PBMA}(0) - \varepsilon_{PBMA}(t) \right) \quad (2)$$

ou'  $G_{PS}(t)$ ,  $G_{PBMA}(t)$  sont les modules de relaxation des particules PS et PBMA et  $\varepsilon_{PS}$ ,  $\varepsilon_{PBMA}$  représentent les déformations des particules PS et PBMA. Durant l'expérience, le terme  $G_{PBMA}(t)$  contient seulement la composante élastique du module de cisaillement aux températures supérieures à la Tg du PBMA et donc  $G_{PBMA}$  peut être considéré constant (Eq. 2).

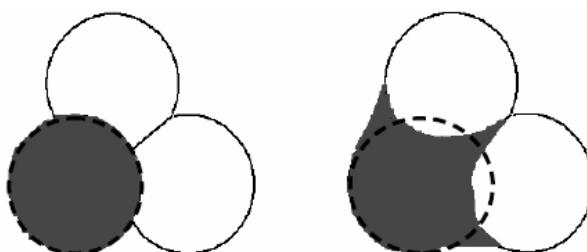


Schéma 6. Vue agrandie de la déformation des particules de polystyrène. Les particules sombres représentent dPS et les particules claires sont les particules PBMA. (Gauche) avant recuit et (droite) après recuit. Le cercle brisé représente la position de la particule dPS avant la déformation.

Dans la figure 18 on montre que le taux de déformation maximal augmente lorsque le taux de réticulation des particules de la matrice PBMA augmente. En augmentant le taux de réticulation des particules de la matrice induit une augmentation des contraintes stockées autours des particules dPS et ainsi augmenter le taux de déformation. Pour quantifier le taux de déformation des particules dPS ( $\lambda_{PS}$ ) ou  $\varepsilon_{PS}$  On peut utiliser l'intensité à différent valeur de  $q$  ou le rayon de giration ( $R_g$ ) calculé dans le domaine de Guinier selon  $I(q) = I(0) \exp [-1/3 \cdot (q^2 \cdot R_g^2)]$  ou  $\ln[I(q)] = \ln[I(0)] - 1/3 \cdot (q^2 \cdot R_g^2)$ . Cette formule est valable pour  $q \cdot R_g < 1$ . Le taux de déformation maximal des particules dPS  $\lambda^{max}$  est calculé à partir du rayon de giration comme  $\lambda^{max} = R_g(max)/(R_g(0))$  où  $R_g(max)/(R_g(0))$  est le rapport entre le rayon de giration après recuit quand le système atteint son équilibre et le rayon de giration initial avant recuit. On remarque que la matrice de PBMA non réticulée induit une déformation négligeable avec  $\lambda^{max} \approx 1$ . Ce facteur augmente légèrement entre 0% à 5% de réticulation, ensuite il augmente de manière rapide entre 5% et 15% de taux de réticulation. Entre 15% et 20% de réticulation,  $\lambda^{max}$  est presque inchangée (Figure 18). Lorsque on trace  $\lambda_{max}$  en fonction du module élastique  $G'$  du PBMA réticulé on trouve que  $\lambda_{max}$  augmente de manière linéaire avec l'augmentation du module  $G'$  pour les taux de réticulation entre 0 et 10 % avec une loi  $\lambda_{max} = R_g/R_g(0) = 1,056 + 0,047 \cdot G'$ .

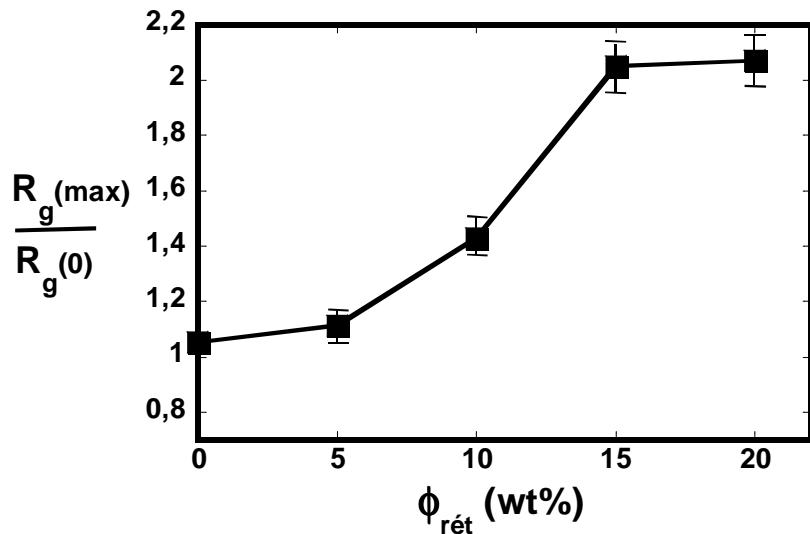


Figure 18. Rapport du rayon de giration des particules DPS 77nm avant et après recuit 35 minutes à 140°C, en fonction du taux de réticulation  $\phi_{rét}$ .

La pression de Laplace  $P_{lap}$  entre dPS et PBMA tend à minimiser la surface totale de contact entre les deux polymères et ainsi agit comme une barrière contre la déviation des

particules dPS de leurs formes sphériques. Dans le cas de PBMA non réticulée, la pression de Laplace est suffisante pour inhiber la déformation des particules dPS. Au delà d'un taux de réticulation de 5%, la contrainte élastique emmagasinée dans les particules de PBMA peut surmonter la pression de Laplace ( $P_{lap}$ ) et l'amplitude de déformation augmente avec l'augmentation de  $\phi_{rét}$ . La pression de Laplace des particules sphériques  $P_{lap} = 4 \gamma_{PS-PBMA} / D_{dPS}$ , où  $\gamma_{PS-PBMA}$  est la tension de surface entre dPS et PBMA et  $D_{dPS}$  est le diamètre de la particule dPS. En utilisant  $\gamma_{dPS-PBMA} = 72 \text{ mN/m}$ , on peut estimer la valeur de la pression de Laplace  $P_{lap} = 3.7 \text{ MPa}$  pour les particules dPS de 77nm qui est supérieur au module couthoutique des particules PBMA non réticulées (0.15 MPa) et réticulé à 5 %. Ceci explique pourquoi les dPS ne se déforment pas dans le PBMA non réticulé et se déforment que légèrement dans le PBMA réticulé à 5 %. Par contre le module élastique du PBMA réticulé à 10 % (> 8MPa) est supérieur à  $P_{lap}$  des particules dPS, ce qui explique la déformation des particules dans cette matrice.

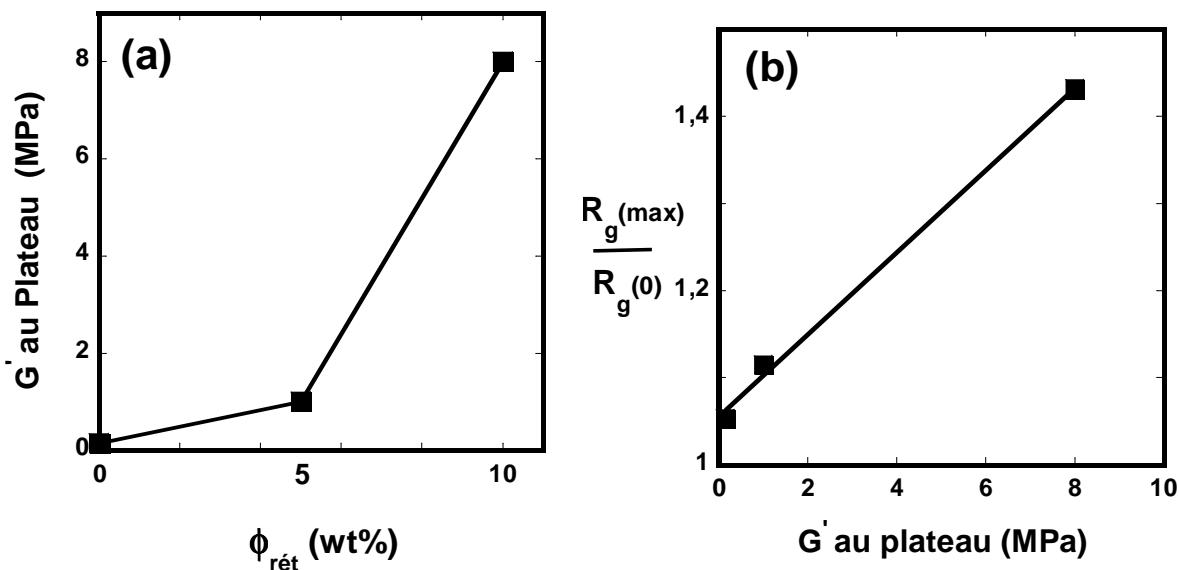


Figure 19. (a) Module de conservation  $G'$  au plateau caoutchoutique de la matrice PBMA en fonction du taux de réticulation. (b) Rapport du rayon de giration des particules DPS 77nm avant et après recuit 35 minutes à 140°C, en fonction du module de conservation  $G'$  au plateau caoutchoutique.

#### **IV. Caractérisation de la dynamique de relaxation du polystyrène nanoconfiné dans les nanoparticules**

Nous présentons dans la Figure 20 les spectres de diffusion  $I(q)$  des particules dPS 80nm dans la matrice PBMA réticulée 10% avant recuit et à différents stades du recuit à 140°C (figure(20(a))). On remarque que au cours du recuit, l'intensité des particules DPS diminue aux petites valeurs de  $q$ , et augmente pour les valeurs de  $q$  supérieures à  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ . En effet, pour  $q$  égale à  $0,0022 \text{ \AA}^{-1}$ , l'intensité diffusée diminue de 2,7 fois après 35 minutes de recuit à 140° par rapport à l'intensité avant recuit, et pour  $q$  égale à  $0,020 \text{ \AA}^{-1}$ , l'intensité après 35 minutes de recuit à 140°C augmente de 2,7 fois par rapport à l'intensité avant recuit. L'intensité diffusée dans le domaine des valeurs de  $q$  supérieures à  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$  est faible comparée au bruit, ce qui augmente l'imprécision de traitement des données dans ce domaine de  $q$ . Pour ces raisons, on va s'intéresser par la suite au domaine des valeurs de  $q$  inférieures à  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$  pour étudier la cinétique temporelle des spectres  $I(q,t)$  (figure 20-b). Nous allons utiliser comme paramètres pour caractériser la dynamique, la variation dans le temps de  $I(q,t)$ , la variation dans le temps de  $R_g(t)$  et la variation dans le temps de  $P(r,t)$  avec  $R_g$  et  $P(r)$  sont le rayon de giration et la fonction de corrélation des pairs respectivement.

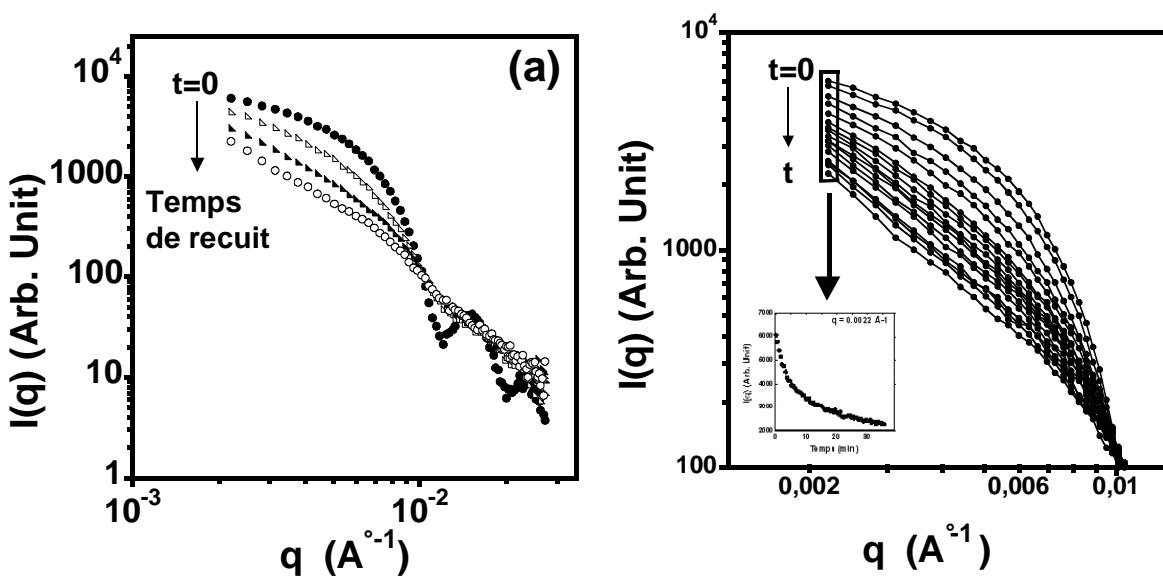


Figure 20. (a) L'évolution de l'intensité diffusée à  $q = 0.0022 \text{ \AA}^{-1}$  en fonction du temps de recuit à partir de nanoparticules de dPS de 80 nm dans une matrice de PBMA réticulée à 10% et recuit à 140°C.(b) vue agrandie de la figure 20(a) pour  $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ .

## **1. La dynamique vue par $I(q,t)$ au petites valeurs de $q$ .**

En analogie avec les manipes de Spin Eco, la majorité des chercheurs utilisent la fonction  $S(q,t)$  pour étudier la dynamique aux temps courts des chaînes polymères avec  $S(q,t)$  est le facteur de structure dynamique du système. Ils fixent la valeur de  $q$ , et ils suivent la variation de  $S(q,t)$  à cette valeur fixe de  $q$ . Dans notre cas, on va suivre l'évolution de  $I(q,t)$  pour chaque valeur de  $q$  fixe entre  $q_{\min} = 0.002 \text{ A}^{-1}$  et  $q_{\max} = 0.0065 \text{ A}^{-1}$ . Cela nous permet d'observer la dynamique à différentes tailles à l'intérieur de la particule.

Si on fixe une valeur de  $q$  ( $\text{A}^{-1}$ ) et on suit l'évolution de l'intensité  $I(q)$  au cours du temps de recuit, on obtient une fonction  $I(q,t)$  qui évolue de manière non mono-exponentielle (Figure 21). Ce résultat est en cohérence avec la plupart des études sur la dynamique de relaxation des polymères en utilisant la diffusion quasi-élastique de lumière , la RMN [1] et la diffusion quasi-élastique des neutrons [6] etc.

Ces auteurs caractérisent la fonction  $I(q,t)$  par la formule empirique de Kohlrausch:

$$I(q,t) = A \exp \left[ -\left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right]$$
 avec  $A$  est un facteur d'amplitude,  $\tau$  est le temps caractéristique de relaxation et  $\beta$  est le paramètre d'étirement qui varie entre 0 et 1 et qui décrit la largeur de la distribution des temps de relaxation induite par le comportement non mon-monoexponentiel de la fonction de relaxation  $I(q,t)$ . Dans notre cas, on fit nos spectres expérimentales par la fonction :  $I(t) = A_0 + A * \exp[-(t/\tau)^\beta]$  avec  $A_0 = I(t \rightarrow \infty)$  et  $A = I(t=0) - I(t \rightarrow \infty)$ . Cela nous permet d'extraire les valeurs du couple  $\{\tau, \beta\}$  à différentes valeurs de  $q$  comme indiqué dans la figure 21.

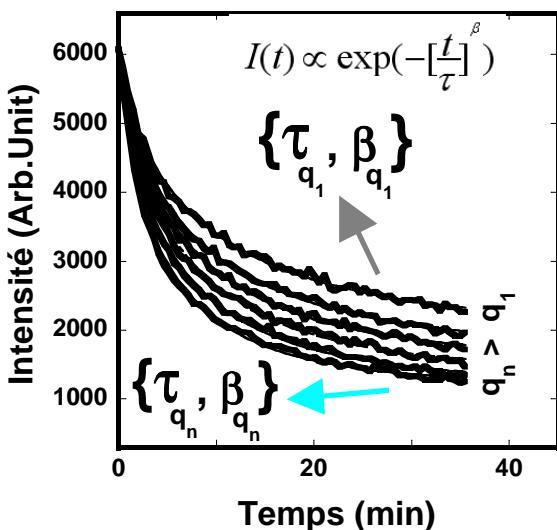


Figure 21. L'évolution de l'intensité diffusée à  $q = 0.0022 \text{ \AA}^{-1}$  en fonction du temps de recuit à partir de nanoparticules de dPS de 80 nm dans une matrice de PBMA réticulée à 10% et recuit à 140°C.

On remarque que le déclin de décroissance temporelle de l'intensité dynamique  $I(q,t)$  dépend de la valeur de  $q$ . Plus  $q$  est faible, plus le déclin de  $I(q,t)$  est moins prononcé. Donc plus la valeur de  $q$  est plus faible, plus le temps caractéristique  $\tau$  est plus élevé. Ces observations vont être détaillées plus dans le paragraphe suivant. On remarque aussi que la qualité du fit en exponentielle étiré dépend de la valeur imposée du paramètre  $\beta$ . Pour voir comment la fiabilité du fit varie avec  $\beta$ , on représente dans la figure 22 la variation du moindre carré  $\chi^2$  avec  $\beta$  pour  $q$  égale à  $0.00504 \text{ \AA}^{-1}$  et une température de 140°C. La valeur de  $\chi^2$  minimale correspond à un fit optimal. On remarque que le moindre carré  $\chi^2$  est minimale pour  $\beta$  égale à 0.72 avec une barre d'erreur de 0,02. ( $\beta=0,72 \pm 0,02$ ). On obtient une valeur de temps caractéristique  $\tau$  égale à  $4.83 \text{ min} \pm 0,03 \text{ min}$ . (Le fit n'est pas bon avec  $\beta=1$  et  $\beta=0.4$ ).

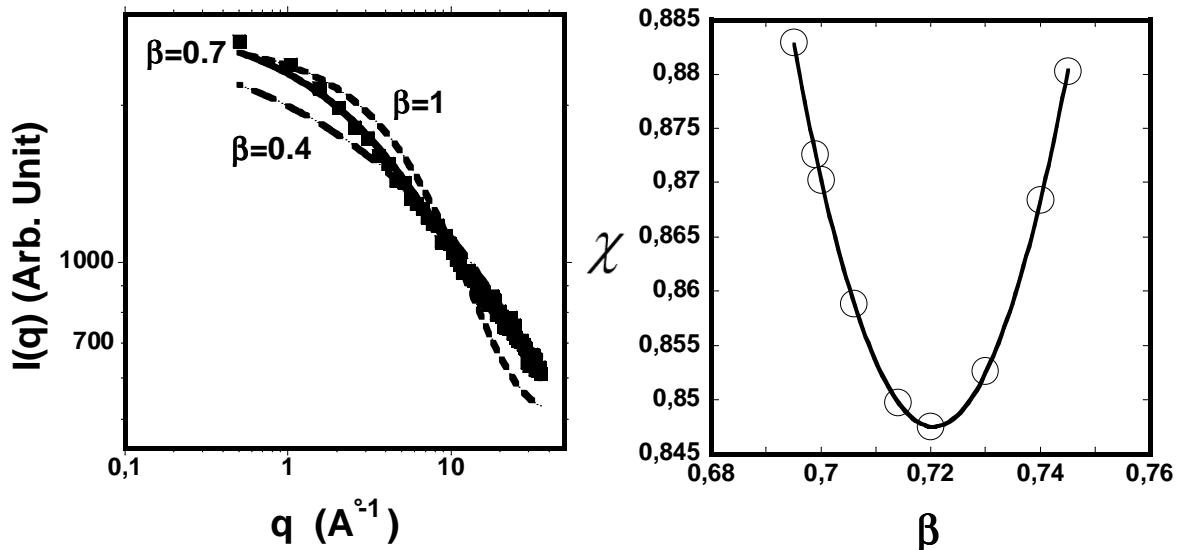


Figure 22. (a) Evolution de l'intensité diffusée à  $q = 0.00504 \text{ \AA}^{-1}$  en fonction du temps de recuit à  $140^\circ\text{C}$  en représentation Log-Log. la courbe  $I(q,t)$  est fitée par une fonction exponentielle étirée avec  $\beta = 1$  (—),  $\beta$  de 0,4 (—) et  $\beta$  de 0,7 (—). (b) Le moindre carré  $\chi^2$  calculé à partir du fit de la courbe  $I(t)$  à  $q = 0.00504 \text{ \AA}^{-1}$  et  $140^\circ\text{C}$  avec un exponentiel étiré tracé en fonction de  $\beta$ .

## 2. Dépendance de $\tau$ et $\beta$ avec l'amplitude de diffusion $q$

On représente dans la figure 23 l'évolution du temps de relaxation  $\tau$  et le paramètre d'étirement  $\beta$  pour des valeurs du moment de diffusion  $q$  allant de  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  jusqu'à  $6,63 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Les valeurs de  $\tau$  et  $\beta$  sont obtenues en utilisant un fit en exponentiel étiré des courbes  $I(t)$  des particules DPS 80nm dans le PBMA réticulé 10% recuites à  $140^\circ\text{C}$ . On remarque que le temps caractéristique du fit  $\tau$  diminue en fonction de  $q(\text{\AA}^{-1})$  sous la forme d'une fonction décroissante en  $q^{-0.72}$ , un comportement similaire à celui trouvé par Colmenero et al [10]. Quand  $q$  diminue,  $\tau$  augmente et converge vers  $\tau(R_g)$  pour  $q = 0$ , ce dernier est calculé à partir du fit de la courbe  $Rg(t)$ . En effet, l'intensité diffusée  $I(q)$  décrit à chaque valeur de  $q$  la densité de fluctuations avec la taille  $\xi = 2\pi/q$  et alors le temps caractéristique  $\tau(q)$  représente alors la variation dans le temps de la densité de fluctuations avec la taille  $\xi$ . Les grandes fluctuations doivent nécessiter plus de temps que les petites fluctuations pour relaxer. Ainsi  $\tau(q)$  doit diminuer avec la diminution de  $\xi$  et donc avec l'augmentation de  $q$ . En revanche, ce qui concerne le deuxième paramètre du fit  $\beta$  qui représente la distribution des temps de relaxation, quand à lui, il est quasiment stable dans cette gamme de  $q(\text{\AA}^{-1})$  et il vaut en moyenne une valeur de 0.7 à  $140^\circ\text{C}$ .

Quand le temps caractéristique  $\tau$  est normalisé par la racine nième de la taille de densité de fluctuations  $\xi$ , on déduit un temps caractéristique  $\tau^*$  invariable (figure 24) et indépendant de la

valeur de  $q$  tel que :  $\tau^* = \tau(q) \cdot (\xi^*/\xi)^n$ , avec  $\xi^* = 2R_g$  et  $n = 0.72$  ; Donc  $\tau^* = \tau(q) \cdot (q/q^*)^{0.72}$  avec  $q^* = 2R_g = 2 \cdot (400/1.29) = 620$ , ainsi,  $\tau^* = 103 \cdot \tau \cdot q^{0.72}$ . Le temps caractéristique  $\tau^*$  fluctue autour de 11, qui est la valeur de  $\tau(R_g)$  correspondant au fit de la courbe  $R_g(t)/R_g(t=0)$ (voir plus loin).

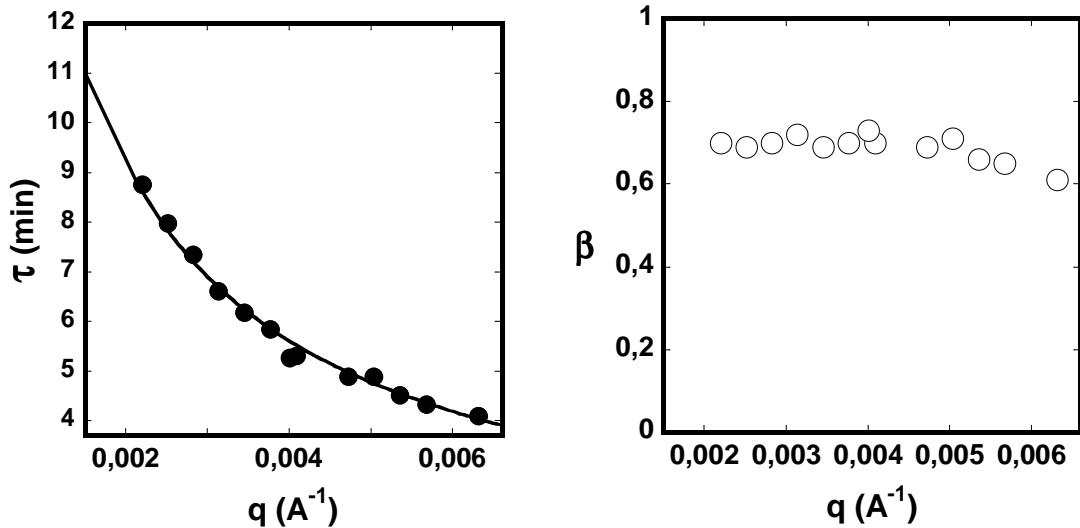


Figure 23. (a) Le temps de relaxation  $\tau(q)$  tracé en fonction de  $q(A^{-1})$  à  $T=140^\circ C$  pour les particules dPS yd5-80nm.  $\tau(T)$  est calculé à partir du fit en exponentiel étiré de la courbe  $I(t)$ . (b) L'exposant  $\beta$ , correspondant au fit de la figure a).

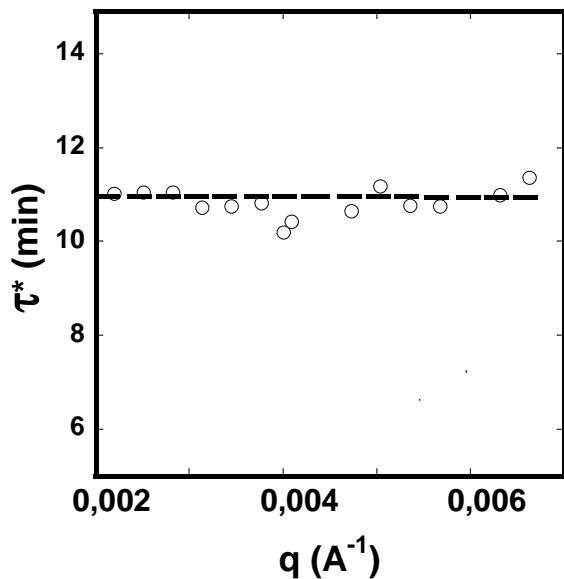


Figure 24 Le temps de relaxation normalisé  $\tau^*(T)$  pour les particules dPS yd5-80nm tracé en fonction de  $q(A^{-1})$  à  $140^\circ C$ .  $\tau^*$  est calculé à partir de  $\tau(q)$  en utilisant  $\tau^* = \tau \cdot q^{0.72} \cdot 103$

### **3. La dynamique vue par le creux de la première oscillation de I(q)**

Le minima dans le facteur de forme  $P(q)$  des sphères est très sensible aux petites variations de la forme des particules. Ce paramètre est important pour décrire les changements à l'interface entre nanoparticules dPS et PBMA. A partir du signal de diffusion  $I(q)$  de particules de formes sphériques, la valeur de  $q_{\min}$  qui correspond au minima du premier creux des oscillations de  $I(q)$  est reliée au diamètre moyen de la particule  $D_{\text{moy}}$  par la relation :

$$D_{\text{moy}} = 2 \times \frac{4.48}{q_{\min}}. \text{ Dans notre cas, } q_{\min} \text{ est égale à } 0.0115 \text{ Å}^{-1}, \text{ ce qui correspond à un diamètre moyen de } 78 \text{ nm.}$$

Au cours du recuit, le minima du creux de la première oscillation de l'intensité  $I(q)$  s'élargit au fur et à mesure jusqu'à sa disparition totale comme illustré dans la figure 25 pour une température de recuit de 140°C. Ainsi, si on trace l'évolution de  $I(q)$  à  $q$  égale à  $0.012 \text{ Å}^{-1}$  qui correspond à la position du minima du creux de la première oscillation de  $I(q)$ , on trouve que  $I(q)$  augmente au cours du temps et fit à une loi exponentiel étirée avec un temps caractéristique  $\tau = 1.7 \pm 0.10 \text{ min}$  et  $\beta = 0.60 \pm 0.04$ . La valeur de  $\beta$  obtenue est similaire à la valeur de  $\beta$  trouvée auparavant avec le fit de  $I(q,t)$ . Cela conforte nos résultats. Cependant, le temps caractéristique de fit  $\tau$  à partir de  $I(q)$  du creux est plus faible que  $\tau$  à partir de  $I(q,t)$ . Cela n'est pas surprenant du fait que la dynamique vue par le creux est une dynamique très sensible aux très petites déformations à la surface des particules. En effet, de petites fluctuations sur la forme extérieure de la particule peuvent engendrer un changement rapide de la forme du creux manifesté par son élargissement comme illustré dans les deux figures 27-a et b. alors que la dynamique vue par  $I(q,t)$  concerne différentes tailles à l'intérieur de la particule.

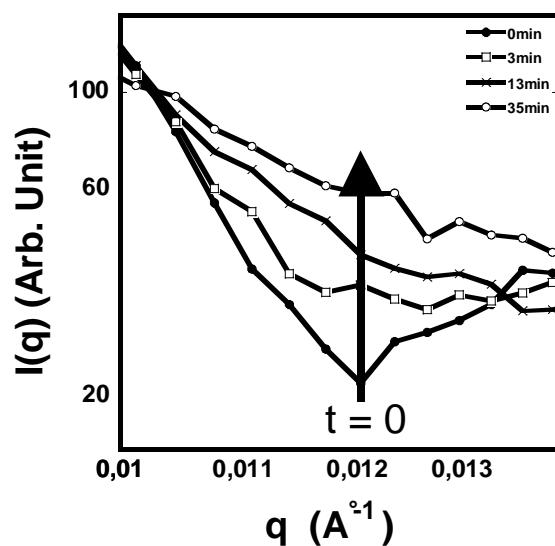


Figure 25 (a) L'évolution du creux du premier pic à différents temps de recuit à partir de nanoparticules de dPS de 80 nm dans une matrice de PBMA réticulée à 10%. (●) avant recuit et après recuit à 140°C pendant 3 min (x), 13 min (□) et 35 min (○). (b) Intensité diffusée à  $q=0.012\text{A}^{-1}$  à 140°C en fonction du temps de recuit.

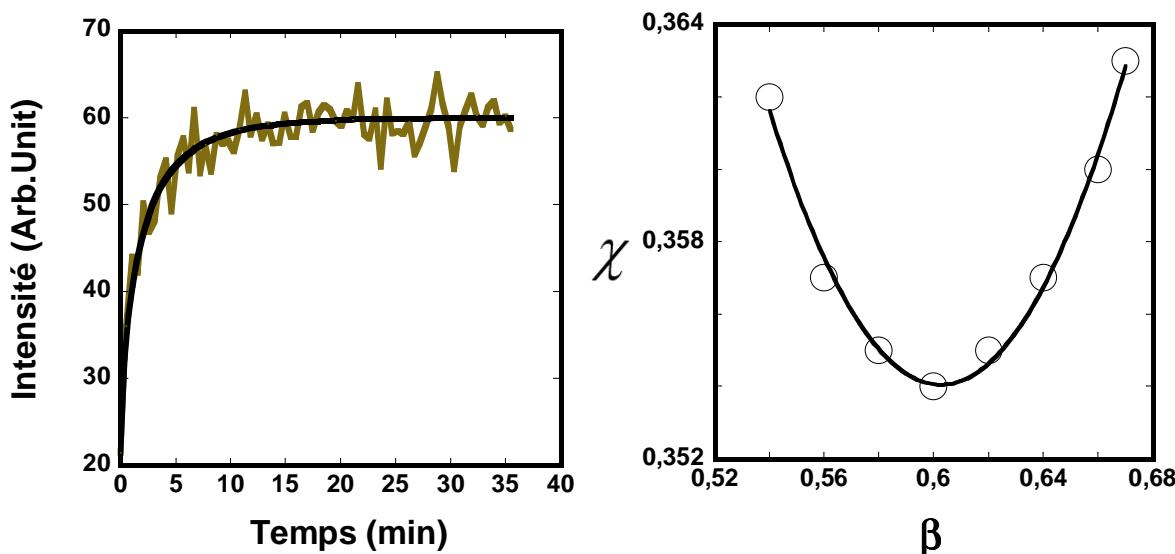


Figure 26 (a) L'intensité diffusée  $I(q)$  à  $q=0.012\text{A}^{-1}$  à 140°C en fonction du temps de recuit. (b) Le moindre carré  $\chi$  calculé à partir du fit de la courbe  $I(t)$  à  $q = 0.012 \text{ A}^{-1}$  et 140°C avec un exponentiel étiré tracé en fonction de  $\beta$ .

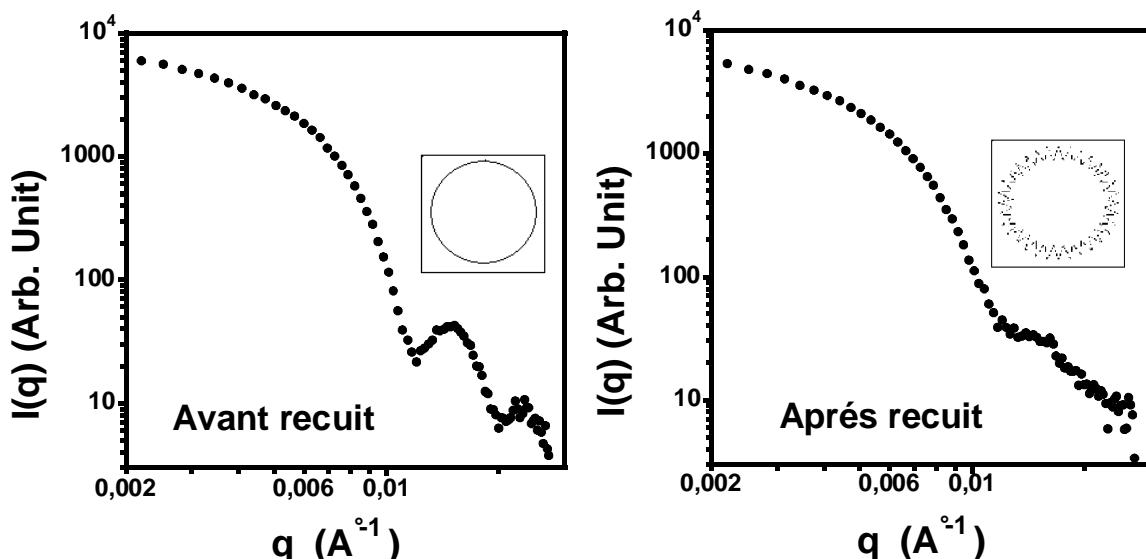


Figure 27 (a) L'intensité diffusée  $I(q)$  à partir de nanoparticules de dPS de 80 nm dans une matrice de PBMA réticulée à 10%. (a) avant recuit et (b) après recuit 13 min à 140°C.

Pour expliquer pourquoi le changement du creux est trop rapide au début du recuit, et pour exclure le fait que ce changement est probablement due en partie à l'effet de la polydispersité des tailles des particules, et pourquoi la déformation superficielle des particules est trop rapide pendant les premiers instants du processus de recuit, on va se baser sur un modèle dit Cœur-couronne [3] dans le cas des particules ou bien par analogie avec les résultats de films minces [11] connu par le modèle des deux couches. Ces modèles consistent à dire que dans le cas des films minces ou des nanoparticules de polystyrène, la dynamique en surface est différente de la dynamique dans le cœur du matériau. Dans le cas des nanoparticules, on parle d'hétérogénéité radiale de la dynamique : une particule est composée d'une couche fluide en surface entourant un cœur moins mobile. La dynamique est donc plus rapide en surface de la particule et plus lente près du cœur. En se basant sur ce modèle, la déformation des particules est aussi hétérogène : la couche en surface va se déformer rapidement au début du recuit alors que le cœur de la particule se déforme plus lentement.

#### 4. La dynamique vue par le rayon de giration $R_g(t)$

On peut étudier la dynamique en utilisant cette fois comme paramètre le rayon de giration calculé dans le domaine de Guinier. Ce paramètre nous donne des informations sur l'étendue de la forme de toute la particule. A partir de l'évolution temporelle des spectres  $I(q)$  au cours du recuit, on peut calculer le rayon de giration aux petites valeurs de  $q$  en utilisant la formule de Guinier :  $I(q) = I(0) \exp [-1/3 \cdot (q^2 \cdot R_g^2)]$  ou  $\ln[I(q)] = \ln[I(0)] - 1/3 \cdot (q^2 \cdot R_g^2)$ . cette formule est valable pour  $q \cdot R_g < 1.3$  ce qui correspond à une valeur de  $q_{max}$  de  $0.003 \text{ \AA}^{-1}$  dans le cas des particules dPS 80nm. On calcule le rayon de giration [ $R_g = (\text{pente} \times 3)^{0.5}$ ] en utilisant la représentation  $\ln[I(q)]$  versus  $q^2$ . Ce domaine de Guinier est linéaire pour toutes les températures et nous a permis d'atteindre un rayon de giration maximum de l'ordre de  $600 \text{ \AA}^\circ$  pour la particule de polystyrène dPS 80 nm recuite 35 minutes à  $140^\circ\text{C}$ . La déformation maximale calculée en divisant le rayon de giration maximum (au bout de 35 minutes de recuit) par le rayon de giration initiale ( $350 \text{ \AA}^\circ$ ) est de 1.7 (figure 29).

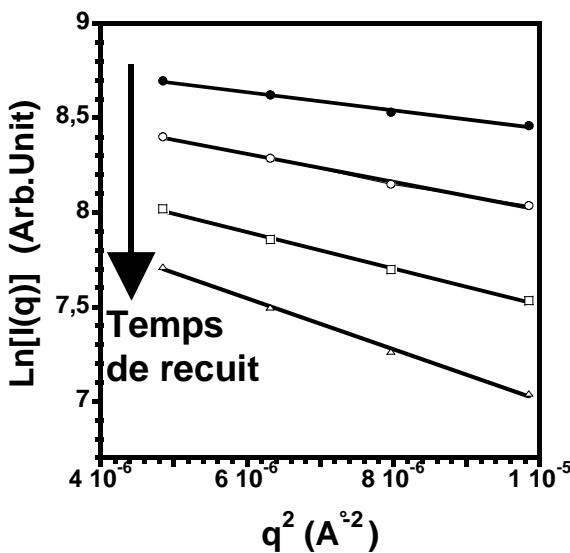


Figure 28. Représentation  $\ln[I(q)]$  versus  $q^2$  pour des particules dPS de 80 nm dans une matrice de PBMA réticulée à 10% avant recuit (●) et après recuit à  $140^\circ\text{C}$  pendant 3 minutes (○), 13 minutes (□) et 35 minutes (Δ).

Le fit de la courbe  $R_g(t)/R_g(0)$  est réalisé à l'aide de la fonction suivante :

$$R_g(t)/R_g(0) = A_0 - A * \exp[-(t/\tau)^\beta] \text{ avec } A_0 = R_g(t)/R_g(0)(t \rightarrow \infty) \text{ et } A = R_g(t)/R_g(0)(t \rightarrow \infty) - 1.$$

On remarque que le rayon de giration  $R_g$  augmente à fur et à mesure que le temps de recuit augmente pour les particules dPS 80nm dans le PBMA réticulé 10%. On obtient d'après  $X(\beta)$  une valeur du temps caractéristique  $\tau$  égale à  $11.12 \pm 0.16$  min et une valeur d'exposant  $\beta$  égale

à  $0.67 \pm 0.03$ . La valeur de  $\tau_{Rg}$  est supérieure à  $\tau_q$  calculé auparavant. Cela est cohérent avec l'allure de la dépendance de  $\tau(I(q))$  avec  $q$  qui augmente quand  $q$  diminue.  $\tau_{Rg}$  est équivalent à  $\tau(I(q))$  pour  $q$  tend vers 0.

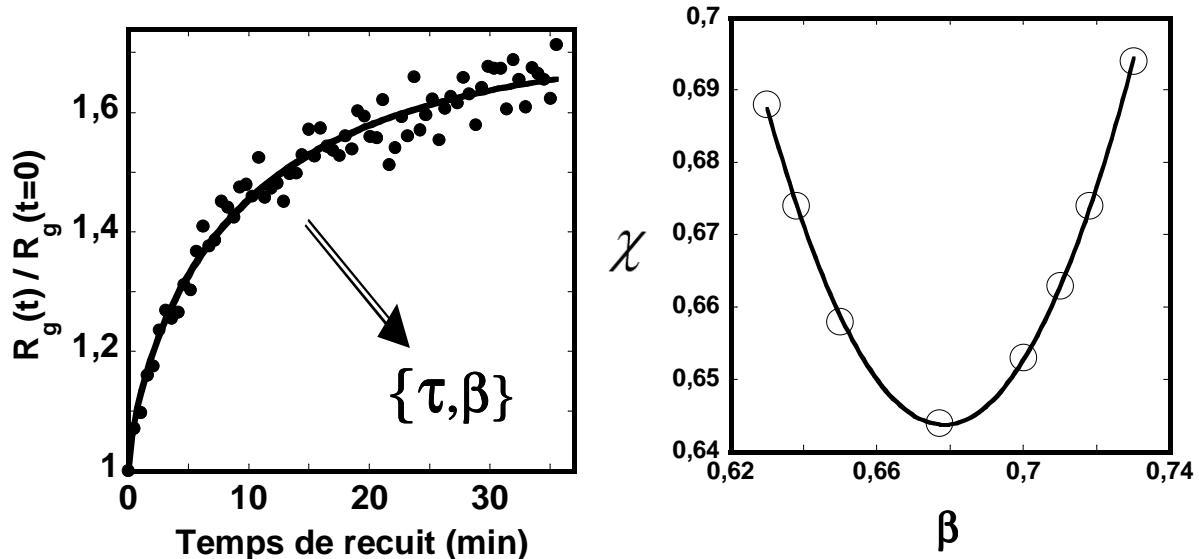


Figure 29. (a). L'évolution de  $R_g(t)/R_g(t=0)$  en fonction du temps de recuit à partir de nanoparticules dPS 80 nm dans une matrice de PBMA réticulée à 10% et recuit à 140 °C. (b) Le moindre carré  $\chi^2$  calculé à partir du fit de la courbe  $R_g(t)/R_g(t=0)$  à 140°C avec un exponentiel étiré tracé en fonction de  $\beta$ .

## 5. La dynamique vue par la fonction de corrélation P(r,t)

Si on veut analyser les corrélations qui se passent dans l'espace réel, on peut suivre l'évolution

$$\text{temporelle de la fonction de corrélation des pairs } P(r) \text{ avec } P(R) = \frac{R^2}{2\pi^2} \int_{q=0}^{\infty} q^2 I(q) \frac{\sin(qR)}{qR} dq.$$

(R est le rayon moyen des particules) comme indiqué dans la figure 30. Si on fixe maintenant le rayon r, on peut suivre l'évolution de la courbe P(t) en fonction du temps de recuit. On représente ci dessous la courbe P(t) pour  $r = 400\text{A}^\circ$ , le rayon moyen des particules DPS 80nm. On fit la courbe P(t) par la fonction suivante :

$$P(t) = A_0 + A * \exp[-(t/\tau)^\beta] \text{ avec } A_0 = P(t \rightarrow \infty) \text{ et } A = P(t=0) - P(t \rightarrow \infty).$$

On obtient d'après X(β) (figure 31) une valeur du temps caractéristique  $\tau$  égale à  $5.66 \pm 0,04$  min et une valeur d'exposant  $\beta$  égale à  $0.69 \pm 0,01$ . On remarque que  $\tau_{P(r)}$  est inférieure à  $\tau_{Rg}$ , en revanche,  $\tau_{P(r)}$  est similaire à  $\tau_{Rg}$  à  $q = \pi/d$ . Ainsi la dynamique vue dans l'espace réciproque à  $q$  correspond à une dynamique dans l'espace réel  $\pi/q$ .

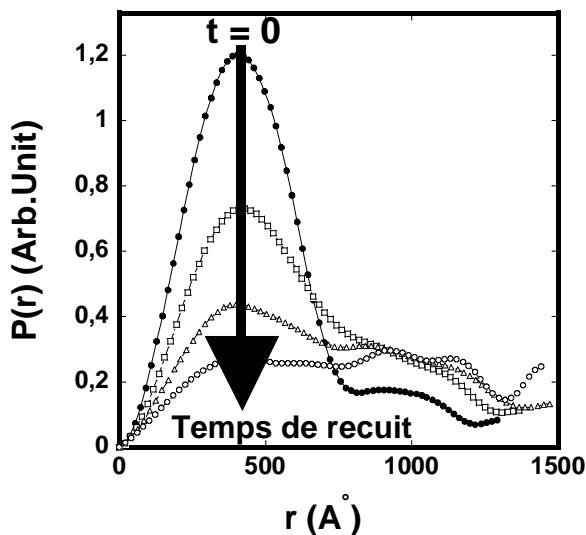


Figure 30. L'évolution de la fonction de corrélation P(r) à différents temps de recuit à partir de nanoparticules de dPS de 80 nm dans une matrice de PBMA réticulée à 10%. (●) avant recuit et après recuit à 140°C pendant 2 min (□), 6 min (Δ) et 17 min (○). Les films sont recuits à 140 °C.

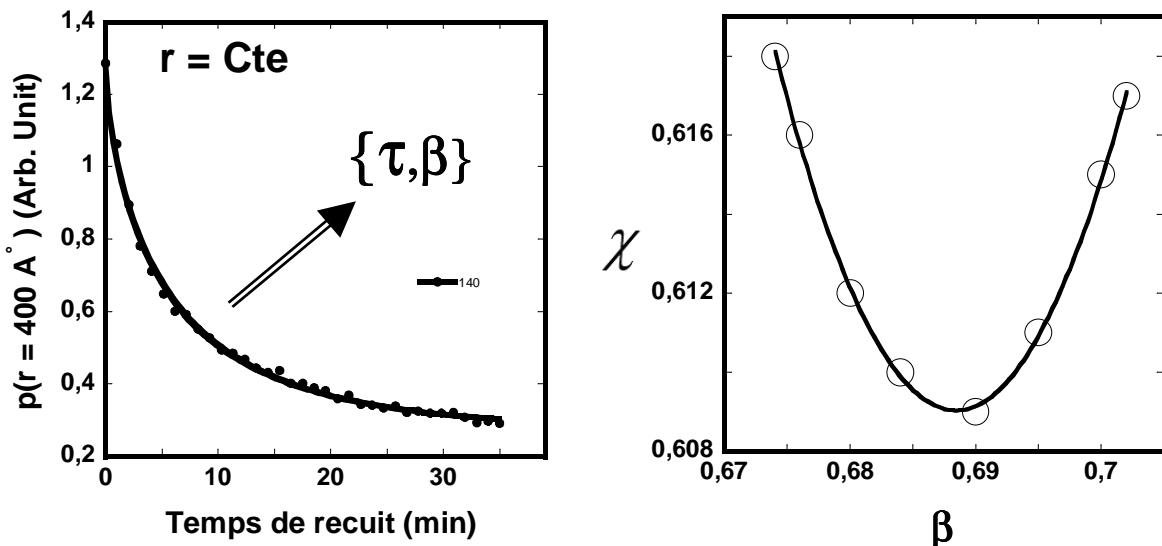


Figure 31. (a). L'évolution de  $P(r,t)$  avec  $r = 40\text{nm}$ , en fonction du temps de recuit à partir de nanoparticules dPS 80 nm dans une matrice de PBMA réticulée à 10% et recuit à  $140^\circ\text{C}$ . (b) Le moindre carré  $\chi^2$  calculé à partir du fit de la courbe  $P(r,t)$  à  $r = 400\text{\AA}$  à  $140^\circ\text{C}$  avec un exponentiel étiré tracé en fonction de  $\beta$ .

## 6. Calcul du temps de relaxation moyen $\langle\tau\rangle$

Puisque le comportement de la dynamique de relaxation du polystyrène confiné dans les nanoparticules est non mono-exponentiel, et pour étudier l'effet de la température sur la dynamique de relaxation aux temps longs, on calcule à partir du couple  $\{\tau, \beta\}$ , un temps de relaxation moyen  $\langle\tau\rangle$  à l'aide de l'équation de Kohlraush :  $\langle\tau\rangle = \int_0^\infty \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] dt$ . On remarque que le temps de relaxation moyen  $\langle\tau\rangle$  diminue en fonction de  $q(\text{A}^{-1})$  de manière similaire à  $\tau(q)$  sous la forme d'une fonction décroissante en  $q^{-0.78}$ . Quand  $q$  diminue,  $\langle\tau\rangle$  augmente et converge vers  $\langle\tau\rangle(R_g)$ . Cela signifie que  $\langle\tau\rangle(q)$  diminue aussi avec la diminution de la taille  $\xi$ .  $\langle\tau\rangle(q)$  représente alors la variation dans le temps de la densité de fluctuations avec la taille  $\xi$ .

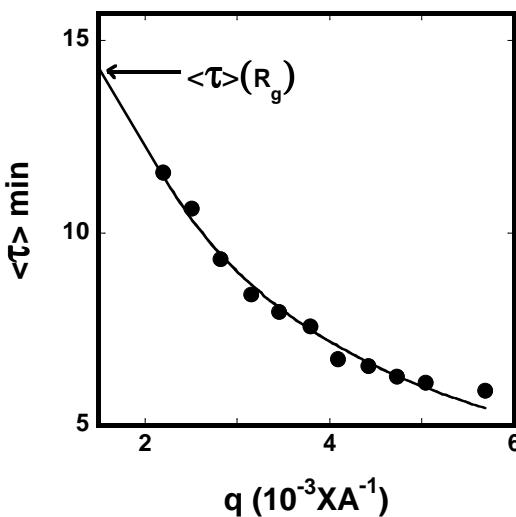


Figure 32. Tracé du temps de relaxation moyen  $\langle \lambda \rangle(q)$  calculé à partir de  $\tau$  et  $\beta$  obtenus à partir du fit de l'intensité diffusée ( $I(q)$  vs temps) avec un exponentiel étiré.  $T=140^\circ\text{C}$  et l'échantillon est dPS yd5-80nm.

L'étude de la variation des temps caractéristiques du fit de l'intensité  $I(q,t)$  à partir de la

formule de Kohlrausch:  $I(q,t)=A \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right]$  a été déjà étudié par Colmenero et al [5]. et ils

arrivent à mesurer avec la technique de diffusion quasi élastique des neutrons Spin-Echo la dynamique de relaxation des chaînes de Poly(Oxyde d'éthylène) (POE) à l'état liquide en suivant l'évolution du facteur de structure dynamique  $S(q,t)$  de quelques chaînes individuelles. La dépendance des temps de relaxation  $\tau(\text{ns})$  avec  $q$  est représenté dans la figure 33. Ils distinguent deux scénarios de dépendance des temps de relaxation avec  $q$ . On parle d'un comportement de dynamique dit hétérogène si la relaxation est exponentielle mais avec une distribution des temps de relaxation et dans ce cas la fonction  $S(q,t)$  s'écrit sous la forme :

$S(q,t) \propto \exp(-[q^2 D t]^\beta)$  avec  $D$  est le coefficient de diffusion. Cela nous donne une dépendance

entre le temps de relaxation et le vecteur de diffusion  $q$  sous la forme  $\tau \propto q^{-2}$ . Si maintenant chaque composant du système décroît de manière non exponentielle, on parle dans ce cas de comportement homogène et la fonction de diffusion dynamique  $S(q,t)$  s'écrit sous la forme :

$S(q,t) \propto \exp(-q^2 [D t]^\beta)$  et  $\tau \propto q^{-2/\beta}$ . La différence entre la valeur de l'exposant dans notre cas

( $n=0.78$ ) et les valeurs ( $n = 2$ ) [12] est due probablement au fait que les deux méthodes de mesure ne sont pas les mêmes. Dans notre cas, ce sont des mesures mécaniques ou' on sonde la dynamique du polymère dans un domaine de  $q$  qui correspond à l'échelle du rayon de giration

de la particule, tandis que Colmenero et al [12]. mesurent des temps de relaxation à l'échelle de petites macromolécules ou de bouts de chaînes. Ainsi, on peut conclure que les 3 méthodes de calcul en utilisant les 3 différents paramètres donnent des résultats comparables. Les valeurs de fit  $\beta$  sont similaires (entre 0.6 et 0.7 à 140°C). Les valeurs de  $\tau_{Rg}$  et  $\tau_{P(r)}$  sont similaires à  $\pi/d$  égale.  $\tau_{Rg}$  correspond à  $\tau_q$  pour  $q$  tend vers 0. à partir de ces résultats, on obtient un temps caractéristique moyen  $\langle\tau\rangle_q$  qui évolue de la même manière que  $\tau_q$ .

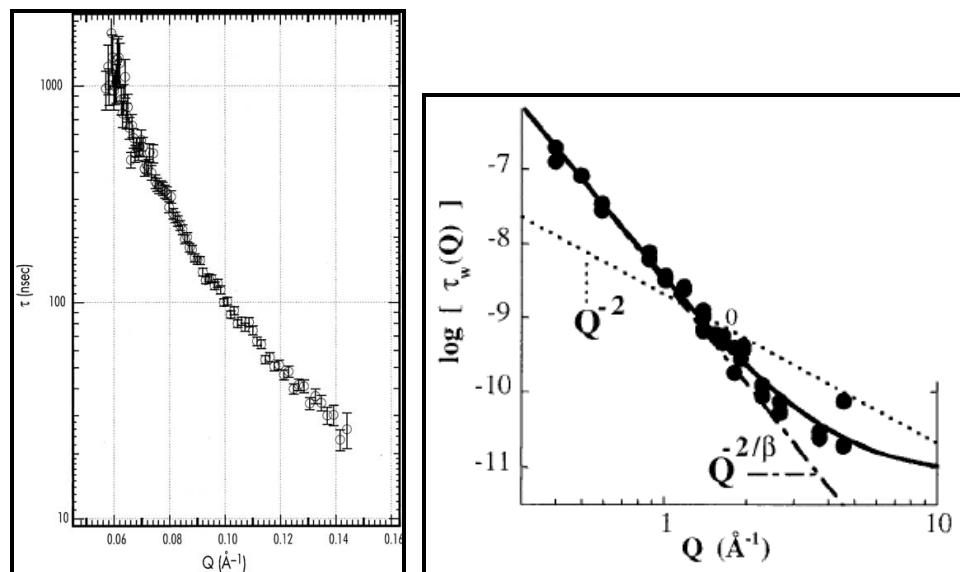


Figure 33. (a) Temps de relaxation versus vecteur de diffusion  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) pour le Poly Oxyde d'éthylène à l'état liquide mesuré à l'aide du spectromètre TOF NSE. (b) Dépendance du temps caractéristique de relaxation  $t_w$  avec le module de diffusion  $Q$  pour PVME.

## **7. Effet de la température sur la dynamique de relaxation des particules DPS**

On représente dans la figure 34 le déclin temporel des trois fonctions de relaxation  $f(t)$  à différentes températures allant de 105°C jusqu'à 140°C, avec  $f(t)$  est soit l'intensité diffusée  $I(q,t)$  représenté ici pour une valeur de  $q$  égale à  $0,00504\text{\AA}^{-1}$ , soit la fonction de corrélation des pairs  $P(r,t)$  calculée pour le rayon moyen  $r = 40\text{nm}$ , soit la fonction  $R_g(t)/R_g(t=0)$ . On remarque que le comportement du déclin temporel des trois fonctions  $f(t)$  est similaire. En effet, on constate une décroissance très rapide de  $f(t)$  au premiers instants du recuit qui dépend de la température. Plus la température de recuit augmente, plus l'amplitude de décroissance est plus grande. Ensuite, l'intensité  $I(q)$  ralentie au fur et à mesure de l'avancement du processus temporel de recuit pour toutes les températures investiguées ici. Cette différence entre les deux

zones de décroissance temporels des fonctions de relaxation  $f(t)$  explique pourquoi le comportement de la dynamique de relaxation des nanoparticules est non mono exponentiel

mais plutôt un comportement de décroissance en exponentiel étiré  $f(t)=\exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right]$  avec un exponentiel d'étirement  $\beta$  qui dépend de la température.

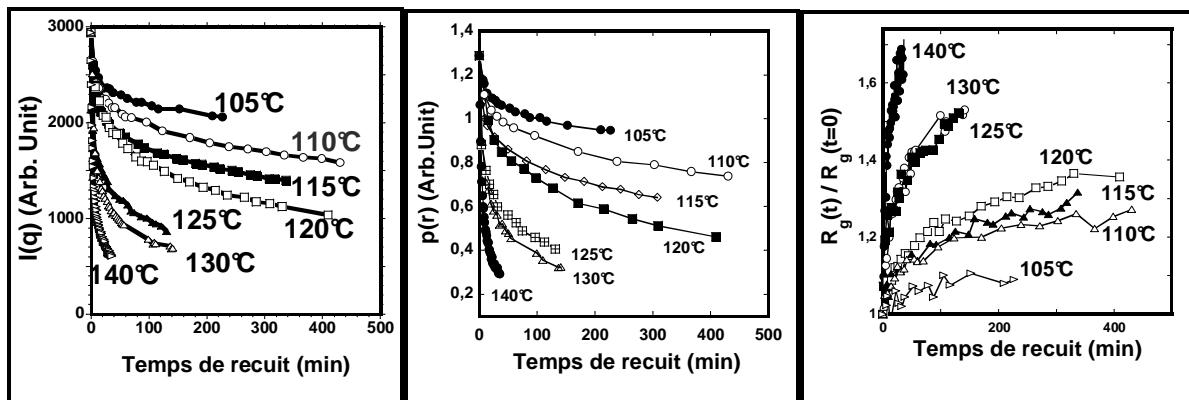


Figure 34. Evolution en fonction du temps de recuit de l'intensité diffusée à  $q = 0.00504 \text{ \AA}^{-1}$  (a) et de la fonction de corrélation des pairs à  $r=40\text{nm}$  (b) et de  $R_g(t)/R_g(t=0)$  (c) pour différentes températures allant de 105°C jusqu'à 140°C. Les nanomélanges sont préparés à partir d'PS de 80 nm dans une matrice de PBMA réticulée à 10%.

## 8. Variation de $\beta$ en fonction de la température

La variation avec la température du paramètre de fit  $\beta$  de la fonction de Kohlrausch:

$I(q,t)=A \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right]$  a été largement développé dans la littérature en utilisant différentes

techniques : Spectroscopie diélectrique [11], RMN [1], diffusion de la lumière et des neutrons [14], etc. Torkelson et al [13] par la technique SHG (dynamique de réorientation de marqueurs) ou avec la spectroscopie diélectrique trouvent que dans le cas des polystyrène en masse, l'exposant  $\beta$  diminue quand la température diminue en s'approchant de la température de transition vitreuse  $T_g$ . A titre d'exemple, ils trouvent que  $\beta = 0.24$  à  $T=T_g= 95^\circ\text{C}$  et  $\beta = 0.51$  à  $T = 128^\circ\text{C}$ . (D'autres auteurs [19] suggèrent que la valeur de  $\beta$  est une constante = 0.4 dans le cas du polystyrène en masse quelle que soit la température). On présente dans la figure 35. la courbe  $I(q,t)$  à  $q$  égale à  $0,00504\text{\AA}^{-1}$  pour des particules d'PS 80 nm dans le PBMA réticulée à 10% recuit à  $140^\circ\text{C}$  et à  $120^\circ\text{C}$  respectivement. A  $140^\circ\text{C}$ , le fit avec une fonction mono exponentielle ( $\beta=1$ ) ou avec une fonction en exponentielle étirée avec un exposant  $\beta = 0,4$  est médiocre alors que le fit avec un exposant  $\beta = 0,7$  est meilleur. Par contre à  $120^\circ\text{C}$  la

qualité du fit de  $I(t)$  est meilleure avec une valeur de  $\beta = 0,4$  au lieu de  $0,7$  (figure 35)(b). Dans la figure 36, on présente le moindre carré  $\chi$  qui correspond au fit de  $I(t)$  à  $140^{\circ}\text{C}$  et  $120^{\circ}\text{C}$  respectivement. On trouve que le moindre carré  $\chi$  est minimale pour  $\beta = 0.72$  à  $140^{\circ}\text{C}$  avec une barre d'erreur de  $0,005$  et  $\beta = 0.43$  à  $120^{\circ}\text{C}$  avec une barre d'erreur de  $0,007$ .

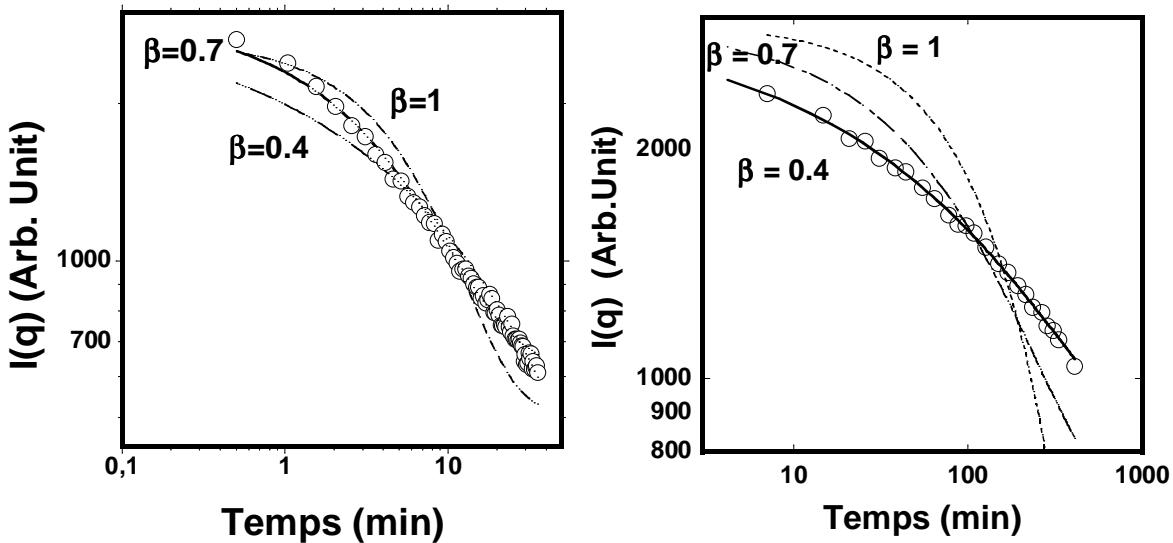


Figure 35. (a) Evolution de l'intensité diffusée à  $q = 0.00504 \text{ \AA}^{-1}$  en fonction du temps de recuit à  $140^{\circ}\text{C}$  (a) et  $120^{\circ}\text{C}$  (b) pour des particules de  $80\text{nm}$  en représentation Log-Linaire. La courbe  $I(t)$  à  $140^{\circ}\text{C}$  est fitée par une fonction exponentielle étirée avec  $\beta = 1$  (—),  $\beta$  de  $0,4$  (---) et  $\beta$  de  $0,7$  (—) (a) et à  $120^{\circ}\text{C}$  avec  $\beta = 1$  (—),  $\beta$  de  $0,4$  (—) et  $\beta$  de  $0,7$  (----).

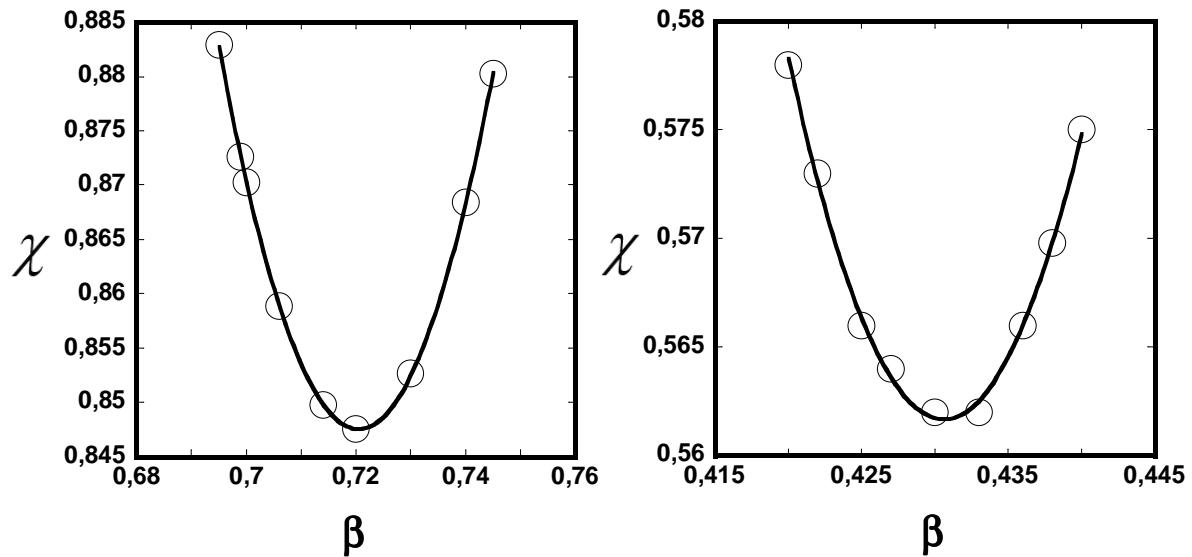


Figure 36. Le moindre carré  $\chi$  calculé à partir du fit de la courbe  $I(t)$  à  $q = 0.00504 \text{ \AA}^{-1}$  et  $140^{\circ}\text{C}$  (a) et  $120^{\circ}\text{C}$  (b) avec un exponentiel étiré tracé en fonction de  $\beta$ .

On présente dans la figure 37, la courbe  $\beta(T)$  relatant la dépendance entre l'exposant  $\beta$  et la température pour les nanoparticules DPS 77nm dans PBMA réticulée 10%. L'exposant  $\beta$  est extrait à partir d'un fit en exponentiel étiré des courbes  $I(q,t)$  à différentes températures allant de 100°C jusqu'à 140°C. On remarque que  $\beta$  augmente quand la température augmente. Ces valeurs de  $\beta$  sont quasiment similaires aux valeurs de  $\beta$  trouvées par Torkelson et al [13] dans le cas du polystyrène en masse. C'est surprenant !, l'exposant du fit  $\beta$  dans le cas des nanoparticules confinés dans les nanomélanges est similaire à celui du polystyrène en masse. Les auteurs expliquent la dépendance de  $\beta(T)$  comme étant une signature de l'élargissement de la distribution des temps de relaxation et cet élargissement qui augmente quand on s'approche du  $T_g$ . Il faut retenir que les valeurs de  $\beta$  mesurées dans notre cas ne représentent pas des valeurs absolues car en partie le comportement de relaxation des particules DPS est gouverné probablement par la contribution de la matrice PBMA élastique qui les entoure.

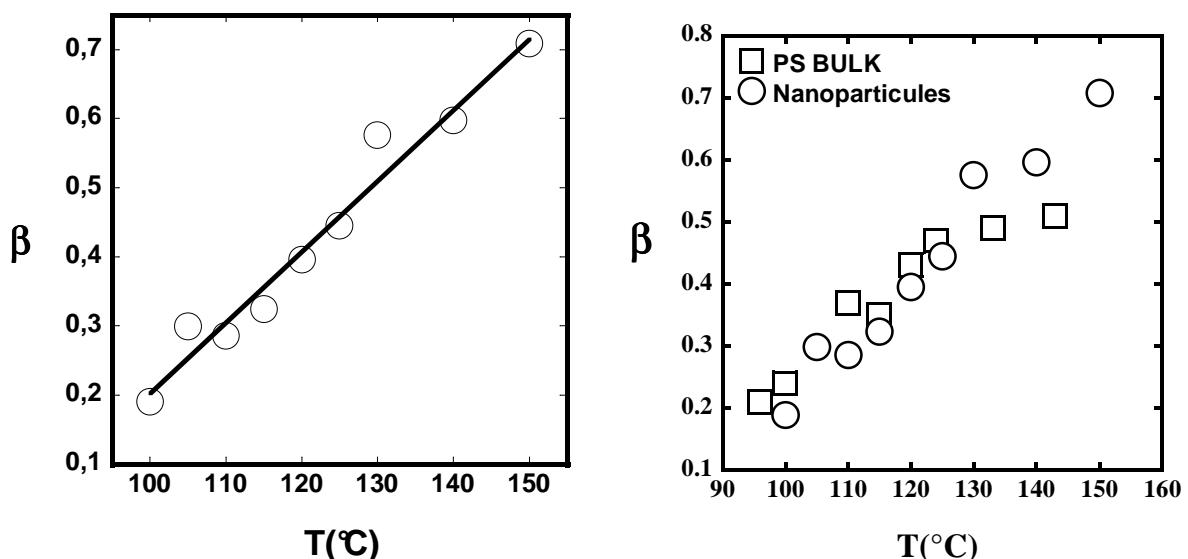


Figure 37. (a) Variation de l'exposant  $\beta$  avec la température pour les particules DPS 77 nm dans la matrice PBMA réticulée 10% ( $q = 0.00540 \text{ \AA}^{-1}$ ), (b) Comparaison de  $\beta(T)$  des nanoparticules DPS 77nm avec  $\beta(T)$  du polystyrène en masse d'après Torkelson et al [13].

## 9. Variation de $\langle\tau\rangle$ en fonction de la température

Comme déjà décrit auparavant, les valeurs moyennes des temps de relaxation  $\langle\tau\rangle$  dépendent de  $q$  et donc on s'attend à avoir des courbes de la dynamique qui ne soit pas superposables pour toutes les valeurs de  $q$ . On remarque aussi que la marge d'erreur à 105°C sur les valeurs de Log $\langle\tau\rangle$  est la plus élevée du fait de l'imprécision sur le fit de  $\beta$  à cette température ou' la distribution des temps de relaxation est la plus large. En revanche, si on normalise toutes les courbes à 125°C, on remarque que les courbes Log $\langle\tau\rangle$  versus (1/T) s'approchent les unes des autres et les courbes normalisées ne dépendent pratiquement pas de l'amplitude de diffusion  $q$  comme illustré dans les figures 38(a) et 38(b).

On comparant la dynamique vue par  $I(q,t)$  avec la dynamique vue par  $Rg(t)$  ou  $P(r,t)$  on trouve que les trois courbes sont quasiment superposables (figure 39), ce qui conforte la fiabilité de nos méthodes de calcul des temps de relaxation  $\langle\tau\rangle$ . Quelque que soit la taille caractéristique sondée de la petite dimension à l'intérieur de la particule (~5nm) jusqu'à la taille de toute la particule, on trouve la même dynamique.

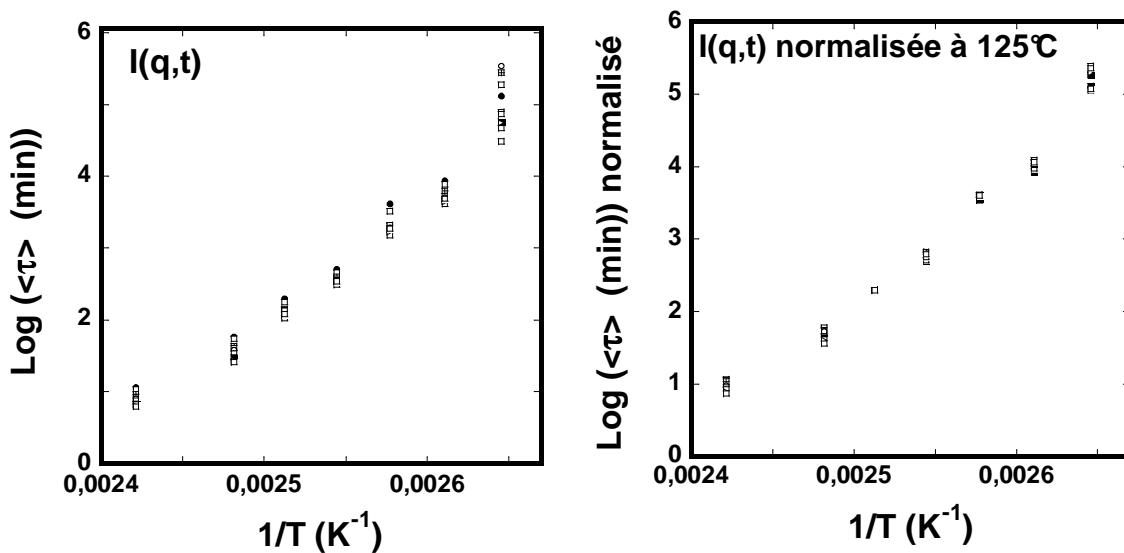


Figure 38. (a) Variation de Log $\langle\tau\rangle$  versus (1/T) de  $I(q,t)$  pour  $q$  entre  $0,0022\text{A}^{-1}$  jusqu'à  $q=0,00504\text{A}^{-1}$ . (b) Courbes de la figure 37(a) normalisées à  $T=125^\circ\text{C}$ .

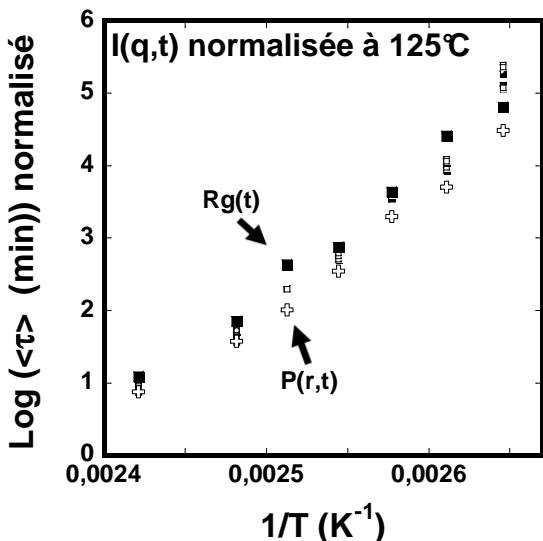


Figure 39. Comparaison de la variation de  $\text{Log}(\langle\tau\rangle)$  versus  $(1/T)$  des courbes  $I(q,t)$  normalisées à  $125^\circ\text{C}$  pour  $q$  entre  $0,0022\text{A}^{-1}$  jusqu'à  $q=0,00504\text{A}^{-1}$  avec  $\text{Log}(\langle\tau\rangle)$  versus  $(1/T)$  des courbes  $P(r,t)$  et  $Rg(t)/Rg(0)$ .

## **10. Comparaison de la dynamique des nanoparticules avec la loi de superposition temps température (VFT)**

La dépendance en température du temps de relaxation au dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$  est décrite par une loi de la forme :  $\langle\tau\rangle = \langle\tau_0\rangle \cdot \exp^{[B/(T-T_0)]}$ . C'est l'équation phénoménologique de Vogel-Fulcher-Talman, (VFT) avec  $T_0$  est la température à laquelle le temps de relaxation diverge.  $\langle\tau_0\rangle$  est le temps moyen de relaxation microscopique, il correspond à  $T = \infty$  (très hautes températures).  $B$  et  $T_0$  sont des paramètres qui dépendent du matériau polymère.  $T_0$  (Température de Vogel) est en général  $40^\circ$  à  $60^\circ\text{C}$  en dessous de  $T_g$ .  $B$  est reliée à la capacité du système de former un matériau vitreux et elle dépend de la nature de

chaque polymère.  $B=2.3 \cdot m \cdot T_g \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_g}\right)^2$  avec  $m$  est nommé l'indice de fragilité. On parle aussi

du paramètre de force  $D$  qui est relié directement à  $B$  par la relation :  $D = B/T_0$ . Plus le paramètre de force  $D$  est élevé, plus le paramètre de fragilité  $m$  est faible. À partir de l'équation (VFT), Williams-Landel-Ferry (WLF) ont proposé une formule plus simple:

$$\text{Log}(a_T) = -C_1 \cdot (T - T_{\text{réf}}) \cdot 1/[C_2 + (T - T_{\text{réf}})] \quad (1)$$

Avec  $C_1$  et  $C_2$  sont des paramètres qui dépendent de la température de référence  $T_{\text{réf}}$ . Et si on prend  $T_{\text{réf}} = T_g$ . On trouve,  $\text{Log}(a_T) = \text{Log}(\langle\tau\rangle/\langle\tau\rangle_{T_g}) = -C_1 \cdot (T - T_g) \cdot 1/[C_2 + (T - T_g)] \quad (2)$

Les équations (1) et (2) sont équivalentes si :  $C_1 = B \cdot 1 / [(T_g - T_0) \cdot \ln 10]$  et  $C_2 = T_g - T_0$ .

Dans le cas du Polystyrène,  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes qui valent en moyenne 13 et 50 respectivement [15]. Ce qui donne,  **$B = 2.303 \cdot C_1 \cdot C_2 = 1495 \text{ K}$**  avec  $C_2 = T_g - T_0$

## 11. Détermination de $T_0$ à partir de la fonction de relaxation

Puisque c'est difficile de fiter les résultats expérimentaux en utilisant la loi de VFT avec 3 paramètres variables car dans ce cas les résultats ne seront jamais uniques, nous avons fixé soit le paramètre  $B$  (énergie d'activation) ou le paramètre  $T_0$  (température de Vogel). Les valeurs du paramètre  $B$  du polystyrène en masse ont été reportées par plusieurs groupes de recherche [16,17]. Selon la méthode expérimentale de mesure, et les valeurs de  $T_g$ ,  $C_1$  et  $C_2$  utilisées, les valeurs de  $B$  ne sont pas uniques. Toutefois, la valeur la plus répandue de  $B$  vaut 1495K qui correspond à des valeurs de  $C_1=13$  et  $C_2=50\text{K}$ . Quand on fit nos résultats expérimentaux  $I(q,t)$  avec  $B = 1495\text{K}$ , on obtient des valeurs de  $T_0$  qui fluctuent autour d'une valeur moyenne  $T_0$  égale à 315K pour toutes les valeurs de  $q$  entre  $0.0022 \text{ A}^{-1}$  et  $0.00504 \text{ A}^{-1}$ . La valeur de  $T_0$  du fit via la fonction de relaxation  $Rg(t)$  est égale à 316,5K. Ainsi, on peut conclure qu'il y a une réduction moyenne  $\Delta T_0 \sim (-8\text{K})$  par rapport à  $T_0$  du polystyrène en masse (323K). Par conséquent, une réduction de  $T_g$  de 8°C par rapport à la  $T_g$  du polystyrène en masse.

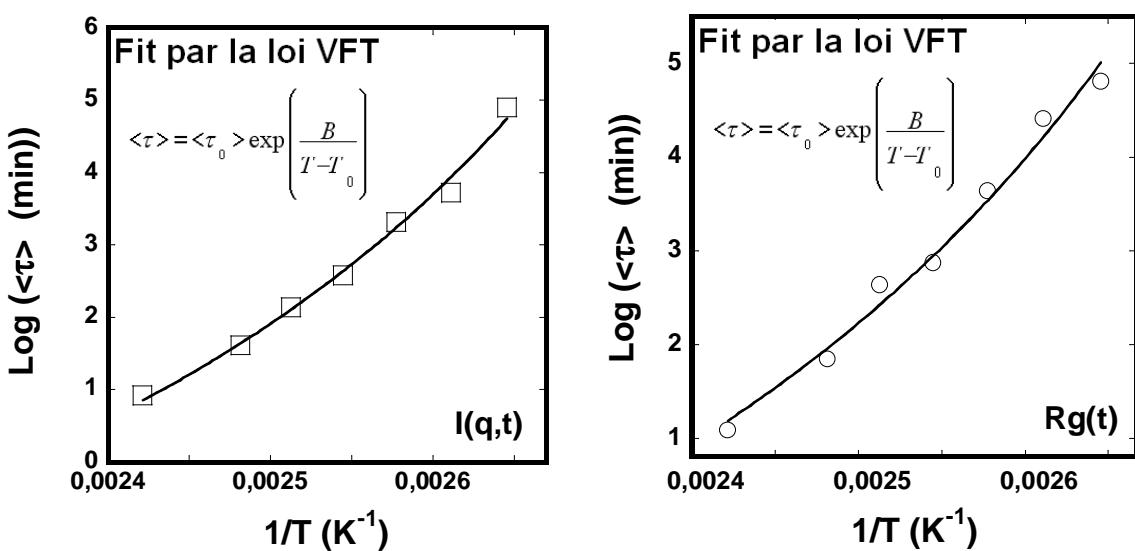


Figure 40. Le fit par la loi VFT de la courbe reliant le Logarithme du temps de relaxation  $\log <\tau>$  tracé en fonction de l'inverse de la température  $1/T$  à  $q = 0.0028$  pour les particules DPS 80nm dans le PBMA réticulé 10%. (a) Via la fonction de relaxation  $I(q,t)$  et (b) Via la fonction de relaxation  $Rg(t)$ .

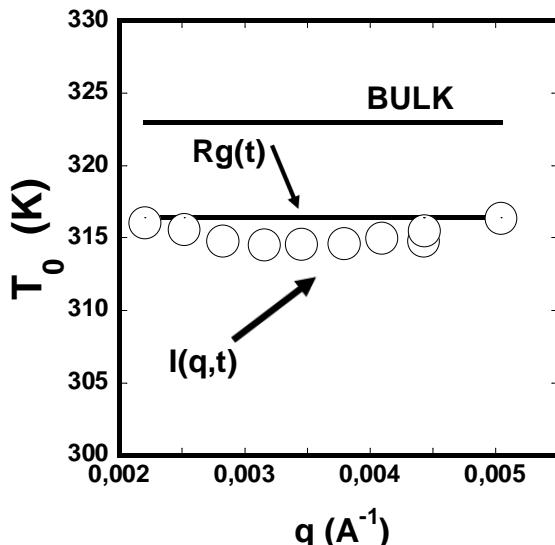


Figure 41. Tracé de  $T_0(q)$  pour les particules les particules dPS 80nm dans le PBMA réticulé 10% calculé à partir des fonctions de relaxation  $I(q,t)$  et  $Rg(t)$ .

## **12. Détermination de B à partir de la fonction de relaxation**

L'autre manière de comparer nos résultats expérimentaux dans le cas des nanoparticules DPS 80nm avec les données connus du polymère en masse est de supposer que  $T_0$  est constante et égale à celle du polymère en masse (323K) et de supposer que l'énergie d'activation B qui peut changer. Dans la figure 42, on compare les valeurs de B extraites via la fonction de relaxation  $I(q,t)$  et  $Rg(t)$  avec la valeur de B qui correspond au polystyrène en masse. Dans le cas des nanoparticules DPS, la valeur de B moyenne fluctue autour de 1350K via  $I(q,t)$  et vaut 1250K via  $Rg(t)$ . Cela représente un écart  $\Delta B$  de -145K par rapport à B du polystyrène en masse.

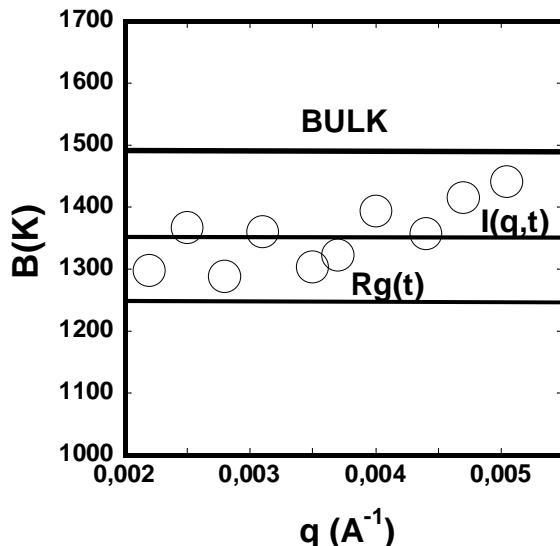


Figure 42. Tracé de  $B(q)$  pour les particules dPS 80nm dans le PBMA réticulé 10% calculé à partir des fonctions de relaxation  $I(q,t)$  et  $Rg(t)$ .

### **13. Détermination de l'indice de fragilité m à partir de la fonction de relaxation**

Une autre manière d'analyser nos résultats est de fiter les valeurs du paramètre de fragilité ( $m$ ) ou du paramètre de force ( $D$ ) à partir des valeurs de  $B$  calculées auparavant en utilisant la relation suivante :  $m = 0.06487 \times B$  et l'indice de force  $D = (B/323)$  [15]. On représente dans la figure 43 une comparaison entre le paramètre de fragilité  $m$  dans le cas des nanoparticules DPS 80nm et le paramètre de fragilité du polystyrène en masse. On constate que les nanoparticules présentent une valeur d'indice de fragilité de 88 inférieure à la valeur 139 qui correspond à la valeur minimale connue pour le polystyrène en masse de poids moléculaire  $> 300K$  [16]. Je rappelle que les valeurs de  $m$  trouvées par différents groupes de recherche sont mesurées en utilisant diverses techniques : par des mesures de  $J(t,T)$  [Plasek et al, [18,22]],  $G'(t,T)$  [Roland et al [19,20]] et autres [21]. Ainsi, on peut conclure que dans tous les cas, on a soit une déviation de  $T_0$  ou bien un changement dans la fragilité des nanoparticules DPS 80nm par rapport au polystyrène en masse.

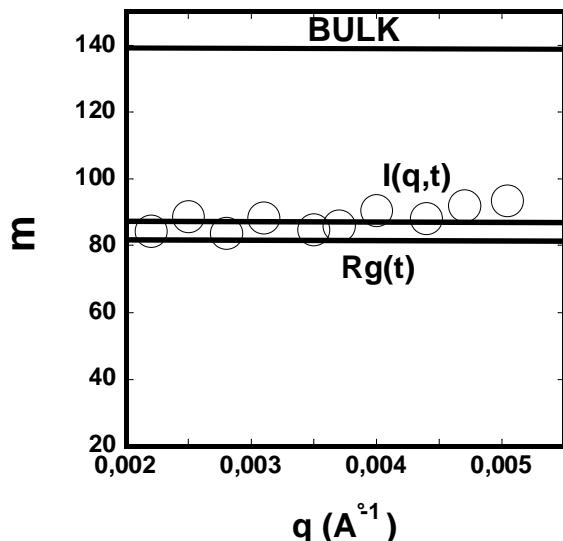


Figure 43. Tracé de  $m(q)$  pour les particules dPS 80nm dans le PBMA réticulé 10% calculé à partir des fonctions de relaxation  $I(q,t)$  et  $R_g(t)$ .

Plazek et al. [ ] , ont suggéré que la dynamique des polymères peut être caractérisée par

l'indice de fragilité  $m$  défini comme :  $m = \frac{d\log\tau(T)}{dT_g/T} \Big|_{T_g}$ . Ce paramètre représente le degré de

déviation à partir de la courbe de dépendance en température au dessous de  $T_g$  (domaine Arrhenius) vers le domaine VFT. McKenan et al [15] trouvent expérimentalement la relation  $m = 0.28(\pm 0.067)T_g + 9(\pm 20)$  entre l'indice de fragilité dynamique  $m$  et la température de transition vitreuse  $T_g$  des polymères en masse. L'indice  $m$  pour les polymères varie entre 45 et 180 [15]. Plus l'indice de fragilité  $m$  est faible ( $< 30$ ), plus la déviation du domaine d'Arrhenius est importante et on parle dans ce cas de dynamique fragile. Si l'indice  $m$  est supérieur à 100, on parle de comportement d'une dynamique forte.

#### **14. Comparaison de la dynamique des particules 80nm avec la dynamique du PS en masse**

Dans la figure 45(a), on trace selon la représentation d'Angel la courbe reliant le Logarithme du facteur de translation  $a_T$  en fonction de  $T_g/T$  pour PS massique utilisé par Plazek et al [22] et notre PS massique fabriqué à partir des nanoparticules PS par polymérisation en émulsion et dont les mesures de  $a_T$  sont mesurées via des expériences de fluage  $J(t,T)$ . Les valeurs de  $a_T$  sont calculées par rapport à la courbe  $J(T=T_g=100^\circ C)$  .(voir

chapitre II de ce manuscrit). On constate d'après la figure 45(a) que notre polystyrène massique présente une dynamique de fragilité superposable avec la dynamique du PS massique de Plazek et al [22]. Dans la figure 45(b), on insère la courbe de dynamique de fragilité de notre matrice PBMA réticulée massique mesurée de la même manière que dans notre PS massique mais via des mesures de  $G'(t,T)$  (voir chapitre II). On remarque qu'il y'a une grande différence entre la dynamique de fragilité du PBMA et la dynamique de fragilité du PS massique. Ce résultat n'est pas surprenant sachant que l'indice de fragilité  $m$  du PBMA massique est égale à 45 alors que celui du PS massique vaut 139. Dans la figure 46, on insère la courbe de dynamique de fragilité des nanoparticules dPS-80nm pour comparaison. On constate que le comportement de la dynamique de fragilité des nanoparticules DPS 80nm est situé entre les deux autres courbes correspondantes au PS massique et PBMA massique. Cela montre que la dynamique des nanoparticules DPS est affectée par la fragilité de la dynamique de la matrice PBMA qui les entoure.

Roland et al [23] ont proposé un modèle dit de couplage qui est vérifié expérimentalement qui consiste à introduire un paramètre de couplage  $n$  dans la fonction de relaxation  $f(t)$  et qui dépend de la nature et la structure chimique de chaque polymère avec

$$f(t)=f(0)\exp\left(-\left[\frac{t}{\tau}\right]^{1-n}\right).$$

Les auteurs démontrent par des expériences de spectroscopie

diélectrique que ce paramètre ( $n$ ) est influencé quand un polymère est entouré par un autre polymère de nature différente ( $T_g$  différente, composition chimique différente, etc). On représente à titre d'exemple, le cas des blends miscibles PVE( $T_g=260K$ )/PIP( $T_g=200K$ ). Les auteurs constatent que la fragilité de la dynamique du PVE(Poly(Vinyle éthylène) change à fur et à mesure qu'on augmente la fraction massique du PIP (Polyisoprène) (figure 44).

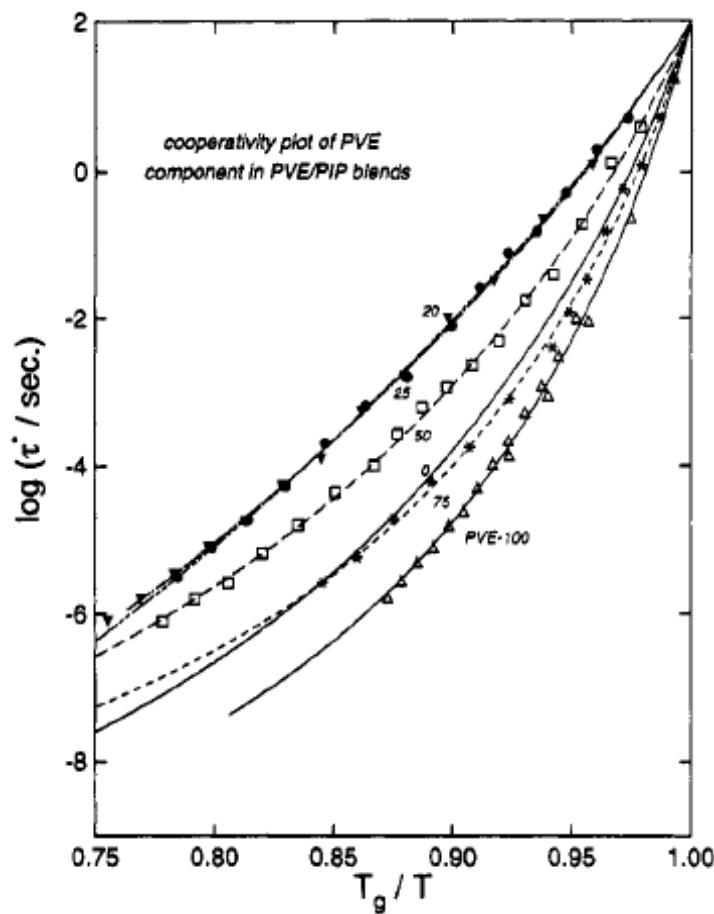


Figure 44. Evolution de la dynamique de fragilité du PVE(Poly(Vinyle éthylène) en fonction de la composition massique dans les blends PVE/PIP (0%), (20/80); (25/75); (50/50); (75/25) et (100%) respectivement.

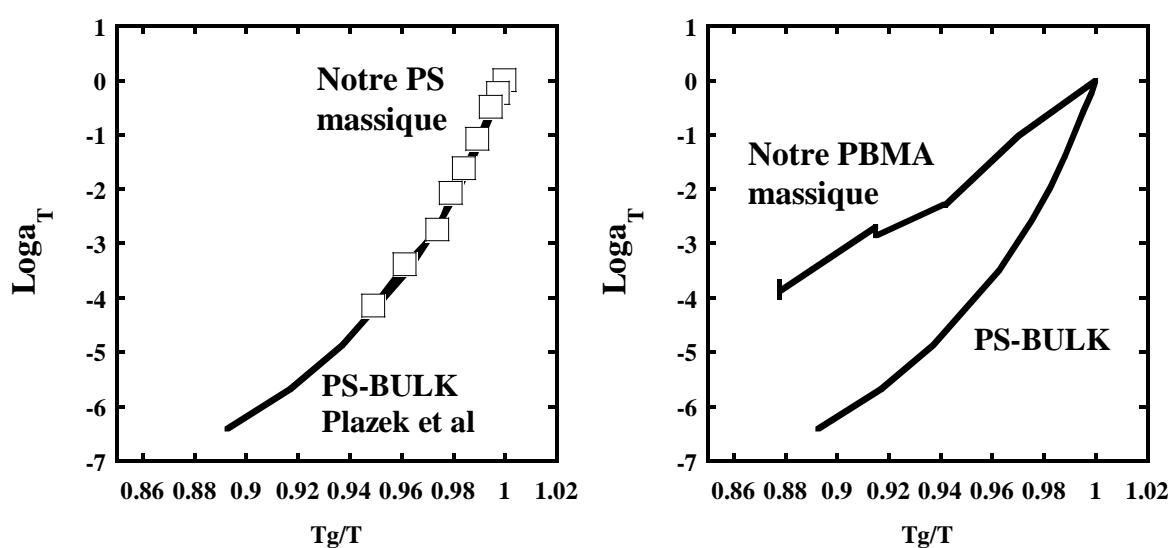


Figure 45. (a) Comparaison de la dynamique de fragilité selon la représentation d'Angel entre le PS massique de Plasek et al avec la dynamique de fragilité de notre PS massique fabriqué à partir des nanoparticules. (b) Comparaison de la dynamique de fragilité du PS massique avec PBMA massique.

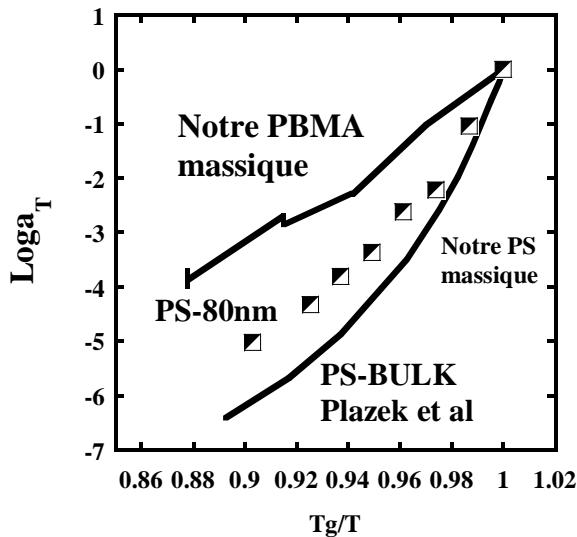


Figure 46. Comparaison de la dynamique de fragilité des nanoparticules DPS 80nm avec celles du PS massique et PBMA massique.

Notre système de nanomélanges est constitué de particules DPS monodisperses (80nm) où la surface de contact avec la matrice peut être déterminée avec précision. Les particules présentent un rapport surface sur volume  $S/V = 3/R$ . Si la dynamique d'une couche de 5 nm en surface est affectée par la dynamique de la matrice, alors cela représente 33 vol % de PS affecté et si une couche de 10 nm est affectée alors cela représente 57 % du PS affecté. La présence de réticulation de la matrice élimine l'interdiffusion entre les deux polymères et donc on sonde principalement l'effet de la proximité des polymères de la matrice sur la dynamique des particules DPS. Ici on peut dire que à proximité du PBMA, la fragilité du PS est considérablement modifiée.

### **15. La dynamique des nanoparticules dPS en fonction de la taille**

Pour comparer le comportement de la dynamique de fragilité en fonction de la taille des inclusions de polystyrène dans les nanomélanges, nous avons synthétisé deux différentes tailles de particules PS. Une de même taille que celle étudiée auparavant (77nm contre 80 nm précédemment) et une autre de taille plus petite (30nm).

On représente dans la figure 47 les intensités diffusées  $I(q)$  avant recuit et après recuit à 140° à différents temps de recuit des nanoparticules dPS de tailles 30nm, 77nm respectivement. On constate une évolution de l'intensité  $I(q)$  similaire au cours du temps de recuit pour les petites particules 30 nm et pour les grandes particules 77nm. L'intensité diminue progressivement aux petites valeurs de  $q$  alors qu'aux grandes valeurs de  $q$ , ( $q > 0.1 \text{ Å}^{-1}$ ), l'intensité augmente quand le temps de recuit augmente. Pour les petites particules, dans ce domaine limité de  $q$ , on ne peut pas voir les oscillations de la particule. La même méthode décrite et détaillée auparavant dans le cas des particules DPS 80nm sera utilisée pour extraire les temps moyens de relaxation  $\langle \tau \rangle_q$  pour chaque taille de particule (30nm et 77nm). On présentera ensuite une comparaison de la dynamique de fragilité des nanoparticules DPS 30nm, 77nm, 80nm avec la dynamique de fragilité du polystyrène et PBMA massiques.

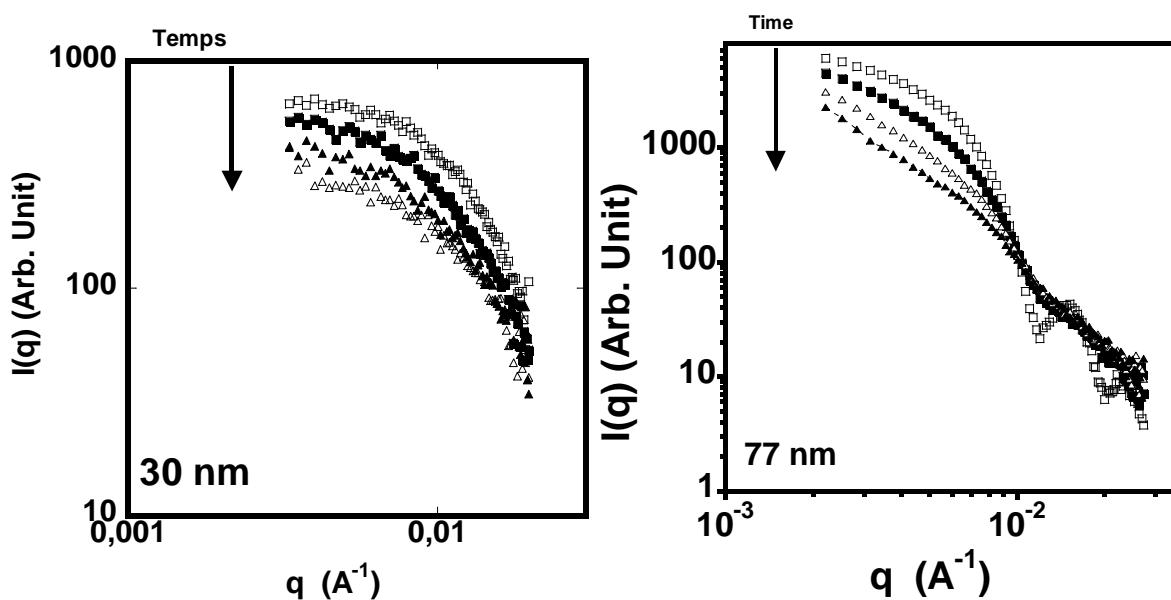


Figure 47. L'intensité diffusée  $I(q)$  des nanoparticules DPS 30nm (a) et 77nm (b) avant recuit (□) et après recuit 4min (■), 17min (▲) et 37 min (△) à 140°C.

**$\alpha$     Effet de la taille des particules dPS sur l'exposant  $\beta$**

On trace dans la figure 48, la variation en fonction de la température de l'exposant  $\beta$  du fit de nos courbes expérimentales  $I(t)$  par un exponentiel étiré pour les particules dPS 30nm et 77nm. Les valeurs de  $\beta$  sont calculées par le fit des fonctions de relaxation  $I(q,t)$  à  $q=0.0042\text{A}^{-1}$  pour des températures allant de 100 jusqu'à 150°C pour les nanoparticules DPS 77nm et entre 120 et 150°C pour les nanoparticules DPS 30nm. On constate qu'il n'y a pas de dépendance claire de  $\beta$  avec la taille des particules DPS en terme de température. Nous rappelons que le paramètre  $\beta$  est une signature de la dispersion des temps de relaxation. Plus la température baisse, plus on élargit cette dispersion et on diminue par conséquent la valeur de  $\beta$ . Ces valeurs de  $\beta$  sont proches des valeurs de  $\beta$  trouvées par Torkelson et al [13] dans le cas du polystyrène en masse (voir paragraphe précédent). Malgré la différence entre la méthode expérimentale utilisée par Torkelson et al (diélectriques) et notre méthode expérimentale (mécanique), on constate cette similitude des valeurs du paramètre  $\beta$  avec celles de Torkelson et al [13] quelle que soit la taille des nanoparticules DPS. C'est surprenant !.

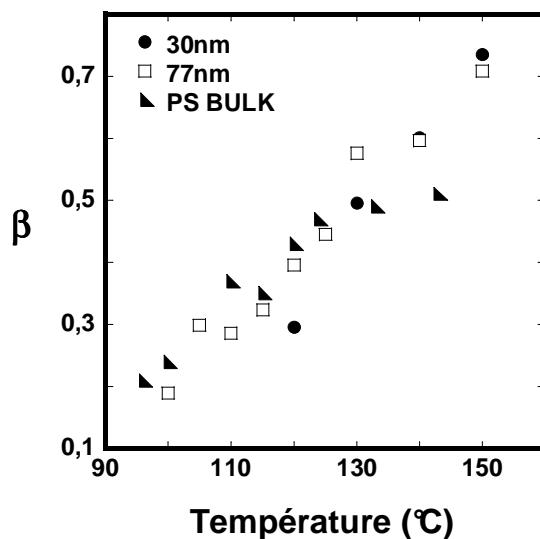


Figure 48. Variation de l'exposant  $\beta$  avec la température pour le PS en masse et les nanoparticules dPS 30nm et 77nm. ( $q=0.0042\text{A}^{-1}$ ).  $\beta$  est calculé par le fit en exponentiel étiré de  $I(q,t)$  pour des températures allant de 100 jusqu'à 150°C.

**b      Effet de la taille des particules DPS sur  $\langle\tau\rangle$**

On présente dans la figure 49(a) les valeurs de  $\langle\tau(q)\rangle$  pour les particules DPS-30nm et les particules DPS-77nm. On remarque que  $\langle\tau(q)\rangle$  des particules DPS 30 nm est plus grand que  $\langle\tau(q)\rangle$  des particules DPS 77 nm comparés à la même valeur de q.

$\langle\tau(q)\rangle$  décrit la dynamique de déformation de la particule sous une contrainte appliquée  $\sigma(t)$  et dépend directement du temps de relaxation du polymère confiné ( $\tau_\alpha$ ). Au cours de la formation du film, les particules PBMA autour des petites particules DPS subissent une déformation plus faible qu'autour des grosses particules DPS, et donc elles emmagasinent moins de contraintes. Par conséquent, on s'attend à ce que les petites particules DPS se déforment plus lentement que les grosses si le polystyrène se comporte dynamiquement de la même manière dans les deux cas de particules.

Pour tirer ( $\tau_\alpha$ ) à partir de  $\langle\tau(q)\rangle$  ou  $\langle\tau(R_g)\rangle$ , on suppose que le polymère présente un comportement de relaxation en exponentiel simple avec un temps caractéristique ( $\tau_\alpha$ ). Si on

$$\text{utilise l'équation différentielle : } \frac{d\sigma_{PBMA}(t)}{dt} + \frac{\sigma_{PBMA}(t)}{\tau_\alpha} = G_{PS} \frac{d\varepsilon_{PS}(t)}{dt} \quad (1)$$

avec  $G_{PS}$  est le module de cisaillement du polystyrène ( $G \sim 1\text{GPa}$ ) et  $\varepsilon(t)$  est définie par  $Rg(t)/Rg(0)$  ou  $I(q,t)/I(q,0)$ .

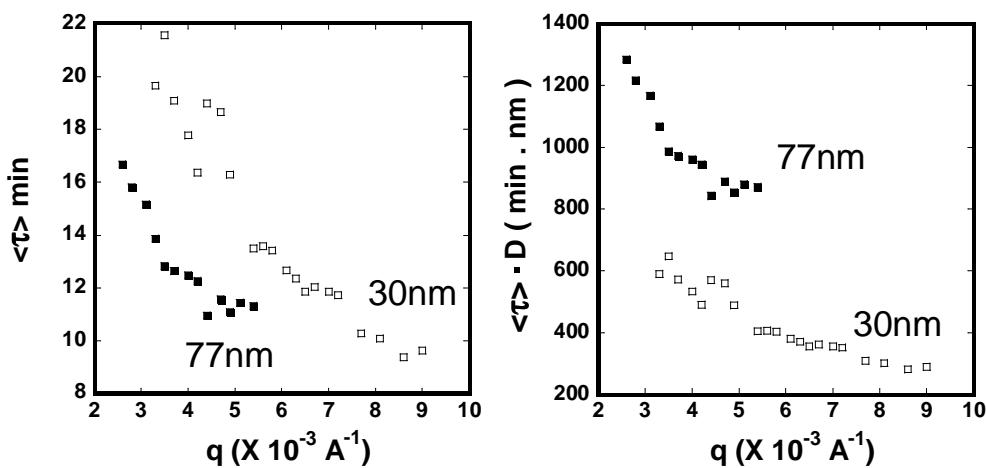


Figure 49. Variation du temps de relaxation moyen  $\langle\tau\rangle$  (a) et  $\langle\tau\rangle \cdot D$  (b) avec le vecteur de diffusion  $q(\text{A}^{-1})$  pour les particules DPS-30nm et les particules DPS-77nm.

Si on accepte que la contrainte  $\sigma_{PBMA}(t)$  diminue avec le temps alors que la déformation  $\epsilon_{PS}(t)$  augmente avec le temps, et si on suppose que la contrainte du PBMA ( $\sigma_{PBMA}$ ) et la déformation du PS ( $\epsilon_{PS}$ ) suivent une fonction exponentielle avec un temps de relaxation moyen  $\langle\tau\rangle$ , on peut écrire :  $\sigma_{PBMA}(t) = \sigma_{PBMA}(0)\exp(-t/\langle\tau\rangle)$  et  $\epsilon(t) = \epsilon(0)\exp(t/\langle\tau\rangle)$  avec ( $\epsilon(0)=1$ ). On remplaçant  $\sigma_{PBMA}$  et  $\epsilon_{PS}(t)$  dans l'équation (1), on obtient:  $\langle\tau\rangle \approx \frac{G}{\sigma(0)}\tau_\alpha$ . Les particules PBMA autour des petites particules DPS subissent moins de déformation comparées aux grosses particules. Ainsi, on s'attend à ce que la contrainte emmagasinée  $\sigma(0)$  dans le cas des petites particules pourrait être plus faible que dans les grosses particules. Si on prend  $\sigma(0)$  proportionnelle au diamètre D ( $\sigma(0) \propto D$ ), on trouve  $\tau_\alpha \propto \langle\tau\rangle \cdot D$ . Dans la figure 49(b)) on compare la courbe  $\langle\tau\rangle \cdot D$  vs. q pour les particules yc1(30nm) et yc6(77nm). On trouve  $\langle\tau\rangle \cdot D$  des particules de 30 nm est plus faible que celui des 77 nm, et on peut déduire alors que le temps de relaxation du polystyrène confiné  $\tau_\alpha$  des particules 30 nm est plus faible que celui des 77 nm.

## **16. Comparaison avec le polymère en masse de la dynamique de fragilité des nanoparticules DPS 30nm, 77nm et 80nm.**

On représente dans la figure 50 les courbes de fragilité des nanoparticules 30nm, 77nm et 80nm et les courbes de fragilité du polystyrène et PBMA en masse. Nous constatons que l'allure de la dynamique de relaxation du polystyrène confiné dans les particules dPS quelle que soit leurs tailles se situe entre la dynamique de fragilité du PS massique et la dynamique de fragilité du PBMA en masse. Par conséquent la dynamique des nanoparticules DPS a été influencée par la fragilité de la dynamique du PBMA. La valeur de l'indice de fragilité m des particules DPS, quelle que soit leurs tailles, il varie entre 80 et 88 contre 139 pour le polystyrène en masse et 45 pour le PBMA massique. Rharbi [4], par des mesures mécaniques (compression rapide à  $T > T_g$  PS), sur un système de nanoblends DPS/PBMA réticulée et très similaire à notre système de nanomélange, constatent que la  $T_g$  des nanoparticules de dPS dans ces nanoblends n'est affectée que au dessous d'une taille critique de l'ordre de 27nm . Torkelson et al [7], à l'aide de la technique de fluorescence, compare la  $T_g$  du polystyrène homopolymère sous forme de couche mince ( $h=7\text{nm}$ ) déposé au dessus d'aune autre couche de P2VP (Poly(n-Vinyl-2-pyrrolidone)) [ $T_g(P2VP) = 102^\circ\text{C}$ ] d'épaisseur similaire ( $h=7\text{nm}$ ) avec la  $T_g$  du copolymère P(S-b-2VP) équivalent ( $T_g = 101^\circ\text{C}$ ) (figure 1). Ils constatent aucune réduction de  $T_g$  de la couche fine de PS au contact avec une autre couche fine de P2VP par

rapport à la Tg du copolymère P(S-b-2VP). Selon nos résultats, on peut privilégier alors l'hypothèse que c'est plutôt l'activation de l'énergie dans les nanoparticules qui est probablement à l'origine de la déviation de la dynamique de fragilité des nanoparticules DPS comparée à la dynamique du polystyrène en masse. Pour confirmer cette hypothèse, des mesures de Tg des nanoparticules DPS (30nm jusqu'à 430nm) dans les nanoblends est réalisé dans notre laboratoire à l'aide de la technique de fluorescence (voir la section suivante de cette partie de thèse).

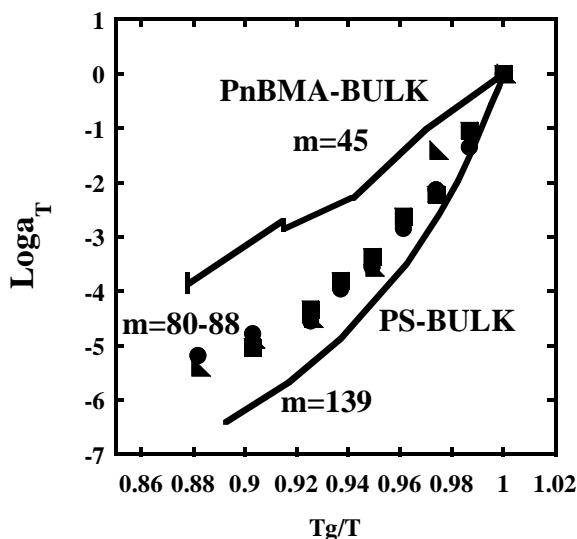


Figure 50. Comparaison de la dynamique de fragilité des nanoparticules DPS 30nm, 77nm et 80nm avec celles du PS massique et PBMA massique

## V. Conclusion

Nous avons réussi à développer une nouvelle méthode pour étudier la dynamique des nanoparticules dans les nanoblends. Avant l'étude de la dynamique des nanoparticules, une vérification de la structure de dispersion des particules DPS de différentes tailles (30, 77 et 80nm) à l'aide de la DNPA a montré qu'elles sont dispersées individuellement dans la matrice PBMA réticulée, ce qui signifie qu'on arrive à avoir des systèmes nanomélanges idéals. On profite des contraintes emmagasinées dans la matrice PBMA réticulée lors du séchage des nanomélanges pour déformer les particules DPS au dessus de leurs températures de transition vitreuses. On constate que plus la température augmente, plus la déformation des particules augmente.

Trois différentes méthodes de calcul des temps de relaxation moyens  $\langle\tau\rangle$  et de l'exposant  $\beta$  ont été utilisées ; la fonction  $I(q,t)$ ,  $Rg(t)$  et  $P(r,t)$  avec  $I(q,t)$  est l'intensité de diffusion dynamique,  $Rg(t)$  est la variation du rayon de giration avec le temps de recuit et  $P(r,t)$  est la fonction de corrélation des pairs dynamique. Les résultats du fit avec ces trois méthodes sont quasi-similaires, ce qui nous démontre que on arrive à sonder la dynamique des nanoparticules à différentes échelles allant de petites dimensions (~5nm) à l'intérieur de la particule jusqu'à la dimension de la taille de toute la particule. Les temps de relaxation moyens  $\langle\tau\rangle_q$  varient avec l'amplitude de diffusion  $q$ , par contre l'exposant  $\langle\tau\rangle$  est indépendant de  $q$  dans le domaine de  $q$  investigué ici. Les temps moyens  $\langle\tau\rangle$  et l'exposant  $\beta$  varient les deux avec la température. Quand la température augmente, le temps moyen  $\langle\tau\rangle$  diminue, alors que l'exposant  $\beta$  augmente quand la température augmente.  $\beta(T)$  des nanoparticules DPS est similaire à  $\beta(T)$  du polystyrène en masse. Ce dernier résultat est inattendu puisque on s'attend à une hétérogénéité de la dynamique de relaxation dans le cas du polystyrène confiné dans les nanoparticules comparée au polystyrène en masse. Cependant,  $\beta(T)$  est indépendante de la taille des particules mais les temps de relaxation moyens  $\langle\tau\rangle_q$  dépendent de la taille des particules. Plus le diamètre 'D' des particules augmente, plus le produit  $\langle\tau\rangle_q \times D$  augmente.

La loi VFT est utilisée pour filtrer les paramètres  $To$  et  $B$ , avec  $To$  est la température de Vogel liée à  $T_g$  par ( $To=T_g-C_2$ ;  $C_2=50K$ ) et  $B$  est l'énergie d'activation du système. Deux possibilités s'offrent à nous, soit on suppose que l'énergie d'activation est constante et la température de Vogel  $To$  qui varie. Dans ce cas une réduction  $\Delta To$  de  $-8^\circ C$  est constatée par

## Chapitre IV : Dynamique des nanoparticules dans les nanoblends

rapport à  $T_0$  du polystyrène en masse et quelle que soit la taille des particules. Si on suppose la  $T_g$  des nanoparticules est invariable et égale à la  $T_g$  du PS en masse, mais plutôt l'énergie d'activation qui change. Dans ce cas, on constate un écart  $\Delta B$  de -145K par rapport à  $B$  du polystyrène en masse. Quand à l'indice de fragilité  $m$ , on constate qu'il varie entre 80 - 88 dans les nanoparticules alors qu'il vaut 139 dans le cas du polystyrène en masse.

Une autre manière plus efficace pour comparer le comportement de la dynamique des nanoparticules DPS avec la dynamique du polystyrène en masse est de faire une comparaison entre elles en terme de fragilité. On traçant les différentes courbes ensemble selon la représentation d'Angel, on constate que les courbes de la dynamique de fragilité des nanoparticules sont situées entre la dynamique de fragilité du PS et PBMA massiques. Ce qui nous montre l'effet de la proximité sur la dynamique des polymères confinés dans les nanoblends. Une étude de la variation de  $T_g$  des nanoparticules dans les nanoblends s'avère donc nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

## VI. References

- 1 T. R. Lutz, Yiyong He, And M. D. Ediger, Rapid Poly(Ethylene Oxide) Segmental Dynamics In Blends With Poly(Methyl Methacrylate), *Macromolecules*, 2003, 36 (5), Pp 1724–1730
- 2 Qamar Nawaz, Thèse D'université, Grenoble, 2010, 230p
- 3 Sasaki, T.; Shimizu, A.; Mourey, T. H.; Thurau, C. T.; Ediger, M. D.; *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 8730-8735.
- 4 Rharbi, Y.; *Phys. Rev. E* 2008, 77, 031806.
- 5 A.-C. Genix, A. Arbe, F. Alvarez, J. Colmenero, L. Willner, And D. Richter Dynamics Of Poly(Ethylene Oxide) In A Blend With Poly(Methyl Methacrylate): A Quasielastic Neutron Scattering And Molecular Dynamics Simulations Study, *Physreve*.2005, 72.031808
- 6 M. Tyagi, A. Arbe, J. Colmenero, B. Frick, And J. R. Stewart, Dynamic Confinement Effects In Polymer Blends. A Quasielastic Neutron Scattering Study Of The Dynamics Of Poly(Ethylene Oxide) In A Blend With Poly(Vinyl Acetate), *Macromolecules*, 2006, 39 (8), Pp 3007–3018
- 7 Connie B. Roth And John M. Torkelson, *Macromolecules*, 2007, 40, 3328-3336
- 8 Thh. Zemb And P. Lindner, *Neutron, X-Rays And Light. Scattering Methods Applied To Soft Condensed Matter, Chpater3*. Elsevier
- 9 H.Hertz, *Gesammelte Werke*, 1895, 1, 55
- 10 D.Richter, M.Monkenbush, A.Arbe, J.Columnero, *Journal Of Non Cristalline Solids*, 287(2001), 286 –296
- 11 Fukao, K.; Miyamoto, Y.; Slow Dynamics Near Glass Transitions In Thin Polymer Films, *Phys. Rev. E* 2001, 64 011803.
- 12 A. Arbe, D. Richter, J. Colmenero And B.Farago, *Physica B*, (1997), 234-236, Pp.437-441
- 13 Ali Dhinojwala, George K. Wong, And John M. Torkelson, *J. Chem. Phys.* 100 (8), 1994

#### Chapitre IV : Dynamique des nanoparticules dans les nanoblends

- 14 S.Hoffmann, L.Willner, D.Richter, A.Arbe, J.Colmenero, B.Farago, Phys.Rev.Lett. 85(2000) 772
- 15 G.B Mckenna , Journal Of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 2977–2985).
- 16 J.M. Torkelson Et Al. Journal Chem. Phys. 100, 6046 (1994)
- 17 S.L. Simon Et Al. Polymer 42, 2555 (2001)
- 18 R. Bohmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, J. Chern. Phys.(1993), 99 (5), Pp.4201-4209
- 19 C.M.Roland , Macromolecules 1994,27, 4486-4492
- 20 P. G. Santangelo And C. M. Roland, Macromolecules, 1998, 31, 4581-4585)
- 21 K.L. Ngai, T.R. Gopalakrishnan , M. Beiner, Polymer 2006, 47(20) Pp.7222-7230
- 22 Donald J. Plazek , The Journal Of Physical Chemistry, 1965, 69(10), Pp.3480-3487
- 23 C. M. Roland And K. L. Ngai, Macromolecules 1991,24, 2261-2265

## **Chapitre V**

---

<b>I.</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>187</b>
<b>II.</b>	<b>MESURE DE LA Tg DES NANOPARTICULES PS DANS LA MATRICE PBMA PAR LA TECHNIQUE DE FLUORESCENCE</b>	<b>188</b>
1.	Mesure De La Fluorescence Du PS-Pybma Dans Les Nanoblends	188
2.	Mesure De $T_{v-F}$ Des Nanoparticules PS-Pybma Dans Les Nanoblends	190
<b>III.</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>193</b>
<b>IV.</b>	<b>REFERENCES</b>	<b>194</b>

## I. Introduction

Nous avons constaté au chapitre IV précédent que la déviation de la dynamique des nanoparticules DPS comparée à la dynamique du polystyrène en masse peut avoir deux origines différentes : soit une réduction de Tg ( $\sim 8^\circ\text{C}$ ) par rapport à la Tg du PS<sup>Bulk</sup>, ou bien un changement dans l'énergie d'activation du système.

Pour approuver ou désapprouver plutôt la deuxième hypothèse, nous devons mesurer la transition vitreux fluide  $T_{V-F}$  (ou Tg) des nanoparticules DPS dans les nanoblends pour différentes tailles. La technique de fluorescence est une technique de mesure convenable pour cette étude [10]. En effet, l'utilisation de la technique de fluorescence pour caractériser diverses propriétés des mélanges de polymères a été largement développée dans la littérature. Parmi les propriétés étudiées dans les mélanges de polymères, on peut citer l'investigation de la miscibilité ou l'immiscibilité entre les polymères [4,5,6], la diffusion d'un composant dans l'autre [8], les mesures de Tg et de séparation de phase [3,7], etc. Dans le cas des polymères confinés dans les nanoparticules dans les nanoblends, on peut citer le travail de Rharbi [2] sur les systèmes DPS/PBMA où il fait varier la taille des nanosphères de polystyrène dispersées individuellement dans une matrice PBMA réticulée. Il constate une réduction de Tg des nanoparticules à partir d'une taille critique de  $\sim 40\text{nm}$ . Dans le cas des nanoparticules PS dispersées dans l'eau, Ediger et al [1] ne trouvent aucune réduction de Tg.

Le but de notre étude est de mesurer la transition  $T_{V-F}$  des nanoparticules PS fluorescentes dispersées dans une matrice PBMA réticulée à 2.5% à l'aide de la technique de fluorescence. Pour cela, on utilise le pyrenyl butyl méthacrylate (PyBMA) qu'on a greffé sur des chaînes de polystyrène (1/3000 en moles) lors de la copolymérisation en émulsion des nanoparticules PS ‘voir prochain chapitre’.

Les résultats des mesures de fluorescence montrent aucune réduction de Tg quelle que soit la taille des nanoparticules investiguées ici (38nm, 85nm ou 430nm) mais plutôt un élargissement de la courbe de l'intensité de fluorescence I(T) dans le cas des nanoparticules PS confinés dans les nanoblends comparées au polystyrène en masse . Les détails des mesures de l'intensité et de la  $T_{V-F}$  par la fluorescence et les synthèses des polymères utilisés seront bien détaillées dans le prochain chapitre de ce manuscrit.

## **II. Mesure de la Tg des nanoparticules PS dans la matrice PBMA par la technique de fluorescence**

Nous avons préparé différentes suspensions colloïdales de polystyrène fluorescentes PS-PyBMA de différentes tailles. Le marquage des chaînes de polystyrène par la sonde PyBMA (Pyrenyl butyl méthacrylate) se fait par co-polymérisation en émulsion classique (voir chapitre suivant pour plus de détails).

Nous avons préparé une suspension colloïdale de PBMA réticulée à 2.5% au lieu de 10% de réticulation car avec une réticulation de la matrice PBMA à 10%, on a la présence de craquelure à la fin du séchage du dépôt du nanomélange sur le substrat et qui induit des difficultés lors des mesures de fluorescence. Un taux de réticulation de PBMA à 2.5% est un bon compromis pour avoir des films secs sur substrats uniformes de quelques microns.

Dans cette étude, les particules PS-PyBMA sont mélangées à 2% en masse. Je rappelle que les suspensions colloïdales de PS-PyBMA et PBMA subissent séparément avant le mélange l'opération d'échange d'ions par les résines Dowex pour retirer les tensioactifs qui ont servi pendant la polymérisation en émulsion. Le substrat utilisé dans cette étude est un substrat d'Inox (Cr,Ni). Avant chaque dépôt de nanomélange sur les substrats, on nettoye ces substrats abondement par le dichlorométhane, l'éthanol et l'eau distillée (voir prochain chapitre). Le séchage de la fine goutte déposée sur le substrat se fait à l'air libre. On obtient des films très uniformes de quelques microns d'épaisseurs.

### **1. Mesure de la fluorescence du PS-PyBMA dans les nanoblends**

Dans les figures 1 et 2, on montre les spectres d'excitation et d'émission du PS-PyBMA du polystyrène en masse. Il s'agit d'un dépôt de suspensions de nanoparticules de 85nm de diamètre sur le substrat séché à température ambiante. On obtient un film épais de  $\sim\mu\text{m}$ . Le spectre d'excitation présente différents pics dont le maximum se situe à une longueur d'onde de 346nm. Le spectre d'émission présente aussi plusieurs pics. Le premier maximum se situe à 376nm et le 2<sup>ème</sup> maximum est situé à 397nm. On compare les spectres d'excitation et d'émission du PS-PyBMA en masse avec les spectres d'excitation et d'émission du PS-PyBMA dans le PBMA. On ne constate aucune différence entre les deux. Ainsi, la réponse de

la sonde PyBMA n'a pas été influencée par la présence de la matrice PBMA et on est entrain de sonder uniquement les chaînes de polystyrène.

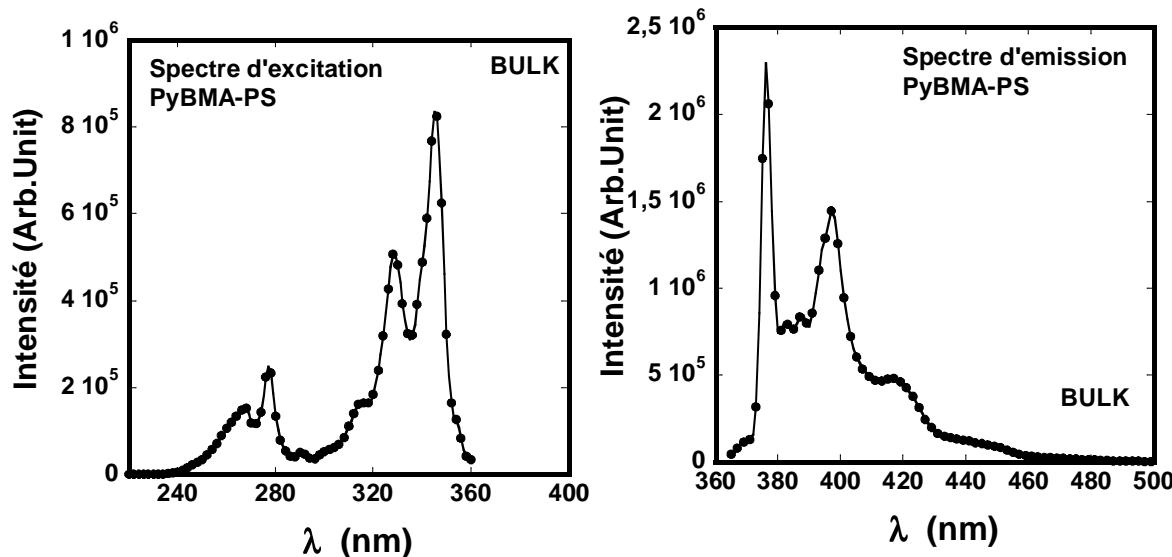


Figure 1. Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) du PS-PyBMA en masse.

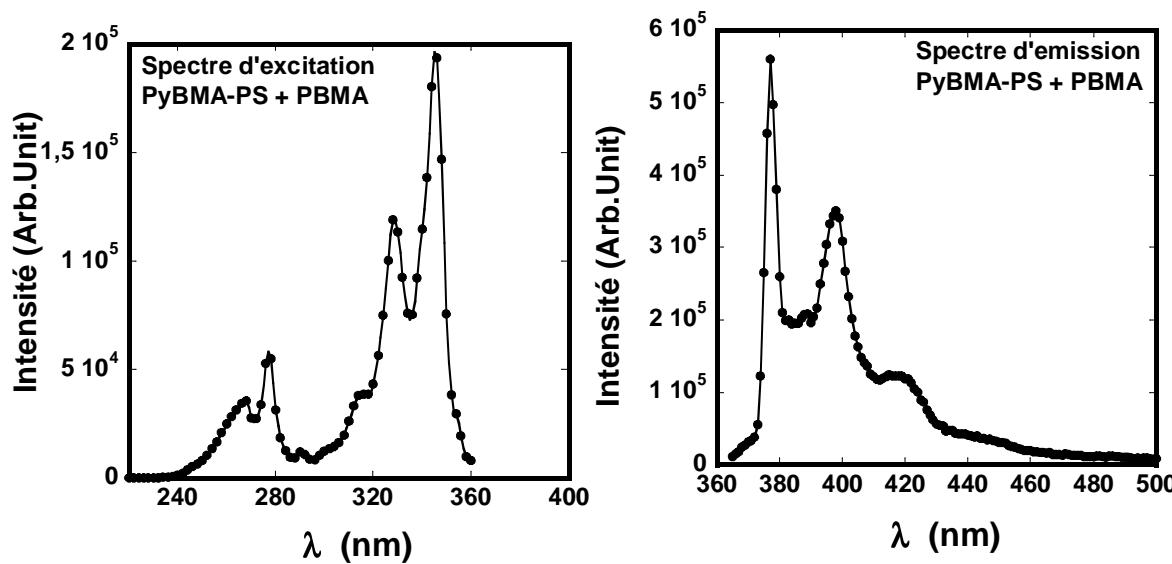


Figure 2. Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) des nanoparticules PS-PyBMA dans la matrice PBMA réticulée 2.5% .

## **2. Mesure de $T_{V-F}$ des nanoparticules PS dans les nanoblends**

Les mesures de fluorescence des nanoparticules PS-PyBMA dans PBMA sont effectuées à une longueur d'onde d'excitation de 346nm et une longueur d'onde d'émission de 387,5 nm. Les substrats d'Inox contenant les dépôts de matière sont placés dans un système de chauffage fabrication laboratoire, ou' une rampe de 8°C/min est appliquée (plus de détails dans le prochain chapitre).

Les mesures de l'intensité de fluorescence à chaque température à  $\lambda_{em} = 387,5\text{nm}$  donne une courbe  $I(T)$  qu'on va interpréter pour extraire la Tg des nanoparticules dans les nanoblends. Par convention [10], la Tg correspond à l'intersection entre la première et la deuxième pente décroissante de  $I(T)$ . Ce point d'inflexion caractérise le passage d'un état vitreux à un état fluide du polymère [9].

Dans la figure 3, on compare les courbes  $I(T)$  des nanoparticules PS-PyBMA 38nm et 430 nm dans le PBMA (blend) avec les courbes du polystyrène en masse fabriqué à partir des mêmes nanoparticules. On constate que la  $T_{V-F}$  du polystyrène en masse (101°C) est égale à la Tg des nanoparticules PS-PyBMA dans les nanoblends pour les deux tailles de particules (figure 4-b).

Nous avons fabriqué une poudre broyée doucement à température ambiante à partir du séchage d'une suspension de nanoparticules PS-PyBMA de 85nm de diamètres. On mélange à 2% en masse cette poudre avec le PBMA réticulée 2.5% sous agitation pendant 30 minutes jusqu'à homogénéisation. On dépose une goutte de ce mélange sur le substrat et on lance les mesures de fluorescence. L'objectif de cette expérience est de comparer la  $T_{V-F}$  des flocs de PS-PyBMA 85nm dans PBMA avec la  $T_{V-F}$  des nanoparticules PS-85nm individuelles dans la même matrice PBMA.

Dans la figure 4-a, on compare les courbes  $I(T)$  des nanoparticules PS-PyBMA 85nm confinés dans les nanoblends avec les courbes  $I(T)$  des flocs dans PBMA et avec le polystyrène en masse fabriqué à partir des mêmes suspensions de PS-PyBMA-85nm. On constate que la transition vitreux fluide  $T_{V-F}$  dans les trois cas est similaire à la  $T_{V-F}$  du PS en masse (103°C). Cependant, dans le cas des trois tailles de nanoparticules investiguées ici, on remarque que le rapport de pentes entre le domaine vitreux et le domaine fluide (au passage du point d'inflexion) diminue quand les nanoparticules sont confinées dans les nanoblends comparées au polymère en masse.

Dans le cas des flocs PS-PyBMA dans PBMA, leur rapport de pentes se situe entre le rapport de pentes des nanoparticules et le polymère en masse (figure 5). Ce phénomène a été déjà observé dans le cas des mesures de Tg des films minces de polystyrène [10].

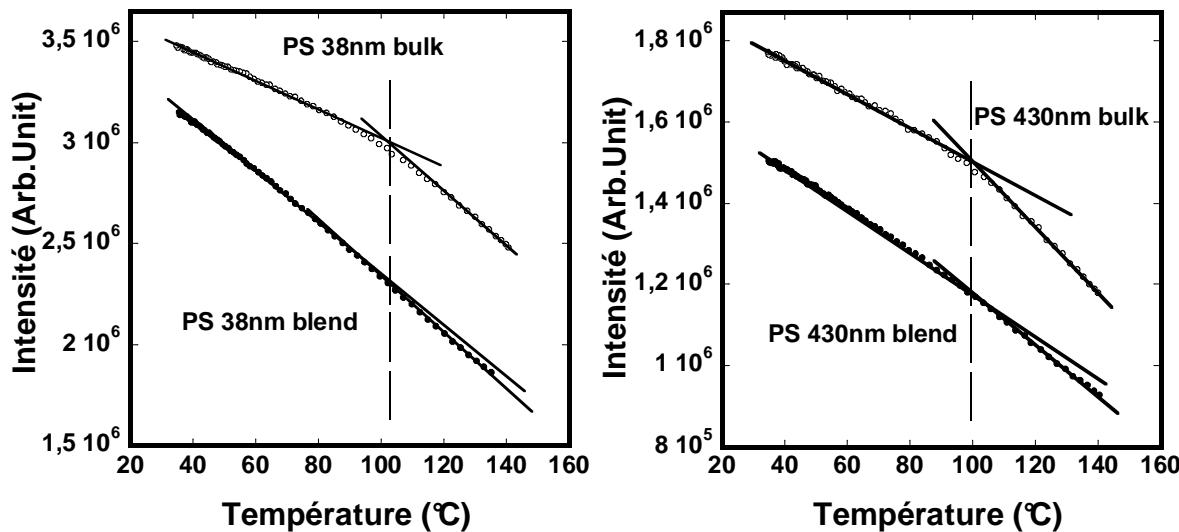


Figure 4. (a) Les intensités diffusées  $I(T)$  des particules PS-PyBMA 38nm dans les nanoblends et du PS-PyBMA en masse fabriqué à partir des mêmes nanoparticules. (b) Les intensités diffusées  $I(T)$  des particules PS-PyBMA 430nm dans les nanoblends et du PS-PyBMA en masse fabriqué à partir des mêmes nanoparticules.

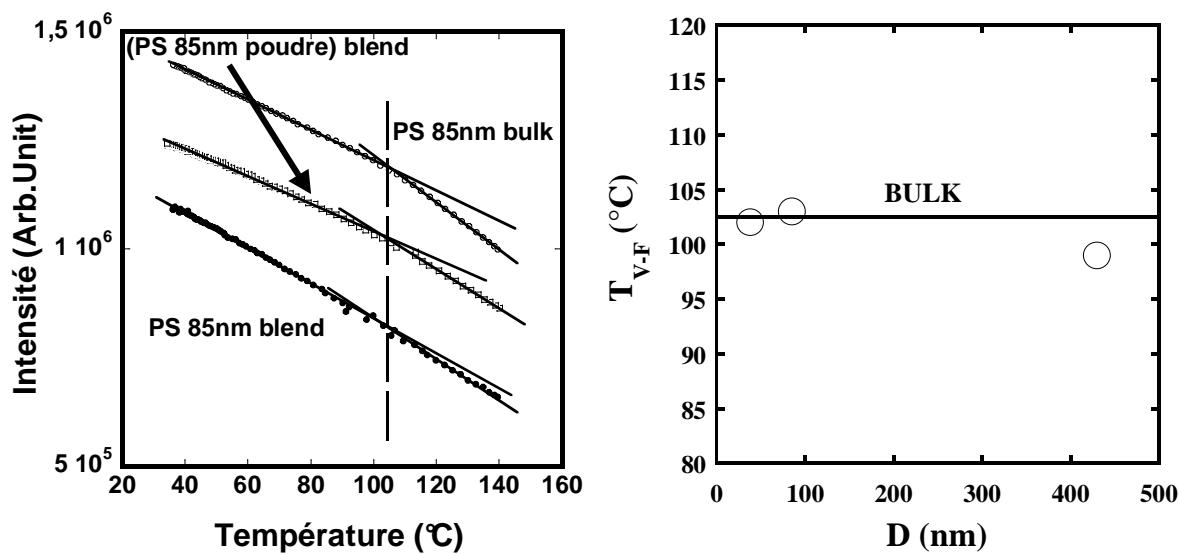


Figure 4. Les intensités diffusées  $I(T)$  des particules PS-PyBMA 85nm dans les nanoblends, du PS-PyBMA 85nm en masse et de la poudre du PS-Pybma 85nm dans le PBMA. (b) La transition vitreux fluide  $T_{V,F}$ (°C) en fonction du diamètre des particules PS-PyBMA. Le trait continu représente la  $T_{V,F}$ (°C) du PS massique.

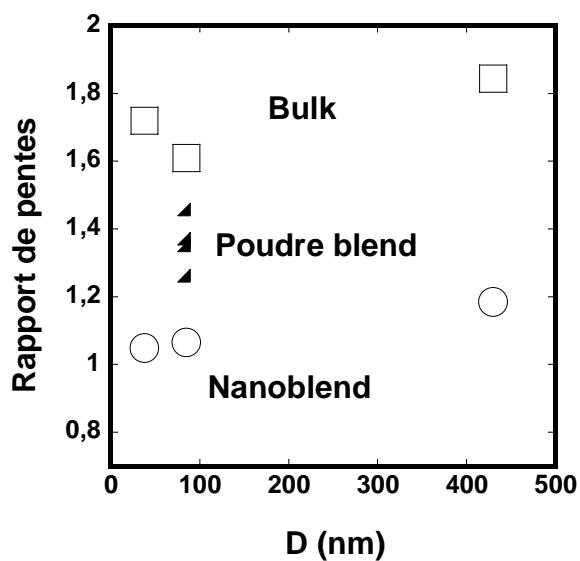


Figure 5. Rapport de pente avant et après le point d'inflexion de la courbe de fluorescence I(T) en fonction du diamètre des particules comparées au PS-PyBMA massique et PS-PyBMA en poudre dans PBMA

### **III. Conclusion**

Ces mesures par fluorescence de la  $T_{V-F}$  ou ‘Tg’ des nanoparticules PS-PyBMA confinées dans les nanoblends ne montrent aucune réduction de  $T_{V-F}$  par rapport à  $T_{V-F}$  du PS en masse. Or, dans le chapitre précédent, nous avons trouvé par l’étude de la dynamique que c'est possible d'avoir une réduction de Tg de  $-8^{\circ}\text{C}$  si on suppose que l'énergie d'activation du système est constante. Les mesures de fluorescence confortent plutôt la 2<sup>ème</sup> supposition qui consiste à privilégier une variation de l'énergie d'activation comme étant responsable de la fragilité de la dynamique des nanoparticules DPS dans les nanoblends constatées auparavant dans le chapitre IV.

## IV. Références

1. Sasaki, T.; Shimizu, A.; Mourey, T. H.; Thurau, C. T.; Ediger, M. D.; *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 8730-8735.
2. Rharbi, Y.; *Phys. Rev. E* 2008, 77, 031806.
3. Serrano B. ; Pierola I. F.; Bravo J.; Baselga J. ; *Journal Of Materials Processing Technology*, 2003, 141(1), Pp. 123-126
4. Charng-Tzu Chen ; Morawetz H., *Macromolecules*, 1989, 22(1), Pp. 159-164
5. Steven N. Semerak, Curtis W. Frank, *Macromolecules*, 1984, 17 (6), Pp 1148–1157
6. Thomas Kietzke, Dieter Neher, Katharina Landfester, Rivelino Montenegro, Roland Güntner& Ullrich Scherf, *Nature Materials*, 2003, 2, 408 - 412
7. Robert Sandoval, John Torkelson, *Bulletin Of The American Physical Society, Aps March Meeting 2010*, Volume 55, Number 2
8. Marcelo L. De Andrade And Teresa D. Z. Atvars, *Macromolecules*, 2004, 37 (25), Pp 9626–9630
9. Priestley, R. D.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M.; *Macromolecules* 2005, 38, 654-657.
10. Ellison, C. J.; Torkelson, J. M.; *Nature Materials* 2003, 2, 695-700.



# Chapitre VI

---

I.	Introduction .....	195
II.	Partie Expérimentale .....	209
	2.1 Diffusion quasi-élastique de lumière (DLS) .....	209
	2.2 DSC .....	209
	2.3 <i>MEB : Microscopie Electronique à Balayage</i> .....	209
	2.4 <i>AFM : Microscopie à Force Atomique</i> .....	210
	2.5 <i>Ellipsométrie</i> .....	210
	2.6 Spin coating.....	210
	2.7 Spectrométrie de fluorescence .....	211
III.	Résultats de l'étude .....	212
1.	Synthèse du monomère fluorescent.....	212
2.	Caractérisation de la sonde fluorescente .....	213
	2.1 Analyse RMN 1H du monomère fluorescent.....	213
	2.2 Mesure du coefficient d'extinction molaire du Pyrène .....	214
	2.3 Caractérisation de la fluorescence du monomère PyBMA .....	216
3	Synthèse et caractérisation des nanoparticules PS fluorescentes .....	217
	3.1 Synthèse des particules PS-PyBMA .....	217
	3.2 Caractérisation de la taille et de la Tg des particules PS-PyBMA .....	218
	3.3 Fluorescence du pyrène dans le PS-PyBMA.....	219
4.	Dépendance de la fluorescence du PyBMA avec la température dans la zone de transition vitreux fluide .....	220
	4.1 Comment on peut mesurer la transition vitreux fluide par la fluorescence .....	220
	4.2 Dispositif de contrôle de la température pendant la mesure de fluorescence .....	223
5	Mesure de la transition vitreux fluide dans le polystyrène en masse .....	224
6	La transition vitreux fluide dans les films minces de polystyrène .....	228
	6.2 Mesures de la transition $T_{V-F}$ dans les films minces de PS recuits .....	229
	6.3 Mesures de la transition $T_{V-F}$ dans les films minces de PS non recuits .....	234
7	La transition vitreux fluide des nanoparticules PS sur substrat .....	242
	7.1 Préparation du dépôt des nanoparticules sur les substrats.....	242
	7.1.1 Substrats wafers de silicium et les substrats d'Inox.....	242
	7.1.2 Substrats wafers de silicium/PEI.....	243
	7.1.3 Comparaison de la fluorescence du substrat avec celle des nanoparticules.....	244
	7.2 La transition $T_{V-F}$ en fonction de la taille des nanoparticules.....	246
	7.2.1 Comparaison de la transition $T_{VF}$ mesurée dans les différents substrats .....	246
	7.2.2 Caractérisation de la fluorescence des différentes tailles de nanoparticules.....	247
	7.2.3 Comparaison de la réduction de ( $T_{V-F}$ ) avec les films minces pour une même S/V .....	249
	a Caractérisation de la morphologie des particules après recuit .....	249
	b Comparaison de $T_{V-F}$ des nanoparticules avec $T_{V-F}$ des films minces .....	252
8	Effet de la corrélation sur la réduction de la transition $T_{V-F}$ des nanoparticules .....	253
	8.1 Méthode de dépôt des nanoparticules .....	256
	8.3 Variation de $T_{V-F}$ en fonction du nombre de contact entre particules .....	258
IV.	CONCLUSION .....	260
V.	Références .....	261

## I. Introduction

L'étude du confinement des polymères dans les films minces a été largement développée par la communauté scientifique durant les 20 dernières années [1,2,3,4]. Parmi les propriétés les plus investiguées, est la température de transition vitreuse (Tg) qui a été estimée indirectement par les chercheurs via diverses méthodes et techniques expérimentales, on peut citer entre autres, l'ellipsométrie [1,2], la réflectivité des rayons X [5], la diffusion Brillouin de lumière [6], la relaxation diélectrique [7] et la fluorescence [8]. L'ellipsométrie a été initialement utilisée pour mesurer l'expansion thermique des polymères en masse via la variation de l'indice de réfraction avec la température (figure1).

Au passage de la transition vitreuse, l'expansion du polymère massique change. Cette technique a été utilisée pour la première fois par Keddie et al [2] pour les films minces de polymères. Dans le cas du polystyrène, ils constatent un décalage du point d'inflexion vers les basses températures quand l'épaisseur du film ( $h$ ) diminue au dessous de 50 nm. Ce décalage a été interprété comme une diminution de la température de transition vitreuse Tg des films. En revanche, Jones et al [9] ont interprété cette déviation comme étant due à un élargissement de la courbe d'expansion et donc un élargissement de la zone de transition vitreuse vers les basses températures. Ce dernier résultat a été reproduit par réflectivité des rayons X [5].

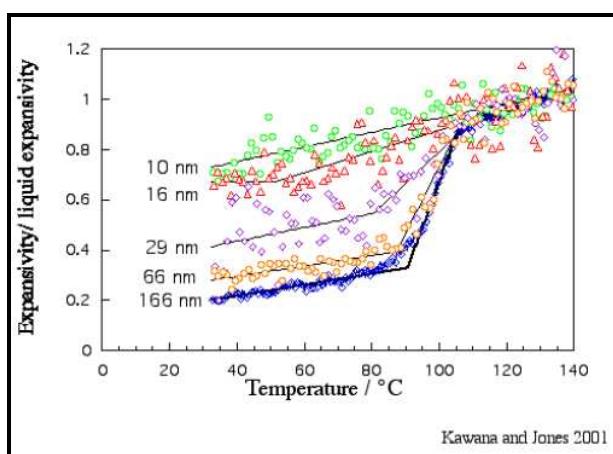


Figure1. Expansions relatives de films minces de PS, Mw=275K, en fonction de la température mesurées par ellipsométrie. Les épaisseurs des films sont 10nm, 16nm, 66nm et 166nm.[9]

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

La Diffusion de lumière de Brillouin (BLS) a été utilisée pour mesurer la Tg des films minces supportés et autosupportés. Les premiers résultats avec cette technique sur des films minces PS autosupportés ( $M_w = 767K$ ) ont montré une diminution de  $Tg(h)$  de près de  $65K$  pour une épaisseur de  $29nm$  [6]. Une autre étude [10] sur des films minces PS de masse molaire plus élevée (  $M_w = 2224K$  ) indique une évolution similaire mais la réduction de Tg se fait pour des épaisseurs plus élevées. On remarque une relation entre  $Tg(h)$  et  $M_w$ , ce qui ne se produit pas dans les films supportés (figures 2 et 3). Par contre, quand  $M_w < 378K$ , ils ne trouvent pas de dépendance des résultats avec la masse moléculaire et la réduction de Tg dans les films autosupportés est similaire à celle des films PS supportés (figure 3(b)). Cela montre que l'effet de la surface libre sur la réduction de Tg dans les films minces PS est prédominant. Toutefois, la dépendance de la Transition vitreuse avec le poids moléculaire n'est pas encore bien comprise.

Une autre manière d'étudier l'effet du confinement sur la Tg des films minces est de sonder le comportement de leurs dynamiques de relaxation. Une réduction de Tg doit induire aussi un changement dans la dynamique de relaxation des polymères confinés [11]. La spectroscopie diélectrique est parmi les techniques les utilisées à cet effet [7]. Mais vue que la fluorescence est une technique de mesure locale des propriétés des polymères, elle a été aussi utilisée pour sonder le décalage dans les films minces PS supportés [ 8 ] et dans les surfaces libres [12]. Avec cette technique on sonde localement les changements du volume libre des chaînes autour de la molécule fluorescente. Torkelson et al avec cette technique trouvent la même réduction que dans les autres techniques de mesure de l'expansion thermique. Ces auteurs à l'aide d'un marquage approprié des films, ont essayé de sonder aussi le gradient de Tg en fonction de la profondeur du film [8 ]. Des questions importantes restent encore à poser : est-ce que ce décalage de Tg est un effet de taille de confinement ou de surface libre. Les résultats de BLS sur les films autosupportés suggèrent que c'est plutôt la surface libre qui contrôle ce décalage mais pas la taille de confinement [6,7]. L'effet du substrat sur la Tg des films minces a été abordé par Forrest et al [ 13], lorsque ils ont montré que le décalage de Tg dans le PMMA peut dépendre du type de substrat : Les mesures de Tg effectuées sur les substrats d'aluminium montrent une réduction de Tg mais les mesures sur les substrats de Silicium montrent une augmentation de Tg quand l'épaisseur du film (h) diminue (figure2(b)).

Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

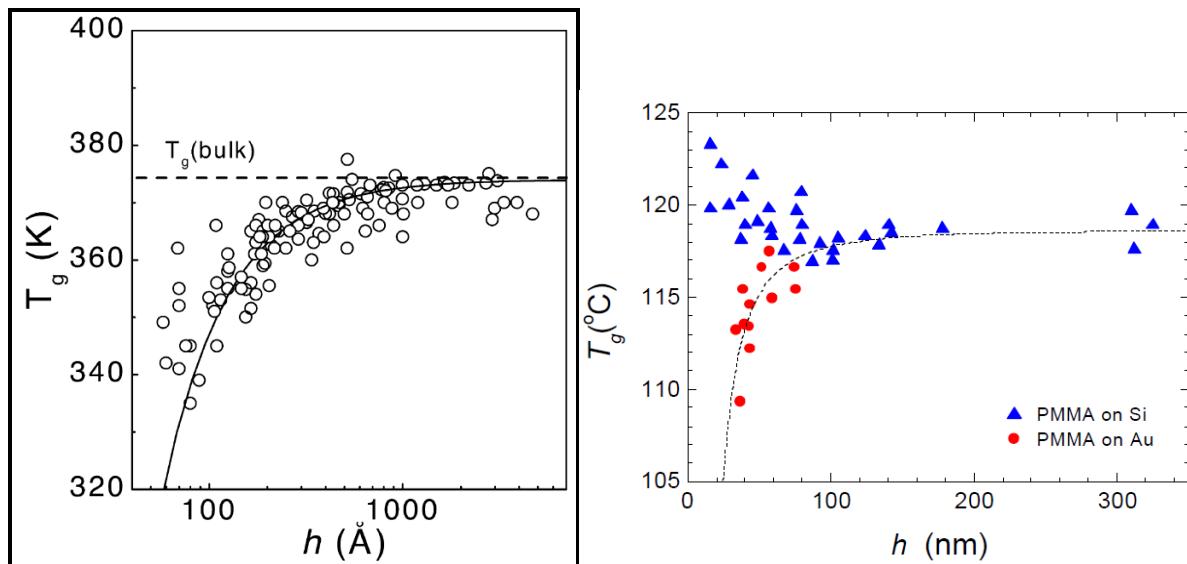


Figure 2 . (a) Compilation des mesures de Tg des films de polystyrène supportés sur substrat en utilisant différentes techniques [1,2,3,4,5]. (b) Tg en fonction de (h) pour le PMMA. ( $\blacktriangle$ ) substrat silicium et ( $\bullet$ ) substrat Au. [13]

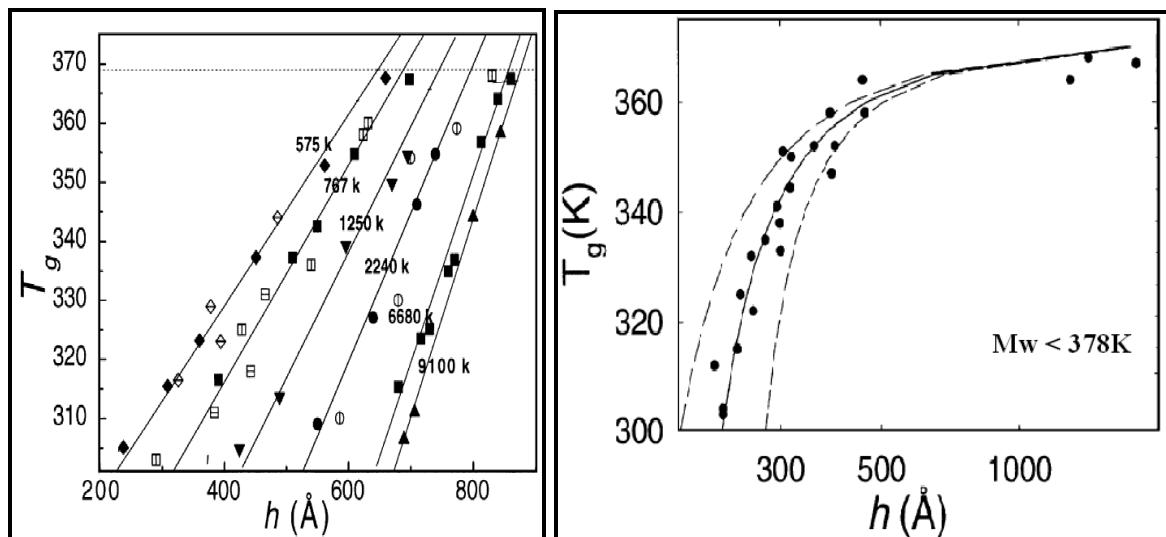


Figure 3 . Tracé de  $T_g(h)$  des films autosupportés pour  $575K < M_w < 9100K$  (a) et  $M_w < 378K$ . Le trait horizontal dans la figure(a) représente la valeur massique de Tg des films autosupportés.

Généralement, la transition vitreuse des polymères est considérée comme étant une température moyenne ( $T_{V-F}$ ) de passage d'une zone dans laquelle les chaînes polymères sont figées ( $T < T_{V-F}$ ) à une zone dans laquelle les chaînes polymères sont mobiles ( $T > T_{V-F}$ ). La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est généralement la technique la plus utilisée pour

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

mesurer la  $T_{V-F}$  des polymères en masse. Dans le cas des polymères nanoconfinés dans les films minces, cette technique s'avère très difficile à réaliser (masse trop faible) et par conséquent il émerge un besoin de développement d'autres techniques indirectes comme l'éllipsométrie, BLS et la fluorescence pour mesurer cette transition. On rappelle que  $T_{V-F}$  n'est pas une mesure thermodynamique de  $T_g$  mais plutôt une estimation d'un phénomène qui peut refléter la transition vitreuse du polymère et par conséquent peut dépendre entre autres de la technique et de la préparation des échantillons.

Les films minces sont préparés par spin coating et donc les chaînes sont étirées et les films emmagasinent par la suite des contraintes résiduelles. La majorité des chercheurs procèdent à recuire ces films avant de commencer les mesures de  $T_{V-F}$ , cependant on ne sait pas si ce recuit permet d'effacer complètement toutes les contraintes résiduelles, ce qui a injecté un doute dans les résultats de réduction de  $T_g$  obtenus sur les films minces. En effet, des mesures de réflectivité X montrent une contraction suivie d'une dilatation dans les films minces PS non recuits (figure 4). Cette contraction commence toujours au dessous de  $T_g$  [16] et elle reflète les contraintes résiduelles déjà emmagasinées dans les chaînes étirées préalablement par le spin coating. Il est possible que le décalage de la transition vitreuse observé dans les films minces dépend de ces contraintes. Reiter et al [17] ont démontré par exemple que la dynamique de démouillage des films minces de PS est contrôlée par les contraintes résiduelles.

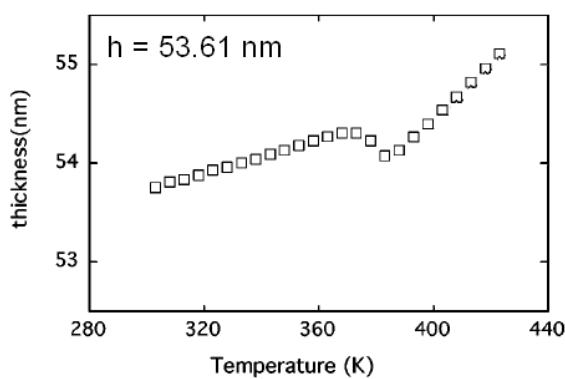


Figure 4. Variation de l'épaisseur  $h$  (nm) en fonction de la température pour des films minces de polystyrène de  $M_w = 3.03 \times 10^5$  g/mol et  $h = 53.61$  nm.

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

Le décalage de la transition vitreuse suppose une activation de la dynamique de relaxation des polymères dans les films minces selon la loi de superposition temps température. Parmi les techniques de mesures de la dynamique des polymères confinés est la spectroscopie diélectrique. La difficulté technique avec ces expériences est d'obtenir une surface libre. Wübbenhurst et al [18], ont élaboré une nouvelle technique pour mesurer la dynamique des films PS autosupportés de haut poids moléculaire. Ils constatent que la dynamique de relaxation est accélérée quand l'épaisseur (h) du film diminue (figure 5)

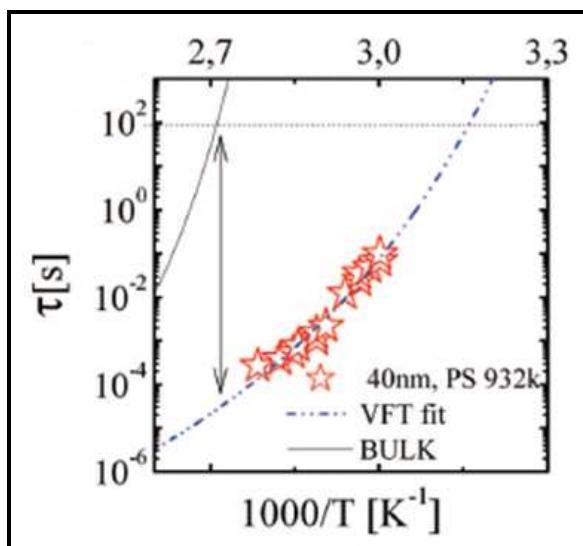


Figure 5. Temps de relaxation des chaînes pour un film mince PS de 40nm d'épaisseur (923K). Trait en pointillés correspond au fit par la loi VFT des points expérimentaux. Le trait continu représente la VFT du PS bulk.

En revanche la controverse vient principalement des dernières études de Kremer et al [19,20] qui ont effectué des mesures de la dynamique de Tg sur des films minces supportés de PS recuits dans différentes atmosphères (Etuve sous vide, vapeur, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>...) pour observer l'effet des conditions de préparation des films minces sur leurs Tg. Ils constatent que la dynamique est accélérée quand il s'agit des mesures sous oxygène manifestée par un décalage du pic de relaxation  $\alpha$  vers les basses températures (figure 6), alors que les mesures effectuées sous Nitrogène pure, ne donnent aucune réduction de Tg et aucun changement de la dynamique pour h < 10nm (figure 7). Ils interprètent cette différence de comportement à une scission des chaînes sous l'effet de l'oxydation provoquant un shift de la distribution de la masse molaire vers les bas poids moléculaires et par conséquent une accélération de la dynamique des temps de relaxation.

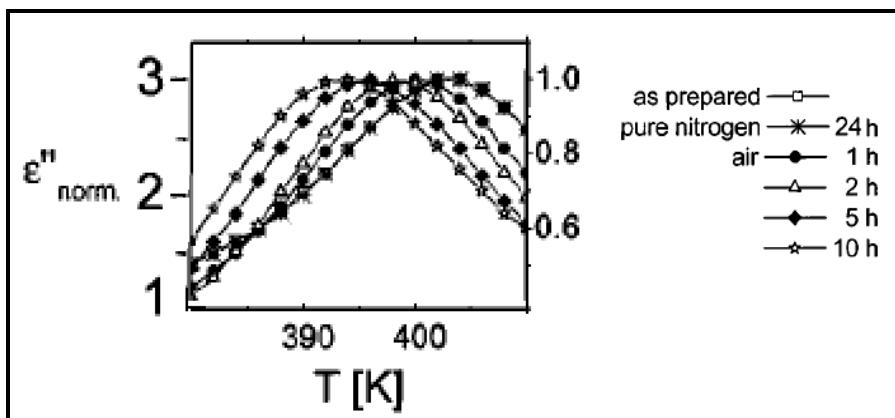


Figure 6. Relaxation  $\alpha$  à 1200 Hz in  $\epsilon''$  vs température pour film PS 63 nm non recuit, après 24 h de recuit à 180 °C dans un atmosphère de Nitrogène pure, et après 1, 2, 5, et 10 h de recuit à la même température dans l'air.

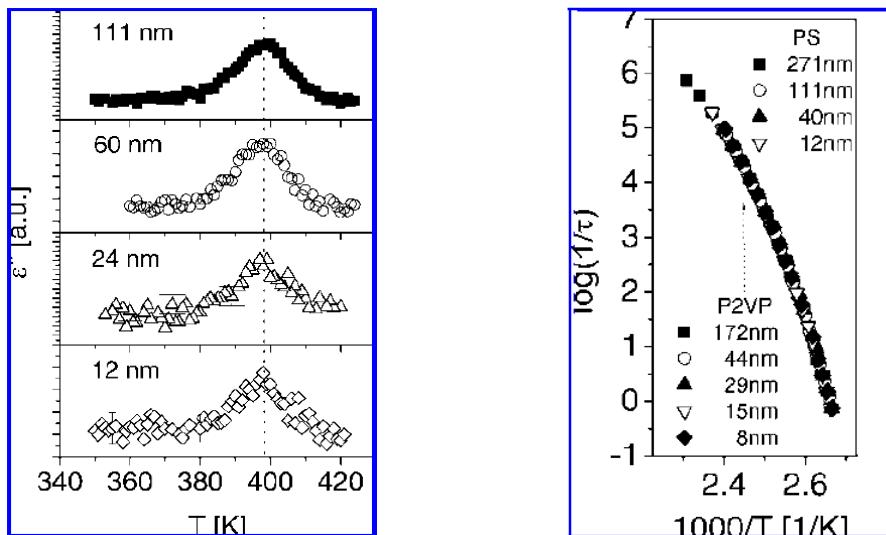


Figure 7. (a) Perte diélectrique versus température à 380 Hz pour des films minces PS de 12nm, 24nm, 60nm et 111nm. (b) temps de relaxation moyens de la dynamique de Tg en fonction de l'inverse de température pour les mêmes films PS.

En contrepartie, Forrest et al ont démontré que la réduction de Tg mesurée par ellipsométrie dépend de la fréquence de mesure. Ils ont refait leurs mesures d'ellipsométrie à différentes vitesses de refroidissement. Ils ont remarqué que pour une fréquence supérieur à 0.6 Hz aucune réduction de Tg n'est constaté [21]. Il interprète ces résultats par le fait que la relaxation des polymères confinés est moins rapide que la fréquence de mesure. Il faut remarquer que dans le cas des mesures diélectriques sous air faites par Kremer et al sur les films PS sont

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

effectuées à des fréquences trop élevées (1200Hz) largement supérieures à la limite de fréquence suggérée par Forrest et al et donc ça peut expliquer pourquoi Kremer et al n'ont pas observé de changement de la dynamique. Ces observations ont été vérifiées plus tard par Forrest et al [22] par ellipsométrie ou' aucun influence de l'atmosphère de mesures de Tg n'est constaté (figure 8). Toutefois il reste un doute présent sur l'effet de la contrainte sur la réduction de Tg et l'activation de la dynamique

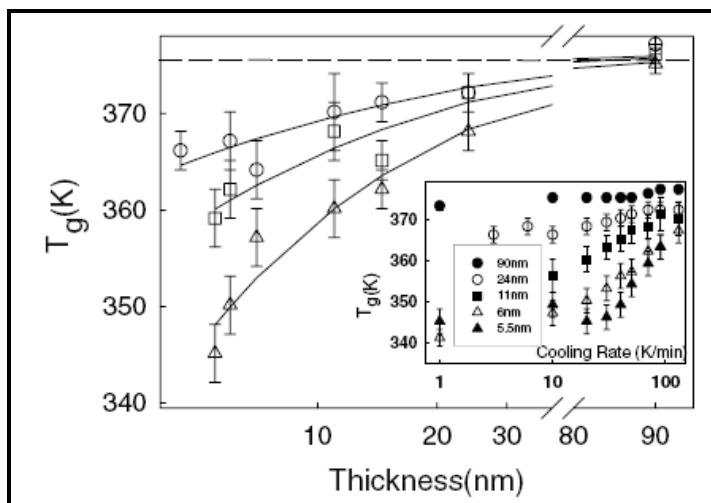


Figure 8. Les Tg de films minces de polystyrène en fonction de l'épaisseur pour une vitesse de refroidissement de 1 ou 3K/min ( $\Delta$ ), 50 K/min ( $\square$ ) and 130 K/min ( $\circ$ ). La Tg du film 90nm est utilisée comme représentatif de la Tg du polymère en masse. Les traits continus sont rajoutés juste pour améliorer la vision. La petite courbe montre Tg en fonction de la vitesse de refroidissement pour les films 90 nm ( $\bullet$ ), 24 nm ( $\circ$ ), 11 nm ( $\blacksquare$ ), 6 nm ( $\Delta$ ), and 5.5 nm ( $\blacktriangle$ ). Adapté d'après la référence.....

Une autre controverse vient des manipes de Forrest et al [23] sur la mesure de la dynamique de grands mouvements des chaînes de PS à la surface du polymère en masse après avoir préalablement déposer à la surface des films des nanosphères d'or ( $D \sim 5\text{nm}$ ) et ensuite suivre la dynamique de fermeture des trous à différentes températures par AFM. Ils constatent que la dynamique près de Tg est la même que la dynamique du polymère en masse. En revanche, la dynamique en surface divers quand on s'éloigne au dessous de Tg (figure 9(a)). Ceci est contradictoire aux résultats de mesure de Tg par fluorescence effectuées par Torkleson et al [12] sur la surface libre des films minces PS supportés (figure(b)) et aux derniers résultats de Kanaya et al [24] par réflectivité des neutrons des films minces PS en forme dPS/ HPS. Par ces deux techniques, les deux groupes montrent un décalage de la Tg du polymère en surface. Pour une

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

couche de 14 nm de PS à la surface, la Tg diminue de  $-30^{\circ}\text{C}$ . Ceci doit induire une activation de la dynamique de quelques ordres de grandeurs si la loi de superposition temps température est respectée. La différence des résultats entre Forrest et les autres chercheurs, montre que la réduction de Tg affecte probablement uniquement la dynamique des segments mais pas la dynamique aux grands mouvements.

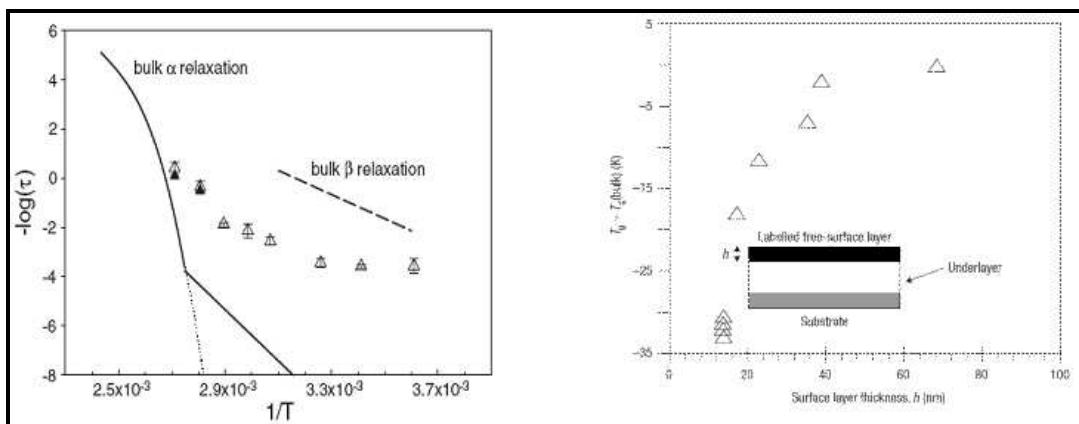


Figure 9. (a)- Relaxation de la surface du polystyrène massique (b) Variation de Tg de la surface libre des films minces PS. [23,8].

On rappelle que les films minces polystyrène sont fabriqués par spin coating et donc ils emmagasinent sûrement des contraintes résiduelles. On ne peut pas se limiter à recuire les échantillons sur substrat pour effacer totalement ces contraintes. Il faut donc trouver une autre alternative de préparation des polymères confinés sans passer par spin coating. Les nanoparticules de polymères sont un bon candidat pour cette étude et pour les raisons suivants :

- 1) Les polymères confinés dans les nanoparticules peuvent être préparés par polymérisation en émulsion et donc ils ne contiennent pas de contraintes résiduelles comme c'est le cas dans les films préparés par spin coating.
- 2) Par rapport aux films minces, les nanoparticules possèdent un confinement en 3D isotrope vu leurs formes sphériques. Alors que les polymères dans les films minces sont confinés en 2D. En effet, une des motivations à la base de l'étude de la transition vitreux fluide dans les films minces est d'élucider le rôle de la corrélation dynamique via la

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

détermination de la longueur de réarrangement coopératif (CRR). En réduisant l'épaisseur ( $h$ ) du film au dessous de  $\xi_{\text{CRR}}$ , on espère trouver une dépendance de  $T_{V-F}$  avec ( $h$ ). Cependant, en réduisant l'épaisseur ( $h$ ) et vu que le confinement dans les films minces est un confinement 2D. Donc, on ne peut modifier les corrélations que dans la direction de l'épaisseur du film, alors que celles dans le plan du film seront maintenues (Schéma 1).

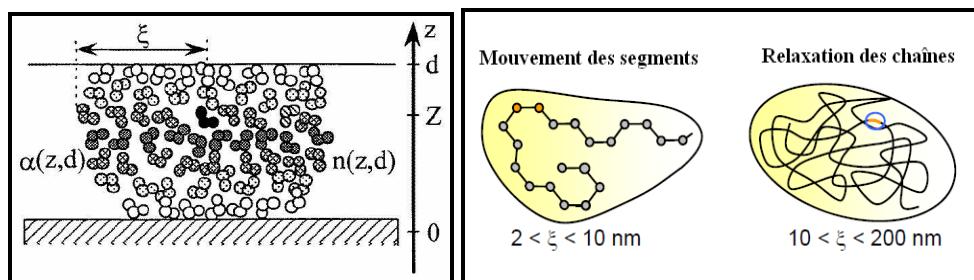


Schéma 1. (a) Schématisation de  $\xi$  dans le cas des films minces (b) la taille de  $\xi$  selon le type des mouvements [25].

- 3) Les nanoparticules possèdent une surface sur volume  $S/V = 6/D$  plus importante que celle des films minces supportés  $S/V = 1/h$ . Donc on s'attend à un effet plus important du nanoconfinement dans les nanoparticules que sur les films minces.
- 4) On peut contrôler le dépôt et l'organisation des nanoparticules sur divers types de substrats et par conséquent on peut facilement découpler les effets de la corrélation, la surface libre et la taille du domaine de confinement.

Même si il y'a un nombre important d'applications industrielles (revêtements sans VOC, recyclage des polymères, nanocomposites, etc) qui émerge un besoin croissant d'étudier les propriétés des nanoparticules et en particulier leurs transitions vitreuses. Cependant, peu d'intérêt à été accordé par la communauté scientifique à l'étude de l'effet du confinement des polymères dans cette géométrie. Gaur et al [48] sont les premiers qui ont investigué la transition vitreuse de nanosphères de polystyrène en phase solide (dry sphères) de différentes tailles (85nm, 222nm et 968nm) par DSC. Ils ne constatent aucune réduction de  $T_g$  sauf un petit élargissement de la capacité calorifique apparente ( $\Delta C_p$  à  $T=T_g^{\text{PS}}$ ) dans le cas des nanosphères de taille 85nm(figure 10).

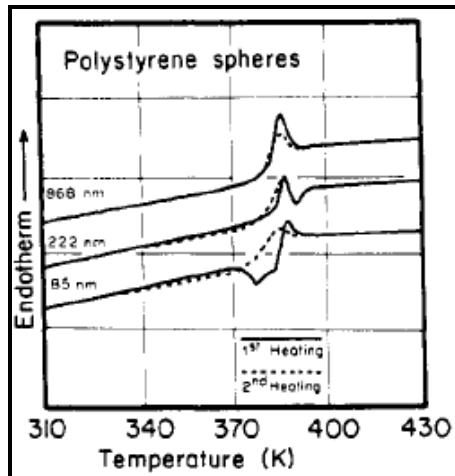


Figure 10. Courbes DSC de nanosphères de PS de différentes tailles. Les traits continus correspondent au premier cycle de chauffage et les traits discontinus représentent le second cycle de chauffage des échantillons après un premier chauffage et refroidissement avec une rampe de 20K/min.

Un travail similaire à celui de Gaur et al, Ediger et al [26] ont effectué des expériences sur des nanosphères de polystyrène en phase aqueuse, avec des diamètres allant de 42nm jusqu'à 548nm. Ils ne trouvent aucune réduction de Tg mais plutôt une réduction dans ( $\Delta C_p$ ) quand la taille de la particule diminue (figure 11). En analogie avec les films minces, les auteurs proposent un modèle basé sur l'existence de couche fine à la surface de la particule plus mobile que le cœur pour expliquer cette réduction de  $\Delta C_p$ . Par contre, Ils interprètent l'invariabilité de Tg(D) par le fait que la relaxation de la couche fluide en surface des particules est trop rapide par rapport au temps de mesure et donc elle ne peut pas contribuer à la réduction de Tg(D).

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

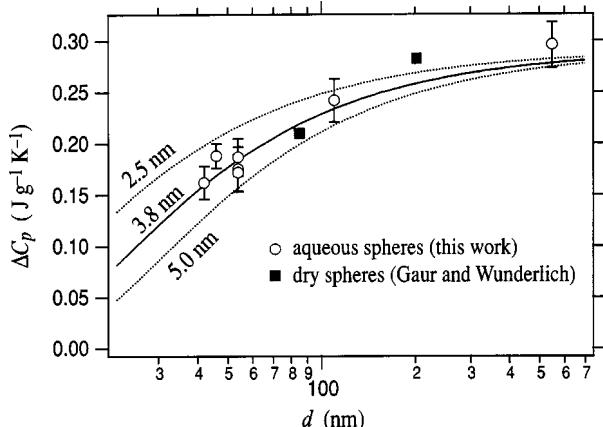


Figure 11. Variation de  $\Delta C_p$  en fonction du diamètre des particules. Les données illustrent l'existence d'une surface plus mobile de 2.5 nm à 5nm d'épaisseurs. Les courbes sont calculées à partir de l'équation ci-dessus.

Herminghaus et al. [27] utilisent la technique RMN pour modéliser la dépendance avec la température de l'épaisseur ‘d’ de la couche mobile en surface pour des nanosphères de 100nm dispersées dans l'eau. Ils proposent le modèle suivant pour caractériser  $d(T)$  :

Pour  $T < T_g$ ,  $d(T) \propto \frac{T}{T_g - T}$  augmentation de ‘d’ de façon progressive

Pour  $T \sim T_g$ ,  $d(T) \propto (T_g - T)^{-1}$  augmentation de ‘d’ plus prononcée près de  $T_g$

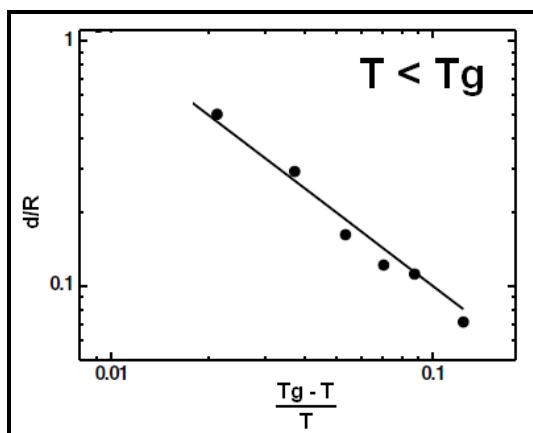


Figure 12. L'épaisseur ‘d’ de la couche mobile (normalisée par le rayon des sphères R) tracée en fonction du terme  $[(T_g - T) / T]$  en log-log représentation.

Dans le cas des nanoparticules confinées dans les nanoblends, on peut citer les travaux de Rharbi [28]. Il utilise des nanoblends pour investiguer la variation de la  $T_g$  du polystyrène confinée dans des nanoparticules sphériques de (PS) de tailles allant de 27-130nm,

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

individuellement dispersées dans une matrice PBMA réticulée. Les films sont compressées rapidement ( $t < 20\text{s}$ ) à différentes températures allant de  $50\text{--}140^\circ\text{C}$ . La déformation des particules est observée par diffusion des neutrons aux petits angles. Un changement clair est observé dans le comportement de la déformation (déduite de la variation des rayons de girations  $R_g$ ) quand la taille des sphères  $< 40\text{nm}$ . Ce décalage de la courbe des déformations en fonction de la température est utilisé par la suite pour estimer la réduction de Tg des nanosphères. La tendance générale de cette réduction est parue similaire aux résultats de réduction de Tg pour les films minces équivalents (figure 13).

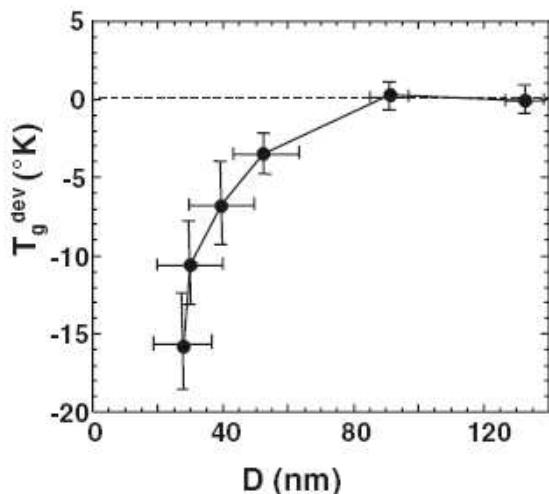


Figure 13. Variation de Tg en fonction du diamètre des particules dPS. Le trait continu est le fit par le modèle de Keddie et al [2]. Le trait discontinu représente la Tg du PS en masse.

Nawaz et al [ 29], ont étudié la dynamique de relaxation des nanoparticules de PS côté à côté (schéma 2) de différentes tailles allant de  $30\text{nm}$  jusqu'à  $115\text{nm}$ . Ils suivent la cinétique de fermeture des interstices entre nanoparticules en fonction du temps et de la température à l'aide de la DNPA. Aucune déviation de la dynamique de relaxation dans ces nanoparticules n'est constatée et quelle que soit leurs tailles. Ils interprètent ce résultat par le fait que le contact entre particules qui a inhiber l'effet de la surface libre sur la réduction de Tg dans cette géométrie de confinement.

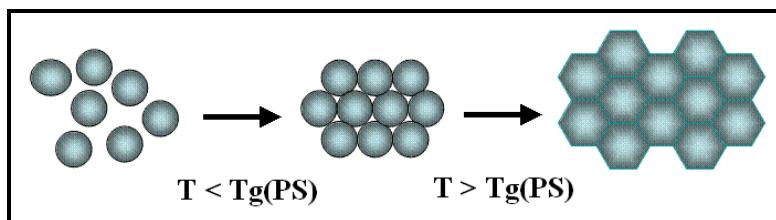


Schéma 2. Fermeture des cavités durant la déformation des nanoparticules.

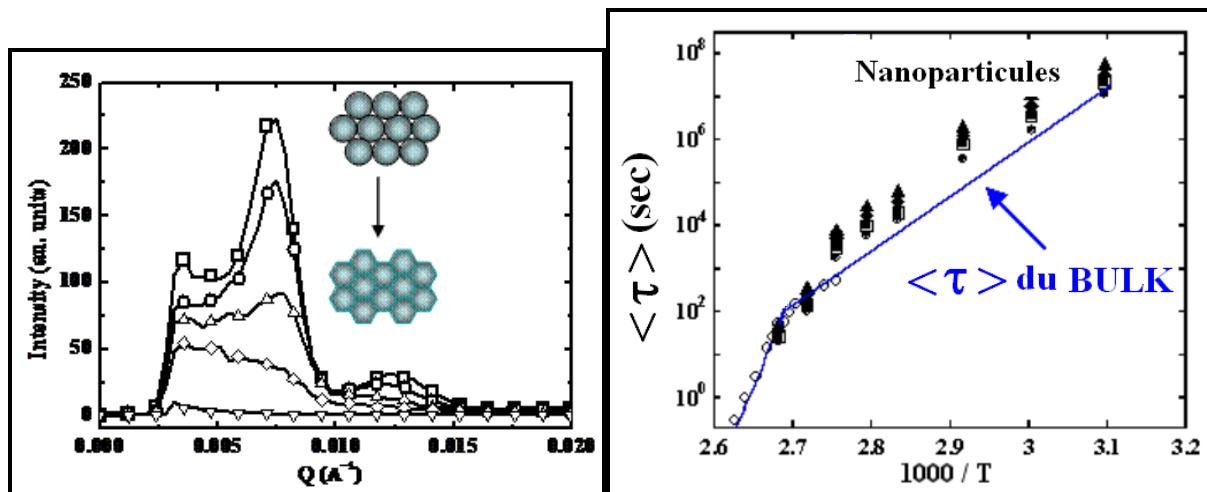


Figure 14. Tracé de  $\langle\tau\rangle$  vs.  $1000/T$  pour différentes tailles de nanoparticules comparées avec le comportement du PS en masse. Points expérimentaux sont PS30nm (●), PS42nm (■), PS62nm (◆), PS93nm (▲).

Dans ce chapitre nous allons étudier l'effet du confinement du PS dans les nanoparticules sur leurs transitions vitreux fluides. Vue le nombre de controverses cités auparavant sur la réduction de Tg et la dynamique dans les films minces, on préfère utiliser par la suite à la place de Tg le terme transition vitreux fluide ( $T_{VF}$ ) pour qualifier la transition observée dans le cas des polymères confinées.

Nous avons choisi la technique de fluorescence pour sonder cette transition puisque elle a été largement utilisée auparavant pour sonder d'une part la transition vitreux fluide dans le polymère en masse en se basant sur la dépendance de l'intensité de fluorescence avec les variations du volume libre autour de cette transition [30] et en même temps, cette technique a été utilisée par Torkelson et al [12], pour sonder  $T_{V-F}(h)$  dans les films minces (voir ci dessus). Parce que cette technique photonique est une mesure locale, elle ne dépend pas de la géométrie du dépôt comme le cas de l'ellipsométrie qui a besoin d'un film uniforme sans défauts. On

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

commence notre travail par une étude de la transition  $T_{VF}$  dans les films minces de PS supportés. On commence tout d'abord par la reproduction de l'effet de l'épaisseur des films minces PS recuits sur leurs  $T_{VF}$ . Par la suite on s'intéresse à l'effet du recuit sur leurs propriétés. En particulier on va étudier la contraction de ces films lors de leur recuit. On démontre que la fluorescence peut sonder la contraction des films mince PS à l'échelle locale. On démontre aussi que la transition où le film passe d'un état vitreux à un état fluide est indépendante du recuit. Par la suite nous allons étudier la transition  $T_{VF}$  dans le cas des nanoparticules déposées sur divers types de substrats. On compare les résultats de variation de  $T_{VF}(D)$  dans les nanoparticules préalablement recuites avec les variations  $T_{VF}(h)$  dans les films minces. L'effet de la surface libre est jugé un paramètre prédominant responsable de la réduction de la transition vitreux fluide dans les nanoparticules. La variation de la surface libre est effectuée en jouant sur la taille des particules.

Dans la dernière partie de ce chapitre, on va essayer de découpler l'effet de la corrélation de l'effet de la surface libre sur la transition  $T_{VF}$  des nanoparticules. Pour cela, nous avons gardé la taille constante mais on a changé le nombre de contact entre nanoparticules. Dans ce cas on a constaté que la surface libre et le contact entre particules affectent les deux la transition  $T_{VF}$ . Cette réduction de  $T_{VF}$  est totalement inhibé quand le nombre de contact entre particules dépasse une valeur critique de 6.

## **II. Partie Expérimentale**

### **1. Produits utilisés**

Monomère de styrène (St, 99%, Aldrich), le surfactant dodécylsulfate de sodium (SDS, 99%, Aldrich), l'initiateur peroxydisulfate de potassium (KPS, 99%, Aldrich), le marqueur fluorescent (PyBMA, Synthèse laboratoire) et l'eau distillée. Les particules de polystyrène sont synthétisées à 2% en poids par rapport à la masse d'eau. Nous avons fait varier la concentration du surfactant pour faire varier la taille finale des particules (Voir détails plus loin).

### **2. Caractérisation des polymères utilisés**

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser les polymères utilisées dans notre étude.

#### **2.1 Diffusion quasi-élastique de lumière (DLS)**

La taille des particules a été caractérisée par la diffusion quasi-élastique de la lumière. L'appareil est un Malvern Zetasizer 4000 composé d'un goniomètre multi-angle (8°-150°) thermostaté (15°C-50°C), d'un laser 5Mw He-Ne travaillant à 633 nm, et d'un corrélateur multi-bit7132 (permettant l'analyse des fluctuations d'intensité dont le temps caractéristique est compris entre : 0,2 µs et 3600 µs). L'intensité totale diffusée est mesurée à l'aide d'un sténopé (pinhole) de 400 µm à 90°.

#### **2.2 DSC**

Nous avons effectué nos mesures de Tg sous atmosphère inerte d'azote avec un débit de 80 ml/min sur un appareil TA Instruments Mettler Toledo 823 avec un système de refroidissement intracooler. Il est piloté par ordinateur avec le logiciel TA Thermal advantage. Les valeurs de température de transition vitreuse Tg ont été calculées au 2<sup>ème</sup> chauffage.

#### **2.3 MEB : Microscopie Electronique à Balayage**

Nous avons fait aussi des mesures de la taille des nanoparticules de polystyrène fluorescentes à l'aide du Microscope Electronique à Balayage CARL ZEISS / Ultra 55 disponible au laboratoire CMTC de Grenoble. Il s'agit d'un microscope électronique à balayage, capable de produire des

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Il est muni d'un détecteur EDX dernière génération, d'une table 5 axes et un système porte échantillon pilotable à distance. Les mesures se font sous vide et la résolution de la machine est de 1 nm à 15kV, 1,7 nm à 1kV et 4 nm à 0,1kV avec un grossissement qui peut aller jusqu'à 200.000 fois.

### 2.4 AFM : Microscopie à Force Atomique

Nos expériences sont réalisées dans l'AFM Nanoscope III Dimension 3100 de chez Veeco instruments en mode contact intermittent (Tapping) avec une pointe ARROW-NC-SPL de chez Nanosensors. La pointe montée sur un levier très flexible (silicone) a une courbature inférieure à 10 nm, une épaisseur de 4.6  $\mu\text{m}$ , une longueur de 160  $\mu\text{m}$ , une largeur de 45  $\mu\text{m}$ , une fréquence de résonance de 285 KHz et une force constante de 45 N/m. Les images sont collectées avec une résolution de 512 points par ligne à une vitesse de balayage de 1 Hz. La surface de visualisation est fixée à 10  $\mu\text{m}^2$  pour les grandes tailles de particules et 2  $\mu\text{m}^2$  pour les petites tailles.

### 2.5 Ellipsométrie

Pour mesurer l'épaisseur de nos films minces de polystyrène, nous avons utilisé l'ellipsomètre à modulation de phase Jobin-Yvon UVISEL avec un angle d'incidence fixée à 70° et constitué notamment de :

- Une source lumineuse au Xénon ( $\lambda = 190 \text{ à } 925 \text{ nm}$ ) 150W,
- Un modulateur photoélastique (50KHZ) stabilisé thermiquement,

Un photomultiplicateur permettant de mesurer en parallèle, respectivement 16 et 32 longueurs d'ondes jusqu'à 20 par seconde.

### 2.6 Spin coating

Le spin coating est effectué à l'aide de la tournette Suss Microtec DELTA 80 RC Spin coater au CEA-LETI de Grenoble. (les détails de cette expérience seront abordés plus loin).

## 2.7 Spectrométrie de fluorescence

Les mesures de fluorescence sont réalisées dans le spectro-fluorimètre FLUOROLOG III (Horiba Scientific). Les ouvertures d'excitation varient de 0,5 à 1 nm et les ouvertures d'émission de 1 à 4 nm en fonction de la quantité de signal initiale de l'échantillon. A fin d'éviter le phénomène de photo-blanchiment, nous avons travaillé avec un Chatter (porte d'ouverture du faisceau) qui s'ouvre pour chaque 10 secondes. Les techniques fluorimétriques stationnaires utilisent une source de lumière continue (en général une lampe au Xénon). La figure 15 montre le principe d'un spectro-fluorimètre. La source de lumière (lampe Xénon) offre l'avantage d'un spectre continu de 250 nm environ à l'infrarouge. Un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. La fluorescence est soit observée en réflexion ou à 90° par rapport au faisceau incident. La longueur d'onde du faisceau incident est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur. Le balayage en longueur d'onde est assuré par des moteurs pas-à-pas pilotés par un ordinateur dans lequel les données sont stockées. Ensuite, le faisceau émis est capté par un photomultiplicateur.

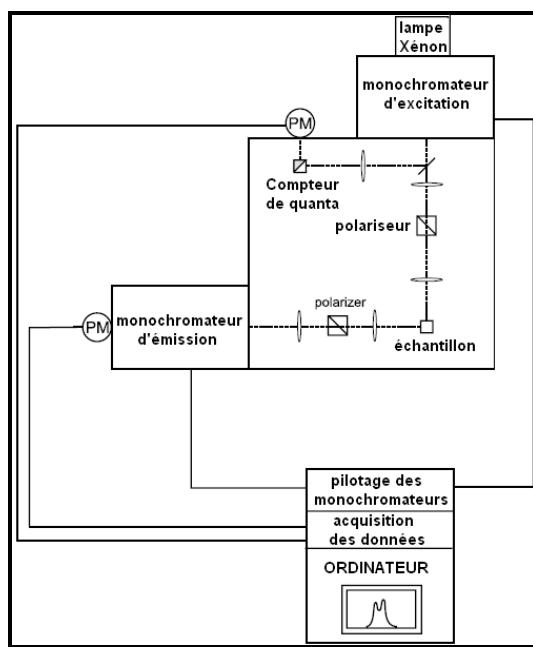


Figure 15. Schéma de principe d'un fluorimètre conventionnel

### III. Résultats de l'étude

#### 1. Synthèse du monomère fluorescent

Pour pouvoir mesurer la température vitreux fluide des polymères à l'aide de la spectroscopie de fluorescence, nous devons soit doper le polymère ou lui greffer un monomère fluorophore lors du procédé de la polymérisation. Nous avons choisi comme marqueur fluorescent le pyrène, une macromolécule largement utilisée en littérature pour sonder différentes propriétés des polymères. Torkelson et al (nature materials, 2003) ont synthétisé un produit dérivé du pyrène nomé pyrényle butyle méthacrylate pour mesurer la  $T_{V-F}$  des films minces de polystyrène. Ce dernier fluorophore peut s'attacher sur les chaînes de styrène lors de la copolymérisation en émulsion et du coût présente moins de dégradation thermique que le pyrène tout seule ou d'autres sondes ayant de courtes chaînes latérales, comme le pyrenyl méthyleméthacrylate (PyMMA).

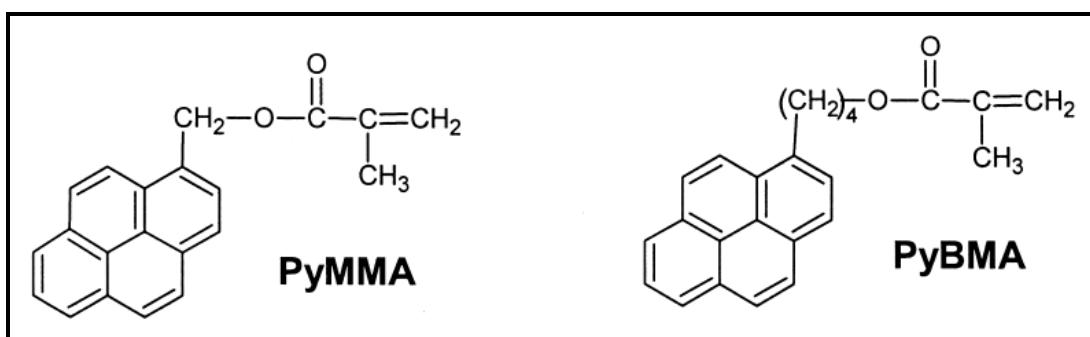


Figure 16. Formules chimiques du pyrényle méthyle méthacrylate (PyMMA) et pyrényle butyle méthacrylate (PyBMA).

Le pyrène, le pyrène-butanol, triéthylamine, méthacryloyl chloride et l'acide chlorhydrique sont utilisés comme reçus par Aldrich. On obtient le PyBMA par une réaction d'estérification entre le méthacryloyl chloride et le 1-pyrène butanol en présence du triéthylamine comme catalyseur. Le solvant utilisé pour cette réaction est le chloroforme. La réaction est effectuée dans un réacteur classique de 100 ml muni d'une admission en nitrogène et d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique. Puisque la réaction d'estérification mise en jeu est très exothermique, le mélange réactionnel est plongé dans un bain de glaces contenant une bonne quantité de sel pour avoir une température stable de 0°C.

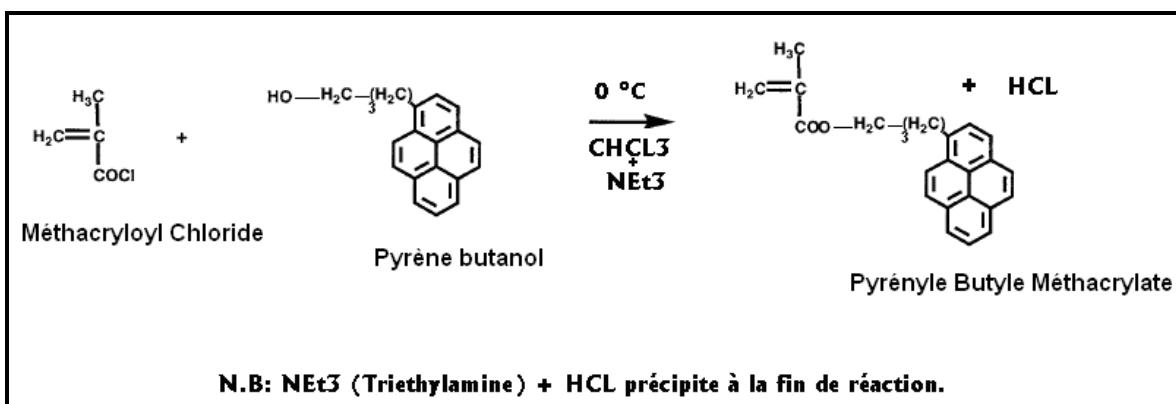


Figure 17. La réaction d'estérification entre le méthacryloyl chloride et le pyrène-butanol donnant lieu au PyBMA.

0.5g du 1-Pyrène butanol est ajouté à 0.8 g de Triéthylamine en présence de 13 ml de Chloroform. On effectue un dégazage abondant de ce mélange pendant 30 minutes à 0°C en agitation. Ensuite, une autre solution contenant 1 ml de Méthacryloyl chloride et 9 ml de chloroforme est ajoutée goutte à goutte à la la première solution pendant 2 heures en agitation.

On augmente progressivement la température jusqu'à la température ambiante et on laisse agir pendant 10 heures. Enfin le milieu réactionnel est dilué par 20 ml de Chloroforme , puis on ajoute 5 ml d'eau et on filtre ( on enlève le sel triéthylamine hydrochloride formé lors du réaction ). La solution filtrée est lavée respectivement par 10 ml de Hcl 1M, 10ml de NaHCO<sub>3</sub> et 10 ml de NaCl saturé. Puis, on séche par le sulfate de magnésium (MgSO<sub>4</sub>) et on refiltre. La solution filtrée est transportée vers une étuve sous vide pour éliminer le solvant. La pression est de 0.5 mmHg et la température est 30°C. On obtient à la fin de ce procédé une huile jaune qui se solidifie par précipitation.

## 2. Caractérisation de la sonde fluorescente

### 2.1 Analyse RMN 1H du monomère fluorescent

La vérification de la structure du produit final de la réaction d'estérification (PyBMA) a été effectuée à température ambiante à l'aide du spectromètre RMN Bruker AC300 dans le chloroform CDCl<sub>3</sub> en mode proton 1H avec une fréquence d'observation de 300 MHz. Le résultat de la RMN 1H pour le pyrène seul et PyBMA est représenté dans la figure 18 ci-dessous.

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

On conclut à partir du tableau 1 des résultats des positions des déplacements chimiques que le produit final de la synthèse correspond bien au pyrène-butyle méthacrylate PyBMA.

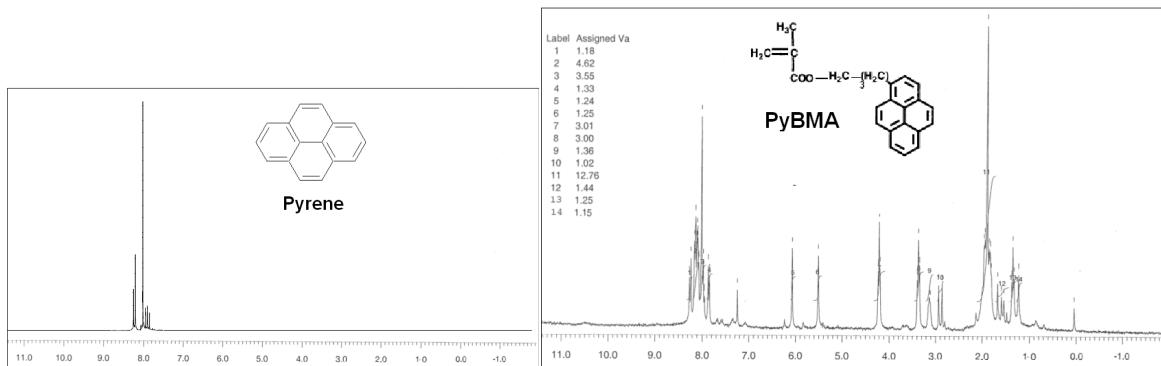


Figure 18. Signal RMN 1H du pyrène et du monomère fluorescent PyBMA.

Déplacement chimique δ (ppm)	1.8 - 2.2	3.38	4.23	5.53	6.09	8.00
Correspondance	Les protons des Groupements -CH <sub>3</sub> et -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	Les protons du groupement -CH <sub>2</sub> du composé -(H <sub>2</sub> C)-	Les protons du groupement =CH <sub>2</sub> de l'ester -CH <sub>2</sub> -OOC-	Les protons du =CH <sub>2</sub> Cis	Les protons du =CH <sub>2</sub> trans	Les protons du Groupement pyrényle

Tableau 1. Résultat RMN 1H du produit final de synthèse PyBMA.

### 2.2 Mesure du coefficient d'extinction molaire du Pyrène

Expérimentalement, l'efficacité avec laquelle la lumière est absorbée à la longueur d'onde  $\lambda$  par un milieu absorbant est caractérisée par l'absorbance  $A(\lambda)$  définie par : 
$$A(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda}$$
 avec  $I_\lambda^0$  et  $I_\lambda$  sont respectivement les intensités lumineuses des faisceaux incident et transmis. Dans

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

de nombreux cas, l'absorbance d'un échantillon suit la loi de **Beer-Lambert** :

$$A(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = \epsilon(\lambda) \ell c \quad \text{où } \epsilon(\lambda) \text{ est le coefficient d'extinction molaire (couramment exprimé en L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{), } C \text{ est la concentration (en mol L}^{-1}\text{) de la substance absorbante et } \ell \text{ est l'épaisseur du milieu absorbant (en cm).}$$

Dans notre cas, la mesure de l'absorbance du pyrène dans le styrène est effectuée à l'aide du spectrophotomètre HP 8452.

Nous avons préparé différentes solutions de styrène contenant différentes concentrations de pyrène allant de 0,6 jusqu'à  $5,8 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. On trace les courbes d'absorbance A(λ) (figure 19) et ensuite on les compare à la longueur d'onde du maximum d'absorption qui est dans notre cas de 340 nm (figure 19).

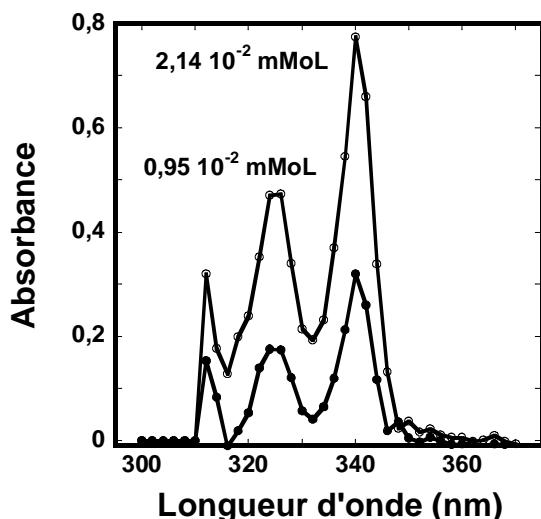


Figure 19. Spectres d'absorption du pyrène dans le styrène à  $0,95 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (○) et  $2,14 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (●).

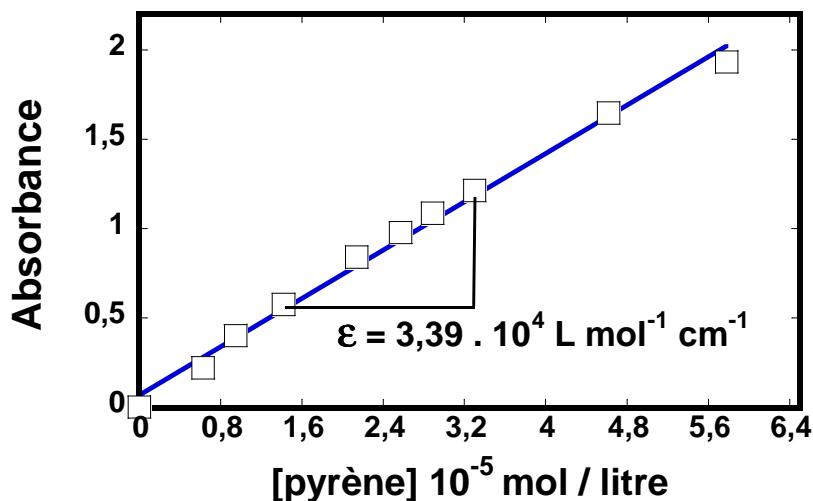


Figure 20. Courbe relatant la dépendance de l'absorbance en fonction de la concentration du pyrène dans le styrène.

La pente de cette courbe nous donne la valeur du coefficient d'extinction molaire du pyrène dans le styrène de  $3,39 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est très proche des valeurs des coefficients d'extinction molaire du pyrène citées dans la littérature [31]. On présente dans le tableau 2 ci dessous les coefficients d'extinction molaires dans le méthanol du PyBMA et d'autres marqueurs fluorescents couramment utilisés avec les polymères.

Composant	Pyrène	Pyrène-butanol	PyMMA	PyBMA
$\epsilon(\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	58884	50119	45709	37154

Tableau 2 Coefficient d'extinction molaire de quelques chromophores dans le méthanol [ 32].

### 2.3 Caractérisation de la fluorescence du monomère PyBMA

L'émission de fluorescence du PyBMA dans le méthanol nous indique la présence de plusieurs maximums caractéristiques du pyrène tout seul. Le greffage des groupements butyles n'a pas affecté la structure de l'émission de fluorescence du PyBMA. Le premier pic d'émission correspond à une longueur d'onde de 376nm, le 2<sup>ème</sup> pic correspond à une longueur d'onde de 397nm ce qui correspond aux valeurs cités dans la littérature pour le pyrène ou le PyBMA [ 31].

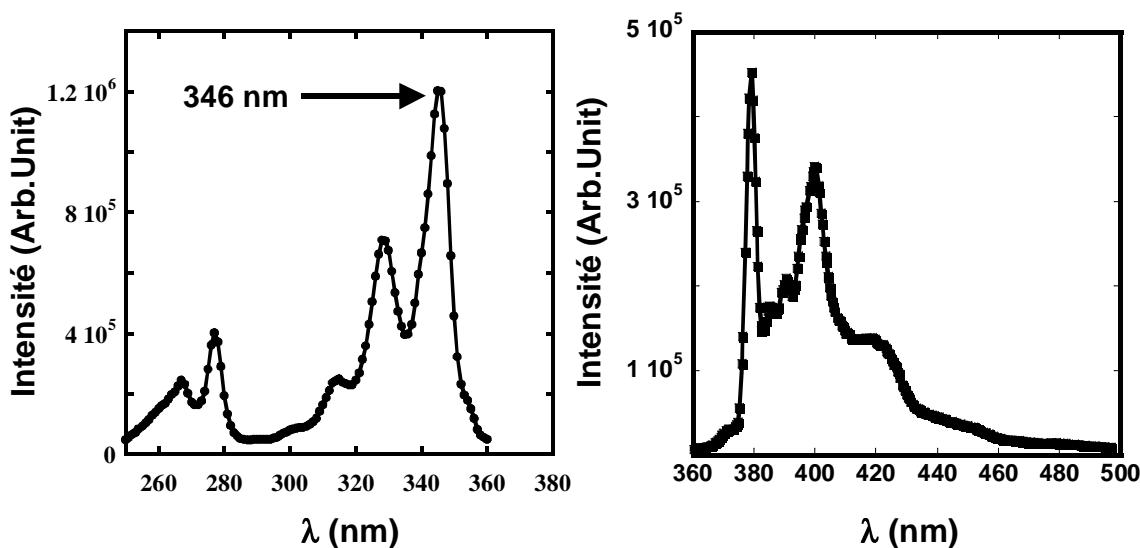


Figure 21. Emission de fluorescence du PyBMA dans le méthanol.

### **3 Synthèse et caractérisation des nanoparticules PS fluorescentes**

#### **3.1 Synthèse des particules PS-PyBMA**

La synthèse des particules de polystyrène fluorescentes est effectuée à l'aide de la co-polymérisation en émulsion du styrène et le pyrényle-butyle méthacrylate PyBMA en présence du KPS comme initiateur selon le schéma ci-dessous. La température de co-polymérisation est de 80°C. Plus de détails dans le chapitre II de ce manuscrit.

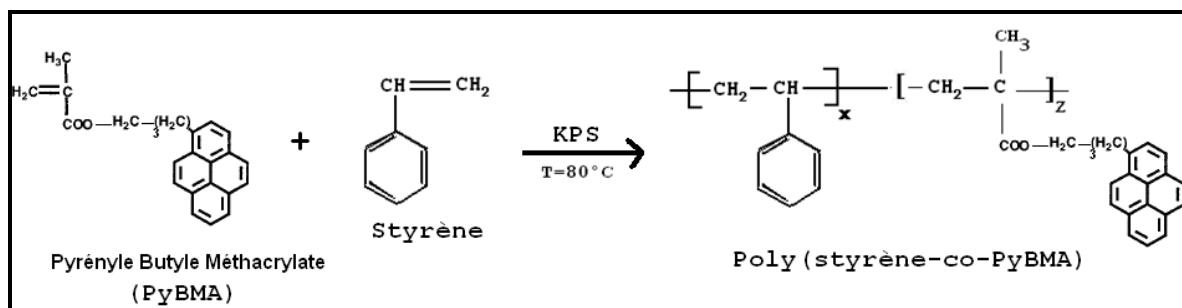


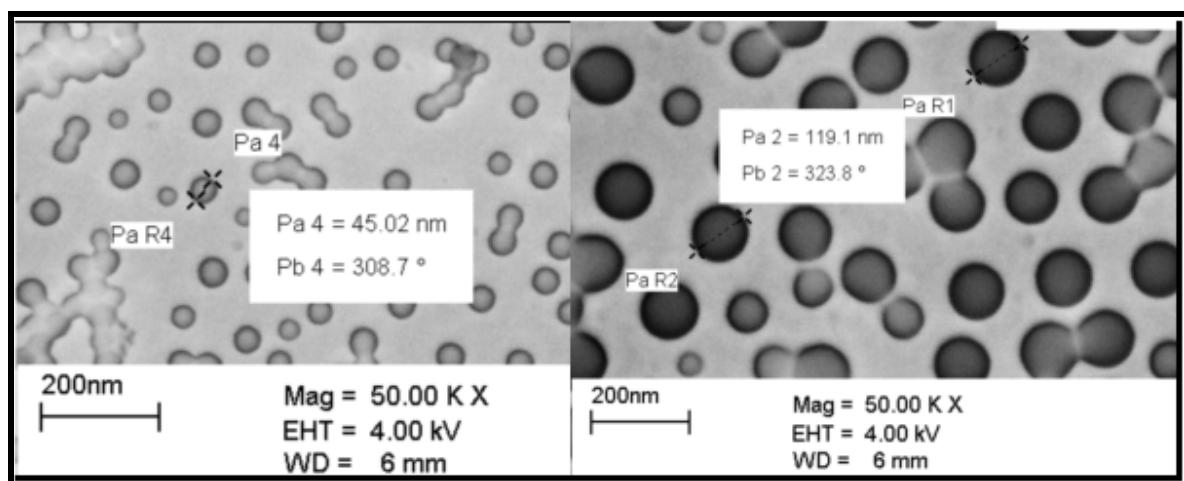
Figure 22. Schéma réactionnel d'obtention du polystyrène fluorescent

### 3.2 Caractérisation de la taille et de la Tg des particules PS-PyBMA

Les résultats de la DSC des nanoparticules de différentes tailles est illustré dans le tableau 3 ci dessous. On remarque que la majorité des nanoparticules synthétisées ont une Tg de ~ 100°C. L'ajout du PyBMA n'as pas influencé la Tg (pas d'effet diluent vue la faible concentration du PyBMA < 1/3000 en moles) [33]. Les tailles des particules mesurées par Microscopie électronique à balayage (figures 23,24.) sont très proche en moyenne des tailles hydrodynamiques mesurées par diffusion de lumière.

<i>Taille de la particule (nm)</i>	<i>Tg ( °C )</i>	<i>Extrait sec (%)</i>
<b>33.5</b>	<b>99.93</b>	<b>1.79</b>
<b>38.6</b>	<b>99.79</b>	<b>1.18</b>
<b>106</b>	<b>96.45</b>	<b>0.53</b>
<b>27.8</b>	<b>97.42</b>	<b>1.55</b>
<b>85.8</b>	<b>103.6</b>	<b>1.96</b>
<b>80.5</b>	<b>99.71</b>	<b>0.84</b>
<b>59.4</b>	<b>100.82</b>	<b>1.54</b>
<b>59.4</b>	<b>99.45</b>	<b>1.02</b>
<b>80.6</b>	<b>99.34</b>	<b>1.22</b>
<b>93.3</b>	<b>103.95</b>	<b>1.86</b>
<b>31.2</b>	<b>95.56</b>	<b>1.85</b>
<b>166.2</b>	<b>102.97</b>	<b>2.00</b>
<b>260</b>	<b>100.34</b>	<b>2.13</b>
<b>700</b>	<b>101.78</b>	<b>4.70</b>

Tableau 3. Caractéristiques des nanoparticules fluorescentes



## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

Figure 23. Image MEB d'une nanoparticule de 45 nm (gauche) et 120nm (droite).

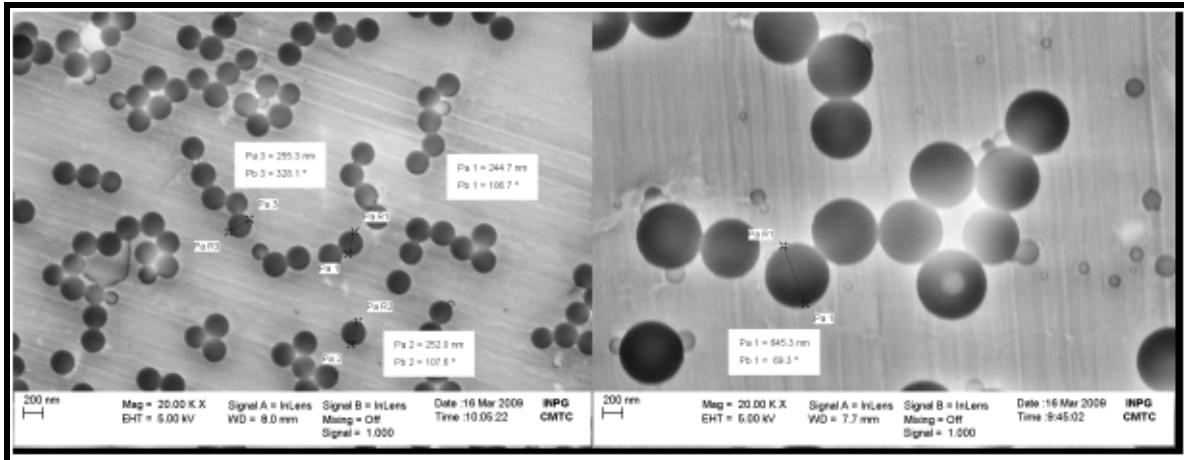


Figure 24. Image MEB d'une nanoparticule de 260nm (gauche)et 500nm (droite).

### 3.3 Fluorescence du pyrène dans le PS-PyBMA

On compare les spectres d'excitation (figure 25(a)) et d'émission (figure 25(b)) du PyBMA dans PS massique et dans le Méthanol. On constate que les courbes d'excitation du PyBMA contient différents pics caractéristiques du pyrène. Le maximum de ces pics se situe à une longueur d'onde  $\lambda = 346\text{nm}$  dans le cas du PyBMA dans le PS ou dans le Méthanol. Les spectres d'émission du PyBMA dans le PS ou dans le Méthanol contient plusieurs pics dont le 1<sup>ere</sup> maximum est situé à  $\lambda = 376\text{nm}$  et le 2<sup>ème</sup> maximum correspond à  $\lambda = 397\text{nm}$ . Ainsi, on peut conclure que les spectres d'excitation et d'émission du PyBMA ne changent pas en passant du PyBMA dans le Méthanol ou dans le polystyrène.

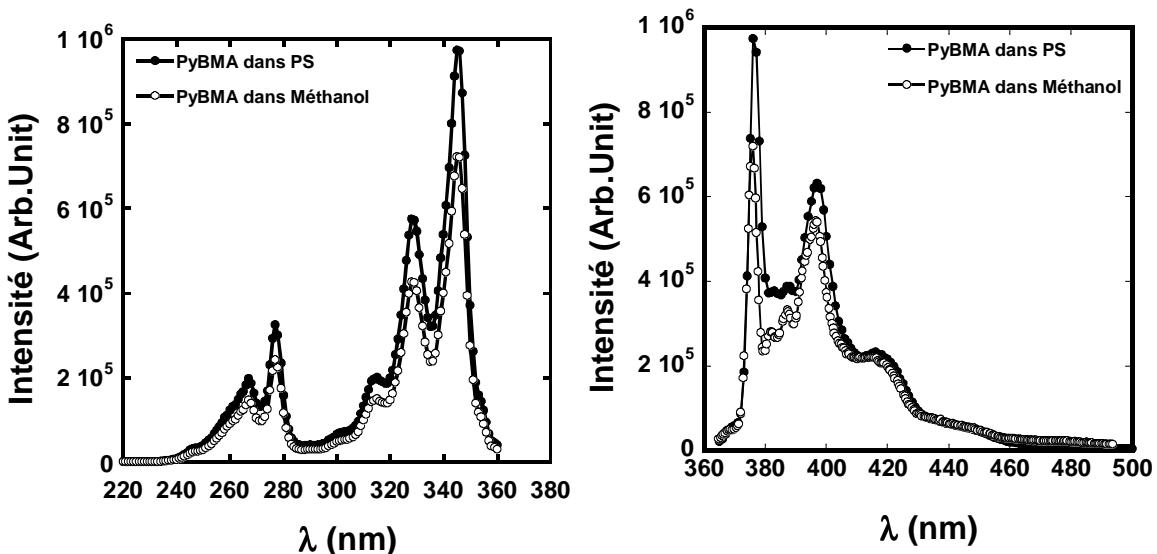


Figure 25. Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) du PyBMA dans le PS bulk (●)et dans le Méthanol(○).

#### 4. Dépendance de la fluorescence du PyBMA avec la température dans la zone de transition vitreux fluide

##### 4.1 Comment on peut mesurer la transition vitreux fluide par la fluorescence

Pour comprendre comment on peut mesurer la température de transition vitreux-fluide ( $T_{V-F}$ ) à l'aide de la fluorescence, on donne ci dessous quelques éléments théoriques sur le principe de l'émission de fluorescence [32]. La théorie de la fluorescence est basée sur le diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 26). L'absorption d'un photon d'énergie appropriée fait passer le fluorophore de l'état fondamental ( $S_0$ ) à un état électronique excité ( $S_1$  ou  $S_2$ ). Dans chacun de ces niveaux d'énergie électroniques le fluorophore peut exister dans un nombre de niveau d'énergie vibrationnel illustré par 0,1,2, etc. La molécule portée à l'état énergétique ( $S_2$ ) peut retourner à l'état énergétique inférieur ( $S_1$ ) par conversion interne qui est une transition non radiative (il n'y a pas d'émission de photons). Une perte d'énergie peut aussi avoir lieu par relaxation vibrationnelle dans le même état électronique. L'émission de photons accompagnant la relaxation ( $S_1$ )-(S<sub>0</sub>) est appelée **fluorescence**. Le retour à l'état de base S<sub>0</sub> n'est effectué qu'après un temps de vie de fluorescence de quelques nanosecondes voir microsecondes.

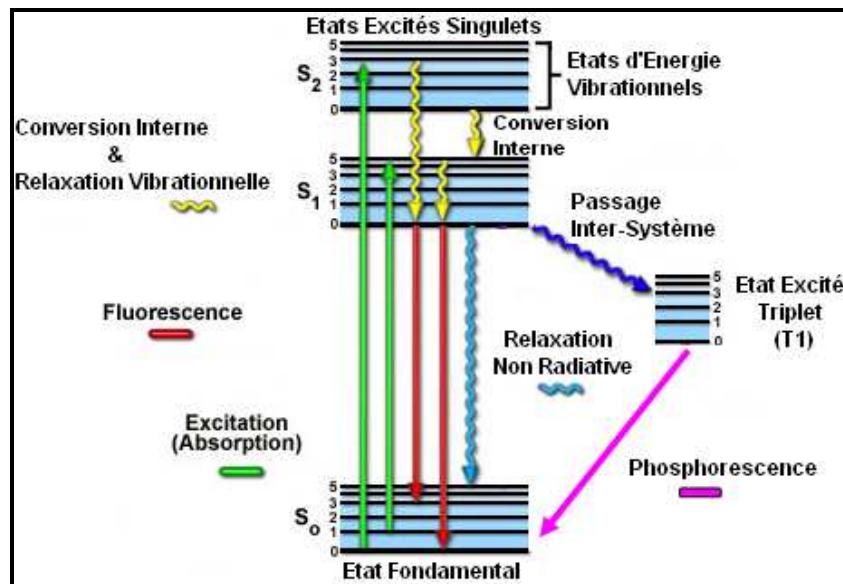


Figure 26. Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié.

En considérant le diagramme de Perrin-Jablonski, on peut associer à la sonde fluorescente, deux vitesses de désexcitation, une radiative,  $k_r$ , et une non radiative,  $k_{nr}$ .  $k_r$  et  $k_{nr}$  correspondent à la vitesse de désexcitation radiative et non radiative, respectivement. Ces constantes de vitesse dépeuplent toutes deux l'état excité. Le rendement quantique,  $\Phi$  s'écrit

$$\Phi = \frac{K_r}{K_r + K_{nr}} \propto I_F$$
  
alors : . La vitesse radiative  $K_r$  (responsable de l'émission de fluorescence) ne dépend pas de la température, à l'inverse de la constante  $K_{nr}$  qui est dépendante de la température. Quand la température augmente, la vitesse non radiative  $K_{nr}$  augmente, et par conséquent l'intensité de fluorescence diminue.

Cette observation est bien connue et plus particulièrement dans le cas du pyrène qu'il soit greffé ou dopé dans les polymères [30]. Quand la sonde est placée dans un polymère, on a la même situation et particulièrement quand il s'agit du pyrène dans le PS [8].

La dépendance de  $K_{nr}$  et l'intensité de fluorescence avec la température dépend du comportement nanoscopique du polymère et particulièrement du volume libre autour de la sonde. Plusieurs chercheurs ont étudié le lien entre le volume libre et le changement de  $K_{nr}$  et l'intensité de fluorescence. Roland et al [49] sur les polymères en masse ont montré que le volume libre

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

augmente avec la température et à Tg, la pente d'augmentation du volume libre change (Figure..). Ce changement va induire dans certains marqueurs et notamment le pyrène un changement dans la décroissance de l'intensité. Ce changement est interprété comme étant un changement de volume libre.

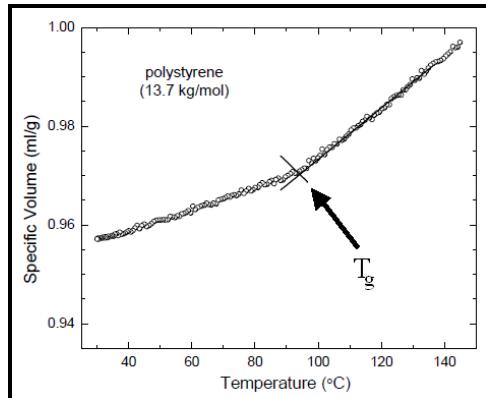


Figure 27. Variation du volume libre en fonction de la température pour le polystyrène en masse (Mw=13.7K) mesuré sous une pression de 10MPa.

Le changement de la pente de décroissance de l'intensité de fluorescence quand on s'approche de la transition vitreux-fluide est interprété par Loutfy [30] et Yilmaz [34] comme étant la conséquence de la variation du volume libre et du coefficient de dilatation thermique autour de la sonde quand la température s'approche de cette transition. Ils présentent une expression reliant la dépendance de l'intensité de fluorescence avec le volume libre V sous forme  $I_F \propto \exp\left(\frac{\text{Constante}}{V}\right)$ . Torkelson et al ont largement utilisé la technique de fluorescence pour mesurer la transition vitreux-fluide des films minces de polymères en utilisant principalement comme sonde du pyrène seule ou du pyrénylebutyleméthacrylate (PyBMA) greffé sur les chaînes polymères [8,12,13]. Ils ont utilisé aussi d'autres sondes comme l'anthracène, phénanthrène, mais il s'est avéré que le pyrène est plus efficace.

#### **4.2. Dispositif de contrôle de la température pendant la mesure de fluorescence**

Nous avons développé au sein du laboratoire un dispositif capable de nous permettre de faire des expériences In-situ de la température. On mesure l'intensité de fluorescence en même temps que le chauffage de l'échantillon. La température augmente à vitesse constante de 8°C/min à l'aide d'un auto-régulateur WEST 6100. La rampe utilisée au chauffage et au refroidissement dans les expériences in situ de mesure de la fluorescence avec la température sont représentées dans la figure 25 ci dessous.

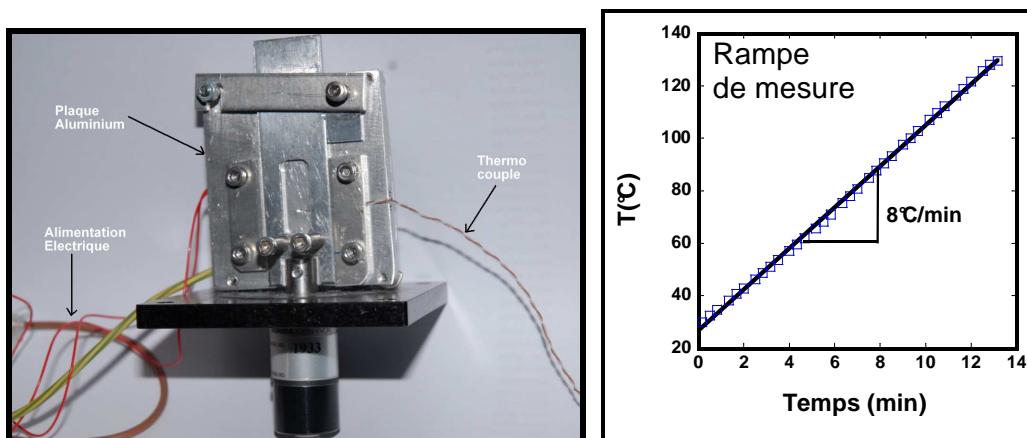


Figure 27. (a) Dispositif de mesure de fluorescence in – situ développé, (b) Rampe de mesure utilisée dans les expériences in situ de fluorescence.

Le système de chauffage est une plaque d'aluminium entourée par une fine résistance électrique de 200W. L'échantillon déposé sur une petite plaque d'une surface de 2 cm<sup>2</sup> (Wafer de silicium ou clinquant d'Inox), glisse sur la plaque chauffante et serré à l'aide de vis de maintien. Un thermocouple est placé juste derrière l'échantillon à l'aide d'une rainure préfabriqué à cet effet. Ce thermocouple est relié par une soudure froide dans un thermostat contenant de l'eau et un thermomètre indiquant la température de référence. Une carte d'acquisition de températures de marque National Instruments NI 6015 à 16bits est connectée à l'ordinateur à l'aide d'un port USB et piloté par un logiciel Labview développé au laboratoire. Les mesures se font dans la configuration 90° par rapport au faisceau incident.

## 5 Mesure de la transition vitreux fluide dans le polystyrène en masse

Nous avons préparé deux types de dépôt de films massiques à partir d'une même solution mère de nanoparticules colloïdales de polystyrène de 166nm de diamètre. Le premier film est composé d'un dépôt de nanoparticules séchées directement à l'air ambiant sur le substrat et dont l'épaisseur est de quelques  $\mu\text{m}$  (étape II du schéma 3). Le recuit du dépôt massique des nanoparticules au dessus de 100°C ( $T_{\text{gPS}}^{\text{bulk}}$ ) permet d'effacer les interstices entre particules et leurs interdiffusions (étape III du schéma 3). Le deuxième film par contre est préparé à partir d'une solution contenant une poudre sèche des mêmes nanoparticules solubilisées dans le toluène et le film est obtenu après séchage à l'air ambiant de cette solution sur le substrat.

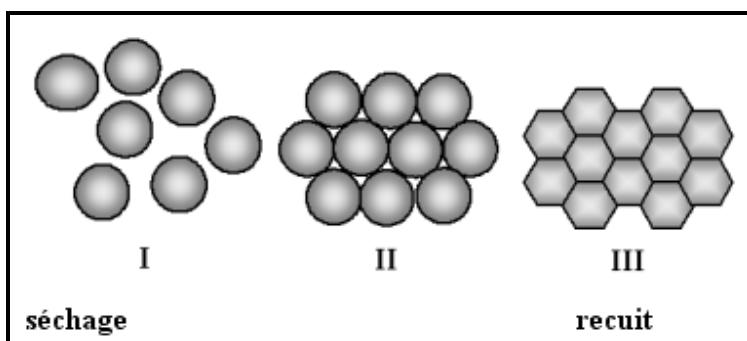


Schéma 3. Etapes de préparation des films à partir de particules colloïdales

Les mesures de l'émission de fluorescence sont effectuées à une longueur d'onde d'excitation de 346 nm qui correspond à la longueur d'onde d'absorption maximale du PyBMA dans le PS (figure 29(a)). On remarque que l'intensité de fluorescence diminue quand on augmente la température (figure 29(b)) . Quand on commence à chauffer, le volume libre augmente, en même temps la vitesse de désexcitation non radiative  $K_{\text{nr}}$  de la sonde augmente [33,34] et par conséquent l'intensité de fluorescence diminue car elle est inversement proportionnelle à  $K_{\text{nr}}$ . Cela est en accord avec ce qu'on a vu précédemment.

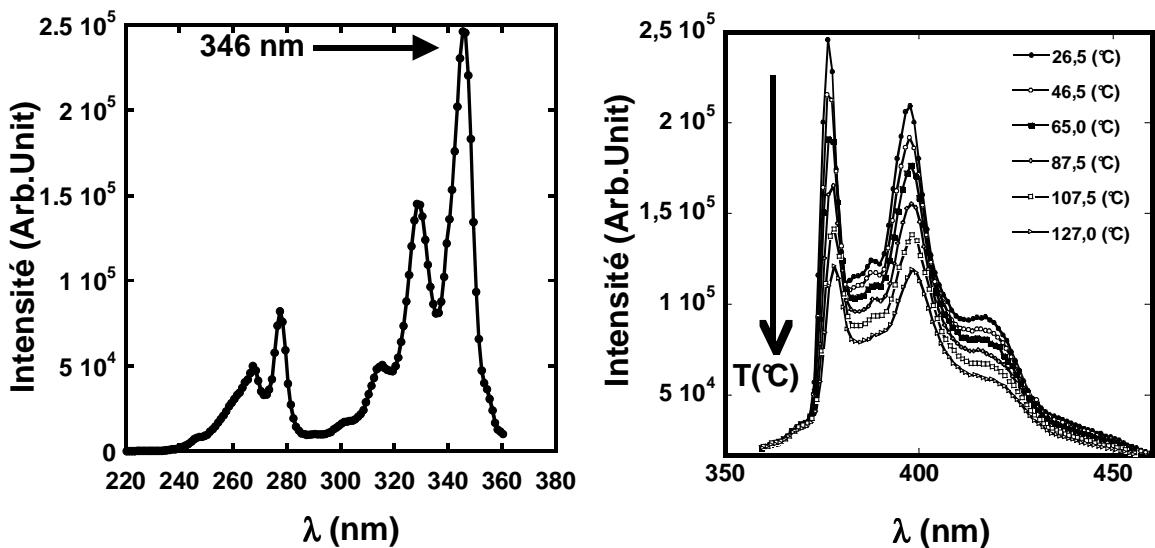


Figure 29. (a) Spectres d'émission à  $\lambda_{\text{ex}}$  de 346nm pour des particules de polystyrène de 166 nm déposées sur un wafer de Si à différentes températures. (b) L'émission de fluorescence des nanoparticules 166nm à différentes températures.

Pour mesurer la transition vitreux fluide du polystyrène en masse on doit suivre l'intensité totale du pyrène en fonction de la température. L'intensité à chaque température est l'intégrale sur les toutes les longueurs d'ondes  $[\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$ . Cette méthode peut se faire lorsque on mesure les spectres d'émission à chaque palier en températures ( Figure 29 (b)). Si on veut faire des mesures cinétiques avec une rampe de température en chauffage et en refroidissement comme en DSC, les mesures doivent se faire à une longueur d'onde d'émission constante. On a le choix entre les trois pics d'émission du PyBMA (376 nm, 387,5nm ou 397nm). On a trouvé que toutes les trois méthodes donnent le même comportement en fonction de la température. Pour choisir la valeur de  $\lambda_{\text{em}}$  à utiliser, on a regardé les détails de changement des spectres en fonction de la température.

On remarque dans la figure (30) qu'entre 28,6 °C et 127 °C, on a un décalage sur la longueur d'onde  $\Delta\lambda$  de 1,5 nm à  $\lambda_{\text{em}} = 376$  nm et de 1,0 nm à  $\lambda_{\text{em}} = 401$ nm. Pour remédier à cet inconvénient, toutes les mesures cinétiques de la température de transition vitreux fluide seront effectuées pour une longueur d'onde de l'émission de fluorescence à 387,5 nm avec une rampe de température de 8°C/min.

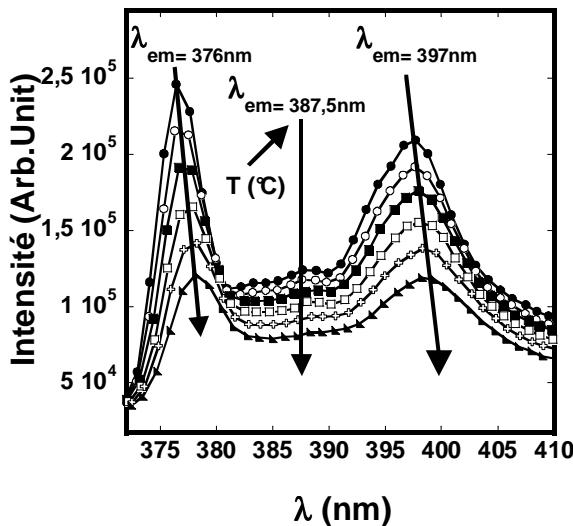


Figure 30. Vue agrandie proche de  $\lambda_{\text{em}} = 376\text{nm}$  (a) et  $\lambda_{\text{em}} = 397\text{nm}$  (b) de l'intensité de fluorescence  $I(T)$  des particules PS 166nm (b).

Dans la figure (31), on présente la courbe de l'intensité de fluorescence obtenue pour les deux types de films de polystyrène en masse. On constate que dans les deux cas, on obtient le même point d'inflexion. La température qui correspond à ce point d'inflexion est égale à 101°C et elle correspond à la valeur de la  $T_g^{\text{PS}}$  mesurée par DSC (figure 32). Donc, le point d'inflexion dans la courbe de fluorescence  $I(T)$  représente la température de transition vitreux fluide du polymère. Dans le cas du dépôt massique des nanoparticules sur substrat (sans solvant), les particules ne sont pas totalement interdiffusées lors du recuit. Pendant la période du recuit, les polymères des différentes particules s'interdiffusent sur moins de 5 nm. On trouve toutefois une transition vitreux fluide qui correspond à la  $T_g$  du polymère en masse. Cela montre que la  $T_{V-F}$  mesurée par la technique de fluorescence dans le cas du polymère en masse ne dépend pas de la structure du dépôt du film.

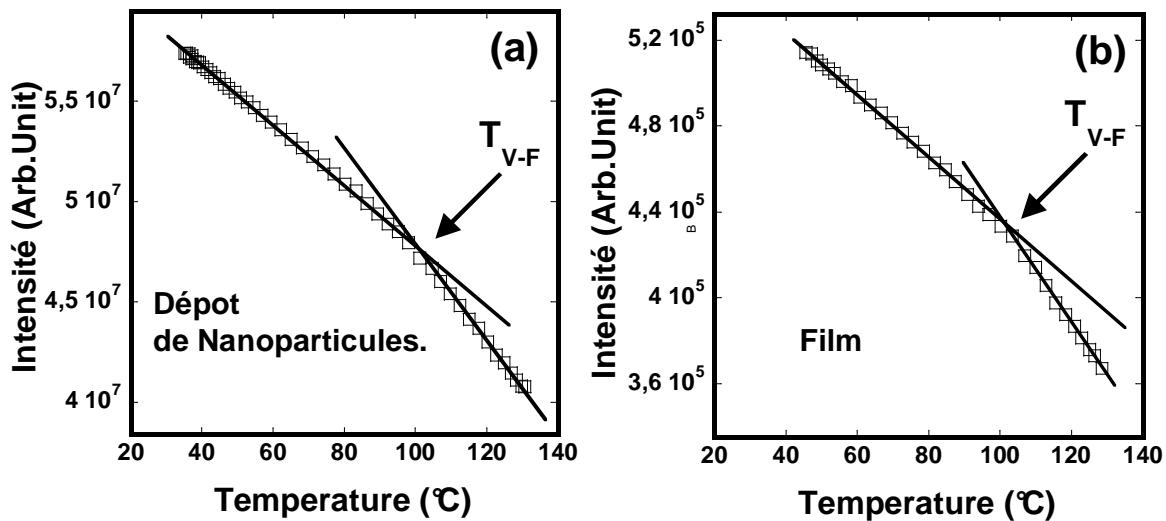


Figure 31. (a) Intensité de fluorescence en fonction de la température pour le PS 166nm en masse (a) en dépôt et (b) en film (particules+solvant).

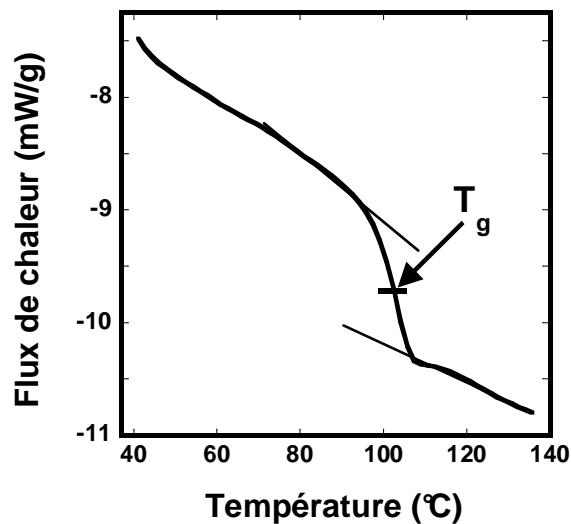


Figure 32. Courbe DSC au 2<sup>ème</sup> chauffage d'un polystyrène fabriqué à partir de séchage d'une solution colloïdale de nanoparticules de 80nm de diamètre. La vitesse de balayage est de 10°C/min.

## 6 La transition vitreux fluide dans les films minces de polystyrène

### 6.1 Préparation des films minces

Pour mesurer la température de transition vitreux fluide des films minces de polystyrène, des nanoparticules PS fluorescentes ( $D \sim 80\text{nm}$ ), sont solubilisées dans le toluène pour différentes concentrations. Le dépôt des différentes solutions s'est fait sur des Wafers de Silicium par la technique de spin coating et dont l'épaisseur est mesurée par éllipsométrie (Voir paragraphe précédent pour plus de détails). Le choix des concentrations de toluène et des paramètres de spin Coating (vitesse, accélération, ..) est inspiré à partir des résultats des travaux de Torkelson et al [35] sur le polystyrène comme illustré dans la figure 33 ci dessous. Nous avons fixé le temps de séjour par échantillon à 30 secondes et l'accélération à 1500 et 3000 rpm/s. Les résultats des épaisseurs des films minces de polystyrène obtenus sont représentés dans le tableau 4.

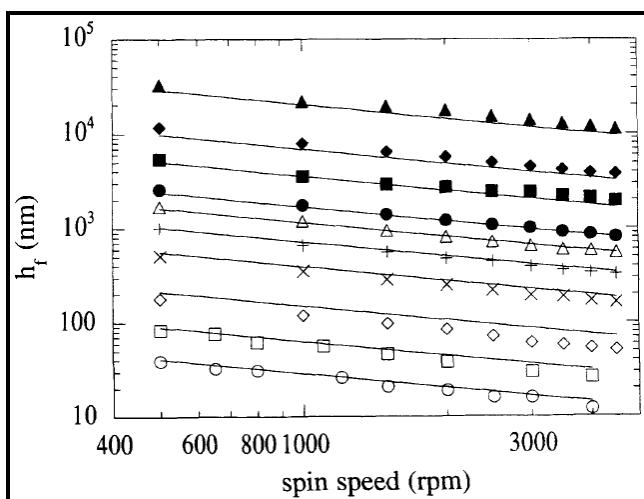


Figure 33. L'épaisseur du film  $h_f$  en fonction de la vitesse du spin et de la concentration initiale du polystyrène dans le toluène : (O)0.5wt%, (□)1wt%, (◊)2wt%, (X)4wt%, (+)6wt%, (D)8wt%, (●)10wt%, (■)15wt%, (◆)20wt% et (▲)30wt%. [35]

Concentration du PS dans le Toluène (%)	Vitesse (rpm)	Epaisseur (nm)
2	1000	127
2	3000	89
1	1500	48
0,5	1500	23

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

Tableau. 4. Concentrations du solvant, les vitesses de la tournette en tours/min et les épaisseurs obtenues lors du Spin Coating de nos films minces de polystyrène.

### 6.2 Mesures de la transition $T_{v,F}$ dans les films minces de PS recuits

Les films minces de polystyrène avant la mesure de fluorescence ont subi un recuit d'une heure à 140°C. Ensuite, ils sont refroidis puis réchauffés de nouveau suivant une rampe linéaire de température de 8°C/min. Je rappelle que les films minces de PS mesurés ici ont été stockés 6 mois à température ambiante. On présente dans la figure (34) les spectres d'émission à température ambiante et à 140°C pour des films minces de polystyrène de 127nm et 23 nm respectivement. Le signal dans le film 127nm est élevé comparé au signal du substrat. Dans le cas du film mince PS de 23nm, l'intensité est plus faible que dans le cas du film plus épais. Toutefois le signal du film PS 23nm est mesurable. Le rapport signal sur bruit est suffisant. On remarque aussi que la ligne de base ne bouge pas entre les cycles de chauffage et refroidissement.

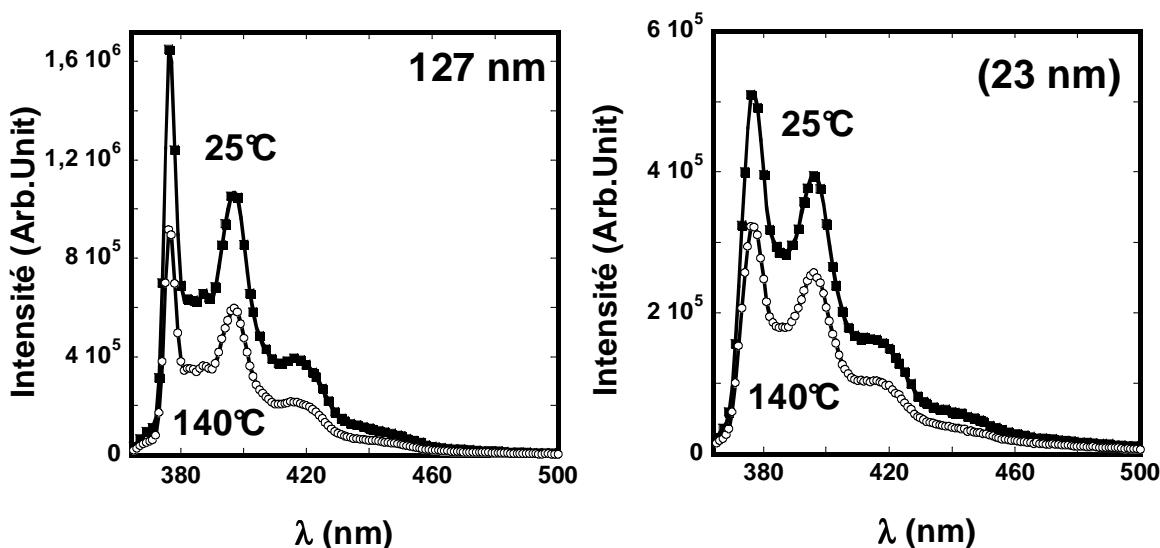


Figure 34. Spectres d'excitation avant chauffage (Bleu), après fin du premier cycle de chauffage ( $T=140^\circ\text{C}$ ) (●) et après le premier cycle de refroidissement ( $T=25^\circ\text{C}$ ) (○) pour des films minces de polystyrène. (a) films minces de polystyrène de 127nm d'épaisseur (b) films minces de polystyrène de 23nm d'épaisseur.

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

Dans la figure 35, on compare les spectres de fluorescences I(T) des films minces de polystyrène recuits mesurés au refroidissement et au chauffage. La valeur de la  $T_{V-F}$  est calculée par l'intersection des fits linéaires des deux pentes de décroissance de I(T). Dans le domaine vitreux ( $T < T_{V-F}$ ), on constate que quelle que soit l'épaisseur initiale du film (h), les pentes de décroissance des intensités de fluorescence I(T) mesurées au refroidissement sont quasiment superposables avec les pentes au chauffage. En revanche, dans le domaine fluide ( $T > T_{V-F}$ ), les pentes de décroissance de I(T) au refroidissement des films ayant une épaisseur  $h > 48\text{nm}$  sont pratiquement similaires à celles du chauffage. Pour le film PS de 23nm d'épaisseur, la pente au chauffage est plus importante que la pente au refroidissement. On remarque aussi que le point d'inflexion  $T_{V-F}$  mesuré au refroidissement correspond parfaitement au point d'inflexion  $T_{V-F}$  mesuré au chauffage quelle que soit l'épaisseur du film. Cependant, la température de transition vitreux fluide  $T_{V-F}$  se décale progressivement vers les basses températures quand l'épaisseur (h) du film diminue. Dans le cas d'un film PS de 127nm, la température  $T_{V-F}$  vaut  $99^\circ\text{C}$ , proche de la valeur de  $T_{V-F}$  du polystyrène en masse mesurée par DSC ( $101^\circ\text{C}$ ) ou par fluorescence d'un film épais ( $101^\circ\text{C}$ ). Dans le cas d'un film PS de 23nm d'épaisseur,  $T_{V-F}$  vaut  $86^\circ\text{C}$ , donc un décalage de  $15^\circ\text{C}$  par rapport à  $T_{V-F}$  du polymère en masse. Pour les films PS de 48nm et 89nm d'épaisseur,  $T_{V-F}$  est  $96^\circ\text{C}$  et  $98^\circ\text{C}$  respectivement.

Le tableau 5 donne un résumé des résultats obtenus expérimentalement et ceux calculés à l'aide de l'équation empirique décrite par Torkelson et al [12] et de Keddie et al [2].

$$T_{V-F}_{Calculée}(h) = T_{V-F}_{bulk} \left[ 1 - \left( \frac{A}{h} \right)^\delta \right]; A=4,3 ; \delta=2 \text{ et } T_{g_{bulk}}=373\text{K} \quad (\text{Torkelson et al})$$

$$A=3,2 ; \delta=1,8 \text{ et } T_{g_{bulk}}=373\text{K} \quad (\text{Keddie al})$$

Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

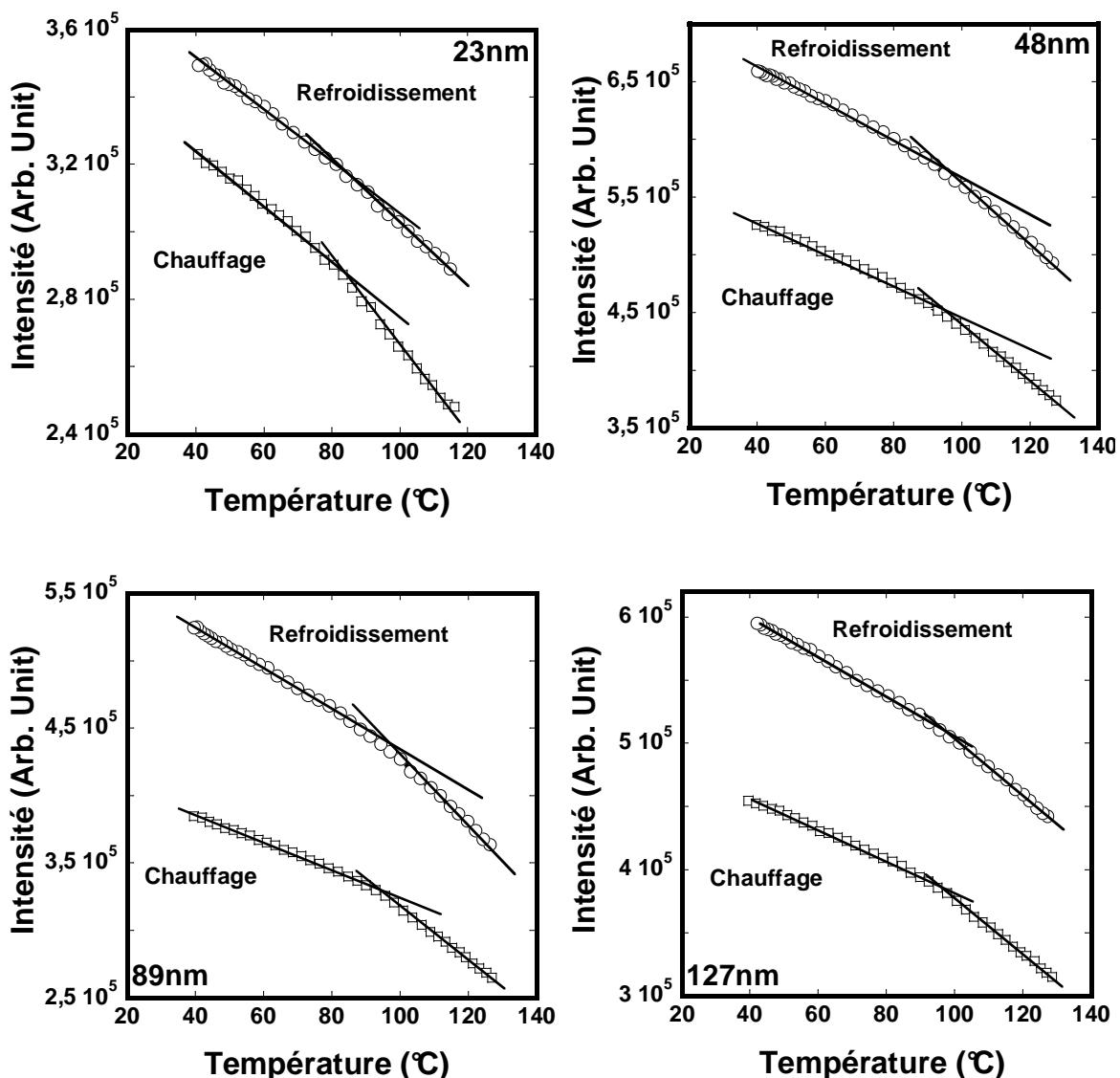


Figure 35. Spectres des intensités I(T) des films minces PS au refroidissement et au chauffage. L'épaisseur des films est 23nm, 48nm, 89nm et 127nm respectivement.

<b>H (nm)</b>	23	48	89	127
<b>T<sub>V-F</sub> (°C)</b>	86	96	98	99
$\Delta T_{V-F}$ (°C) ( $T_{V-F\text{ BULK}} = 101^\circ\text{C}$ ) DSC ou Fluorescence	-15	-5	-3	-2
$\Delta T_{V-F}$ (°C) ( $T_{V-F\text{ 127nm}} = 99^\circ\text{C}$ )	-13	-3	-1	0
<b>T<sub>V-F</sub> Calculée (°C)</b>	87,00	97,00	99,20	99,60
<b><math>\Delta T_{V-F}</math> Calculée (°C) (<math>T_{g\text{ BULK}} = 100^\circ\text{C}</math>)</b>	-13	-3	-0,80	-0,40

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

Tableau 5. Comparaison de la variation de  $T_{V-F}$  expérimentale et calculée selon la relation empirique de Torkelson et al.

Dans la figure (36), on compare nos résultats de réduction de  $T_{V-F}$  sur les films minces avec les résultats selon le modèle de Torkelson et al [12] et Keddie et al [2]. On constate que la réduction de  $T_{V-F}$  trouvée dans nos films minces PS est quasiment similaire à celle trouvée dans la littérature avec une légère différence de 2°C. Toutefois si on prend  $T_{V-F}$  du film de 127 nm d'épaisseur comme étant équivalent au polymère en masse, le décalage ( $T_{V-F}(h) - T_{V-F}/127\text{nm}$ ) colle parfaitement avec les modèles de Keddie et Torkelson (tableau 5). Ce dernier a montré dans une étude [36 ] par la technique de fluorescence que la réduction de  $T_{V-F}$  dans les films supportés ne dépend pas du poids moléculaire pour  $Mw>300\text{K}$ . Forrest dans une autre étude [37 ], démontre aussi que pour  $Mw>300\text{K}$ ,  $T_{V-F}(h)$  ne dépend pas de la masse moléculaire. Cela est donc conforté nos résultats. Je rappelle que les mesures de  $T_{V-F}(h)$  effectuées sur les films minces de PS par Keddie et al sont réalisées à partir de polymères fabriquées par polymérisation anionique (Polydispersité des chaînes PDI = 1.01) et dans les de  $T_{V-F}(h)$  effectuées par Torkelson et al, les polymères sont synthétisés par polymérisation radicalaire en solution ou anionique. Dans notre cas, les polymères sont préparés par polymérisation en émulsion avec une polydispersité des chaînes plus grande (PDI > 1.7). Certains chercheurs ont tendance à penser ces dernières années que le fait qu'Ediger et [ 26] al ne constatant pas de réduction de  $T_{V-F}$  dans les émulsions aqueuses de nanoparticules PS est due probablement à un effet de polydispersité de  $Mw$  et due aussi à la différence entre les fins de chaînes ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans les nanoparticules et les fins de chaînes des autres polymères. Cela démontre que ce n'est pas la polydispersité ou la nature des bouts de chaînes qui peuvent affecter la réduction de  $T_{V-F}$  dans les films minces.

D'autre part, Torkelson et al effectuent ses mesures de  $T_{V-F}(h)$  par fluorescence en utilisant un palier de températures. Dans notre cas, les mesures par fluorescence se font à rampe constante. Forrest et al [21], a démontré par des mesures diélectriques sur des films minces PS supportés que lorsque la vitesse de refroidissement est supérieure à 10K/min, il y'a une atténuation de l'effet de la réduction de  $T_{V-F}(h)$  et au delà d'une vitesse de 130K/min, ils n'observent pas de réduction de  $T_{V-F}$  (Voir figure8). La rampe de 8°C/min que nous avons utilisé dans nos mesures de fluorescence est dans la gamme des vitesses utilisées par Forrest et al et on trouve les mêmes réductions de  $T_{V-F}$  que celles trouvées dans la littérature. Le choix d'une rampe lors des mesures

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

de fluorescence permet de s'affranchir de la thermo-dégradation du polymère et qui peut affecter les résultats de mesure si le temps de la thermodégradation est plus élevé [19].

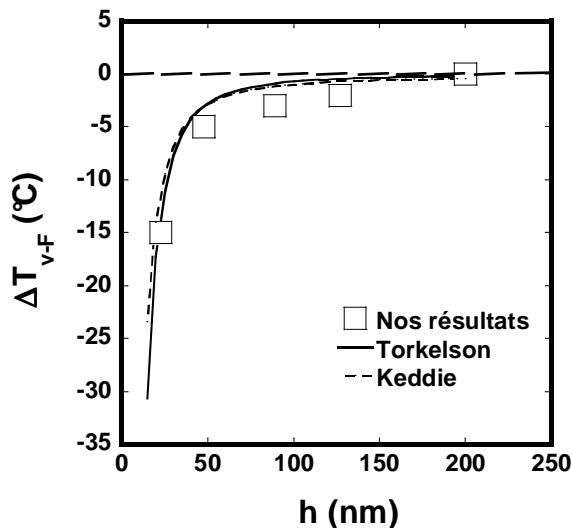
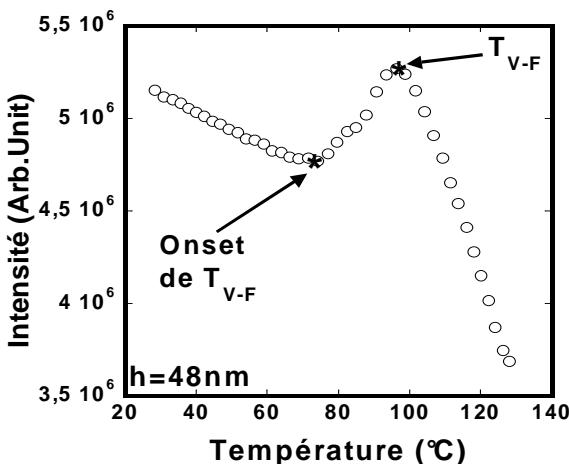


Figure 36. La variation de la température  $T_{V,F}$  des films minces de polystyrène en fonction de l'épaisseur  $h$  (nm). (—) est le résultat du fit donné par Torkelson et al. pour  $A=4,3$  et  $\delta = 2$  et (- -) est le résultat du fit donné par Keddie et al. pour  $A=3,2$  et  $\delta = 1,8$ . Le trait discontinu horizontal est rajouté pour représenter le polymère en masse.

### **6.3 Mesures de la transition $T_{V,F}$ dans les films minces de PS non recuits**

Toutes les mesures de  $T_{V,F}$  effectuées sur les films minces sont réalisées après avoir été recuits à une température supérieure à la  $T_{V,F}$  massique dans le but de relaxer les contraintes résiduelles emmagasinées dans les films lors du spin coating. Mais, est ce que ce recuit permet d'effacer complètement ces contraintes résiduelles ?. Brulet et al [ 39] par des mesures DNPA trouve que la longueur de persistance  $L_p$  qui caractérise la rigidité d'une chaîne polymère à courte distance change sous l'effet de l'étirement des chaînes induit par le spin coating. Russel et al [40 ], montre que  $L_p$  ne change pas et que les chaînes relaxent après recuit. Par contre, Reiter et al [41 ], montre que le démouillage des films minces de PS est liée à ces contraintes résiduelles. Pour surmonter ces doutes, on va étudier la transition  $T_{V,F}$  des films non recuits.

On montre dans la figure (37), le spectre de l'intensité de fluorescence  $I(T)$  d'un film mince de PS non recuit de 48nm d'épaisseur. Quand le chauffage de l'échantillon commence, l'intensité de fluorescence diminue de façon linéaire. A partir d'une certaine température (Onset), 74°C dans le cas du film PS 48nm, on assiste à une augmentation de l'intensité de fluorescence jusqu'à atteindre un maximum. Ensuite, l'intensité de fluorescence diminue rapidement de manière linéaire. Ce phénomène est général pour toutes les épaisseurs investiguées ici. On rappelle que la diminution de l'intensité de fluorescence  $I(T)$  est due à l'effet de l'expansion thermique du matériau au cours du chauffage, en effet la vitesse de désexcitation non radiative de la sonde (ne contribue pas à l'émission de fluorescence) augmente quand la température augmente. D'autre part, quand la température s'approche de  $T_{V,F}$ , il se passe une contraction du volume libre des chaînes préalablement étirées par le spin coating, ce qui réduit la zone de mobilité autour de la sonde et par conséquent l'intensité de fluorescence augmente. Juste après la contraction, l'expansion du volume libre prend lieu alors que la vitesse  $K_{nr}$  continue à toujours à augmenter, cela se traduit par diminution continue de l'intensité de fluorescence au delà de la transition vitreux fluide du polymère.

Figure 37. Spectres de fluorescence  $I(T)$  du film mince de polystyrène d'épaisseur  $h=48\text{nm}$  au premier chauffage.

Dans la figure (38), on présente les spectres de l'intensité de fluorescence  $I(T)$  des films minces de polystyrène d'épaisseurs 23nm, 48nm, 89nm et 127nm respectivement. On remarque que pour les températures inférieures à  $60^\circ\text{C}$  (domaine vitreux), toutes les courbes sont superposables quelle que soit l'épaisseur initiale du film. Ensuite, l'intensité  $I(T)$  augmente pour atteindre un maximum dont sa position varie en fonction de l'épaisseur des films. Puis, à  $T > T_{\text{pic}}$ , l'intensité de fluorescence  $I(T)$  diminue de façon quasiment linéaire avec une pente de décroissance invariable qui ne dépend pas de l'épaisseur initiale des films. Dans le domaine vitreux, l'Onset diminue aussi quand l'épaisseur du film diminue. Elle varie de  $85^\circ\text{C}$  pour un film de 127nm d'épaisseur jusqu'à atteindre  $78^\circ\text{C}$  pour un film de 89nm d'épaisseur. Les films ayant une épaisseur de 48nm et 23nm présentent une valeur d'Onset similaire ( $\sim 74^\circ\text{C}$ ). On constate aussi que la hauteur du pic varie clairement avec l'épaisseur initiale du film. Plus ' $h$ ' augmente, plus la hauteur du pic augmente. Mais à partir de  $h=89\text{nm}$ , la hauteur ne varie pas. La position du maximum de  $I(T)$  à  $T_{\text{pic}}$  se décale vers les basses températures lorsque l'épaisseur diminue : Pour un film PS de 127nm d'épaisseur, la position du pic correspond à une valeur de  $105^\circ\text{C}$ , proche de la température de transition vitreux fluide du polymère en masse ( $101^\circ\text{C}$ ). Pour un film de 23nm d'épaisseur, le pic se situe à une température de  $86^\circ\text{C}$ , 15 degrés inférieur à la  $T_{\text{V-F}}$  du polystyrène massique.

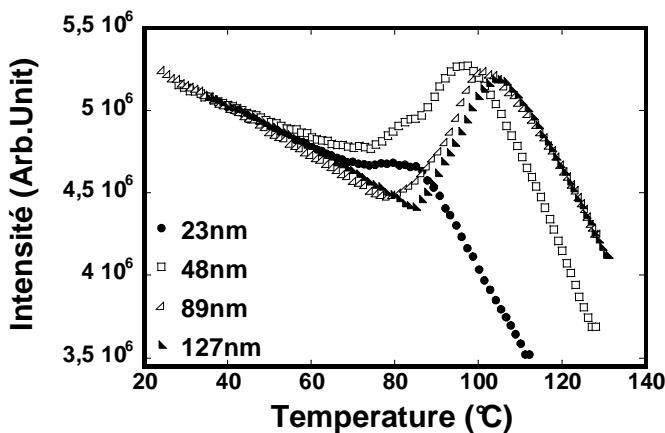


Figure 38. Spectres de fluorescence  $I(T)$  des films minces de polystyrène au premier chauffage ( $V = 8 \text{ } ^\circ\text{C/min}$ ) ;  $H = 127 \text{ nm} (\blacktriangleleft)$ ,  $H = 89 \text{ nm} (\Delta)$  ;  $H = 48 \text{ nm} (\square)$  et  $H = 23 \text{ nm} (\bullet)$ .

Miyazaki et al [41] par réflectivité des rayons X mesurent la variation de l'épaisseur ( $h$ ) des films PS supportés en fonction de la température pour des films recuits et non recuits. Dans le cas des films non recuits, ils constatent une contraction autour du  $T_{V-F}$  du film suivi d'une dilatation (figure 39) et un décalage de la transition vitreux fluide vers les basses températures quand l'épaisseur du film passe de 53,61nm jusqu'à 2,85nm . Ce comportement de contraction et de décalage de la  $T_{V-F}(h)$  observé par Miyazaki et al dans les films minces PS est quasiment similaire au comportement de la contraction et du décalage de  $T_{V-F}(h)$  observé dans notre films minces. La seule petite différence est dans la hauteur de la contraction près de  $T_{V-F}$ , qui est dans notre cas sensiblement plus dépendant de l'épaisseur que dans leurs cas. La réflectivité des rayons X est une mesure globale qui sonde toute la surface du film. La contraction des chaînes sentie par cette technique de mesure néglige probablement les contractions des chaînes coté substrat. Cela peut expliquer la différence de hauteur de contraction observé dans notre cas par les mesures de fluorescence qui est une mesure locale de tout ce qui se passe à l'intérieur du film. Ce phénomène de contraction constatée dans les films minces est réel et reflète sans aucune ambiguïté la relaxation structurelle des contraintes résiduelles induites préalablement par le spin coating.

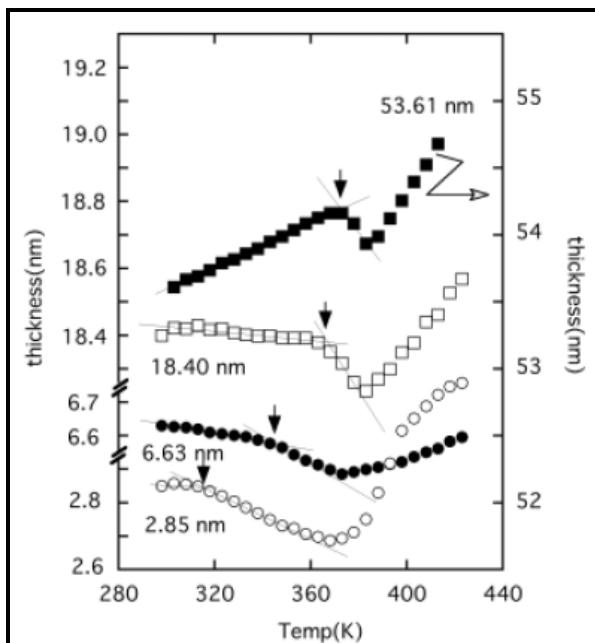


Figure 39. Variation de l'épaisseur  $h$  (nm) en fonction de la température pour des films minces de polystyrène de  $M_w = 3.03 \times 10^5$  g/mol. (a)  $h=9.32$  nm et (b)  $h = 53.61$  nm.

Dans la figure (40), on compare la courbe  $I(T)$  avant et après recuit des films PS de 23 nm et 127 nm respectivement. On remarque qu'aux faibles températures, l'intensité de fluorescence  $I(T)$  dans les films non recuits diminue de façon linéaire comme dans les films recuits avec une pente superposable. A hautes températures, l'intensité diminue de manière plus rapide dans le cas des films non recuits comparé aux films recuits. Toutefois la position du pic correspond à la température de point d'inflexion du film recuit pour toutes les épaisseurs ( $h$ ) investiguées ici (Figure 40). Puisque auparavant, nous avons montré que les points d'inflexion des courbes  $I(T)$  des films recuits de PS sous forme minces ou en masse coïncident avec leurs températures de transition vitreux fluides, on peut conclure que le maximum de la courbe  $I(T)$  trouvé dans les films non recuits représente la température où le polymère passe de l'état vitreux à l'état fluide. A  $T_{VF}$  la relaxation des contraintes est accélérée. Dans cette zone de transition, les temps de relaxation diminuent considérablement devant les temps caractéristiques de la vitesse de mesure (1/8 min).

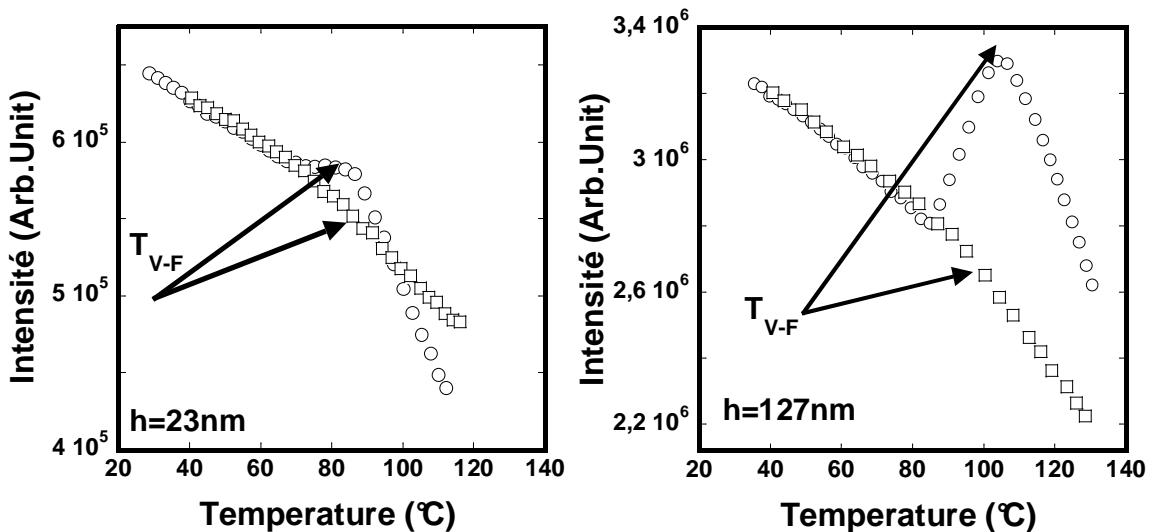


Figure 40. (a) Spectres de fluorescence  $I(T)$  des films minces de polystyrène au premier chauffage ( $\circ$ ) et au premier refroidissement ( $\square$ ). (a) film PS de 23nm d'épaisseur, (b) film PS de 127nm d'épaisseur.

Dans la figure 41, on compare la transition vitreux-fluide dans les films minces PS recuits et non recuits en fonction de l'épaisseur  $h$ . On constate que pour les épaisseurs faibles (23 et 48nm),  $T_{V-F}$  du film recuit et non recuit est similaire. Par contre, pour  $h>48$ nm, l'écart entre  $T_{V-F}$  du film recuit et non recuit augmente pour atteindre  $\approx 6$  °C pour  $h=127$ nm. Pour les films de 127 nm,  $T_{VF}$  est aussi 5 °C plus que la  $T_g$  mesurée par DSC. Le pic dans la Figure 40 correspond très probablement à une relaxation des contraintes résiduelle dans le film et donc le temps de relaxation à cette température devra être similaire au temps caractéristique de chauffe 1/8 min/°C. En effet, une vitesse de mesure de 8°C/min, correspond à un temps moyen de mesure de 7.5 s. Conventionnellement, le temps moyen à  $T=T_g^{bulk}$  est  $\sim 100s$ .<sup>ref</sup> Mais plus précisément, suite à des mesures de complaisance  $J(t)$  effectuées sur le même  $PS^{bulk}$  dans le rhéomètre ARG2 en supposant un mode de relaxation exponentiel du module de cisaillement  $G(t)$  donne un temps moyen de relaxation  $\langle\tau\rangle_{PS^{bulk}}$  de 70s (voir chapitre II pour plus de détails). L'extrapolation de la courbe  $\langle\tau\rangle_{PS^{bulk}}$  versus  $1/T$  (figure 14) à  $T=105$ °C donne un  $\langle\tau\rangle$  de 5 secondes très proche du temps moyen de la rampe de mesure de fluorescence 7.5s. Donc, le décalage entre le temps de relaxation et le temps moyen de mesure qui décale la position de la transition vitreux fluide  $T_{V-F}$  d'une valeur de 5°C.

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

Pour comparer la transition vitreux fluide dans les films recuits et non recuits on calcule le décalage de  $T_{VF}$  par rapport au polymère en masse  $\Delta T(h) = T_{VF}(h) - T_{VF}(\text{bulk})$ . En analogie avec les résultat de Torkelson et al on estime le  $\Delta T(h)$  en utilisant le film 127 nm comme référence pour le polymère en masse et on calcule  $\Delta T(h) = T_{VF}(h) - T_{VF}(127\text{nm})$ . D'autre part on peut aussi estimer le  $\Delta T(h)$  comme le décalage entre les courbes  $I(T, h)$  et la courbe  $I(T, 127\text{nm})$  (tableau 6). Dans la figure 42 on constate que le  $\Delta T(h)$  dans le cas des films non recuits diminue avec la diminution de l'épaisseur avec la même tendance que dans les films recuits de notre étude et elle est superposable avec les résultats de Torkelson et Keddie. On peut donc conclure que la contrainte résiduelle n'est pas la cause essential de la réduction de  $T_{VF}$  dans les films minces. Or, Kremer et al [42] dans une étude récente ont montré que la dynamique de  $T_{VF}$  des films minces PS supportés peut être largement affectée si le recuit des films se passe dans une atmosphère d'oxygène. L'oxydation des chaînes sous air ambiante conduit à leurs scissions, la masse moléculaire chute et par la suite la dynamique de  $T_{VF}$  se décale vers les basses températures. Si ça était la scission des chaînes qui est responsable de ce shift de  $T_{VF}$ , on aurait dû avoir dans notre cas un décalage  $\Delta T_{VF}$  dans les films recuits différent par rapport aux films non recuits. Kremer et al constatent par la suite à l'aide de mesures diélectriques [43] que la dynamique de  $T_{VF}$  des films minces de PS supportés est similaire à la dynamique du PS massique quand ses mesures sont effectuées sous Nitrogène pure. Je rappelle que ces mesures sont réalisées avec une fréquence très rapide (1200Hz) loin de la gamme des fréquences établies par Forrest et al [44]. Ce dernier n'observe aucun effet de l'environnement du recuit sur la déviation de la dynamique de  $T_{VF}$ . Maintenant, si les contraintes résiduelles qui sont à l'origine du shift de  $T_{VF}$  observé dans les films minces PS, on aurait due avoir nécessairement une différence entre le décalage  $\Delta T_{VF}(h)$  dans les films recuits et non recuits. La forme de l'intensité de fluorescence  $I(T)$  dans les films non recuits est certes un peu différente de la forme de  $I(T)$  des films recuits, mais le décalage de  $T_{VF}(h)$  est le même ce qui démontre d'une part que ce décalage est réel et pas un artefact de mesure, et d'autre par conforte les théories qui prévoient que la réduction de  $T_{VF}$  observée dans les films minces est principalement liée à un effet de surface libre.

Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

$h(\text{nm})$	Onset( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{V\text{-}F}(\text{ }^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(\text{ }^{\circ}\text{C})$ Film Non Recuit	$\Delta T(\text{ }^{\circ}\text{C})$ Film Recuit.
23	74,00	85,00	-20	-13
48	74,50	97,00	-8	-3
89	78,00	102,00	-3	-1
127	85,00	105,00	0	0

Tableau 6. Calcul de l'Onset, la position de la transition  $T_{V\text{-}F}$  ainsi que le décalage  $\Delta T$  par rapport à la courbe  $I(T)$  du 127nm.

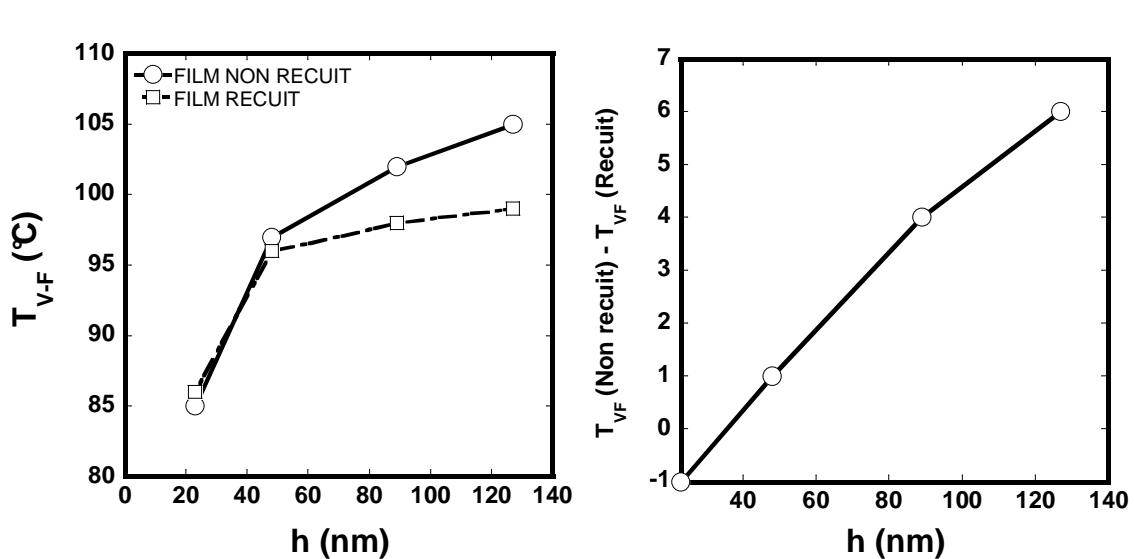


Figure 41 (a)  $T_{V\text{-}F}$  des films minces recuits et non recuits en fonction de l'épaisseur  $h$ . (b) Le décalage  $T_{V\text{-}F}(\text{film non recuit}) - T_{V\text{-}F}(\text{film recuit})$  en fonction de l'épaisseur du film PS.

Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

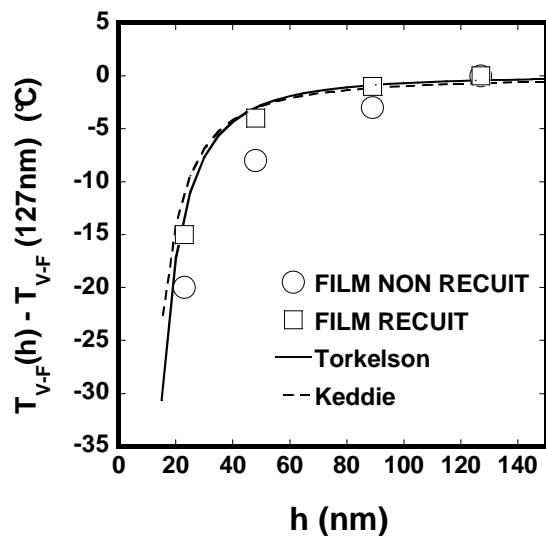


Figure 42. Le décalage  $T_{V,F}(h) - T_{V,F}(\text{bulk})$  (a)  $T_{V,F}(h) - T_{V,F}(127\text{nm})$  en fonction de l'épaisseur du film PS et comparaison avec nos résultats sur les films recuits et non recuits avec Torkelson et Keddie et al.

## 7 **La transition vitreux fluide des nanoparticules PS sur substrat**

Après avoir étudié l'effet de l'épaisseur ( $h$ ) sur la transition vitreux fluide  $T_{V-F}(h)$  des films minces PS supportés, nous avons pu constater que l'effet de la surface libre est le facteur prédominant qui contrôle la réduction de  $T_{V-F}$  dans ces films. Les nanoparticules est par conséquent un bon candidat pour tester l'effet de la surface libre sur la transition vitreux fluide  $T_{V-F}(D)$  puisque les nanoparticules présentent une surface sur volume (S/V) 6 fois supérieure à S/V d'un film mince supporté. On va commencer par étudier la  $T_{V-F}(D)$  des nanoparticules individuellement dispersées sur les substrats après recuit et ensuite la variation de  $T_{V-F}(D)$  en fonction du nombre de contact entre les nanoparticules avant recuit pour tester en plus de l'effet de la surface libre la contribution de la corrélation coopérative sur leurs transitions vitreux fluides.

### 7.1 **Préparation du dépôt des nanoparticules sur les substrats**

#### 7.1.1 **Substrats wafers de silicium et les substrats d'Inox**

On commence tout d'abord par couper des substrats de Wafer ou d'Inox<sub>(Cr+Ni)</sub> à une surface de 2 cm<sup>2</sup>. La propreté des substrats est un paramètre crucial pour éviter d'avoir des artefacts liée à la contamination au cours des mesures de fluorescence. Dans le cas des substrats Inox et wafer de silicium, on procède à un nettoyage avec le di-chlorométhane suivi par un autre rinçage à l'éthanol et on fini par un dernier rinçage à l'eau distillée plusieurs fois. Une fois l'échange d'ions des nanoparticules colloïdales par les résines échangeuses d'ions est effectuée, on rajoute initialement dans les solutions colloïdales de PS une trace de SDS (~0,04%) avant de procéder au dépôt. Ensuite, on laisse s'adsorber les nanoparticules colloïdales sur le substrat pendant 5 minutes, puis on rince immédiatement et abondamment par de l'eau distillée et on laisse sécher à l'air ambiante. Cette étape de rinçage est très importante car elle permet de retirer l'excès de matière qui peut s'agglomérer à la surface et former des agrégats.

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

On présente dans la figure 43 ci dessous le cas d'un dépôt de grosses particules PS de diamètres de 260nm et 500nm respectivement. On constate qu'on arrive à bien les disperser sur le substrat avec toutefois une densité en nombre de ces particules moins importante que dans le cas des petites particules.

Dans le cas des nanoparticules sur les substrats wafer silicium non traité, le contrôle de la dispersion est plus délicat que dans les autres substrats, avec une organisation de dispersion plus au moins aléatoire. A part les toutes petites particules de PS ( $D < 45\text{nm}$ ) ou' c'est difficile d'avoir une dispersion individuelle sur le substrat, on arrive selon ces procédures de dépôt à disperser convenablement les nanoparticules PS de diamètre supérieur à 80nm sur les différents substrats.

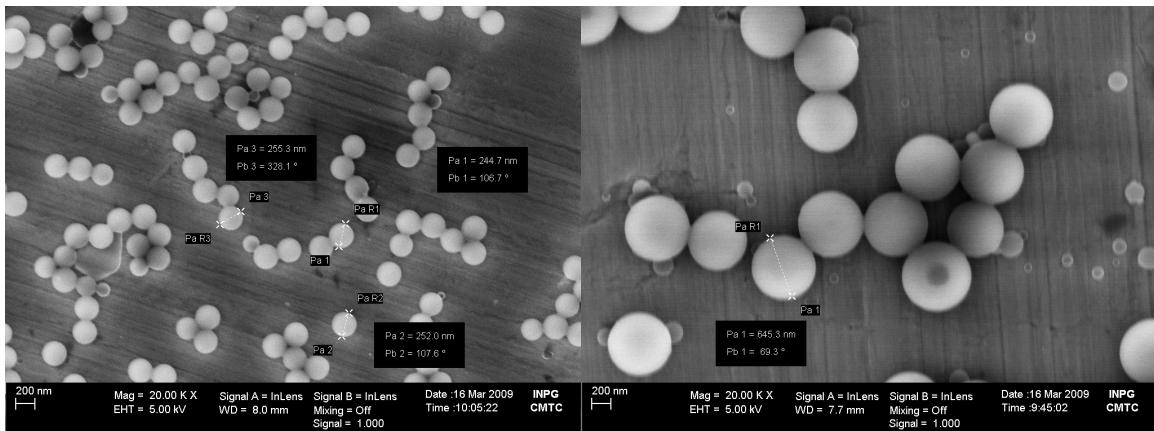


Figure 43. MEB de nanoparticules non recuites de diamètres **260 nm** (a) et **500 nm** (b) déposées sur des **substrats d'Inox(Cr,Ni)**.

### **7.1.2 Substrats wafers de silicium/PEI**

Nous avons effectué sur d'autres wafers de silicium un traitement de surface par PEI (Poly(Ethylène-Imine) branché de masse molaire  $M_w = 25K$  (figure 44) (CERMAV de Grenoble en collaboration avec Dr. Bruno Jean selon). On prépare une solution aqueuse de PEI à 2wt% dans laquelle on trompe les substrats wafers de silicium pendant 15 min. Ensuite, on procède à des lavages successifs à l'eau distillée. Par ce procédé, une fine couche de  $\sim 2\text{nm}$  de PEI [47] est adsorbée sur la surface des wafers. Le dépôt des nanoparticules PS chargées négativement se fait

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

directement sur le substrat chargé positivement. Un rinçage du dépôt par de l'eau distillée permet d'enlever l'excès de matière en surface.

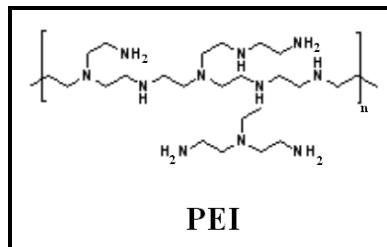


Figure 44. Formule chimique du PEI (Poly(Ethylène-Imine)).

On présente dans la figure 45 les images MEB des nanoparticules de 100nm et 45nm déposé sur wafer/PEI. On constate clairement que les nanoparticules PS 100nm sont parfaitement dispersées sur le substrat et elles sont adsorbées avec une densité d'organisation uniforme. Pour des particules de diamètre 30 nm forment des agrégats sur la surface.

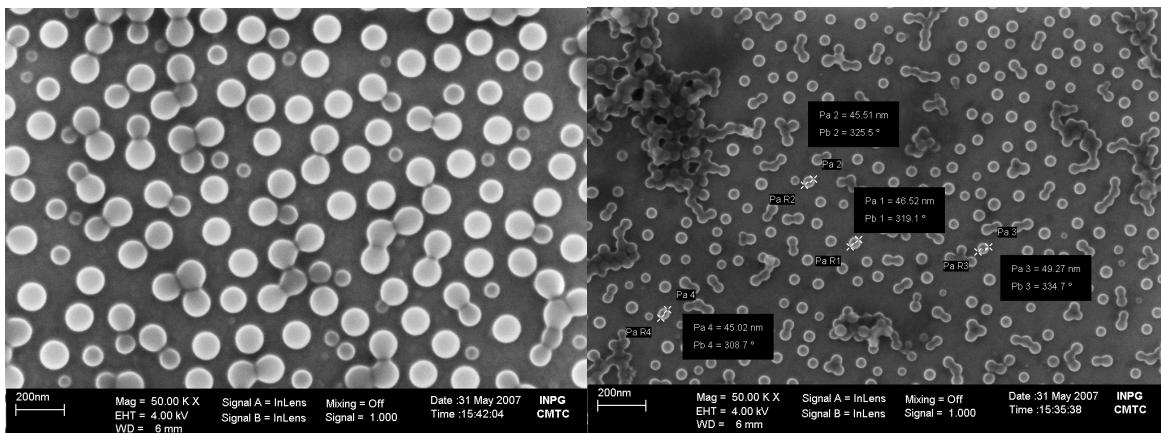


Figure 5 MEB de nanoparticules non recuites de diamètres **100 nm** (a) et **45 nm** (b) déposées sur des substrats waffer Si/PEI.

### 7.1.3 Comparaison de la fluorescence du substrat avec celle des nanoparticules

Avant de commencer la mesure de fluorescence des nanoparticules PS, on s'assure tout d'abord que la fluorescence des substrats ne contribue pas dans le signal de fluorescence des nanoparticules. Dans la figure (45(a)) ci dessous, montre le signal de l'émission de fluorescence des substrats seuls (wafers et Inox) avant dépôt des nanoparticules. On remarque que l'intensité

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

de fluorescence des deux types de substrats est négligeable devant les intensités de fluorescence des nanoparticules (figures 45(b),(c) et (d)) .

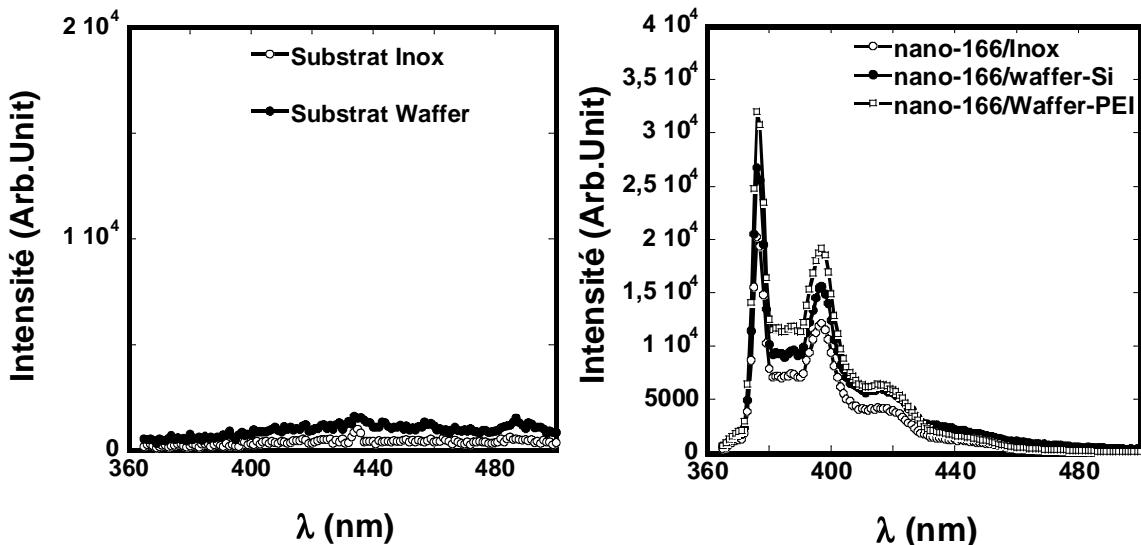


Figure 45. (a) Emission de la fluorescence des substrats d'Inox et wafer seuls avant dépôt. Emission de la fluorescence des nanoparticules individuelles de 166nm de diamètre déposées sur substrat Inox (b), wafer-PEI(c) et wafer-Si (d).

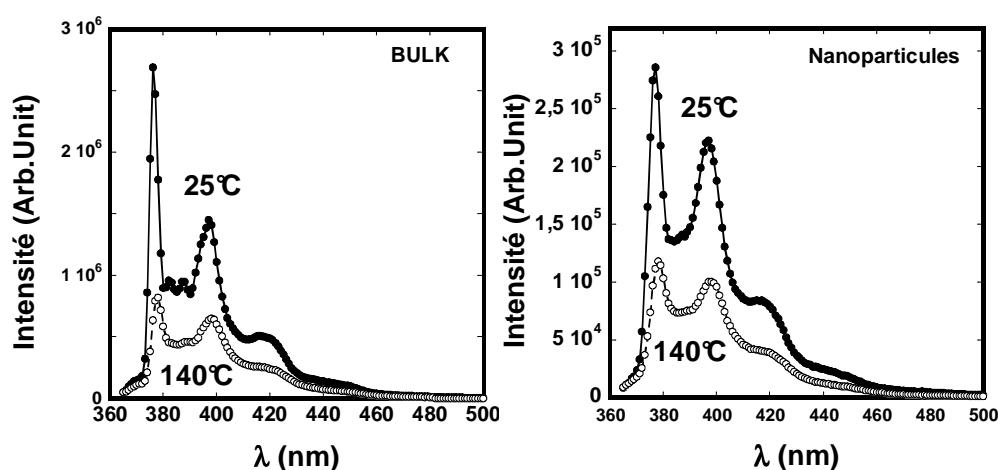
## 7.2 La transition T<sub>V-F</sub> en fonction de la taille des nanoparticules

Les particules sur substrats ont été recuites à 140 °C pendant 1 h. Les mesures de fluorescence ont été réalisées pendant le cycle de chauffe et le cycle de refroidissement avec une rampe de 8°C/min. L'intensité de fluorescence a été mesurée avec une excitation à 346 nm et une émission à 387.5 nm.

### 7.2.1 Comparaison de la transition T<sub>V-F</sub> mesurée dans les différents substrats

Dans la figure 46(a), on trace les spectres de l'émission de fluorescence des nanoparticules PS 166nm sur un substrat de wafer à 25 °C et à 140 °C. On remarque que la fluorescence des nanoparticules ne contient pas d'impureté et elle est suffisamment élevée comparée au signal du substrat pour sonder la transition vitreux fluide avec une bonne précision.

Dans la figure 47, on représente la variation de l'intensité I(T) en fonction de la température dans les nanoparticules et dans le PS en masse. Dans le cas du PS massique, la transition vitreux fluide ne dépend pas de la nature du substrat est elle est égale à T<sub>g</sub> mesurée par DSC T<sub>g</sub> = 101°C. Dans le cas des nanoparticules sur substrat le changement de pente dans I(T) prend place à une température T<sub>V-F</sub> plus faible que la T<sub>V-F</sub> du PS massique. Ce comportement est similaire à celui observé sur les films minces ce qui démontre que la réduction de T<sub>V-F</sub> dans le PS confiné est un phénomène général et il n'est pas spécifique au films minces. Ce décalage est observé dans tous les substrats utilisés ici, Inox, wafer et wafer traité PEI.



## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

Figure 46. Emission de fluorescence du polystyrène en masse (a) et des nanoparticules PS individuelles de PS 166nm avant et après recuit à 140°C pendant 1h.

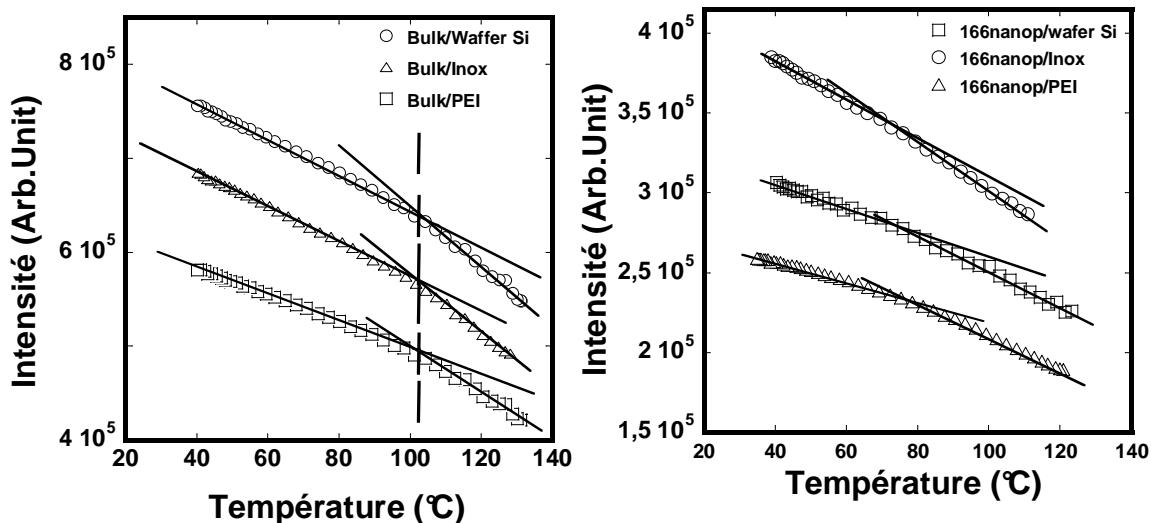


Figure 47. L'intensité de fluorescence  $I(T)$  sur les trois différents substrats du polymère en masse (a) et des nanoparticules individuelles de PS 166nm après recuit à 140°C pendant 1h.

### **7.2.2 Caractérisation de la fluorescence des différentes tailles de nanoparticules**

On a déposé des particules PS-PyBMA de différentes tailles allant de 80 nm à 500 nm sur les différents substrats. Les images MEB montrent que ces particules sont bien dispersées sur les substrats. On recuit ces particules à 140 °C pendant 60min et on mesure l'intensité de fluorescence pendant le refroidissement et pendant le chauffage.

On présente dans la figure (49(a)) les courbes de l'intensité  $I(T)$  des nanoparticules de différentes tailles (80nm, 166nm, 260nm et 500 nm) ainsi que la courbe  $I(T)$  du polymère en masse. On constate que la température de transition vitreux-fluide se décale vers les basses températures à fur et à mesure que la taille des nanoparticules diminue. On constate aussi que la différence de pentes de décroissance de  $I(T)$  avant et après le point d'inflexion diminue quand la taille des particules diminue. Dans la figure (49(b)), on trace l'évolution de  $T_{V-F}$  en fonction du diamètre des nanoparticules. On remarque que pour les particules PS de diamètres supérieurs à 260nm, la diminution de la transition vitreux fluide à partir de la  $T_{V-F}$  du polymère en masse se

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

fait d'une manière progressive. Mais au dessous d'un diamètre de particules de 166nm, la chute de  $T_{V-F}(D)$  devienne plus prononcée.

Dans la figure (50), on compare la diminution de  $T_{V-F}(h)$  dans les nanoparticules avec celle dans les films minces PS mesurés auparavant et les résultats correspondants selon les modèles de Torkelson et Keddie et al. On constate que dans le cas des nanoparticules, la taille à partir de laquelle la chute de  $T_{V-F}$  commence ( $D > 500\text{nm}$ ) est beaucoup plus importante que dans le cas des films minces ( $h \sim 50\text{nm}$ ). A partir de ce résultat, on peut conclure que les nanoparticules sur substrat présentent un décalage clair de  $T_{V-F}(D)$  au delà du doute. Cela montre que la réduction de  $T_{V-F}(h)$  n'est pas réservée exclusivement aux films minces. La réduction de  $T_{V-F}(h)$  observée ne peut être due à un effet des contraintes résiduelles vue que les particules confinées dans les nanoparticules n'ont pas de contraintes résiduelles. La réduction de  $T_{V-F}(D)$  dans les nanoparticules et la réduction de  $T_{V-F}(h)$  dans les films minces montre que ce n'est pas la taille du confinement qui contrôle ce décalage mais plutôt la surface libre. Pour cela, on va essayer de comparer la réduction  $T_{V-F}(D)$  et  $T_{V-F}(h)$  par rapport à la même surface sur volume.

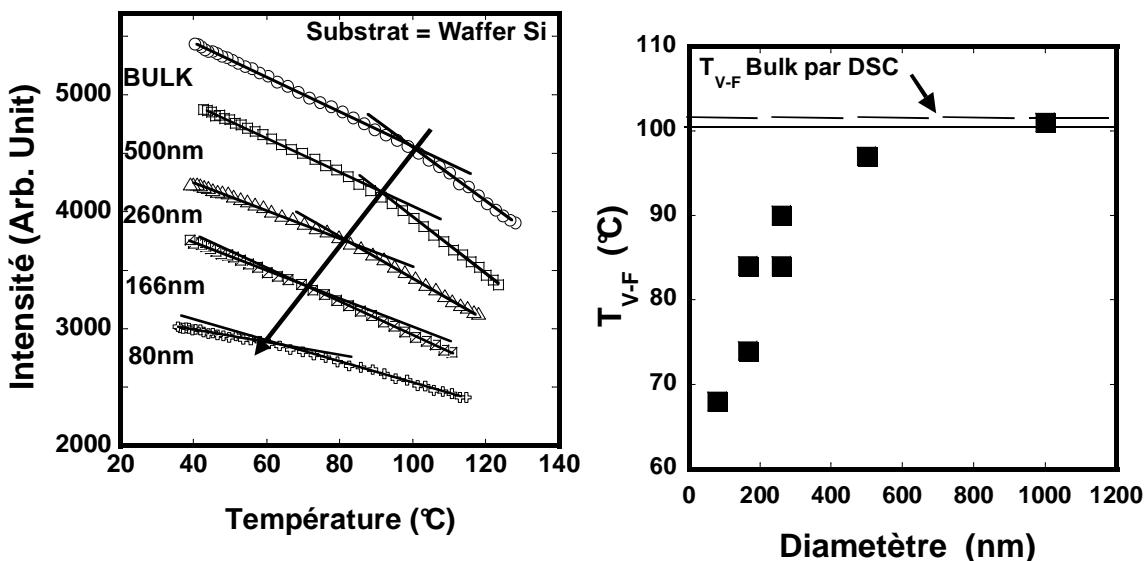


Figure 49. (a) Les intensités de fluorescence I (T) du polymère en masse (○), et des nanoparticules de polystyrène de diamètre moyen 500nm (□), 260nm (Δ), 166nm (■) et 80nm (+). (b) La température de transition vitreux fluide en fonction du diamètre des nanoparticules. (b)

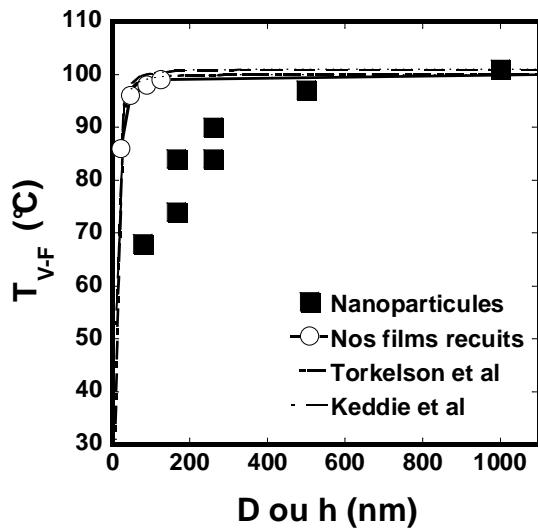


Figure 50. Comparaison de la  $T_{V-F}(D)$  dans les nanoparticules avec la  $T_{V-F}(h)$  avec nos résultats sur les films minces et selon les modèles de Keddie et Torkelson et al.

### 7.2.3 Comparaison de la réduction de (TV-F) avec les films minces pour une même S/V

#### a Caractérisation de la morphologie des particules après recuit

Lors de la mesure des échantillons par fluorescence, les nanoparticules subissent tout d'abord un premier cycle de chauffage, puis un recuit de 30 minutes à 140°C suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Tout au long de ce processus, les nanoparticules se déforment et ont tendance à s'aplatir ou même couler sur le substrat pour former une calotte. Les caractéristiques géométriques de cette calotte sont mesurées par Microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). Le MEB nous permet de visualiser et de mesurer avec précision la largeur de la calotte sphérique noté L, alors que L'AFM nous permet de mesurer la hauteur de la calotte noté d.

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

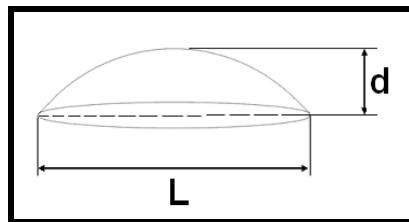


Schéma 5. Représentation de la forme d'une Calotte sphérique

Dans la Figure 51-53 on présente les images MEB et AFM des nanoparticules 80, 166, 260 nm respectivement après la première mesure de fluorescence juste à la fin du premier cycle de refroidissement. Les images MEB et AFM nous renseignent sur la structure des nanoparticules après qu'ils ont subi le processus de chauffage et refroidissement lors des mesures de fluorescence. Nous avons mesuré la hauteur  $h$  de la calotte et sa longueur  $d$ . On remarque que le rapport entre la largeur de la calotte et le diamètre initial augmente quand la taille des particules augmente (figure 54). Ça veut dire que les grosses particules s'allongent plus que les petites particules après recuit.

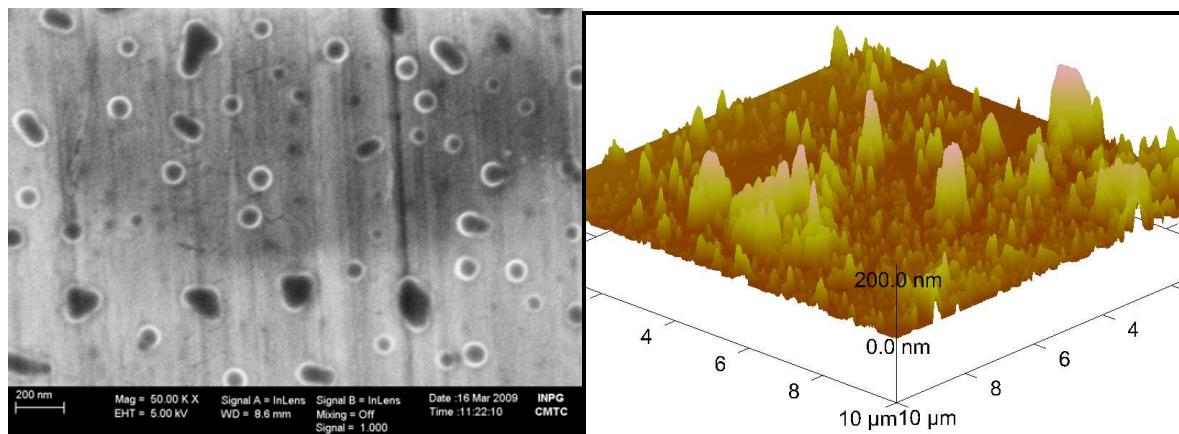


Figure 51. (a) MEB (b) image AFM de nanoparticules de 80 nm sur un substrat Wafer Silicium après la mesure de fluorescence.

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

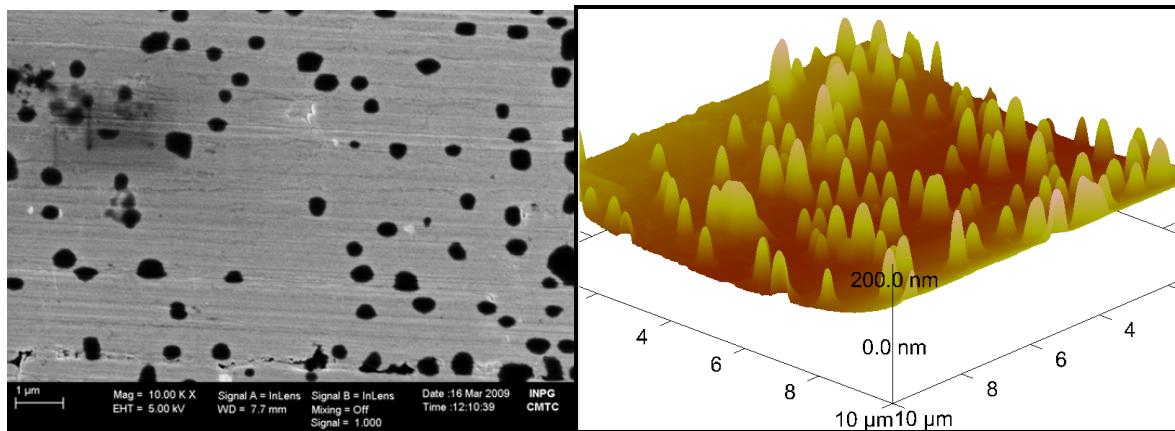


Figure 52. (a) MEB (b) image AFM de nanoparticules de 166 nm sur un substrat Wafer Silicium après la mesure de fluorescence.

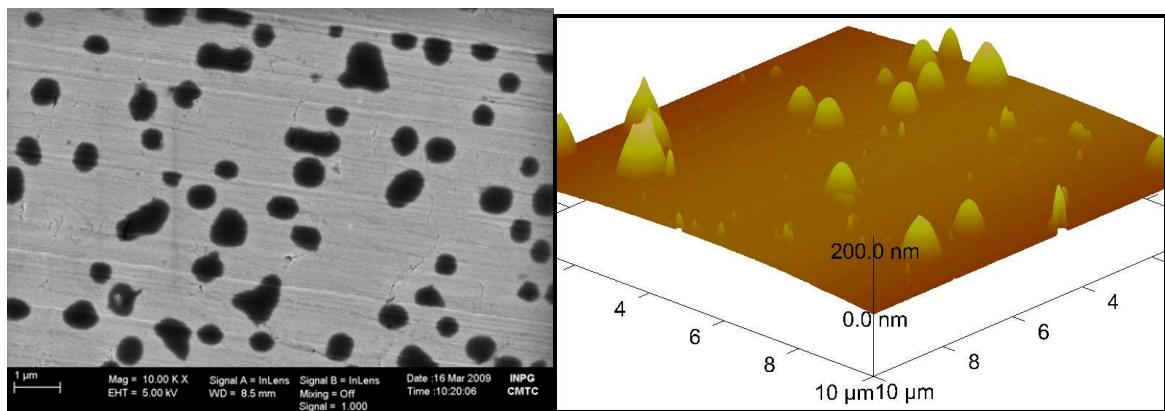


Figure 53. (a) MEB (b) image AFM de nanoparticules de 260 nm sur un substrat Wafer Silicium après la mesure de fluorescence.

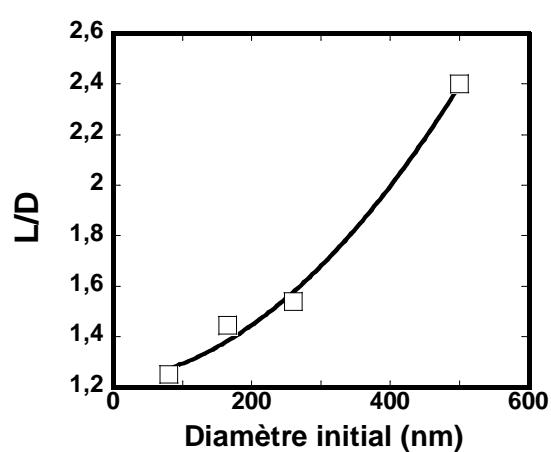


Figure 54. L'évolution du rapport L/D en fonction du diamètre initial des particules.

**b    Comparaison de  $T_{V-F}$  des nanoparticules avec  $T_{V-F}$  des films minces**

La surface d'une calotte sphérique de hauteur d et de longueur L est :  $S_{calotte} = \frac{\pi}{4} \cdot (L^2 + 4d^2)$

et le volume correspondant est :  $V_{calotte} = \frac{\pi}{24} \cdot d \cdot (3L^2 + 4d^2)$ . Le V/S d'un film mince supporté sur un substrat est égal à son épaisseur V/S = h. En utilisant les deux formules ci dessus, on calcule le volume sur surface (V/S) des calottes sphériques, puis on compare la réduction de  $T_{V-F}$  dans le cas des nanoparticules avec la réduction de  $T_{V-F}$  dans le cas des films minces équivalents ayant le même volume sur surface. La  $T_{V-F}$  des films minces équivalents est calculée en utilisant l'équation empirique de Torkelson décrite auparavant. Tous les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 7.

D(nm)	d(nm)	L(nm)	S(nm <sup>2</sup> )	V(nm <sup>3</sup> )	V/S (nm)
80	50	100	15700	2.62e+05	17
166	90	240	70650	2.41e+06	32
260	148	400	1.94e+05	1.10e+07	51
500	300	1200	1.41e+06	1.83e+08	112

Tableau 7. Caractéristiques géométriques des nanoparticules de polystyrène après recuit à 140°C et de leurs films équivalents.

A partir de la figure (59), on constate que quand on compare la réduction de  $T_{V-F}(D)$  et  $T_{V-F}(h)$  par rapport à la même surface sur volume S/V que ses films équivalents, la différence entre  $\Delta T_{V-F}(D)$  et  $\Delta T_{V-F}(h)$  devient moins prononcée. Cela, conforte l'hypothèse que plutôt c'est la surface libre qui contrôle le décalage de  $T_{V-F}(D)$  et  $T_{V-F}(h)$  dans les nanoparticules et les films minces respectivement. Par conséquent, la différence observée entre  $\Delta T_{V-F}(D)$  et  $\Delta T_{V-F}(h)$  est probablement due à une différence de la surface libre entre nanoparticules et les films minces.

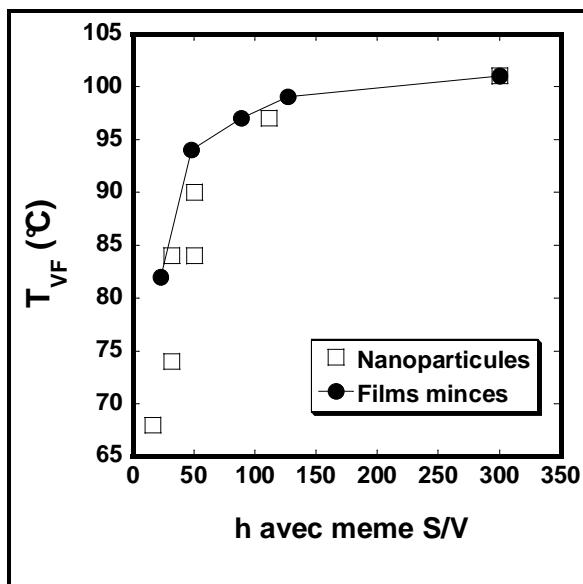


Figure 59. Comparaison par rapport avec la même volume sur surface de la  $T_{V-F}(D)$  dans les nanoparticules avec la  $T_{V-F}(h)$  avec nos résultats sur les films minces et selon les modèles de Keddie et Torkelson et al.

## **8      Effet de la corrélation sur la réduction de la transition $T_{V-F}$ des nanoparticules**

Les résultats de la réduction de  $T_{V-F}$  des nanoparticules recuites sur substrat montrent que la présence de surface libre joue un rôle primordial dans le décalage de  $T_{V-F}$ . Cependant, une des motivations à la base de l'étude de la transition vitreuse ( $T_g$ ) des films minces est d'élucider le rôle de la corrélation dynamique via la détermination de la longueur de réarrangement coopératif (CRR). En réduisant l'épaisseur ( $h$ ) du film au dessous de  $\xi_{CRR}$ , on espère trouver une dépendance de  $T_{V-F}$  avec ( $h$ ). Dans le cas des films minces, en réduisant l'épaisseur, on ne peut modifier les corrélations que dans la direction de l'épaisseur du film, alors que celles dans le plan du film seront maintenues. Si on suppose que la réduction de  $T_{V-F}$  observée dans le cas des nanoparticules individuelles est principalement liée à un effet de surface, alors que devienne cette réduction de  $T_{V-F}$  si les nanoparticules sont cette fois ci mises en contact les unes des autres ? Comment le contact entre nanoparticules va affecter le mécanisme de corrélation des chaînes ? et comment peuvent évoluer la  $T_{V-F}$  des nanoparticules en fonction du nombre de contact entre elles ? Pour cela, nous allons suivre l'évolution de la transition vitreux fluide  $T_{V-F}$  en fonction du

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

nombre de contact entre les nanoparticules. Ce nombre a été varié entre 1,4 (nanoparticules individuelles) jusqu'à 6 qui correspond au nombre de contact entre les nanoparticules dans une structure compact [46]. Les mesures de la transition vitreux fluide vont se faire avant recuit des nanoparticules, cela nous offre la possibilité d'étudier la compétition entre l'effet de la surface libre et de la corrélation entre particules sphériques.

Dans un premier lieu, on étudie les cas extrêmes entre particules individuelles et particules dans une structure compacte où chaque particule est entourée d'au moins 6 autres particules.

Les particules individuelles ont été préparées par adsorption sur substrat des particules PS de 166 nm de diamètre. Les de particules en structure compacte ont été préparées par dépôt d'un film de suspension de particules PS 166nm et séchage à température ambiante. Ceci génère un film de 1 $\mu$ m constituée de plusieurs couches de particules sphériques en contact. Nawaz et al [29] ont montré que les spectres DNPA de films préparés dans ces conditions sont constitués d'une succession de pics, ce qui démontre que les particules sont sphériques et séparées par des vides entre elles (schéma 3). Ceci montre que ces particules présentent de la surface libre à proximité des vides.

Dans la figure (60(a)), on présente la courbe de l'intensité de fluorescence I(T) au premier chauffage des particules dans une structure compacte. L'intensité diminue progressivement avec l'augmentation de la température jusqu'à 109 °C puis diminue rapidement au-delà. Ceci montre que la transition vitreux fluide se situe vers 109 °C. Quand on refait la mesure de fluorescence de ce film en refroidissement (figure 60(b)) après recuit, on trouve une valeur  $T_{V-F}$  de 101°C qui correspond à  $T_{V-F}(PS^{bulk})$ . Dans le cas du  $PS^{bulk}$ , on remarque que la valeur de  $T_{V-F}$  trouvée avant recuit (109°C) est proche de la valeur 105°C trouvée auparavant dans le film mince PS non recuit ( $h=127\text{nm}$ ). L'onset de la décroissance de la fluorescence correspond très probablement à une relaxation dans la particules et donc le temps de relaxation à cette température devrait être similaire au temps caractéristique de chauffe 1/8 min/°C. En effet, une vitesse de mesure de 8°C/min, correspond à un temps moyen de mesure de 7.5 s. Des mesures de complaisance  $J(t)$  effectuées sur le même  $PS^{bulk}$  dans le rhéomètre ARG2. En supposant un mode de relaxation exponentiel du module de cisaillement  $G(t)$ , on obtient un temps moyen de relaxation  $\langle\tau\rangle \approx 1\text{s}$  à 109 °C qui est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de chauffe.

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

Dans la figure (60(a)), on présente la courbe de l'intensité de fluorescence  $I(T)$  des nanoparticules individuelles de PS 166nm sur substrat au premier chauffage. Les courbes  $I(T)$  des nanoparticules individuelles et des particules compactes se ressemblent dans la forme mais celles des particules individuelle est décalée vers les basses températures : la diminution rapide de  $I(T)$  dan les nanoparticules se situe à 72 °C au lieu de 109°C dans le cas d'une structure compacte. Dans le cas des nanoparticules individuelles, la  $T_{V-F}$  mesurée après recuit donne aussi un grand décalage de la transition vitreux fluide comme dans la mesure de fluorescence des nanoparticules avant recuit.

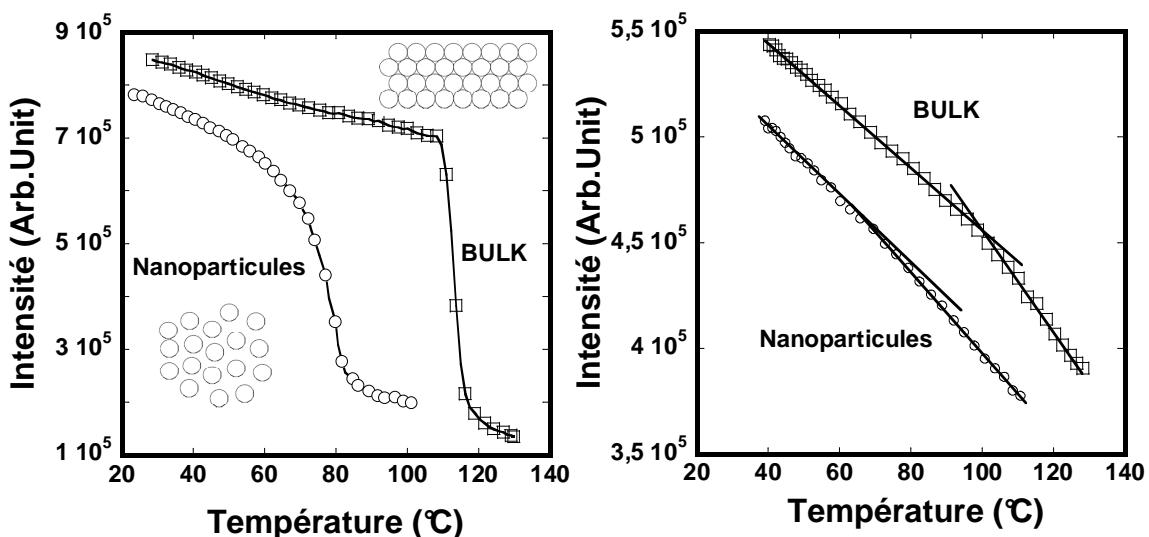


Figure 60. (a) L'intensité de fluorescence avant recuit (a) et après recuit (b) des nanoparticules individuelles 166nm et le polystyrène en masse.

Q.Nawaz et al [29 ] en utilisant la DNPA trouvent que les vides entre particules dans la structure compacte se ferment progressivement avec le temps pour des températures proche de  $T_g$ . Ils ont montré qu'il faut 1h pour fermer les vides à 100 °C et 6h pour les fermer à 95 °C (Figure 61). Ce temps est très largement supérieur au temps moyen du cycle de chauffage (10 min). Donc, même si les particules présentent de la surface libre près de 100°C pendant le cycle de chauffage on ne constate pas de décalage de la transition vitreux fluide vers la basse température comme dans les particules individuelles. Dans le cas des nanoparticules recuites étudiées auparavant, nous avons suggéré que c'est la surface libre qui contrôle leurs réductions de

$T_{V-F}$ . Cependant dans le cas des nanoparticules dans la structure compact, il y'a les corrélations entre particules qui s'ajoute. On va essayer dans la suite de varier progressivement cette corrélation en variant le nombre de contact entre les particules.

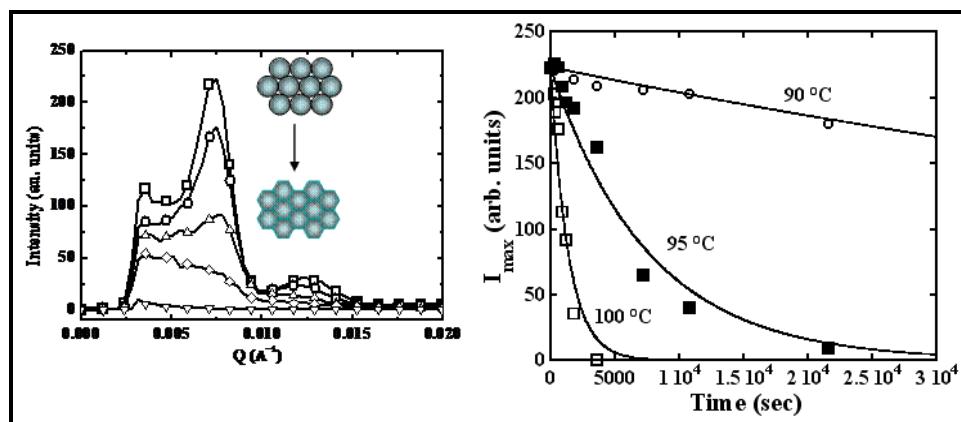


Figure 61. (a) Spectre DNPA d'un film massique de nanoparticules 93nm avant recuit (□) et après recuit 30 min (■), 60 min (○), 2hrs (●), 3hrs (Δ) et 6hrs (▲). (b) L'évolution avec le temps de recuit de l'intensité au 1ere pic  $I(q=q_{\text{pic}})$  des nanoparticules 93nm à 100°C (□), 95°C (■) et 90°C (○).

### 8.1 Méthode de dépôt des nanoparticules

Nous avons choisi une particule de polystyrène ayant une taille de 166nm pour étudier l'effet du nombre de contact entre elles sur la  $T_{V-F}$ . On procède à la préparation de différentes dilutions à partir d'une solution mère de particules 166nm, en ajoutant progressivement différentes quantités d'eau. La procédure de préparation du substrat (nettoyage) et de dépôt des particules colloïdales sur le substrat est la même que la procédure décrite auparavant dans la section précédente. Par cette méthode, nous avons réussi à avoir six différents dépôts contenant une concentration en nombre de particules sur le substrat différente les unes des autres (voir les images MEB, figures 62, 63 et 64).

### 8.2 Caractérisation du nombre de contact entre particules

Le nombre de contact entre particules dans chaque échantillon est calculé à partir des images de la microscopie électronique à balayage (MEB) sous un agrandissement de 20.000. Le nombre de contacts est calculé manuellement sur 200 différentes billes sur l'image MEB de chaque échantillon.

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

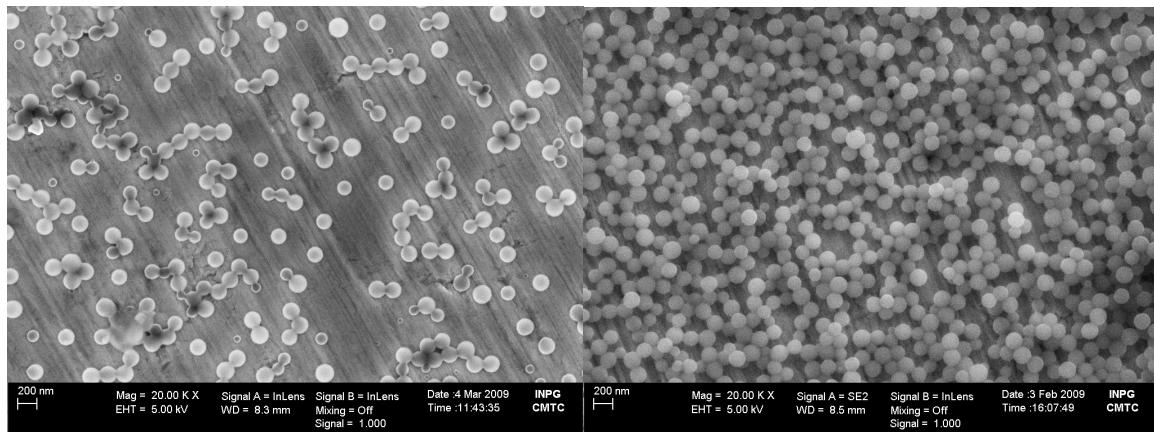


Figure 62. Vue MEB de l'échantillon1 (a) et l'échantillon2 (b) des nanoparticules 166nm

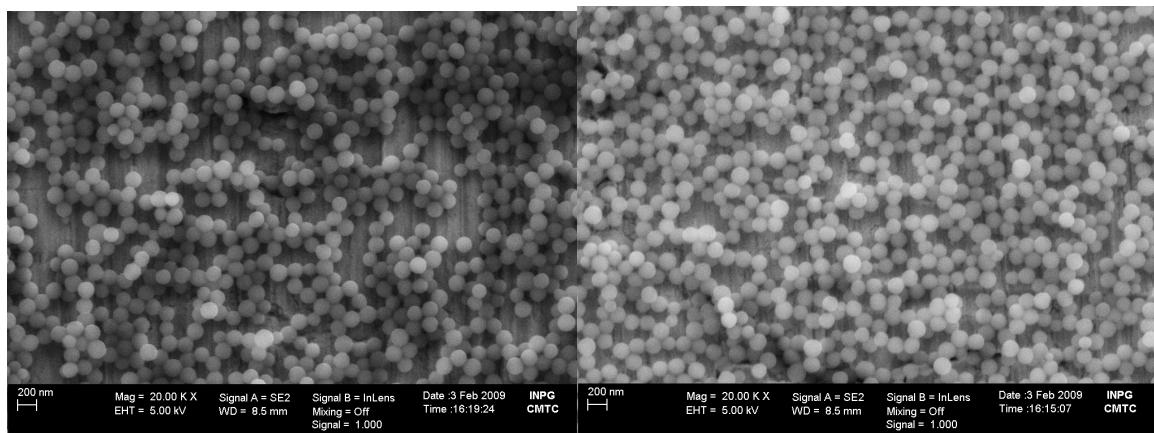


Figure 63. Vue MEB de l'échantillon3 (a) et l'échantillon4 (b) des nanoparticules 166nm

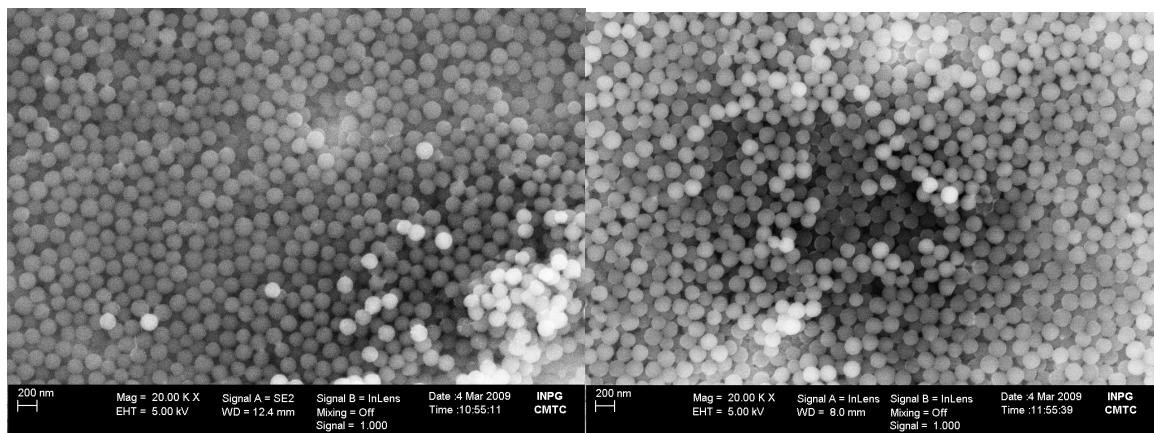
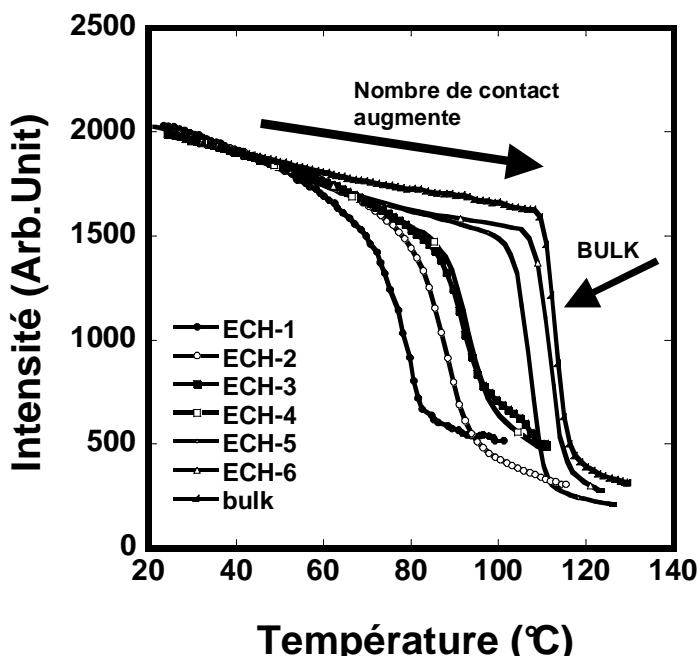


Figure 64. Vue MEB de l'échantillon 5 (a) et l'échantillon 6 (b) des nanoparticules 166nm

### 8.3 Variation de $T_{V-F}$ en fonction du nombre de contact entre particules

On présente dans la figure 65 les intensités de fluorescence  $I(T)$  au premier cycle de chauffage effectuées à une vitesse constante de chauffe de 8°C/min pour les six échantillons étudiés. Les courbes sont normalisées par rapport à 40°C. On remarque que toutes les courbes des intensités  $I(T)$  sont superposables dans le domaine des basses températures (domaine vitreux). Puis, on assiste à une chute brutale de l'intensité de fluorescence à partir d'une certaine température qui dépend du nombre de contact de chaque échantillon et de la transition vitreux fluide de chaque échantillon. Au delà de 120°C, on assiste à un aplatissement des courbes  $I(T)$ .

Figure 65. Spectres de fluorescence  $I(T)$  en fonction de la température avant recuit pour l'échantillon 1 jusqu'à l'échantillon 6.

N° Echantillon	Nombre de contact	$T_{V-F}$ (°C)
1	1,4	72,30
2	3,27	79,40
3	3,78	86,25
4	3,49	87,70
5	4,30	103,00
6	5,01	107,85

## Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

bulk	6	109,60
------	---	--------

Tableau 8. Nombre de contact et la position du pic au premier cycle de chauffage pour les six échantillons de nanoparticules 166nm étudiés.

On trace dans la figure 66 l'évolution de la transition vitreux fluide avec le nombre de contacts entre particules ainsi que le décalage  $\Delta T(^{\circ}\text{C})$  des courbes  $I(T)$  par rapport à la courbe du polystyrène en masse (Bulk). On constate que plus le nombre de contacts diminue, plus la transition vitreux fluide se décale progressivement vers les basses températures. Cela veut dire que le décalage de la transition vitreux fluide des nanoparticules augmente à fur et à mesure que le nombre de contact entre particules diminue. Quand le nombre contact est égal à 6, le comportement des nanoparticules est un comportement du polystyrène en masse ( $T_{V-F}$  proche de  $T_{V-F}(\text{PS}^{\text{bulk}})$ ). Ce résultat peut suggérer que les mouvements coopératifs entre une particule et une autre atténuent le décalage de la transition vitreux fluide  $T_{V-F}$ . Nos particules ont une taille de 166 nm qui est largement supérieure aux estimations  $\xi_{\text{CRR}}$  comme définie par Adams et Gibbs  $\xi_{\text{CRR}} \approx 3-4$  nm. Donc il est plus facile d'accepter que le contact entre particules atténue localement les perturbations en surface autour du point de contact entre particules.

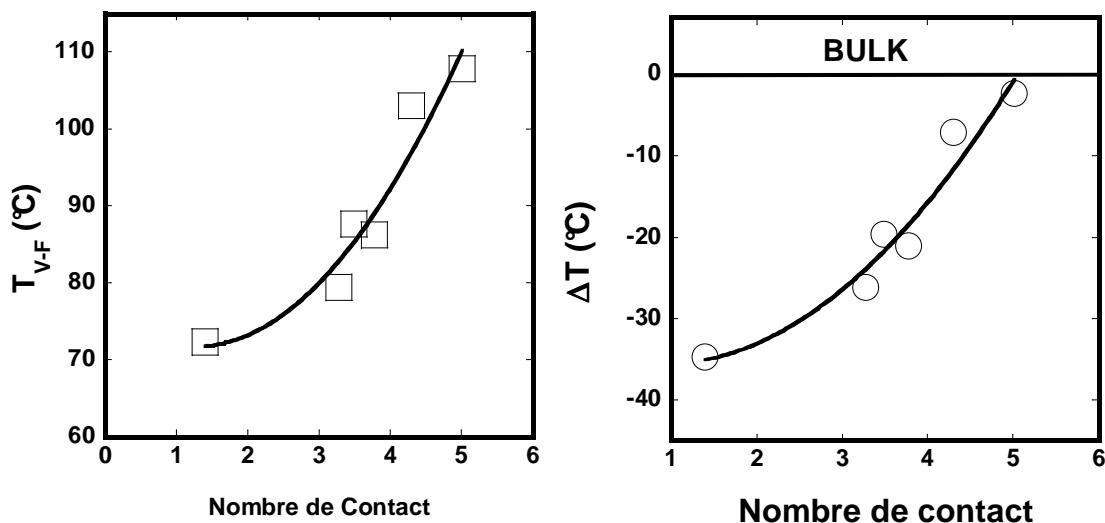


Figure 66. Position du pic (a) et le décalage  $\Delta T(^{\circ}\text{C})$  en fonction du nombre de contact entre particules de polystyrène 166nm.

## **IV. CONCLUSION**

D'après cette étude, nous avons pu constater que ce n'est pas la taille du confinement qui contrôle le shift de  $T_{V-F}$  des polymères confinés dans les nanoparticules et dans les films minces, mais c'est la surface libre plutôt qui est le paramètre le plus prédominant. Nous avons démontré que l'effet des contraintes résiduelles induites par le spin coating ne peut pas être à l'origine de la réduction de  $T_{V-F}$  observée dans les films minces. Nous avons pu constater aussi que le recuit n'affecte pas la transition vitreux fluide des polymères confinés dans les nanoparticules ou dans les films minces. L'oxydation et la scission des chaînes est exclue comme étant un facteur pouvant affecter la réduction de  $T_{V-F}$ . La polydispersité des chaînes polymères n'a pas montré un effet sur le décalage de  $T_{V-F}$ . La comparaison de la réduction de la transition vitreux fluide  $\Delta T_{V-F}(D)$  dans les nanoparticules avec la réduction de la transition vitreux fluide  $\Delta T_{V-F}(h)$  dans les films minces a montré clairement que le décalage de  $T_{V-F}$  observé dans les nanoparticules est un phénomène réel et pas un artefact de mesure. A surface sur volume égale, on trouve la même réduction  $\Delta T_{V-F}(D)$  dans les nanoparticules individuelles que  $\Delta T_{V-F}(h)$  dans les films minces, ce qui prouve et sans aucune ambiguïté que c'est la surface libre qui contrôle cette réduction et pas la taille de confinement. Toutefois, nous avons démontré et c'est une première que le contact entre nanoparticules réduit l'effet de la surface libre. Nous avons démontré aussi qu'un nombre de contact entre nanoparticules supérieure ou égale à 6 inhibe complètement l'effet de la surface libre sur la réduction de  $T_{V-F}(D)$ . Le contact entre particules atténue localement les perturbations à la surface autour de la zone de contact et par conséquent atténue l'effet de la surface libre.

## V. Références

- 1 Beaucage G. ; Composto R. ; Stein R.S. Journal Of Polymer Science, 1993, 31, 319
- 2 Keddie J.L. ; Jones R.A.L. ; R.A. Cory. Europhysics Letters, 1994, 23, 579
- 3 Reiter G. Europhysics Letters, 1993, 23, 579
- 4 Keddie J.L. ; Jones R.A.L Journal Of Isreal Chemical Society, 1995, 35, 21
- 5 Orst W.J. ; Van Zanten J.H. ; Wu W-L ; Satija S.K. Physical Review Letters, 1993, 71, 967
- 6 Forrest J.A. ; Dalnoki-Veress K. ; Dutcher J.R. Physical Review E, 1997, 56, 5705
- 7 Forrest J.A. ; Dalnoki-Veress K. ; Stevens J.R. ; Dutcher J.R. Physical Review Letters, 1996, 77, 4108.
- 8 Ellison, C. J.; Torkelson, J. M.; Nature Materials 2003, 2, 695-700.
- 9 Kawana, S.; Jones, R.A.L.; Phys. Rev. E 2001, 63, 021501
- 10 Forrest J.A. ; Dalnoki-Veress K. ; Dutcher J.R. Physical Review E, 1997, 56, 5705
- 11 Rivillon, S.; Auroy, P.; Deloche, B.; Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 499-502.
- 12 Priestley, R. D.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M.; Macromolecules 2005, 38, 654-657.
- 13 Sharp, J. S.; Forrest, J. A.; Dielectric And Ellipsometric Studies Of The Dynamics In Thin Films Of Isotactic Polymethylmethacrylate With One Free Surface, Phys. Rev. E. 2003, 67, 031805.
- 14 Ellison, C. J.; Mundra M. K.; Torkelson, J. M.; Macromolecules 2005, 38, 1767-1778.
- 15 Hall, D. B.; Hooker, J. C.; Torkelson, J. M.; Macromolecules 1997, 30, 667–669.
- 16 T. Miyazaki K, Nishida And T. Kanaya1, Physical Review E 69, 022801 (2004).
- 17 Grohens, Y.; Hamon, L.; Reiter, G.; Soldera, A.; Holl, Y.; Eur. Phys. J. E. 2002, 8, 217-224.
- 18 Cinzia Rotella, Simone Napolitano, And Michael Wunbenhorst, Macromolecules, 2009, 42(5), Pp. 1415-1417

Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

- 19 Serghei A. ; Huth H. ; Schellenberger M. ; Schick C. ; Kremer F, Pysical Review E, 2005, 71(1), Pp. 061801.1-061801.4
- 20 A. Serghei, H. Huth, C. Schick, And F. Kremer, Macromolecules, 2008, 41, 3636-3639
- 21 Fakhrai, Z.; Forrest, J. A.; Probing Slow Dynamics In Supported Thin Films, Phys. Rev. Lett. 2005, 95, 025701.
- 22 A. N. Raegen, M. V. Massa, J. A. Forrest And K. Dalnoki-Veress, The European Physical Journal E, 2008, 27(4), Pp. 375-377
- 23 Fakhraai, Z.; Forrest, J. A.; Measuring The Surface Dynamics Of Glassy Polymers, Science 2008, 319, 600–604.
- 24 Toshiji Kanaya, Rintaro Inoue, Kazuko Kawashima, Tsukasa Miyazaki, Itaru Tsukushi, Kaoru Shibata, Go Matsuba, Koji Nishida, And Masahiro Hino, Journal Of The Physical Society Of Japan , 2009, 78( 4), 041004
- 25 Http://Permittivity.Org/Tutorial%20pdf/Bds-Tut-09-Wubbenhorst.Pdf
- 26 Sasaki, T.; Shimizu, A.; Mourey, T. H.; Thurau, C. T.; Ediger, M. D.; J. Chem. Phys. 2003, 119, 8730-8735.
- 27 Herminghaus, S.; Seemann, R.; Landfester, K.;, Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 017801.
- 28 Rharbi, Y.; Phys. Rev. E 2008, 77, 031806.
- 29 Q.Nawaz, Thèse D'université, Gu, 2010, 230p
- 30 Rafik Loutfy, Pure & App!. Chem., 1986, 58(6), Pp. 1239-1248
- 31 J. Macromol. Sci.—Pure Appl. Chem., A38(5&6), 467–486 (2001).(Ext Molaire)
- 32 B. Valeur, Molecular Fluorescence. Principles And Applications, Wiley-Vch, Weinheim, 2002
- 33 Yaşar Yılmaz, Physical Review E 66, 052801 – 2002
- 34 Yaşar Yılmaz, The Journal Of Chemical Physics 126, 224501 (2007)
- 35 Torkelson. David B. Hall , Patrick Underhill , John M. Torkelson Polymer Engineering And Science, 38(12), 1998, P 2039-2045

Chapitre VI : Mesure de Tg des nanoparticules sur substrat par fluorescence

- 36 Ellison, C. J.; Mundra M. K.; Torkelson, J. M.; Macromolecules 2005, 38, 1767-1778.
- 37 K. Dalnoli-Veress, J. A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, And J. R. Dutcher, Phys. Rev. E. 63, 031801 (2001)
- 38 Reiter, G.; Eur. Phys. Lett. 1993, 23, 579–84
- 39 Brulet A. ; Boué F. ; Menelle A. ; Cotton J.P. Macromolecules, 2000, 33, 997
- 40 Ronald L. Jones And Sanat K. Kumar, Derek L. Ho And Robert M. Briber, Thomas P. Russell, Macromolecules, 2001, 34 (3), Pp 559–567
- 41 T. Miyazaki K, Nishida And T. Kanaya1, Physical Review E 69, 022801 (2004).
- 42 A. Serghei And F. Kremer, Progress In Colloid And Polymer Science, 2006, 132, Pp. 33-40
- 43 A. Serghei, H. Huth, C. Schick, And F. Kremer, Macromolecules, 2008, 41, 3636-3639
- 44 A. N. Raegen, M. V. Massa, J. A. Forrest And K. Dalnoki-Veress, The European Physical Journal E, 2008, 27(4), Pp. 375-377
- 45 Qamar Nawaz, Yahya Rharbi, Gfp 2008, Lyon : France (2008)
- 46 Percus, J. K.; Yevick, G. J. Phys. Rev. 1958, 110, 1–13
- 47 Róbert Mészáros Laurie, Thompson, Imre Varga, And Tibor Gilányi, Angmuir, 2003, 19 (23), Pp 9977–9980
- 48 U. Gaur And B. Wunderlich, Macromolecules 13, 1618 \_1980
- 49 C.M. Roland, K.J. McGrath, R. Casalini, Journal Of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 4910–4914

# Conclusion générale

---

Nous avons porté un intérêt particulier au début à l'étude de la structures des petites particules PS (30nm) dans différentes matrices polymères. Différents paramètres physico-chimiques rentrent en jeu : la taille et la nature des particules de la matrice, la force ionique du mélange, la concentration massique des particules PS, etc. Toutefois, on constate que pour espérer avoir une meilleure dispersion des petites particules PS dans les nanomélanges, il faut de préférence avoir des potentiels électriques similaires entre les inclusions et la matrice, comme c'est le cas du système PS/PBMA. Pour les grosses particules de polystyrène, tout en gardant les mêmes conditions de préparation, ne s'agrègent pas et quelle que soit la nature du polymère (PBMA, PBA ou hPS). Ainsi, le couple DPS/PBMA est un bon candidat pour étudier la dynamique et la transition vitreuse des nanoparticules DPS dans les nanoblends. Les conclusions précédentes nous ont permis de contrôler de manière individuelle la dispersion des inclusions de polystyrène dans la matrice PBMA. Ensuite, nous avons réussi à définir une nouvelle méthode pour sonder la dynamique à longue échelle des nanoparticules DPS dans ces nanomélanges via la diffusion des neutrons aux petits angles. On conclut que la déviation de la dynamique des particules DPS par rapport à la dynamique du DPS massique est plutôt la conséquence d'une variation de l'énergie d'activation du système. En effet, les mesures de fluorescence sur le même système nanoblast DPS/PBMA ont révélé aucune réduction de Tg des nanoparticules PS quand elles sont entourées par la matrice PBMA. Cependant, un élargissement des courbes de fluorescence I(T) est constaté dans les nanoblends comparées aux courbes I(T) du polystyrène en masse.

Dans le cas des nanoparticules PS sur substrat, nous avons démontré que l'effet des contraintes résiduelles induites par le spin coating ne peut pas être à l'origine de la réduction de Tg observée dans les films minces. Nous avons pu constater aussi que le recuit n'affecte pas la transition vitreuse des polymères confinés dans les nanoparticules ou dans les films minces. L'oxydation et la scission des chaînes est exclue comme étant un facteur pouvant affecter la réduction de Tg. La polydispersité des chaînes polymères n'a pas montré un effet sur le décalage de Tg. La comparaison de la réduction de la transition vitreuse [ $\Delta T_g(D)$ ] dans les nanoparticules avec la réduction de Tg [ $\Delta T_{V-F}(h)$ ] dans les films minces a montré clairement que le décalage de Tg observé dans les nanoparticules est un phénomène réel et pas un artefact de mesure. À surface sur volume égale entre particules et films minces, on trouve la même réduction de Tg dans les nanoparticules individuelles sur substrat et  $\Delta T_g(h)$ .

dans les films minces, ce qui prouve sans aucune ambiguïté que ce n'est pas la taille de confinement mais c'est la surface libre qui contrôle cette réduction de Tg. Toutefois, nous avons démontré et c'est une première que le contact entre nanoparticules réduit l'effet de la surface libre. Nous avons démontré qu'un nombre de contact entre nanoparticules supérieure ou égale à 6 inhibe complètement l'effet de la surface libre sur la réduction de Tg(D). Nous avons interprété ce résultat par le fait que la longueur de corrélation ou de réarrangement coopératif  $\xi_{\text{CRR}}$  dépend du nombre de contact entre particules. Une augmentation du contact induit une diminution de  $\xi_{\text{CRR}}$  et par conséquent une augmentation de la transition vitreux fluide des polymères confinés.

## **Annexe**

### **Production Scientifique:**

#### **Publications:**

- A Novel Method for Studying the Dynamics of Polymers Confined in Spherical Nanoparticles in Nanoblends , **M.Yousfi**, L.Porcar, P.Lindner, F.Boué, Y.Rharbi – Macromolecules, 2009, 42 (6), pp 2190–2197
- Methods for probing the long range dynamic of confined polymer in nanoparticles using small angles neutrons scattering, Y.Rharbi, **M.Yousfi**, L.Porcar, Q.Nawaz – Canadian Journal of Chemistry, 2010, 88(3), pp 288-297

#### **Conférences et Proceedings:**

- Nanomechanical properties of nanoconfined polystyrene nanoparticles in nanoblends, **M.Yousfi**, Y.Rharbi, 18ÈME Congrès Français de Mécanique - Grenoble - August 2007
- Glass transition of spherical polystyrene nanoparticles  
**M.Yousfi**, Y.Rharbi, ILL Soft Matter User Meeting – Grenoble November 2006
- Nanomécanique et transition vitreuse des polymères confinés dans des nanoparticules, **M.Yousfi**, Séminaire Annuel du Cluster de Recherche Macodev – Sévrier March 2008
- Une nouvelle méthode pour étudier la diffusion et la nanomécanique de polymères nanoconfinés, **M.Yousfi**, Y.Rharbi, Colloque National GFP – Lyon November 2008
- A novel method for studying the dynamics of nanoconfined polymers in nanoscopic domains using small angles neutrons scattering  
**M.Yousfi**, Studying Kinetics with neutrons, SKIN – Grenoble October 2009
- The Dynamic of Confined Polymer in Nanoparticles  
**M.Yousfi**, Q.Nawaz, Y.Rharbi, Dynamics in Confinement, 4th International Workshop on Dynamics in Confinement – Grenoble March 2010