

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :

Science des Matériaux

présentée

par **M. Jean-Christophe CASTAING**

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

**Stabilisation stérique de petites particules de silice
monodisperses en solvant organique par greffage de longues
chaînes de polydiméthylsiloxane et applications**

soutenue le 19 Janvier 1996

devant le jury composé de :

Mme C. ALLAIN (rapporteur)
M. M. COHEN-STUART (rapporteur)
MM. P. AUROY
L. AUVRAY
P.-G. de GENNES
J. LIVAGE
A. POUCHELON

Ce travail a été effectué au Laboratoire Léon Brillouin. J'y ai été accueilli par Marianne Lambert et Gérard Jannink. Je tiens à les remercier ainsi que Jean Rossat-Mignot, Christiane Taupin, Charles de Novion et José Texeira qui leur ont succédé à la direction du laboratoire.

Je veux également remercier Loïc Auvray qui a dirigé cette thèse. Il m'a initié à la physique des colloïdes et a su me faire partager son enthousiasme pour ce domaine. Son optimisme et son sens de la pédagogie ont accompagné mon travail. Je lui suis très reconnaissant pour son aide et ses encouragements, ils ont été décisifs dans les moments où tout paraissait "bloqué".

Je suis particulièrement redevable à Philippe Auroy qui a également participé à l'encadrement de ma thèse. J'ai beaucoup appris à son contact et je voudrais lui témoigner toute ma reconnaissance pour sa grande disponibilité et pour ses conseils. Les échanges permanents que nous avons eus ont soutenu ce travail et sont pour beaucoup dans sa réussite.

Ma reconnaissance va également à Catherine Allain avec qui j'ai effectué les expériences de rhéologie. L'accueil qui m'a été réservé dans son laboratoire sera parmi les meilleurs souvenirs de cette thèse. Je voudrais lui dire combien il m'a été agréable de travailler avec elle. J'associe évidemment à mes remerciements Michel Cloitre et François Parisse. J'espère que mon utilisation prolongée du rhéomètre à bille n'a pas trop perturbé leur travail.

Cette thèse a été financée par la société Rhône-Poulenc. Je tiens à remercier Alain Pouchelon pour ses conseils et sa compréhension vis à vis des difficultés expérimentales que j'ai rencontrées au début de ma thèse. Merci également à tous les chercheurs de Rhône-Poulenc qui ont pris sur leur temps pour se pencher sur les problèmes que je leur ai soumis.

Pierre-Gilles de Gennes m'a fait l'honneur d'accepter de participer à mon jury de thèse. Je lui en suis particulièrement reconnaissant. Je remercie le professeur Cohen-Stuart qui a bien voulu être rapporteur et a accepté le travail que constitue la lecture d'une thèse en français. J'associe à ces remerciements le professeur Livage qui a également donné son accord pour juger ce travail.

Yamina Mir a effectué sa thèse en même temps que moi, sur un sujet voisin. Je ne compterai pas les discussions que nous eues, les petits ou les grands "coups de main" que nous nous sommes donnés. Notre collaboration a permis dans une grande mesure d'enrichir notre travail. Qu'elle soit assurée de ma reconnaissance et de mon amitié.

Merci à tous ceux qui au LLB ont consacré de leur temps à m'aider et à me conseiller. Les discussions que j'ai eues avec M. Daoud, M. Adam, A. Lapp, L.T. Lee et P. Keller ont été particulièrement enrichissantes. Merci également à J.P. Cotton, G. Jannink, A. Menelle, L. Noirez, F. Boué, A. Brulet et D. Lairez.

Les expériences de spectroscopie infra-rouge ont été réalisées au Collège de France puis à l'Institut Curie. Je remercie tous ceux qui m'y ont accueilli, en particulier H. Hervet, L. Léger et P. Bassereau.

J. Keller et A. Buteau ont toujours répondu avec bonne humeur à mes appels à l'aide concernant l'informatique. Je voudrais leur dire ma reconnaissance. Merci également pour leur aide à C. Marais et C. Abraham. Les nombreux problèmes techniques posés par la partie expérimentale ont pu être résolus grâce à l'efficacité et l'enthousiasme de M. Petro, X. Agostini, C. Thomas et T. Krebs. Une fois encore, merci.

L'atmosphère de solidarité, de travail et d'humour qui a caractérisé l'équipe que formaient les "thésards" (ou post-docs) du laboratoire sera incontestablement un des souvenirs marquants de ces années de thèse. Je voudrais assurer de mon amitié Anne et Jyotsana, avec qui j'ai partagé mon bureau, Bénédicte, Yahya, Kalyana, Marie-Noëlle, Emmanuel, Véronique, Eric, Jean-Marc et Roland.

Merci enfin à tous ceux qui m'ont aidé dans la relecture du manuscrit, et tout particulièrement à Florence qui m'a conseillé certaines retouches stylistiques.

Notations

$\gamma(\mathbf{N.m}^{-2})$	énergie interfaciale
$\Gamma(\text{mg}/\text{m}^2)$	densité surfacique de matière
$\Gamma(\mathbf{x})$	fonction gamma d'Euler
$\delta(\mathbf{J})$	énergie d'adsorption d'un monomère
$\varepsilon_o (\text{Cb.V}^{-1}.\text{m}^{-1})$	constante diélectrique ($\varepsilon_o = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Cb.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$)
ε_r	constante diélectrique relative
$\eta(\mathbf{N.s.m}^{-2})$	viscosité
$[\eta]$	viscosité intrinsèque
Θ	symbole des solvants théta
θ	exposant lié à la variation du module élastique
$\kappa^{-1}(\text{m})$	longueur de Debye
κ	exposant lié à la variation de la viscosité
$\lambda(\text{m})$	longueur de Gouy-Chapman
$\mu(\mathbf{J})$	potentiel chimique
$\xi(\text{m})$	dimension d'un blob
$\Pi(\mathbf{N.m}^{-2})$	pression osmotique
$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	masse volumique
$\sigma(\text{Cb.m}^{-2})$	charge surfacique
$\tau(\mathbf{Pa})$	contrainte
$\tau(\text{s})$	temps caractéristique
τ	rapport de masses
$\Phi(\mathbf{x})$	fraction volumique en monomères
$\Psi(\mathbf{V})$	potentiel électrique
$\omega(\text{rad}/\text{s})$	fréquence
$\mathbf{A}(\mathbf{J})$	constante de Hamaker
$\mathbf{A}_2(\text{cm}^3.\text{g}^{-2})$	second coefficient du viriel
$\mathbf{a}(\text{m})$	dimension d'un monomère
$\mathbf{b}(\text{m})$	longueur de diffusion
$\mathbf{c}(\text{g}/\text{cm}^3)$	concentration d'une solution
$\mathbf{c}^*(\text{g}/\text{cm}^3)$	concentration de recouvrement
$\mathbf{D}(\text{m}^2/\text{s})$	coefficient de diffusion
$\mathbf{D}(\text{m})$	distance entre deux polymères greffés
$\mathbf{e} (\text{Cb})$	charge de l'électron ($e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Cb}$)
$\mathbf{F}(\mathbf{J})$	énergie libre
\mathbf{f}	nombre de bras d'un colloïde en étoile
\mathbf{d}	densité
$\mathbf{g} = 9.8 \text{ m}/\text{s}^2$	accélération de la pesanteur
$\mathbf{G}(\mathbf{Pa})$	module élastique
$\mathbf{H}(\text{m})$	épaisseur d'une interface, distance entre deux colloïdes
\mathbf{I}	indice de polydispersité
$\mathbf{I}(\mathbf{q})(\text{cm}^{-1})$	intensité diffusée
$\mathbf{k} (\mathbf{J.K}^{-1})$	constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

M(g)	masse d'un colloïde, d'un polymère
m(g)	masse d'un colloïde
M(g.mol⁻¹)	masse molaire d'un polymère
N	nombre de monomères dans une chaîne
N	nombre total d'objets dans une suspension
$\mathcal{N} = 6.02 \cdot 10^{23}$	constante d'Avogadro
n(m⁻²)	densité de longueur de diffusion
P(Pa)	pression
P(x)	distribution statistique
q(Å⁻¹)	vecteur de diffusion
R(m)	rayon d'une particule
s(g/cm³)	concentration d'une suspension
u	distance réduite
v(m/s)	vitesse
v(m³)	volume d'un colloïde
V(m³)	volume total
z	nombre de valence
z	coefficient lié à la largeur d'une distribution Schultz-Flory
BuLi	buthyl lithium
D3	hexaméthylcyclotrisiloxane
DEA	diisopropyléthylamine
DEC	diéthylcétone
DNPA	diffusion de neutrons aux petits angles
DMSO	diméthylsulfoxyde
GPC	gel permeation chromatography
MEC	méthyléthylcétone
MET	microscopie électronique à transmission
PDMS	polydiméthylsiloxane
PS	polystyrène
TAS	tétraalcoxysilane
TEOS	tétraéthylorthosilicate
THF	tétrahydrofurane

Table des matières

Introduction	5
1 Suspensions colloïdales et longs polymères greffés	11
1.1 Conditions d'existence des suspensions colloïdales	12
1.1.1 Un état instable par nature	12
1.1.2 La répulsion électrostatique	14
1.2 Colloïdes et polymère	18
1.2.1 Le polymère libre en bon solvant	18
1.2.2 Polymère libre et billes de silice	20
1.2.3 Polymère greffé en bon solvant. Cas de la géométrie plane	23
1.2.4 Liaison covalente entre polymère et substrat. La structure en étoile dans un bon solvant	27
1.3 Propriétés rhéologiques des suspensions	37
1.3.1 Les sphères dures	37
1.3.2 Les polymères en étoile	39
1.4 Le renforcement par des particules colloïdales	42
1.4.1 Différents aspects du renforcement	43
1.4.2 Agrégation et percolation	46
2 Synthèse d'une suspension de billes greffées	49
2.1 Greffer du polymère hydrophobe sur des colloïdes hydrophiles	50

2.2	Préparation de la suspension de silice	53
2.2.1	La méthode de Stöber	53
2.2.2	Paramètres dont dépend la taille des billes de silice	54
2.2.3	Synthèse de particules de 1000 Å et de 100 Å	58
2.3	Le polymère	60
2.3.1	Synthèse de PDMS Si-OH terminé	61
2.3.2	Synthèse de polystyrène	63
2.3.3	Caractérisation	64
2.4	Le greffage	65
2.4.1	Particules de rayon 1000 Å	66
2.4.2	Particules de rayon 100 Å	71
2.4.3	Méthode sans cétone	75
2.5	Le passage d'un rayon de 1000 Å à un rayon de 100 Å : conséquences directes de la différence de taille	84
2.5.1	Élimination du polymère libre	84
2.5.2	Stabilité des suspensions pendant la réaction de greffage	90
2.5.3	Stabilité des suspensions après la réaction de greffage	96
2.6	Le passage d'un rayon de 1000 Å à un rayon de 100 Å : la chimie de surface de la silice	100
2.6.1	Manifestations d'une chimie de surface différente	100
2.6.2	La liaison petites billes-polymère	102
2.6.3	Lien entre la formation des billes de Stöber et la chimie de surface .	108
3	Etude de la structure des billes greffées	127
3.1	Détermination du taux de greffage par spectroscopie infra-rouge	128
3.1.1	Dispositif expérimental	128

3.1.2	Mesure du taux de greffage	129
3.1.3	Lien entre la quantité de polymère greffée et les conditions de préparation	133
3.2	Etude de la structure par diffusion de neutrons aux petits angles	136
3.2.1	La diffusion de neutrons aux petits angles	136
3.2.2	Les échantillons	140
3.2.3	Détermination du rayon des particules	141
3.2.4	Taux de greffage	147
3.2.5	Profil interfacial	151
3.2.6	Influence de la concentration	161
4	Billes greffées sous l'action de contraintes : comportement rhéologique et mécanique	167
4.1	Rhéologie des suspensions	169
4.1.1	Conditions expérimentales	169
4.1.2	Régime dilué	173
4.1.3	Etude en fonction de la concentration	178
4.2	Evolution dans le temps : effets irréversibles	182
4.2.1	Observations	182
4.2.2	Conditions expérimentales	185
4.2.3	Transition sol-gel	188
4.3	Mécanisme de la gélification	200
4.3.1	Origines possibles de la cohésion	201
4.3.2	Les interactions polymère-silice	203
4.3.3	Le pontage entre particules de silice	208
4.4	Matériaux formés à partir de billes greffées	216
4.4.1	Mode de fabrication	217

4.4.2	Structure des élastomères chargés	218
4.4.3	Essais de traction	224
4.4.4	Renforcement par des colloïdes greffés	228
Conclusion		232

Introduction

Dans bien des cas, le comportement d'un système formé de chaînes de polymère et de petites particules de matière en suspension dans un solvant peut paraître paradoxal. Dans certaines situations par exemple, le polymère est employé pour faire flocculer une suspension initialement stable; c'est un moyen qui permet de purifier les eaux usées. Dans d'autres, il a l'effet inverse et maintient dispersées des particules qui auraient tendance à s'agréger naturellement. Cette propriété est utilisée dans la fabrication de l'encre et de la peinture. Ces deux premiers exemples concernent des milieux statiques, mais parfois, c'est la mise en mouvement de la suspension qui provoque des phénomènes surprenants: du polyoxyéthylène et des particules de silice dans de l'eau forment, dans certaines proportions et au repos, un mélange à l'aspect fluide. Mais, sous agitation, il se transforme rapidement en une sorte de gel.

Quantité d'expériences montrent la richesse et la diversité des systèmes à base de particules colloïdales et de polymère. Toutefois pour les étudier et isoler les principes qui régissent leur comportement complexe, il est indispensable de travailler sur des objets bien définis. Le travail que nous avons effectué porte sur des suspensions modèles, formées de billes de silice ayant toutes la même taille, sur lesquelles sont accrochées par une extrémité de longues chaînes de polydiméthylsiloxane. La liaison entre le polymère et la silice est de nature covalente, ce qui donne l'assurance d'une quantité de matière à l'interface constante et indépendante des conditions d'observation.

Mélangées à un solvant, des particules de matière finement divisée ont généralement tendance à se regrouper et à former des agrégats. C'est un problème central de la physique de l'état colloïdal qu'illustrent les exemples donnés plus haut. Les particules chevelues que nous synthétisons sont protégées de l'agrégation, en suspension diluée et dans tous les

bons solvants du PDMS, par leur couronne de polymère. Elles restent stables y compris dans des milieux apolaires où les cœurs de silice seuls, naturellement hydrophiles, ne peuvent rester dispersés. C'est la pression osmotique des monomères retenus dans la couronne qui crée une force répulsive entre deux particules chevelues et assure la stabilité des suspensions. Ainsi une étude précise des interactions dans un tel système demande également de connaître la façon dont varie la concentration des monomères au niveau de l'interface silice/solvant et par conséquent de déterminer la conformation des chaînes de polymère.

De nombreux travaux, tant théoriques qu'expérimentaux^[14], ont permis de faire une description assez précise des couches de polymère greffé sur une surface plane. On sait que pour des taux de greffage élevés, les chaînes sont étirées, que leur dimension est déterminée par la distance moyenne entre les points d'accrochage et que le profil de concentration en monomères dans la couche décroît de manière parabolique^[70, 111]. En ce qui concerne les colloïdes que nous étudions, cette situation correspond à des cœurs de silice suffisamment gros pour que leur surface puisse être considérée comme étant localement plane.

Le problème est très différent quand la partie centrale en silice a un rayon petit devant l'extension de la couche de polymère. Dans ce cas, il faut tenir compte d'une nouvelle longueur caractéristique: la courbure de la surface. La théorie^[33] prévoit que le profil de concentration des monomères dans une interface à géométrie sphérique décroît bien plus rapidement que lorsque la surface est plane. Une telle situation se retrouve dans de nombreux systèmes expérimentaux, parmi lesquels les polymères en étoile et les micelles de copolymères: ces deux types d'objets doivent présenter des analogies structurales avec les particules chevelues que nous étudions.

Toutefois, dans notre cas, le problème des interactions entre les colloïdes ne peut se réduire à l'étude de la structure de la couronne de polymère. La présence d'un cœur de silice indéformable est un élément supplémentaire dont il faut tenir compte. Il est

clair, par exemple, que la concentration maximale de la suspension ne peut excéder celle de l'empilement compact des billes de silice. Si la périphérie des colloïdes, formée de polymère, contribue à créer un potentiel d'interaction progressif, leur centre constitue, au contraire, un volume impénétrable pouvant être décrit par un modèle de sphère dure.

L'influence de la silice se manifeste d'une autre manière ; en effet, sa surface n'est pas neutre vis-à-vis du PDMS. Elle est généralement attractive, car elle peut donner lieu à la formation de liaisons hydrogène. Ces différents éléments font que le comportement des suspensions de billes chevelues est parfois très différent de celui des solutions de polymères en étoile ou de micelles de copolymères et reste, dans bien des cas, à élucider. Ainsi, P. Auroy^[10, 13] a fait l'observation suivante sur des particules de même nature que celles que nous étudions, des billes de silice de 1100 Å de rayon sur lesquelles sont greffées de longues chaînes de PDMS : les suspensions diluées sont stables dans tous les bons solvants du PDMS, mais une fois séchées, elles forment un film qui ne peut être redispersé dans un solvant. Un tel phénomène ne se produit pas avec d'autres objets qui ont une structure en étoile.

L'adsorption éventuelle du PDMS sur la silice, les interactions entre les particules et leur capacité à rester dispersées dans un milieu ne sont pas des problèmes spécifiques aux suspensions. Ils se retrouvent également quand il s'agit d'introduire de la silice dans une matrice élastomère en silicone. C'est un mélange qui présente un intérêt pratique : il permet d'obtenir des matériaux ayant un module plus fort et des caractéristiques à la rupture meilleures que s'il n'étaient constitués que d'un seul composant^[101]. Mais la silice et le PDMS ne forment pas naturellement un mélange homogène et le procédé de malaxage généralement employé, s'il produit un matériau d'aspect uniforme à l'échelle macroscopique, est mal contrôlé à l'échelle microscopique. Il s'agit, entre autres, d'un problème de dispersion, analogue dans une certaine mesure à celui posé par la stabilisation colloïdale. Les particules chevelues permettent d'y apporter une réponse : après évaporation

du solvant, elles s'assemblent en un matériau macroscopique dont elles forment la microstructure ; celle-ci est donc bien définie à l'échelle du nanomètre. Ce procédé permet de fabriquer un élastomère nouveau dont les charges sont réparties de manière homogène dans la matrice et sont connectées à elle par de longues chaînes de polymère greffé. Avec ces caractéristiques générales, il est possible de réaliser des structures particulières variées (par exemple, on change la taille des particules de silice ou celle du polymère ; on introduit les charges dans une matrice qui peut être réticulée de différentes manières). Dans chacune des ces situations, le mécanisme de renforcement peut être examiné en mesurant les propriétés mécaniques.

* * *

Ainsi, l'étude des particules chevelues, qu'elles soient incorporées à un matériau ou en suspension dans un solvant, comporte de nombreux aspects. Nous les avons abordés en nous intéressant plus particulièrement à des colloïdes dont le cœur de silice a un rayon petit, de l'ordre de 100 \AA . Avec cette taille, la surface spécifique des billes de silice est d'environ $150 \text{ m}^2/\text{g}$, elle est tout à fait comparable à celle des charges utilisées couramment dans l'industrie. De plus, pour ces dimensions, puisque la quantité de matière dans une interface formée de macromolécules est toujours de l'ordre de $10 \text{ mg}/\text{m}^2$, la masse du polymère dans la couronne et celle de la silice dans le cœur sont pratiquement équivalentes. Ces conditions permettent d'associer au mieux les propriétés antagonistes des sphères dures et des polymères, sans qu'aucune ne soit dominante. En ce qui concerne le polymère, nous avons utilisé du PDMS de grande masse moléculaire (supérieure à $10^5 \text{ g}/\text{mol}$) qui, à la surface de la silice, forme une couche épaisse. La structure de celle-ci est par conséquent sensible au de rayon de courbure.

Quand nous avons débuté ce travail, il n'existait pas de méthode pour greffer du PDMS sur des billes de silice de 100 \AA de rayon. Notre démarche a consisté, en premier

lieu, à mettre au point un procédé de synthèse, puis à étudier les propriétés structurales et rhéologiques des particules chevelues en suspension diluée. Nous nous sommes ensuite intéressés au régime des fortes concentrations afin de comprendre quelles interactions et quels mécanismes interviennent dans les derniers stades du séchage des suspensions, moment au cours duquel se fige la structure des matériaux à base de billes greffées. Enfin, nous avons fait l'étude mécanique des élastomères fabriqués suivant ce procédé.

Dans le chapitre I, nous nous attachons à présenter le contexte expérimental et théorique de notre étude. Puis nous exposons, dans le chapitre II, la méthode de synthèse des particules chevelues que nous avons élaborée, en abordant le problème de la stabilité des colloïdes en présence de polymère libre et celui de la réactivité de la surface de la silice, qui constituent deux obstacles à la fabrication des suspensions.

Le chapitre III est consacré à la structure des colloïdes. Par spectrométrie d'absorption infra-rouge nous déterminons la quantité de polymère accroché à l'interface. La diffusion de neutrons aux petits angles permet de réaliser une étude plus précise du profil de concentration des monomères au voisinage de la surface.

Dans le chapitre IV nous nous intéressons à la rhéologie des suspensions, d'abord en dilué, puis pour des concentrations plus élevées. Dans ce dernier régime apparaissent des phénomènes irréversibles que nous étudierons. Ils sont le signe d'interactions qui se manifestent également lorsqu'on forme des matériaux par évaporation du solvant. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la fabrication d'élastomères par ce procédé et à l'étude de leur propriétés mécaniques.

Chapitre 1

Suspensions colloïdales et longs polymères greffés

La complexité des diagrammes de phase des systèmes colloïdaux illustre bien la grande diversité des phénomènes qui s'y produisent quand on change par exemple les proportions de l'un des constituants ou quand on élève la température. Une approche expérimentale de ces systèmes demande d'établir des distinctions entre différents mécanismes qui se traduisent parfois par des comportements observables très voisins. Dans ces conditions, il est particulièrement important de s'appuyer d'une part sur les expériences réalisées sur des objets comparables et d'autre part sur une représentation théorique où se dégagent certains principes simples et généraux. Dans ce chapitre, nous présentons dans ses grandes lignes le contexte expérimental et théorique à partir duquel nous avons interprété nos observations et orienté notre étude sur des particules colloïdales formées d'un cœur de silice et d'une couronne de polymère.

La stabilité des colloïdes, c'est-à-dire leur capacité à rester dispersés dans un solvant, est un problème central dans la fabrication et l'utilisation des suspensions. Il revêt différents aspects selon que le milieu dispersif est polaire ou apolaire et que les interactions interparticulaires sont d'origine électrostatique ou stérique. Dans cette dernière catégorie, nous détaillerons le cas particulier de la stabilisation par greffage de longs polymères en nous intéressant à la fois aux propriétés statiques, qui concernent la structure de la couche de

polymère, mais aussi aux propriétés dynamiques qui interviennent dans le comportement d'une suspension en écoulement.

Enfin, nous envisagerons le cas où le milieu dans lequel sont placés les colloïdes est non pas un fluide mais un solide élastique. Dans cette situation, la discussion porte sur les mécanismes suivant lesquels des particules de silice renforcent une matrice élastomère.

1.1 Conditions d'existence des suspensions colloïdales

1.1.1 Un état instable par nature

Le fait que des grains de matière microscopiques puissent rester en suspension dans un solvant sans s'agréger n'a rien d'évident. De nombreux obstacles s'opposent à ce qu'un tel état soit stable.

a) Les colloïdes auxquels nous nous intéressons sont dits "lyophobes"^[74] parce que la matière qui les compose n'est pas thermodynamiquement compatible avec le solvant dans lequel ils sont placés. C'est le cas par exemple de la silice qui est très peu soluble dans l'eau, sa constante de solubilité étant de 164 ppm à 200 °C^[52]. Cela signifie que les molécules de silice se regroupent entre elles pour former une phase solide. C'est une différence essentielle qui les distingue des colloïdes dits "lyophiles" pour lesquels l'état thermodynamiquement stable est un état solvaté, ce qui est le cas par exemple des polymères en bon solvant.

b) Dans ces conditions, les colloïdes lyophobes forment des particules solides qui naturellement sédimentent sous l'effet de la pesanteur si leur densité est supérieure à celle du solvant. La vitesse de sédimentation d'une sphère de rayon R et de densité $\rho_{sphère}$ dans un fluide de densité ρ_{fluide} et de viscosité η a pour expression :

$$v = \frac{2}{9} \frac{R^2 (\rho_{sphère} - \rho_{fluide}) g}{\eta}$$

Quand les particules sont petites, ce qui est le cas des colloïdes souvent définis par la

condition que leur plus grande dimension n'excède pas environ $1 \mu m$, le phénomène de sédimentation est pratiquement insensible. Il est masqué par le mouvement brownien qui tend au contraire à disperser la matière. Dans les problèmes hydrodynamiques, le nombre de Péclet détermine le seuil au delà duquel les effets browniens deviennent prépondérants par rapport aux effets hydrodynamiques. La condition s'écrit :

$$Pe = \frac{\dot{\gamma}}{D_r} \ll 1$$

D_r est le coefficient de diffusivité de rotation d'une particule et $\dot{\gamma}$ le gradient de vitesse.

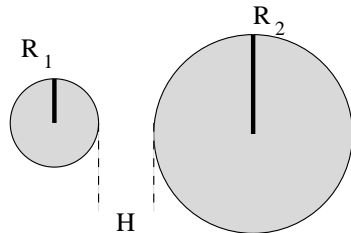
Pour une sphère, on a $D_r = \frac{k T}{8 \pi \eta R^3}$.

c) Mais, pour que des particules restent dispersées dans un solvant, il ne suffit pas qu'elles aient une taille petite (ou un grand coefficient de diffusion). Quand la matière est finement divisée, cela fait apparaître une grande quantité de surface : pour les silices que nous utilisons, la surface de toutes les billes contenues dans un gramme est de $110 m^2$. La création d'une interface demande de fournir une énergie correspondant à l'apparition d'une discontinuité entre deux milieux et de liaisons chimiques non compensées. Du fait de cette énergie de surface γ , un état fortement divisé est moins stable qu'un état plus compact présentant moins de surface. De très petites particules ont tendance à rester en contact pour diminuer l'interface avec la milieu environnant.

Si on les maintient séparées, un autre phénomène se produit que l'on nomme le mûrissement d'Oswald. La solubilité d'un composé est plus forte quand celui-ci est sous forme de petites particules à faible rayon de courbure, c'est l'analogie de la loi de Kelvin. De ce fait, dans une suspension il y a un flux de matière des petites billes vers les grosses, ce qui provoque à terme la disparition des premières. Mais ce processus est très lent. Il est totalement insensible sur les échantillons que nous avons fabriqués, qui contiennent des colloïdes monodisperses.

d) Les forces de Van der Waals^[53] constituent un obstacle supplémentaire à

l'existence de suspensions colloïdales stables. Ce sont des forces à longue portée d'origine électromagnétique, elles s'exercent sur tout atome ou sur toute molécule et leur contribution principale provient des interactions dipôle induit-dipôle induit. Entre deux corps de même nature, ces forces sont toujours attractives quel que soit le milieu dans lequel ils se trouvent. Pour deux sphères de rayon R_1 et R_2 distantes de H , l'énergie d'interaction a pour expression :



$$W = - \frac{A}{6H} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (1.1)$$

A est appelée constante de Hamaker, elle dépend de la nature des sphères et du milieu dans lequel elles sont placées. Sa valeur fixe l'ordre de grandeur de l'intensité des interactions de Van der Waals. Dans la plupart des cas, elle est comparable à l'énergie d'agitation thermique kT à température ambiante. Pour la silice dans de l'eau, A vaut environ^[62, 110] 2 à 3 kT (pour $T = 20$ °C).

L'expression donnée ci-dessus, n'est valable que pour une distance d'approche H très faible. Si l'écart entre les particules augmente, la décroissance devient plus rapide que H^{-1} , elle tend vers une décroissance en H^{-6} qui est la forme des interactions de Van der Waals entre deux points matériels. Pour une distance encore supérieure (au delà de 100 Å), des effets dits de retard (ils sont dus à la vitesse finie de la lumière) se manifestent et la décroissance est encore plus rapide, en H^{-7} .

1.1.2 La répulsion électrostatique

En dépit des obstacles énergétiques dont la liste vient d'être donnée, des dispersions stables de petites particules existent à l'état naturel. En effet, dans ces systèmes, les interactions attractives qui tendent à agréger la suspension sont compensées par des forces

répulsives : dans certaines conditions la surface des colloïdes est chargée ; cela crée un potentiel qui rend leur approche très défavorable énergétiquement.

Origine des interactions électrostatiques. La couche de surface d'un échantillon de silice contient des atomes de silicium ayant un nombre de valence réduit, inférieur à 4. Ils peuvent se lier avec l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et former après réaction des groupes silanols (Si-OH). Un tel mécanisme se produit avec tous les oxydes. Une surface hydroxylée a un caractère acide, car le groupe -OH se dissocie, ce qui est à l'origine de la charge (négative) de la surface.

Pour une surface de silice dense, on considère généralement qu'il y a 5 silanols¹ (Si-OH) par nm^2 et que leur constante de dissociation est comprise entre $pKa = 6$ et $pKa = 7$ ^[6]. Pour des valeurs très faibles de pH, on constate que les ions $[H^+]$ s'adsorbent préférentiellement à la surface de la silice, en se liant aux oxygènes des silanols. Cela se traduit par l'apparition d'une charge positive, la constante d'équilibre associée à ce phénomène est de l'ordre de $pKa = -3$. Puisque dans les conditions de notre étude, le pH est toujours neutre ou basique, la surface est chargée négativement.

Le calcul du potentiel électrostatique Ψ au voisinage d'une surface chargée en présence d'ions libres suit la démarche suivante :

1) Le potentiel Ψ détermine la distribution spatiale des ions positifs $\rho^+(x)$ et des ions négatifs $\rho^-(x)$ en posant pour condition que le potentiel électrochimique ($\mu^+(x)$ et $\mu^-(x)$) ne dépend pas de x :

$$\begin{aligned}\mu^+(x) &= z e \Psi(x) + k T \ln(\rho^+(x)) = k T \ln(\rho_o) \\ \mu^-(x) &= -z e \Psi(x) + k T \ln(\rho^-(x)) = k T \ln(\rho_o)\end{aligned}\tag{1.2}$$

ρ_o est la concentration en électrolyte au point où le potentiel est nul, $z e$ désigne la charge des ions.

1. Pour des silices de précipitation, le nombre de silanols par unité de surface est un peu plus élevé, de l'ordre de 6 à 8 par nm^2 .

2) La distribution spatiale des ions détermine en retour la valeur du potentiel par application de l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta\Psi(x) = - \frac{\rho(x)}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \quad (1.3)$$

$\rho(x) = z e (\rho^+(x) - \rho^-(x))$ est la densité de charge.

Les deux équations (1.2) et (1.3) forment un système auto-cohérent. Elles ont été résolues dans différents cas :

1) En l'absence d'électrolyte, les seuls ions libres sont les contre-ions qui compensent les charges de surface. Dans le cas plan, leur répartition spatiale a pour expression :

$$\rho^+(x) = \frac{\sigma}{z e \lambda} \frac{1}{\left(1 + \frac{x}{\lambda}\right)^2}$$

σ est la charge de surface, si l'on suppose qu'il y a un site dissocié par nm^2 , elle vaut $\frac{\sigma}{e} = 10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$.

$\lambda = \frac{2 \varepsilon_o \varepsilon_r k T}{\sigma e}$ est la taille caractéristique de l'extension du profil de contre-ions (longueur de Gouy-Chapman). Avec la valeur de σ donnée plus haut, on trouve les ordres de grandeur suivant :

- dans l'eau ($\varepsilon_r = 78.5$), $\lambda = 2.2 \text{ \AA}$.
- dans la DiEthylCétone ($\varepsilon_r = 17.0$), $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$.
- dans l'hexane ($\varepsilon_r = 1.9$), $\lambda = 0.05 \text{ \AA}$.

Le profil est à très longue portée mais son extension dépend fortement de la constante diélectrique du milieu, elle-même liée par la formule de Debye à la polarité des molécules qui le composent. Par la suite, nous établirons fréquemment une distinction entre les solvants polaires (eau, éthanol, cétones) et les solvants apolaires (toluène, CCl_4 , alcanes) suivant que l'on peut y négliger ou non l'effet des interactions électrostatiques.

2) En présence d'électrolyte, et en supposant que le potentiel de surface Ψ_o est faible (approximation de Debye-Hückel), la décroissance de la densité de charges $\rho(x)$ est exponentielle :

$$\rho = \rho_s \exp(-\kappa x) \quad (1.4)$$

ρ_s est la densité de charges au niveau de la surface. L'expression (1.4) fait apparaître une nouvelle longueur κ^{-1} appelée longueur de Debye. Elle dépend de la concentration c en électrolyte.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2 z^2 e^2 c}{\varepsilon_o \varepsilon_r k T} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

La théorie DLVO. Avec le calcul ci-dessus, il est possible de prévoir la pression $\Pi(H)$ qui s'exerce sur deux colloïdes qui s'approchent l'un de l'autre à une distance H . Elle s'exprime en fonction de la concentration des ions au point situé à mi-distance entre les deux surfaces.

$$\Pi = k T \left(\rho^+\left(\frac{H}{2}\right) + \rho^-\left(\frac{H}{2}\right) - 2 \rho_o \right) \quad (1.6)$$

La compétition entre les forces attractives de Van der Waals (1.1) et les forces répulsives d'origine électrostatique (1.6) détermine l'état d'équilibre de la suspension. La théorie DLVO consiste à sommer les deux contributions et à comparer la hauteur de la barrière de potentiel que deux particules doivent franchir pour entrer en contact à l'énergie d'agitation thermique kT . Si la barrière est trop petite, ce qui est le cas dans des solvants peu polaires ou dans un milieu concentré en électrolyte, la suspension flocule.

Particularité des suspensions de silice. Expérimentalement, il apparaît que les suspensions de silice sont plus stables que ne le prévoit la théorie DLVO. En particulier, certaines silices résistent à l'agrégation même à pH petit quand la surface n'est pratiquement pas chargée^[110] (le point de charge nulle est atteint pour un pH voisin de 2). Ce comportement est attribué à des forces répulsives dites d'hydratation, qui sont dues aux molécules d'eau dont la structure au voisinage de la silice est modifiée du fait des interactions avec les

silanols de surface. Cette propriété donne aux suspensions de silice des caractéristiques comparables à celles de colloïdes lyophiles. La présence d'électrolyte diminue l'intensité des forces électrostatiques mais aussi celle des forces d'hydratation : les cations s'échangent avec les hydrogènes de surface et éliminent ainsi les sites où l'eau est fortement liée^[5].

1.2 Colloïdes et polymère

Les dispersions stabilisées uniquement par l'action des forces électrostatiques sont "fragiles". L'augmentation de la force ionique du milieu, la diminution de sa constante diélectrique ou un changement de la valeur du pH modifient la structure du nuage de contre-ions et le rendent inefficace pour empêcher l'agrégation des particules. Dans ces conditions, il apparaît intéressant de remplacer les contre-ions par des entités qui possèderaient deux caractéristiques : la première, de même que précédemment, est de produire entre deux colloïdes une pression osmotique répulsive, la seconde est de présenter une sensibilité moindre au milieu environnant. La stabilisation stérique par des polymères permet d'atteindre cet objectif, en liant au colloïde une couronne de monomères protectrice.

Cette image idéalisée fait apparaître l'intérêt d'employer du polymère dans une suspension colloïdale. Mais elle ne doit pas cacher la grande complexité d'un système à trois composants (solvant, polymère et particules) dont l'état d'équilibre dépend de la combinaison de multiples interactions. Nous allons présenter les cas de figure les plus courants en insistant sur ceux que l'on rencontre lors de la fabrication ou de l'étude de suspensions de billes de silice entourées de PDMS greffé.

1.2.1 Le polymère libre en bon solvant^[41]

En solution diluée, quand le solvant est tel que les interactions entre monomères sont négligeables (solvant dit Θ), la structure des chaînes de polymère peut être décrite par un modèle de marche aléatoire. Dans ce cas la taille R_g de la pelote est liée au nombre

de monomères N et à la dimension d'un monomère a par la loi de puissance :

$$R_g \simeq a N^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

En situation dite de bon solvant, les contacts solvant-monomère sont plus favorables énergétiquement que les contacts monomère-monomère. De ce fait, il existe entre deux monomères une force répulsive que l'on nomme interaction de volume exclu. Ce phénomène a pour conséquence d'augmenter la taille des chaînes de polymère dont la variation en fonction de N a pour expression :

$$R_g \simeq a N^{\frac{3}{5}} \quad (1.8)$$

Solutions semi-diluées. Quand la concentration moyenne de la solution est égale à la concentration interne d'une pelote (notée c^*), les chaînes de polymère entrent en contact. La valeur de c^* est déduite de (1.8) :

$$c^* \simeq N^{-\frac{4}{5}} \text{ (en bon solvant)} \quad (1.9)$$

Pour des concentrations supérieures à c^* , les chaînes de polymère s'interpénètrent. L'augmentation de la concentration a pour effet d'écranter les interactions de volume exclu. Leur portée, notée ξ , diminue avec c suivant la relation :

$$\xi \simeq a c^{-\frac{3}{4}} \quad (1.10)$$

A des échelles inférieures à ξ , la structure des chaînes reste sensible aux interactions de volume exclu, elle est identique à la structure locale d'un polymère isolé en bon solvant (décrite par la relation 1.8). En décomposant une chaîne en sous-unités de taille ξ appelées "blobs", il est possible de former une nouvelle chaîne, dont les maillons, par construction, n'interagissent pas entre eux et dont la taille est donnée par la relation (1.7). Ce raisonnement permet de calculer le rayon de giration d'une chaîne en solution semi-diluée :

$$R_g \simeq a N^{\frac{1}{2}} c^{-\frac{1}{8}} \text{ (en bon solvant)} \quad (1.11)$$

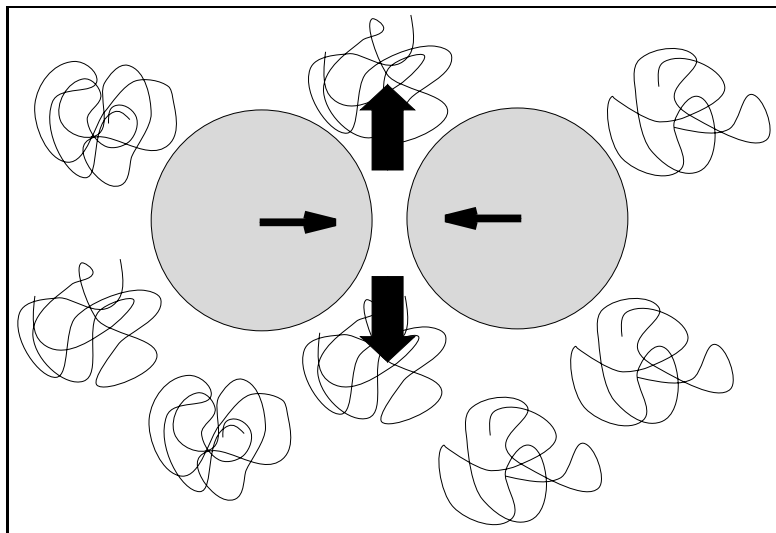


FIG. 1.1 - Schéma illustrant le phénomène de floculation due à la déplétion. Le polymère libre est exclu de la zone séparant les deux particules. La pression osmotique qui s'exerce sur elles n'est plus uniforme, ce qui produit une force attractive.

Les blobs, définis plus haut, marquent la portée des interactions de volume exclu et se comportent comme des unités statistiques indépendantes. Chacun d'entre eux contribue pour kT à la pression osmotique Π de la solution (on considère que l'on a un gaz parfait de blobs), d'où la relation :

$$\Pi \simeq \frac{k T}{\xi^3} \quad (1.12)$$

1.2.2 Polymère libre et billes de silice

Quand on ajoute du polymère libre à des particules en suspension, il faut tenir compte des interactions entre la surface des colloïdes et les chaînes de polymère, éventuellement modifiées ou transmises par le solvant. Deux cas peuvent se présenter.

Premier cas : la surface est répulsive pour le polymère. Il y a alors une couche de déplétion à la surface des particules d'où le polymère libre est exclu. Cette situation peut conduire à la déstabilisation de la suspension, on parle alors de floculation due à la déplétion^[73].

L'origine de ce phénomène est schématiquement illustrée sur la figure (1.1). Quand deux particules s'approchent l'une de l'autre, le polymère qui se trouve dans l'espace qui les sépare est confiné. Cette situation étant coûteuse en énergie élastique, les chaînes sont

exclues de cette zone. La région entre les particules est alors appauvrie en polymère. Du fait de la différence de pression osmotique avec le volume, le solvant presque pur qu'elle contient est expulsé pour diluer la solution de polymère. Cela favorise un rapprochement supplémentaire entre les deux colloïdes.

De nombreux modèles^[73] rendent compte de la floculation due à la déplétion. Citons, entre autres, celui de Joanny, Leibler et de Gennes^[54] qui donne, en utilisant des arguments d'échelle, une expression de la force attractive ressentie par deux colloïdes entourés par une solution semi-diluée de polymère. La démarche consiste à calculer la tension de surface pour deux plans infinis et parallèles suffisamment proches l'un de l'autre pour que le polymère soit exclu de la région qui les sépare. D'après l'expression de la pression osmotique (1.12), le coût énergétique de cette situation est, pour une surface unité :

$$\gamma_s \simeq H \frac{kT}{\xi^3} \quad (1.13)$$

H est la distance qui sépare les deux plans. Pour $H > \xi$, la tension de surface est constante, elle correspond à une couche de déplétion d'épaisseur ξ :

$$\gamma_s \simeq \frac{kT}{\xi^2}$$

Ces résultats sont appliqués au cas où les plans sont remplacés par deux sphères de rayon R et dont la distance surface à surface vaut H . La portée des forces de déplétion est limitée à des distances inférieures à $\pi\xi$. En sommant la contribution des éléments de surface en regard sur chacune des sphères, on calcule l'énergie libre du système. La force attractive f entre les deux sphères est obtenue par dérivée par rapport à H :

$$\begin{aligned} f(H) &= R \frac{kT}{\xi^3} (\pi \xi - H) \text{ si } H < \pi \xi \\ f(H) &= 0 \text{ si } H > \pi \xi \end{aligned} \quad (1.14)$$

Expérimentalement, la floculation due à la déplétion a été très largement étudiée et des

diagrammes de phases ont été établis pour de nombreux systèmes^[91]. Citons notamment les travaux des équipes d'Utrecht et de Bristol.

Les premiers ont étudié, entre autres, des suspensions de silice stabilisées par une fine couche d'alcool stéarique^[50], dont le comportement est celui d'un système de sphères dures. Il les ont mises en présence d'une solution de Polystyrène dans du cyclohexane. Pour ce polymère, la surface des particules est non adsorbante car elle peut être assimilée à une couche d'alcanes, solvant dans lesquels le Polystyrène est insoluble.

Le groupe de Bristol s'est en particulier intéressé au cas où les colloïdes sont stabilisés par des chaînes de polystyrène greffé^[100] (ce ne sont pas des sphères dures). Le polymère utilisé pour les faire flocculer est également du Polystyrène. Avec ce système, les auteurs de la référence [100], observent une restabilisation de la suspension pour des concentrations en polymère élevées.

D'autres expériences^[88] mettent en évidence une déstabilisation des suspensions suivant un mécanisme assimilable à celui de la floculation due à la déplétion mais sur des systèmes où il y a adsorption du polymère (de l'HydroxyEthyl Cellulose) sur les particules de silice.

Deuxième cas : la surface est attractive pour le polymère. On dit alors que le polymère est adsorbé à la surface du polymère. Suivant l'intensité des interactions avec la surface et la longueur du polymère, différents scénarii^[76] peuvent se produire qui donnent parfois des résultats qualitativement opposés en ce qui concerne la stabilité colloïdale :

a) Quand le polymère adsorbé sature la surface et quand, de plus, les chaînes sont suffisamment longues pour que l'épaisseur de la couche adsorbée soit grande comparée à la portée des forces de Van der Waals, les interactions entre colloïdes sont répulsives en bon solvant. Lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre, le phénomène prépondérant est l'augmentation de la pression osmotique due à une concentration accrue en monomères. Cette situation est très importante d'un point de vue pratique, c'est un moyen fréquemment utilisé pour stabiliser des suspensions dans l'agro-alimentaire ou

l'industrie des colorants. Expérimentalement, des mesures de forces sur des couches de mica couvertes de PolyOxyEthylène adsorbé confirment la répulsion entre les interfaces^[16].

b) La répulsion des couches de polymère adsorbé due à l'augmentation de la pression osmotique entre, dans certains cas, en compétition avec un autre phénomène. Il s'agit du pontage entre les surfaces qui se produit lorsqu'une même chaîne de polymère est adsorbée simultanément sur les deux parois. C'est la situation d'équilibre lorsque l'échange du polymère se fait librement avec la solution, c'est-à-dire quand l'adsorption est réversible^[44]. Cette possibilité existe également dans le cas où l'adsorption est irréversible, à condition que la surface ne soit pas saturée par le polymère adsorbé. C'est la raison pour laquelle des mesures de forces effectuées sur du Polystyrène adsorbé sur une paroi de mica dans des conditions de bon solvant, font apparaître à certaines distances des forces attractives^[53].

Dans le cas particulier où les particules sont petites devant le rayon de giration du polymère, il est possible que plusieurs soient piégées dans la même pelote, formant une sorte de chapelet.

D'une manière générale, la floculation d'une suspension provoquée par des effets de pontage se produit pour des concentrations faibles en polymère (quelques ppm). Si l'on augmente la concentration en polymère, la suspension redevient stable.

1.2.3 Polymère greffé en bon solvant. Cas de la géométrie plane

Dans le paragraphe précédent, nous avons parlé de certains des phénomènes qui se produisent quand on mélange du polymère libre à une suspension colloïdale. En particulier, dans le cas où la surface des colloïdes est adsorbante, on réalise naturellement des particules entourées de polymère et stables stériquement. Toutefois, ce n'est pas la voie que nous avons empruntée pour fabriquer des nanoparticules formées d'un cœur de silice et d'une couronne de PDMS. Nous avons préféré réaliser artificiellement une interface en greffant

chimiquement les chaînes de polymère par une de leurs extrémités.

Outre le fait que ce procédé permet d'accrocher par unité de surface des quantités élevées de polymère, il présente l'avantage de mieux contrôler certaines caractéristiques de la couche greffée. En effet, dans une interface de polymère adsorbé, l'état d'équilibre dépend de l'énergie d'adsorption, qui varie avec le solvant utilisé. Au contraire, quand il s'agit de liaisons covalentes, le nombre de chaînes fixées reste constant quel que soit le milieu environnant et leur répartition sur la surface est figée dans le temps.

D'un point de vue fondamental, bien qu'il existe des descriptions théoriques de plus en plus précises des interfaces de polymère adsorbé^[9, 48], l'étude du greffage covalent semble avoir atteint, pour le cas plan du moins, un certain degré d'achèvement.

Dans cette présentation, nous nous intéressons tout d'abord aux systèmes pour lesquels le polymère est greffé sur un substrat plan (ou assimilable à un plan) et ensuite nous abordons le cas plus complexe du substrat sphérique. La symétrie plane présente l'avantage de donner lieu à des développements plus simples formellement, souvent transposables, qualitativement du moins, à la symétrie sphérique. En outre, elle se prête, pour son étude, à l'emploi de nombreuses techniques expérimentales comme la réflectivité de neutrons ou la machine à forces (Israelachvili). Dans certains cas, le greffage covalent est remplacé par d'autres moyens de fixation du polymère sur la surface. Mais qu'il s'agisse de groupes zwitterioniques ou de copolymères dont une extrémité est adsorbée, on conserve le schéma de chaînes liées fortement par une de leurs extrémités à la surface.

Les couches de polymères greffées sont caractérisées par la distance moyenne D entre deux points d'ancrage. Suivant que D est plus grand ou moins grand que le rayon de giration R_g d'une chaîne libre, on distingue deux régimes (voir figure (1.2)) :

- si $D \gg R_g$, l'extension de la couche reste comparable au rayon de giration R_g . On parle de régime "champignon".

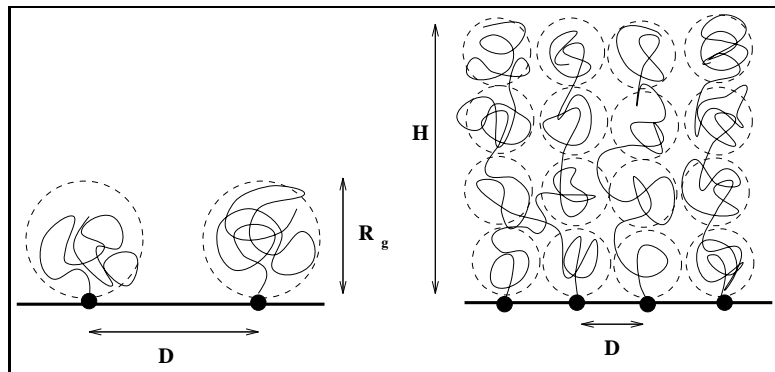


FIG. 1.2 - Représentation schématique du régime “champignon” et du régime de “brosse”. Dans le premier cas, l’extension des chaînes greffées correspond à leur rayon de giration R_g , dans le second, elles sont fortement étirées.

- si $D \ll R_g$, les fortes interactions de volume exclu entre les chaînes ont pour effet de leur faire adopter une configuration très différente de celle qui est la leur en solution. Les chaînes sont fortement étirées dans le sens perpendiculaire à la surface. C’est ce que l’on nomme le régime de “brosse”.

Pour le régime de brosse, on montre par des arguments d’échelle^[43] que la taille des corrélations dans la couche de polymère est déterminée par D , seule longueur significative du problème. En décomposant les chaînes greffées en blobs de taille $\xi = D$, et en modélisant la couche par un empilement compact de blobs identiques (ce qui revient à supposer que le profil de concentration en monomères est constant), on obtient la loi de variation de l’épaisseur H en fonction de D et du degré de polymérisation N :

$$H \simeq a N D^{-\frac{2}{3}} \quad (1.15)$$

Les théories de champ moyen ont permis de préciser la variation de la concentration $\Phi(z)$ des monomères en fonction de l’éloignement z à la surface. Ces théories prévoient^[70, 111] pour $\Phi(z)$ une allure parabolique :

$$\Phi(z) = \Phi_o \left(1 - \left(\frac{z}{H} \right)^2 \right) \quad (1.16)$$

H donne l’épaisseur caractéristique de la brosse, pour laquelle on retrouve la même dépendance que dans la relation (1.15).

Les descriptions ci-dessus sont maintenant bien établies, elles sont confortées par des expériences de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles et de Réflectivité de Neutrons qui ont permis d'analyser la structure interfaciale de couches de PDMS^[11] ou de PolyStyrène^[14] greffées sur de la silice poreuse dans le premier cas ou sur des wafers de silicium dans le second^[55]. Il apparaît que pour des brosses en bon solvant, c'est un profil de densité en monomères parabolique qui s'accorde le mieux aux données expérimentales.

En ce qui concerne le domaine de la stabilité colloïdale, la connaissance du profil interfacial doit être complétée par celle du potentiel d'interaction entre des particules protégées par une couche de polymères greffés. Les machines à force de Tabor-Israelachvili donnent accès directement à l'énergie d'interaction F en fonction du taux de compression u (rapport de la distance séparant les couches sur leur épaisseur au repos). Des expériences réalisées dans du toluène sur des brosses de PolyStyrène attaché au substrat par un groupe zwitterionique montrent un bon accord^[69] avec une relation que prévoient les théories de champ moyen :

$$F(u) = \frac{5}{9} F_o \left(\frac{1}{u} + u^2 - \frac{u^5}{5} \right) \quad (1.17)$$

Une expression équivalente, mais obtenue à partir des lois d'échelles a été utilisée par un autre groupe^[75] pour interpréter des mesures de forces sur des brosses de PolyStyrène (fabriquées avec des polymères diblocks PolyStyrène-PolyVinylPyridine dont l'extrémité PVP est adsorbée) :

$$F(u) = F_o \left(\left(u^{-\frac{5}{4}} - 1 \right) + \frac{5}{7} \left(u^{\frac{7}{4}} - 1 \right) \right) \quad (1.18)$$

Ces expériences font ressortir que la force entre deux couches de polymère greffé est purement répulsive, elle augmente brutalement quand la distance séparant les deux couches devient inférieure à leur épaisseur d'équilibre. Les modèles qui ont permis d'établir les relations (1.17) et (1.18) supposent qu'il n'y a pas d'interpénétration entre les deux brosses, qui se compriment sur elles-mêmes.

1.2.4 Liaison covalente entre polymère et substrat. La structure en étoile dans un bon solvant

Un modèle de brosse plane est applicable à des polymères greffés à la surface de particules colloïdales dans la mesure où l'extension H de la couche superficielle est petite devant le rayon R des particules. Dans le cas extrême où H est négligeable devant R , la suspension est assimilable à un système de sphères dures. Cela se produit quand les particules sont très grosses ou quand la protection stérique est assurée par des greffons courts formant une couverture dense à la surface (les billes traitées à l'alcool stéarique se classent dans cette catégorie). À l'inverse, si l'extension du profil interfacial est comparable, voire supérieure à R , des propriétés s'écartant sensiblement de celles de sphères dures sont attendues. C'est le régime que nous nous proposons d'étudier, qui se caractérise par :

- l'importance de l'interface qui devient la partie essentielle du colloïde et dont la structure est déterminante pour les propriétés de la suspension.
- la courbure de la surface. Elle commence à devenir une caractéristique géométrique importante dès lors que le cœur des particules et la couronne qui les entoure ont des proportions comparables.

Modèle de Daoud-Cotton. La structure d'une couche de polymère greffé sur une surface courbe se distingue essentiellement par le fait que la décroissance du profil de concentration en monomères est plus progressive que dans le cas plan. Elle se fait suivant une loi de puissance, c'est-à-dire de façon moins abrupte qu'un profil parabolique. Daoud et Cotton^[33] ont donné une expression du profil de concentration dans les polymères en étoile en utilisant uniquement des arguments d'échelle et sans recourir à des considérations énergétiques.

Dans le modèle en lois d'échelles des brosses planes, la couche de polymère est décrite comme une solution semi-diluée. Elle est formée d'un empilement compact de blobs de taille ξ tel que, dans chaque monocouche, chaque chaîne contribue pour un blob. Sa valeur

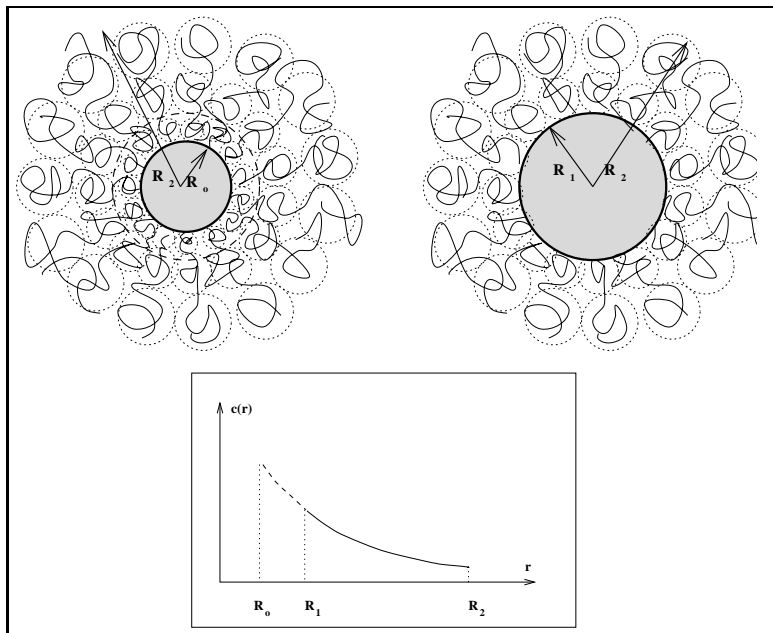


FIG. 1.3 - *Comparaison entre deux colloïdes de même rayon extérieur R_{ext} et ayant le même nombre de bras. D'après le modèle de Daoud et Cotton, la structure à la périphérie de la couronne est identique, bien que le cœur des colloïdes soit différent.*

de ξ est par conséquent constante, elle est égale à la distance moyenne D entre points d'ancrage. Daoud et Cotton ont transposé cette description à la géométrie sphérique. La couronne d'un polymère en étoile est également formée d'un empilement compact de blobs, disposés en strates. Mais leur taille ξ est croissante de telle sorte que dans chaque strate le nombre des blobs soit égal au nombre de bras f de l'étoile. Ainsi, ξ varie en fonction de la distance au centre r de la manière suivante :

$$\xi^2 \simeq \frac{4 \pi r^2}{f}$$

soit $\xi \simeq r f^{-\frac{1}{2}}$ (1.19)

Le profil interfacial se déduit de (1.19) et de la relation (1.10) qui donne la taille des blobs en fonction de la concentration moyenne en monomères c :

$$c(r) \simeq \left(\frac{r}{a}\right)^{-\frac{4}{3}} f^{\frac{2}{3}}$$
 (1.20)

Bien que la fonction $c(r)$ soit rapidement décroissante, l'essentiel de la masse de l'étoile est située à sa périphérie, ce qui apparaît quand on multiplie $c(r)$ par l'élément de volume $4\pi r^2 dr$. L'intégrale de $4\pi r^2 c(r) dr$ donne le nombre total de monomères fN , que l'on

relie de la sorte au rayon extérieur R_{ext} :

$$R_{ext} \simeq a f^{\frac{1}{5}} N^{\frac{3}{5}} \quad (1.21)$$

Dans le cas des broches planes, la concentration moyenne en monomères dans la couche ne dépend pas de N . De même, pour une géométrie sphérique, l'expression (1.20) ne fait pas apparaître explicitement le degré de polymérisation. Cette particularité a une conséquence importante qui est représentée schématiquement sur la figure (1.3). Que la surface où les bras prennent leur origine soit située en R_o ou en R_1 , le profil est identique dans les deux cas pour $r > R_1$, bien que son extension maximale dépende de la masse moléculaire N des bras. Ainsi, deux colloïdes ayant le même rayon extérieur R_2 et dont la couronne est formée du même nombre de bras ont une structure périphérique identique, quelles que soient la nature et la taille de leur partie centrale.

Systèmes expérimentaux. Cette propriété, qui ressort de la théorie de Daoud et Cotton, suggère une méthode de comparaison entre les nombreux systèmes expérimentaux qui présentent une structure en étoile, mais pour lesquels la partie centrale et le mode d'accrochage des bras sont différents. Ainsi, il est possible d'établir des similitudes entre des micelles de copolymères, des polymères en étoile ou des polymères greffés ou adsorbés par une extrémité à de petites particules en se basant sur la structure de la partie externe de la couronne. Cela se justifie par le fait que, en solution diluée du moins, c'est cette partie du colloïde qui détermine la nature des interactions, mais aussi parce que, expérimentalement, sa structure est directement accessible par des expériences de Diffusion de Neutrons quand le cœur est masqué par un marquage isotopique approprié. Une classification sommaire peut être établie, d'abord qualitativement, en séparant les colloïdes suivant que la décroissance du profil à la périphérie de leur couronne est abrupte ou progressive. Un moyen de quantifier ce critère, est de considérer la quantité $R_{ext} f^{-0.5}$ qui donne une estimation de la taille des blobs périphériques (équation (1.19)), c'est-à-

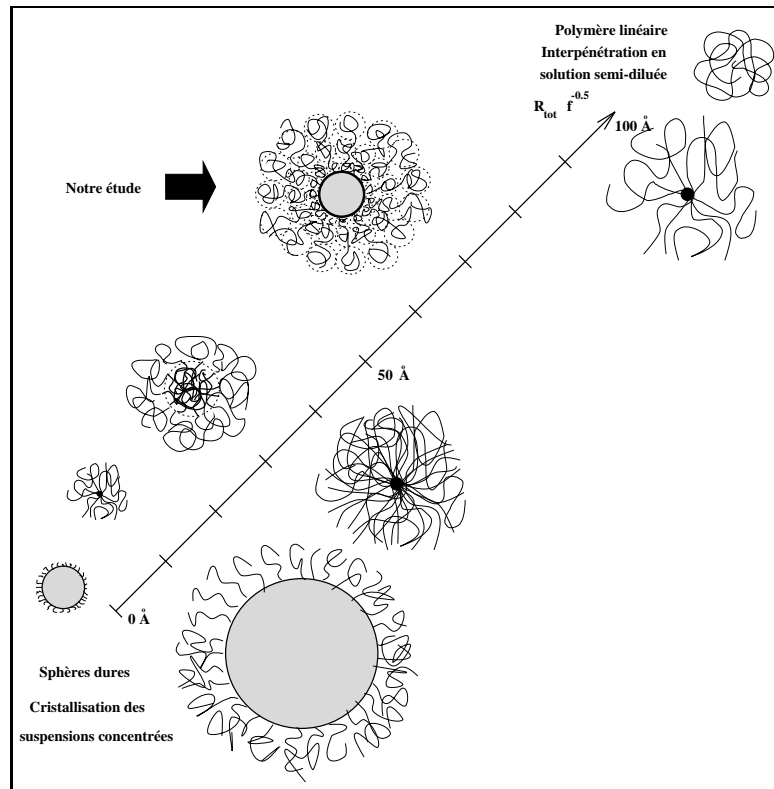


FIG. 1.4 - *Classification des systèmes ayant une structure en étoile. Suivant la dimension des blobs extérieurs, ils sont plutôt semblables à des sphères dures (billes couvertes d'alcool stéarique, grosses particules avec du polymère greffé, petits polymères en étoile, micelles de copolymères, polymères en étoile ayant un grand nombre de bras) ou plutôt semblables à des polymères linéaires (étoiles ayant un nombre de bras faible). Dans cette classification, les colloïdes que nous avons étudiés occupent une position intermédiaire.*

dire de la profondeur sur laquelle deux colloïdes s'interpénètrent lors d'une collision. Il est certainement réducteur de comparer des objets variés au moyen d'une variable unique (et dont l'interprétation repose sur une théorie dont le cadre d'application est en toute rigueur moins vaste que l'ensemble que l'on considère), mais cela présente l'avantage de se ramener à un problème à une dimension et d'évaluer ainsi la distance qui sépare différents systèmes des deux références que sont les sphères dures et les polymères linéaires (voir figure 1.4). Ce que nous proposons ici est une simple estimation *a priori*, à partir des données géométriques, des interactions entre colloïdes. Celles-ci peuvent être mesurées directement par des techniques de diffusion (de lumière ou de neutrons). En particulier, la quantité sans dimension MA_2c^* (M est la masse du colloïde et A_2 le second coefficient du viriel) qui varie entre 6.6 pour les polymères linéaires et 36 pour les sphères dures fournit un critère pour déterminer l'intensité des interactions^[30].

- a) Le profil des monomères dans la couronne est abrupt ($R_{ext} f^{-0.5} < 40 \text{ \AA}$).

Cela correspond à des objets dont la dimension totale est petite, ou qui comportent un grand nombre de bras. Les particules de silice couvertes d'alcool stéarique, ou les colloïdes de grande taille sur lesquels on a greffé une couche dense de polymère constituent les cas extrêmes de cette catégorie, assimilables dans bien des cas à des sphères dures. A titre d'exemple, la fonctionnalité équivalente de billes greffées avec du polymère de masse $M_w = 70000$, dont le taux de greffage est $\Gamma = 10 \text{ mg/m}^2$ et ayant un cœur de rayon 1000 \AA est $f = 10000$. Les systèmes étudiés par P. Auroy^[10, 13] et par l'équipe de Bristol^[37] correspondent à cette description, ils sont constitués de colloïdes formés par un cœur de silice dont le rayon varie entre 500 \AA et 3000 \AA sur lequel sont greffées des chaînes de PDMS de masse 250000 environ (pour la référence [13]) ou du polystyrène de masse 50000 environ (pour la référence [37]). La technique originale d'accrochage du polymère sur un support de silice par greffage chimique que ces auteurs ont mise au point a permis d'examiner en quoi une protection stérique par de longs polymères donne aux suspensions des propriétés particulières. Ils ont étudié notamment la stabilité des suspensions et observé l'apparition d'un ordre cristallin aux plus fortes concentration (P. Auroy). Dans ces systèmes, la taille des billes de silice est légèrement plus grande que les dimensions de la couche de polymère et la structure de l'interface peut être (grossièrement) modélisée par une brosse plane.

Les micelles de copolymères en solvant sélectif donnent un autre exemple de colloïdes ayant une structure en étoile et dont le profil est relativement abrupt si le nombre d'agrégation de la micelle est élevé et si la masse moléculaire des bras n'est pas trop grande. Les auteurs de la référence [63] ont étudié des suspensions de micelles PolyStyrène/PolyIsoprène dans du dodécane en variant sur une gamme importante la taille des deux blocs du copolymère. Typiquement, les colloïdes qu'ils ont analysés ont un rayon de 400 \AA , pour des copolymères pratiquement symétriques, chaque bloc ayant une masse de 40000 environ. La fonctionnalité de ces objets est importante, de l'ordre de $f = 300$, alors que leur dimension est relativement faible, ce qui doit conduire à un profil de concentration assez

abrupt. Les spectres de diffusion de rayons X aux petits angles font apparaître que les suspensions cristallisent à forte concentration suivant un ordre cubique à faces centrées pour les micelles dont les caractéristiques s'approchent le plus de celles de sphères dures (cœur important et couronne fine) ou suivant un ordre cubique à corps centré quand la couronne est plus étendue.

Enfin, on peut intégrer à la catégorie des colloïdes au profil abrupt les polymères en étoile ayant une fonctionnalité importante^[105] ($f \simeq 100$) ou une petite taille^[84] ($50 \text{ \AA} < R_g < 100 \text{ \AA}$). Par leurs propriétés, ils sont proches des systèmes décrits plus haut, soit qu'ils cristallisent (référence [105]), soit que le rapport de leur rayon hydrodynamique sur leur rayon de giration donne la valeur des sphères dures à savoir $\sqrt{\frac{5}{3}}$ (c'est ce que trouvent les auteurs de la référence [84] quand le nombre de bras est supérieur à une valeur limite qu'ils situent dans la fourchette $18 < f < 32$).

b) Le profil de concentration dans la couronne est progressif ($R_{ext} f^{-0.5} \simeq 100 \text{ \AA}$). De manière générale, les objets qui satisfont à ce critère ont des dimensions importantes et un nombre de bras peu élevé, ce qui signifie que la concentration en monomères à la périphérie de la couronne est faible. Par conséquent, les polymères en étoile dont la fonctionnalité est petite (f de l'ordre de 10) et dont le rayon de giration est grand (typiquement $R_g \simeq 400 \text{ \AA}$) constituent, pour cette catégorie, les exemples les plus caractéristiques. Leur étude par diffusion de lumière^[2] ou par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles^[35], montre qu'en solution diluée les interactions répulsives entre des étoiles sont plus fortes qu'entre des chaînes linéaires. Au voisinage de la concentration de recouvrement, un ordre liquide est observé (contrairement au cas où le profil est abrupt pour lequel l'ordre est cristallin). Pour des concentrations supérieures, les étoiles s'interpénètrent largement. Citons également les micelles de copolymères de grande taille, dans la catégorie des colloïdes au profil interfacial progressif. Une étude^[30] menée sur des micelles Polystyrène/Polyisoprène dans du cyclohexane et dont le rayon extérieur est de l'ordre de 1300 \AA pour un degré

d'agrégation $f = 45$ donne des résultats conformes aux prédictions de Daoud et Cotton en ce qui concerne les dimensions des micelles et leur concentration interne. Pour ces objets la quantité MA_2c^* vaut 23.

Les particules greffées que nous avons étudiées ont pour dimension moyenne $R \simeq 500 \text{ \AA}$ et une fonctionnalité $50 < f < 100$, caractéristiques qui sont intermédiaires entre celles de colloïdes “au profil abrupt” et celles de colloïdes “au profil progressif” (la valeur de $R_{ext} f^{-0.5}$ est comprise entre 50 \AA et 70 \AA). A la différence des systèmes ayant une structure en étoile classés dans la première catégorie, elles ont un comportement qui s'éloigne sensiblement de celui de sphères dures, elles ne cristallisent pas (voir page 219) et leurs couronnes s'interpénètrent largement en régime semi-dilué (voir page 212). De ce fait, pour les fortes concentrations, on ne peut faire abstraction de la structure interne de tels colloïdes, et les propriétés des suspensions sont fortement marquées par l'existence du cœur de silice. C'est en cela que le système que nous allons décrire se démarque de ceux qui viennent d'être cités.

Autre modèle théorique. La théorie de Daoud et Cotton sur laquelle s'appuie notre comparaison des différents systèmes expérimentaux présente l'avantage de décrire avec un formalisme simple les tendances générales que l'on observe sur des polymères en étoile. Les lois d'échelles ont été d'ailleurs largement utilisées par la suite pour prédire les diagrammes de phase^[21] de ces polymères ou la structure d'objets présentant le même type de symétrie^[49]. Mais il existe aussi une approche théorique différente basée sur des hypothèses de champ moyen qui complète les résultats obtenus par des arguments d'échelle. Des calculs utilisant une méthode de champ auto-cohérent ont été menés sur des colloïdes ayant une structure en étoile^[103]. Ils permettent de retrouver la dépendance de la relation (1.20) dans le cas limite où la courbure du substrat est très grande. Pour des situations intermédiaires entre cette limite et le cas plan, ils donnent une

description plus précise de la forme du profil où apparaît une légère dépendance avec la masse moléculaire : pour les plus grandes masses, la décroissance de la concentration en monomères est plus progressive. Par ailleurs, dans la partie périphérique de la couronne, la décroissance du profil semble plus abrupte que si elle suivait une loi de puissance. Son allure est plutôt “de type parabolique”, ce qui nous conduit à nuancer les conclusions des paragraphes précédents où il a été supposé que la variation de la concentration en monomère suivait la loi de Daoud et Cotton. La théorie de champ auto-cohérent prévoit aussi la distribution dans la couronne des extrémités libres des chaînes et montre qu’il y a une zone d’exclusion dans la partie intérieure de la couche d’où celles-ci sont absentes. D’autres auteurs^[19] signalent ce résultat remarquable², avec un calcul mené pour une géométrie cylindrique et dans un fondu de polymères.

Interactions entre les colloïdes. Nous avons déjà fait une estimation sommaire des interactions entre deux colloïdes en étoile en supposant que leur intensité dépend de la densité des monomères à la périphérie de la couronne. Différents calculs précisent la quantité d’énergie $F(r)$ mise en jeu quand les centres des deux particules s’approchent à une distance r l’un de l’autre. E. Zhulina, O. Borisov et V. Priamitsine^[112] ont déterminé une expression de $F(r)$ qu’ils ont comparé au potentiel de Van der Waals afin d’établir les conditions de stabilité des suspensions. Nous donnons ici le développement de $F(r)$ pour les faibles compressions :

$$F(r) \simeq F_o \left(1 - \frac{(r - 2R)}{2H} \right)^4 \quad (1.22)$$

H est l’épaisseur de la couronne et R , le rayon du cœur. Ce calcul a été effectué en déduisant la force s’exerçant entre deux surfaces courbées de celle qui s’exerce entre deux plans, suivant une approximation de “type Derjaguin”. Witten et Pincus^[107] ont choisi une autre approche qui tient compte directement de la symétrie sphérique en se basant

2. Ce résultat est spécifique aux brosses de polymère dont le support a un rayon de courbure fini, pour les brosses planes, il n’y a pas de zones d’exclusion.

sur des arguments d'échelle. L'énergie de la couronne de polymère, que l'on obtient en comptant le nombre de blobs, a la forme :

$$F_{\text{couronne}} \simeq kT f^{\frac{3}{2}} \ln \left(N^{\frac{3}{5}} f^{\frac{1}{5}} \right) \quad (1.23)$$

Si deux particules entrent en collision au point que leur cœurs se trouvent en contact (dans ce cas $z = 2R$), le résultat est similaire à une particule unique ayant $2f$ bras, à condition que R soit suffisamment petit pour justifier cette approximation. L'énergie à fournir pour parvenir à cette situation peut être calculée à partir de la relation (1.23), elle est du même ordre de grandeur que F_{couronne} . L'énergie d'interaction de deux particules distantes de r varie donc entre $F(2R + 2H) = 0$ et $F(2R) \simeq F_{\text{couronne}}$. Les auteurs de la référence [107], en supposant une variation en loi de puissance de la probabilité de présence à une distance r des deux colloïdes ($P(r) \simeq \exp\left(\frac{-F(r)}{kT}\right)$), trouvent (nécessairement) une dépendance logarithmique pour $F(r)$:

$$F(r) \simeq kT f^{\frac{3}{2}} \ln \left(\frac{2R + 2H}{r} \right) \quad (1.24)$$

Dans un article ultérieur, Pincus^[77] calcule une interaction encore plus faible entre des billes greffées, en intégrant la pression osmotique sur la surface où les particules sont en contact et en supposant que le profil de concentration des monomères n'est pas affecté par la collision :

$$F(r) \simeq -kT r^{\frac{1}{3}} \quad (1.25)$$

Des simulations ont permis de résoudre, dans le cadre d'une approximation de champ auto-cohérent, des modélisations plus sophistiquées. En particulier a été pris en compte le changement de configuration des chaînes greffées quand deux particules s'approchent^[104] (les bras s'écartent au lieu de se comprimer sur eux-mêmes). Le potentiel d'interaction $F(r)$ calculé est très faible, et ce d'autant plus que le cœur R des particules est petit.

Sans qu'il soit nécessaire de préciser davantage l'expression de $F(r)$, nous retiendrons que l'interaction entre deux colloïdes greffés est toujours répulsive et que la force ressentie

augmente de manière bien plus progressive quand l'interface est courbée que quand l'interface est plane. Le raisonnement de Witten et Pincus fixe un ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu par une collision ; elle ne dépend pratiquement que du nombre de bras et dépend peu de leur longueur. En effet des bras très longs contribuent à allonger l'extension du profil interfacial, mais cela rajoute à la couronne une partie périphérique où la concentration en monomères est très faible.

Bien que leurs interactions soient moins intenses que dans le cas d'une géométrie plane, les colloïdes ayant une structure en étoile sont très différents des polymères linéaires. Cela se manifeste par exemple sur la loi de variation de la pression osmotique $\Pi(c)$ avec la concentration. A la concentration de recouvrement $c = c^*$, $\Pi(c^*)$ peut être calculée en prenant deux limites :

- à partir du régime dilué, où chaque colloïde contribue pour kT à la pression osmotique, soit $\Pi(c^*) = \frac{kT}{R_{ext}^3}$ (on pose $R_{ext} = R + H$).
- à partir du régime semi-dilué, où la pression osmotique est donnée par l'énergie de la couronne (équation 1.23) divisée par le volume, soit $\Pi(c^*) \simeq \frac{kT}{R_{ext}^3} f^{\frac{3}{2}}$ en négligeant les termes logarithmiques.

Ce calcul fait apparaître une discontinuité de la pression osmotique pour $c = c^*$, elle se manifeste par un saut d'un facteur $f^{\frac{3}{2}}$ qui correspond à l'incrément de pression à fournir pour vaincre la pression osmotique interne de l'étoile. On trouve ici l'explication du comportement de sphères dures de certains colloïdes en étoile dont le nombre de bras est élevé. Witten, Pincus et Cates^[108] ont utilisé ce raisonnement pour prédire l'apparition d'un ordre cristallin au voisinage de c^* pour des étoiles ayant un nombre de bras suffisant (estimé à $f > 100$).

1.3 Propriétés rhéologiques des suspensions

La description que nous avons faite des colloïdes n'a porté jusqu'à présent que sur leurs propriétés d'équilibre et leurs caractéristiques structurales. Le comportement rhéologique d'une suspension que l'on met en écoulement donne sur les colloïdes des informations d'une autre nature qui font intervenir les interactions hydrodynamiques et la dynamique locale des objets en mouvement. Dans le cadre de notre étude, la détermination des propriétés rhéologiques sert également de préalable à l'étude mécanique des matériaux dans lesquels sont incorporées des billes de silice greffées. Cette présentation sommaire concerne d'une part les sphères dures et d'autre part les polymères en étoile, qui constituent deux références par rapport auxquelles nous situerons les particules chevelues de notre étude.

1.3.1 Les sphères dures

Dans une suspension diluée, les particules n'interagissent pas les unes avec les autres et il suffit de considérer une sphère isolée placée dans un fluide en écoulement. Les équations de l'hydrodynamique permettent de déterminer la force f qui s'exerce sur la sphère :

$$f = 6\pi\eta_0RV \quad (\text{relation de Stokes})$$

R est le rayon de la sphère et V la vitesse du fluide dans le référentiel de la bille. Sa viscosité η_0 est la grandeur macroscopique qui relie les caractéristiques mécaniques de l'écoulement, la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$:

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma}$$

La présence de colloïdes dans le fluide engendre de la dissipation. En assimilant la suspension à un milieu homogène qui produirait la même dissipation, on définit une viscosité $\eta > \eta_0$ qui dépend de la composition du milieu. Einstein a montré que, pour des concentrations tendant vers zéro, η s'exprime en fonction de la fraction volumique Φ des particules de la

manière suivante :

$$\eta = \eta_o (1 + 2.5 \Phi) \quad (1.26)$$

Ce type de développement est utilisé pour caractériser l'augmentation de la viscosité due à la présence d'éléments quelconques dans le fluide (des colloïdes, des polymères) dont la concentration est c . On définit ainsi le coefficient $[\eta]$, dit de viscosité intrinsèque, qui est l'inverse d'une concentration :

$$\eta = \eta_o (1 + [\eta] c)$$

Dans une suspension concentrée, la viscosité diverge au voisinage de l'empilement compact (qui est atteint pour un empilement aléatoire quand la fraction volumique vaut $\Phi_m = 0.63$). Krieger et Dougherty^[58] ont proposé un modèle qui part de l'expression (1.26) en assimilant la viscosité du solvant à celle d'un milieu effectif formé par les colloïdes et le solvant. La divergence à l'empilement compact est obtenue en déterminant la concentration, pour une particule que l'on ajouterait au milieu, en fonction du volume qui lui est réellement accessible (à l'empilement compact, ce volume vaut zéro). La loi de variation de la viscosité en fonction de la concentration est alors la suivante :

$$\eta \simeq \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^{-[\eta]\Phi_m} \quad \text{avec } [\eta]=2.5 \quad (1.27)$$

Un autre modèle^[25, 79] adopte une approche statistique pour rendre compte des interactions multiples dans une suspension concentrée de colloïdes en calculant, à partir de la fonction de distribution de paires, la contribution du mouvement brownien à la contrainte qui s'exerce sur une particule. Dans ce cas, la viscosité diverge au voisinage de l'empilement compact avec un exposant -2 :

$$\eta \simeq \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^{-2} \quad (1.28)$$

De nombreux travaux expérimentaux, ont testé la validité des expressions (1.26) et (1.28). Un des systèmes les plus étudiés est constitué par des billes de silice couvertes d'alcool stéarique dans du cyclohexane, qui forment des suspensions répondant aux critères d'un modèle de sphères dures. Des mesures rhéologiques^[7, 59] montrent que la viscosité varie bien ainsi que le prédisent les équations (1.26) et (1.28) jusqu'à des fractions volumiques voisines de l'empilement compact ($\Phi < 0.6$). Pour des concentrations supérieures le comportement des suspensions devient visco-élastique et un effet rhéofluidifiant est observable (diminution de la viscosité quand la vitesse de déformation augmente).

1.3.2 Les polymères en étoile

Les propriétés rhéologiques des polymères en étoile, tout comme leurs caractéristiques structurales, sont comprises entre celles de sphères dures et celles des polymères linéaires. Leur contribution à la viscosité du milieu varie avec le régime de concentration, suivant que la solution est diluée ou concentrée.

a) **En régime dilué**, les interactions entre colloïdes n'ont pas d'influence significative et le problème se ramène à l'étude d'un polymère en étoile placé dans un fluide en écoulement. Une première démarche consiste à examiner en quoi la structure du colloïde influe sur ses interactions hydrodynamiques avec le solvant. Le rayon de giration R_g donne une information structurale qui est comparée à des grandeurs hydrodynamiques, les rayons R_h et R_v . R_h est obtenu à partir du coefficient de diffusion D que l'on mesure par exemple en diffusion quasi-élastique de lumière :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_o R_h} \quad (1.29)$$

R_v est déterminé à partir de la viscosité intrinsèque $[\eta]$. La viscosité intrinsèque est une caractéristique propre au colloïde qui a les dimensions de l'inverse d'une concentration. Par un raisonnement dimensionnel, elle est proportionnelle à l'inverse de la concentration

interne du colloïde, d'où la définition de R_v :

$$[\eta] = \frac{10 \pi R_v^3 N_a}{3 M} \quad (1.30)$$

M est la masse de l'étoile et N_a le nombre d'Avogadro.

Les rayons R_g , R_h et R_v donnent chacun la dimension caractéristique de l'étoile. Ils sont proportionnels entre eux et devraient donc dépendre de la même manière du nombre de bras f et de leur masse N . La relation (1.21) est très bien vérifiée^[20, 30, 84] sur R_g . La dépendance en f est généralement établie en rapportant le rayon de giration de l'étoile à celui d'un bras. En revanche, l'accord est moins bon en ce qui concerne les grandeurs hydrodynamiques^[20]. Le "coefficient de proportionnalité" entre R_g et R_v (ou R_h) n'est pas constant, il dépend de la fonctionnalité de l'étoile et augmente avec la concentration interne en monomères, ce qui traduit le fait que la structure devient imperméable à l'écoulement du solvant. A la limite, pour un nombre de bras très grand, le solvant ne passe plus à travers le colloïde, qui est assimilable à une sphère dure. Ainsi, la grandeur $\frac{R_v}{R_g}$ permet de situer la compacité de la structure entre celle d'un polymère linéaire, pour lequel on obtient expérimentalement $\frac{R_v}{R_g} \simeq 0.7$, et celle d'une sphère dure pour laquelle $\frac{R_v}{R_g} = \sqrt{\frac{5}{3}}$. L'auteur de la référence [84] constate que le régime de "sphères dures" est atteint quand f est plus grand qu'une valeur comprise entre 18 et 32.

Il est possible de voir l'influence de la fonctionnalité sur la compacité des étoiles et sur leur taille directement à partir des grandeurs hydrodynamiques. L'étirement des bras quand f augmente peut être suivi en formant le rapport $\frac{R_v}{R_v^{bras}}$, où R_v^{bras} est déterminé à partir d'une solution de polymères linéaires ayant la masse d'un bras.

Pareillement, le rapport $\frac{[\eta]}{[\eta^{bras}]}$ permet de comparer la viscosité intrinsèque d'une étoile et celle d'un polymère linéaire ayant la masse d'un bras. D'après la relation (1.30), ce rapport est relié aux densités internes des deux types de polymère, il devrait décroître quand f augmente, la compacité des étoiles étant alors plus grande. Mais expérimentalement,

la courbe $\frac{[\eta]}{[\eta]_{bras}}$ vs f présentée dans la référence [20] commence par croître et passe par un maximum plus grand que 1 avant de diminuer. Les auteurs des références [30, 84] ont aussi noté que pour certains échantillons $\frac{[\eta]}{[\eta]_{bras}} > 1$. Il semblerait que l'augmentation de la densité des étoiles avec f ne se manifeste dans ce type de mesure qu'aux grandes valeurs de f . En revanche, quand f est petit, il est possible que l'effet prépondérant soit d'origine hydrodynamique. Un polymère en étoile a une fraction plus importante de son volume dans laquelle le solvant ne s'écoule pas, comparé à un polymère linéaire. La viscosité intrinsèque, qui est proportionnelle au rapport entre le volume hydrodynamique et la masse, est donc comparativement plus grande dans le premier cas, ce qui pourrait expliquer $\frac{[\eta]}{[\eta]_{bras}} > 1$.

Les colloïdes ayant une structure en étoile ont des propriétés rhéologiques comparables à celles des polymères en étoile. Dans le cas d'une particule impénétrable au solvant entourée par une couronne de polymère, le rayon hydrodynamique de l'ensemble est celui du cœur augmenté d'une valeur qui dépend de la perméabilité de la couronne (*i.e.* de la densité de sa structure), c'est le modèle de Brinkman^[97]. Expérimentalement, la mesure des épaisseurs hydrodynamiques des couches de polymère est souvent effectuée en analysant les courbes de flux en fonction de la pression obtenues pour des milieux poreux dont l'interface est couverte par du polymère^[64].

b) **En solution concentrée**, le comportement rhéologique des polymères en étoile reflète leurs propriétés statiques. S'ils ont un nombre de bras élevé et une structure dense, leur tendance à former un ordre cristallin se traduit par l'apparition d'un module élastique au voisinage de c^* . Roovers^[83] parle de "gélification" pour des solutions d'étoiles proches de la concentration de recouvrement quand le nombre de bras est supérieur à 32. Il s'agit d'une propriété "de type sphères dures", à laquelle s'ajoutent des caractéristiques purement polymères, telles que la capacité des chaînes à s'interpénétrer et à former des enchevêtrements à des concentrations élevées. Comparés à des chaînes linéaires, les

polymères en étoile se distinguent par leurs mécanismes de relaxation dans le régime enchevêtré. Le mouvement de reptation est profondément modifié par la présence d'un point d'attache fixe qui impose aux bras de revenir le long de leur propre tube pour explorer de nouvelles configurations^[42]. Il en résulte des temps de relaxation très longs qui varient exponentiellement avec le nombre de bras. Expérimentalement, il semblerait qu'un tel effet soit sensible^[46] pour des concentrations très élevées (en fondu) et si les bras sont suffisamment longs.

Remarque: Lors de la remise en solution d'un fondu de polymères en étoile, nous pensons que le mécanisme selon lequel les bras se désengagent des enchevêtrements est comparable à celui qui intervient quand on extrait une chaîne linéaire hors d'un élastomère. Sous l'effet de la pression osmotique qui crée une répulsion entre deux étoiles, la chaîne glisse le long de son tube en subissant une force de friction proportionnelle à la vitesse de glissement.

1.4 Le renforcement par des particules colloïdales

Le terme "élastomère chargé" désigne un milieu caoutchoutique dans lequel ont été introduites des petites particules de matière à fort module élastique, généralement du noir de carbone ou des oxydes. Ce système s'apparente à une suspension colloïdale dont le solvant aurait été remplacé par un milieu élastique. De nombreuses analogies peuvent être établies : les notions de surface spécifique ou d'état de dispersion (suivant que les particules sont séparées ou agrégées) ont la même importance dans les deux situations. Les propriétés visco-élastiques sont, dans une certaine mesure, transposables du fait de la similitude formelle entre l'expression de la force qui s'exerce sur une sphère dans un milieu visqueux ($f = 6 \pi r \eta v_{ech}$) et celle de la force qui s'exerce dans un milieu élastique ($f = 6 \pi r G \Delta d$). Il existe toutefois une différence essentielle entre les deux systèmes : alors que les suspensions sont à l'équilibre thermodynamique (c'est cet équilibre qui régit

par exemple les propriétés de stabilité), les élastomères chargés forment un système gelé. Leurs propriétés résultent des conditions de leur préparation autant que de celles de leur étude. De manière générale, l'introduction de particules dures dans un caoutchouc (et en particulier des silices dans du silicone) a pour effet d'augmenter son module élastique ; il accroît également, et c'est là un fait remarquable, ses caractéristiques ultimes, contrainte et allongement à la rupture. Cette propriété donne lieu à de nombreuses applications, c'est pourquoi le renforcement par des particules colloïdales constitue un important enjeu industriel.

1.4.1 Différents aspects du renforcement

Le mécanisme par lequel des “charges” renforcent un élastomère est complexe et il n'existe pas à ce stade un cadre général pour l'expliquer. Les éléments qui ressortent peuvent être regroupés en deux catégories suivant qu'ils concernent la liaison charge/matrice ou bien la géométrie de la charge.

La liaison entre la charge et la matrice. Sauf traitement particulier de la surface des charges, l'adhésion entre une matrice de silicone et des particules de silice est assurée par des liaisons hydrogène. Les sites d'adsorption peuvent être considérés comme des points de réticulation supplémentaires. Les connexions que les charges établissent dans la matrice sont complexes : des chaînes suffisamment longues peuvent ponter deux particules, des boucles adsorbées à leur surface sont liées à la matrice par réticulation ou par des enchevêtrements. Ces liaisons sont aussi l'équivalent de nouveaux points de réticulation qui s'ajoutent à ceux créés chimiquement dans le volume de l'élastomère. Cette augmentation du nombre de nœuds du réseau (ν_e) contribue à faire croître le module du matériau. En effet ν_e intervient dans la relation entre contrainte (τ) et déformation (α) de la manière suivante^[40] :

$$\tau = \frac{RT\nu_e}{V} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$$

J.P. Cohen-Addad^[28] a établi un modèle de percolation des liens silice-PDMS-silice pour calculer leur contribution au module élastique.

Dans le cas où le PDMS est simplement adsorbé sur la silice, les segments de polymère peuvent glisser sur la surface, ce qui est moins coûteux en énergie que la rupture d'une liaison covalente de l'élastomère. C'est un mécanisme dissipatif qui permet de relaxer et de répartir des contraintes internes locales. Une silice dont la surface a été traitée contre l'adsorption du PDMS (par des groupements triméthylsilyl) conduit à des élastomères chargés dont le module est plus faible^[27]. A l'inverse, des liaisons fortes entre la matrice et les charges (liaisons covalentes) en trop grande proportion diminuent l'allongement à la rupture. L'auteur de la référence [36] considère qu'un bon compromis entre ces deux propriétés est atteint quand la proportion de liaisons chimiques est voisine de 0.2 sites par nm^2 de surface de silice (le système étudié étant du polybutadiène chargé avec de la silice).

Il est possible de quantifier l'importance des liaisons entre les charges et la matrice sur les propriétés de l'élastomère, en les assimilant à des points de réticulation supplémentaires et en effectuant par exemple des expériences de gonflement^[66]. En présence d'ammoniac, les liaisons hydrogène entre la silice et le silicone sont rompues, ce qui fournit un moyen de distinguer les points de réticulation de la matrice de ceux situés à la surface de la silice^[102]. Un autre procédé consiste à extraire, en rinçant avec du solvant pur, toutes les chaînes libres d'un mélange silice/silicone. La fraction de polymère qui reste adsorbée sur les charges est une mesure des interactions entre leur surface et la matrice.

La géométrie des charges. Les charges peuvent être isolées dans la matrice ou présentes sous forme d'agrégats plus ou moins ramifiés (on dit qu'elles sont "structurées"). Etant donné que cette distinction dépend de la structure des particules avant leur mélange avec le caoutchouc mais aussi de la manière dont elles y sont introduites (qui peut provoquer leur agrégation), ce problème n'est pas entièrement décorrélé de la chimie de

surface. Si les particules se lient fortement avec le polymère, cela favorise leur dissociation lors du mélange mais aussi leur pontage, à des concentrations plus fortes.

Généralement, l'introduction des charges se fait par simple mélange avec le polymère. L'homogénéité de l'élastomère chargé dépend du soin apporté à cette procédure, mais il est difficile d'éviter que les particules soient agrégées à une échelle locale. J.E. Mark^[67], pour résoudre cette difficulté, a mis au point une synthèse de "billes de silice" directement dans une matrice en silicone et a obtenu ainsi des élastomères chargés dont la contrainte à la rupture vaut 4 *MPa* pour un allongement maximum de l'ordre de 300 %. Pour notre part, la bonne dispersion des charges dans la matrice a été une préoccupation majeure de notre étude et pour y parvenir nous avons adopté une démarche très différente, en synthétisant des particules de silice entourées de PDMS, qui sont assemblés pour former un matériau macroscopique.

De nombreuses études concernent l'influence de la structure des charges sur leur caractère renforçant. Elles montrent que le module et la contrainte à la rupture sont d'autant plus élevés que les charges sont ramifiées^[78]. Une première explication à cette tendance consiste à dire que la nature fractale des agrégats leur font occuper un volume important comparativement à leur masse. Ils forment un réseau à fort module qui s'étend à tout l'élastomère et dans certaines zones "emprisonnent" du polymère qui échappe aux sollicitations mécaniques. Ce polymère "occlus" peut être assimilé à des charges supplémentaires. Ainsi, une faible dimension fractale des agrégats augmente leur efficacité.

Witten^[109] a émis l'hypothèse que les charges, en se déformant, contribuent au stockage de l'énergie élastique. Il a montré que la contribution dominante provient de la compression latérale des agrégats, et que, dans la direction de l'étirement, ceux-ci s'allongent moins que l'élastomère (la déformation n'est pas affine), ce qui peut diminuer la transmission de la contrainte par contact dans le sens longitudinal.

Indépendamment de sa structure, il apparaît indispensable que la charge soit de petite

taille. Outre le fait qu'elle développe ainsi une plus grande surface spécifique (ce qui a pour effet d'augmenter les sites d'adhésion avec la matrice qui sont l'équivalent de nouveaux points de réticulation), les risques de décoller le polymère de sa surface sont réduits, car il faut plus d'énergie pour nucléer une bulle dont le rayon de courbure est faible.

1.4.2 Agrégation et percolation

Deux modèles théoriques sont fréquemment utilisés pour décrire la structure fractale des charges ou la façon dont elles sont connectées dans une matrice en élatomère. La théorie de l'agrégation lie la structure d'un agrégat formé de particules colloïdales^[34] à ses conditions de croissance. La théorie de la percolation a été employée par J.P. Cohen-Addad^[28] et par A. Viallat^[98] pour décrire le réseau de liens qui s'établit entre des particules de silice quand elles sont mélangées à du silicone. Mais le cadre d'application de ces modèles dépasse largement le domaine du renforcement, les principes qu'ils énoncent sont dits "unificateurs" : ils sont transposables à des domaines aussi divers que l'électromagnétisme ou la biologie.

La théorie de l'agrégation. Elle englobe de nombreux modèles ; nous citons deux d'entre eux correspondant à des situations physiques qui peuvent se rencontrer lors de la fabrication de charges structurées : l'agrégation limitée par la diffusion et l'agrégation limitée par la réaction. Dans les deux cas, la structure de l'agrégat à un instant donné détermine le mécanisme ultérieur de sa croissance du fait de la prise en compte des contraintes stériques. Ce point constitue une différence essentielle entre ces théories de l'agrégation et la théorie de percolation.

Le modèle d'agrégation limitée par la diffusion^[106] (DLA) suppose que les monomères qui s'ajoutent à l'agrégat atteignent celui-ci après une marche aléatoire et s'y attachent dès le premier contact. La probabilité de croissance de la partie périphérique est bien plus importante que celle de la partie interne, et les structures qui se forment sont ténues avec

une dimension fractale $D_f \simeq 1.7$.

Le modèle d'agrégation limitée par la réaction^[56] reprend les mêmes hypothèses que le modèle de DLA, mais en attribuant une probabilité différente de 1 (voisine de zéro) à l'accrochage sur l'agrégat d'un monomère quand elle parvient à son contact. De ce fait, les monomères pénètrent plus profondément ; la structure qui se construit est toujours fractale mais de dimension supérieure, $D_f \simeq 2.1$.

La théorie de percolation^[89] propose un modèle différent pour la formation des agrégats (ou d'un gel quand ceux-ci forment un amas de taille infini). Elle suppose que les monomères occupent les sites d'un réseau dont seuls certains liens seraient tracés. C'est un tirage aléatoire qui détermine l'existence d'une liaison entre deux monomères, chaque tirage est fait de manière indépendante, la probabilité p qu'il soit positif étant identique pour tous les liens (cette hypothèse rend la percolation très différente des deux modèles d'agrégation présentés plus haut). Les groupes de monomères reliés entre eux sont appelés des amas.

Suivant la valeur affectée à p , le réseau contient soit des amas de 1 monomère ($p = 0$), soit des amas de différentes tailles, soit des amas de différentes tailles dont l'un est infini, soit uniquement un amas infini ($p = 1$). La plus petite valeur de p pour laquelle il existe un amas infini définit le seuil de la transition de gélification. Au voisinage de ce point p_c , la divergence de certaines grandeurs peut être traitée avec le formalisme des phénomènes critiques, la fraction de gel (i.e. de l'amas infini) est le paramètre d'ordre qui diverge suivant un exposant $\beta = 0.45$, la longueur de corrélation diverge avec un exposant $\nu = 0.88$.

La théorie de la percolation prévoit également l'évolution au voisinage du point critique de la viscosité η du milieu (si $p < p_c$) et de son module élastique G (si $p > p_c$), deux grandeurs qui sont facilement mesurables. Le calcul est basé sur une analogie avec des systèmes électriques, des supraconducteurs contenant une fraction de conducteurs, ou des

conducteurs contenant une fraction isolante. Les exposants prédits sont les suivants :

$$\eta = \eta_o \left(\frac{p_c - p}{p_c} \right)^{-0.7} \quad \text{et} \quad G = G_o \left(\frac{p - p_c}{p_c} \right)^{1.7} \quad (1.31)$$

Une revue rapide des propriétés des colloïdes ayant une structure en étoile, fait apparaître une grande diversité de comportements qui schématiquement se situent entre ceux de polymères linéaires et ceux de sphères dures. Seuls quelques paramètres déterminent une similitude plus marquée avec l'un ou l'autre de ces deux systèmes de référence : le nombre de bras, leur longueur et, à plus forte concentration, la nature du cœur.

Il existe également des colloïdes qui ont des caractéristiques intermédiaires entre celles de polymères linéaires et celles de sphères dures. Il s'agit par exemple d'objets entourés d'un couronne de polymère dont le profil de concentration en monomères varie progressivement avec la distance au centre. Le potentiel d'interaction entre de tels colloïdes est faiblement répulsif, et suit typiquement une loi logarithmique, mais il est suffisant pour établir une barrière énergétique qui assure la stabilité colloïdale. En outre, comme la concentration en monomères est peu élevée à la périphérie de la particule, les couronnes peuvent s'interpénétrer dans le régime semi-dilué. Dans ces conditions, il s'établit dans la suspension un ordre cristallin moins marqué que si le potentiel répulsif était abrupt.

Les propriétés rhéologiques sont celles de sphères partiellement perméables au solvant, capables de se déformer à la concentration de recouvrement et, pour des concentrations plus élevées, de former des enchevêtrements comme le font les polymères.

Les colloïdes que nous allons étudier sont formés d'une partie centrale en silice qui constitue la composante "sphère dure" et d'une couche de PolyDiméthylSiloxane greffé, qui forme la composante "polymère". Pour que, dans un tel objet, les propriétés du cœur et celles de la couronnes soient équilibrées, il faut qu'elles aient des tailles comparables, typiquement de l'ordre de 150 Å pour le rayon de la bille de silice et pour le rayon de giration du polymère.

La démarche adoptée pour l'étude qui suit consiste, dans un premier temps, à situer à la lumière des critères énoncés dans ce chapitre, les caractéristiques structurales de ces particules greffées. Ensuite, nous analyserons plus en détail les éléments nouveaux, dus à la géométrie du colloïde et aux interactions silice/PDMS, qui apparaissent dans propriétés rhéologiques et dans le domaine du renforcement des élastomères.

Chapitre 2

Synthèse d'une suspension de billes greffées

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné les différentes propriétés que l'on attend de systèmes contenant des objets colloïdaux mixtes silice+polymère greffé. Cette analyse nous a permis de justifier notre choix quant à la taille des deux constituants :

- un cœur de silice de 150 Å de rayon
- une couronne formée de chaînes de PDMS de masse molaire supérieure à 100000.

Dans ce chapitre, nous considérons le point de vue, pratique, de la fabrication de telles suspensions. Cela demande de résoudre un certain nombre de problèmes expérimentaux. Il faut, en particulier, adapter les procédés de traitement de surface à un substrat de nature colloïdale. Pour cela, les travaux déjà réalisés sur des particules plus grosses (de 1000 Å de rayon) ont constitué notre point de départ.

Il s'est avéré que passer d'un rayon de 1000 Å à un rayon de 150 Å fait apparaître des obstacles nouveaux. Tout d'abord, la diminution du rayon d'un facteur dix change les conditions de stabilité du système colloïdal. De plus, cela rend la séparation entre polymère libre et particules greffées plus délicate, car les objets sont de taille voisine.

Cependant, le seul changement de dimension ne peut rendre compte de toutes les propriétés d'une suspension de très petites particules, il n'explique pas notamment la

réactivité de leur surface vis-à-vis du greffage de polymère. En plus des caractéristiques géométriques, il faut prendre en considération la chimie de surface de ces objets.

Les solutions expérimentales qui sont proposées dans cette partie sont, dans leur principe, entièrement transposables pour fabriquer plus généralement des particules d'oxyde greffées, d'abord hydrophiles puis hydrophobes. Toutefois les problèmes de chimie de surface que nous avons rencontrés sont spécifiques aux silices que nous avons utilisées et requièrent une approche particulière.

Nous présentons d'abord la succession des étapes du procédé de greffage que nous avons mis au point. Nous discutons ensuite les particularités de ce procédé, spécifiques aux très petites billes (géométrie et chimie de surface) par comparaison aux plus grosses.

2.1 Greffer du polymère hydrophobe sur des colloïdes hydrophiles

Quand le substrat de silice se présente sous forme de "wafers" ou de grains macroscopiques de silice poreuse, le greffage de polymères hydrophobes fait peu intervenir le caractère hydrophile de la surface. Celui-ci n'apparaît que pour expliquer la présence de molécules d'eau qui peuvent catalyser mais aussi empoisonner la réaction chimique d'accrochage. Le choix du milieu réactionnel est fait essentiellement en fonction du polymère et de sa terminaison réactive.

Dans le cas d'un substrat colloïdal, le caractère hydrophile de la silice apporte une contrainte supplémentaire. La suspension doit être placée dans un solvant polaire pour que les groupes acides de surface soient dissociés. C'est une condition indispensable pour qu'existe un état dispersé. Nous avons cherché à maintenir, à tous les stades de la synthèse, des conditions assurant la stabilité des colloïdes. La redispersion d'une suspension agrégée est souvent imparfaite, elle est particulièrement délicate quand on manipule des particules de petite taille. Nous avons voulu éviter le risque de fabriquer de petits agrégats. Ils

seraient impossibles à séparer, et leur présence est incompatible avec notre objectif de réaliser une suspension modèle d'objets monodisperses.

La démarche à suivre dans ces conditions est générale^[10, 13], elle repose sur un choix approprié du milieu réactionnel. Elle peut être appliquée à d'autres systèmes colloïdaux contenant des particules d'oxyde^[99]. Le principe de la fabrication de particules greffées est le suivant :

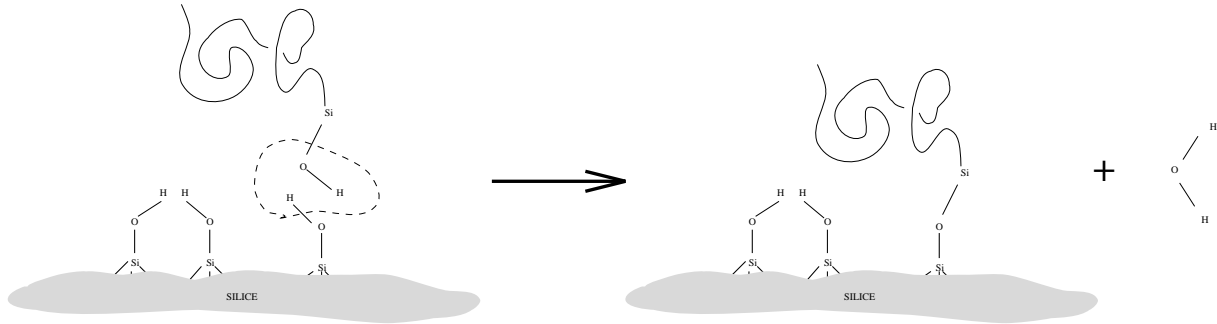
Fabrication des particules de silice nues et, de manière indépendante, du polymère. Celui-ci est fonctionnalisé pour pouvoir réagir avec les silanols de surface. Les deux constituants sont ensuite transférés dans le même solvant qui constituera le milieu réactionnel, puis mis en présence l'un de l'autre. Ce transfert doit préserver la stabilité de la suspension ainsi que la réactivité du groupe terminal du polymère.

Le choix du solvant: une cétone. Le choix du milieu dans lequel s'effectue le greffage des premières chaînes de polymère est décisif, car il doit satisfaire à une double contrainte :

- être un solvant polaire dans lequel certains groupes ioniques de la surface de silice sont dissociés. La stabilité de la suspension est assurée alors uniquement par l'action de forces électrostatiques répulsives.
- être un bon solvant du PDMS ($\chi < 0.5$). Dans un mauvais solvant, il se produirait d'une part une séparation de phase et d'autre part l'extrémité réactive serait "emprisonnée" dans la chaîne à l'état de globule. Pour le couple PDMS/silice la famille des cétones satisfait à ces exigences (exception faite de l'acétone, mauvais solvant du PDMS).

Accrochage du polymère. Dans certains cas, pour des polymères à terminaison ChloroSilane par exemple (Si-Cl), la réaction peut se faire à température ambiante. Le plus souvent, la réaction a lieu à haute température. Il faut alors veiller à ce que cela n'affecte pas les conditions de stabilité de la suspension. L'accrochage de PDMS hydroxylé (terminé

Si-OH) met en jeu la condensation du silanol terminal avec un silanol de la surface (Si-OH). Il y a création d'une liaison siloxane (Si-O-Si).



La réaction est cinétiquement bloquée à température ambiante, mais se produit à vitesse suffisante au dessus de 80 °C .

Echange éventuel du solvant. Le solvant, dans lequel on accroche les premières chaînes de polymère, choisi pour sa polarité, présente l'inconvénient de pouvoir se lier à la surface de la silice, en formant par exemple des liaisons hydrogène avec les silanols. Il est donc préférable d'utiliser un deuxième solvant pour remplacer le solvant polaire, dès que suffisamment de chaînes sont greffées pour assurer la stabilité de la suspension. On distingue ainsi deux étapes : la première dans un solvant polaire est désignée par pré-greffage, la seconde dans un solvant apolaire, souvent choisi parmi les solvants aromatiques (benzène, toluène ou xylène) est appelée greffage. Elle peut être suivie par un phase de concentration de la suspension ou d'ajout de polymère libre. Le contrôle de la fraction volumique en polymère lors de cette dernière étape est un moyen d'ajuster le taux de greffage.

Elimination des chaînes libres. La réaction de greffage ne se termine pas après que tous les sites de la silice ou tous les polymères sont consommés ; elle est limitée par l'encombrement stérique des chaînes déjà greffées qui, en couvrant la surface, bloquent cinétiquement la réaction. Il reste donc dans le milieu réactionnel du polymère libre qu'il

faut séparer des colloïdes.

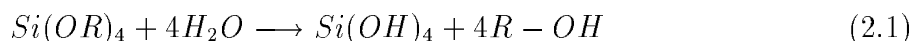
Le greffage du polymère sur un substrat colloïdal doit être effectué en maintenant la stabilité de la suspension. Pour cela, le milieu réactionnel doit être à la fois polaire et bon solvant du polymère. Comme la réactivité est plus faible dans ces conditions, on peut dans une deuxième étape échanger le solvant polaire contre du toluène par exemple, dès que suffisamment de chaînes greffées assurent la stabilité de la suspension. Il reste des chaînes libres à la fin de la réaction qu'il faut séparer des colloïdes greffés.

2.2 Préparation de la suspension de silice

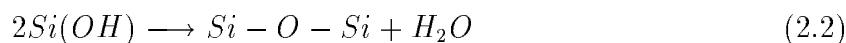
2.2.1 La méthode de Stöber

La première étape de la synthèse consiste naturellement à préparer la suspension des billes de silice nues dont on va traiter la surface par la suite. Il existe essentiellement deux méthodes qui conduisent à des particules monodisperses en suspension. La première, dite par précipitation, consiste à rajouter de l'acide à une solution de $SiO_2 : Na_2O$ ou à échanger les ions Na^+ . L'abaissement de la solubilité de la silice provoque la nucléation de petites particules. Ce procédé utilisé dans l'industrie est couvert par de nombreux brevets. Nous lui avons préféré la méthode de Stöber^[90], qui est généralement utilisée pour étudier les traitements de surface de silices colloïdales.

Ce procédé consiste à introduire sous agitation un TetraAlcoxySilane (TAS) dans un mélange d'eau, d'ammoniac et d'alcool. L'hydrolyse du TAS conduit à la formation d'acide silicique suivant la réaction :



Dans un deuxième temps, l'acide silicique se condense pour former de la silice :



Les deux réactions sont catalysées par l'ammoniac. L'originalité de cette méthode provient de l'apparition lente de la silice dans le milieu réactionnel par hydrolyse du TAS. Passé

le seuil de saturation, la silice précipite et forme des germes. Ceux-ci croissent ensuite en parallèle en consommant les molécules de $Si(OH)_4$ produites par la réaction (2.1). Pendant que s'effectue la phase de croissance, le nombre de particules reste constant. Ce modèle^[60] explique schématiquement pourquoi, après arrêt de la réaction par épuisement du TAS, on obtient une population monodisperse de particules. Les détails du mécanisme seront discutés dans la partie (2.6). On peut vérifier par microscopie électronique à transmission que la distribution en taille des billes est remarquablement étroite (voir les clichés 2.4 et la figure 2.5). Le rayon moyen des particules est donc une grandeur bien définie, que l'on contrôle en variant les conditions de la synthèse.

Nous avons choisi la méthode de Stöber pour fabriquer des suspensions de particules monodisperses. En effet sa mise en œuvre est simple et la taille des colloïdes peut être ajustée facilement, en changeant la composition du mélange initial.

2.2.2 Paramètres dont dépend la taille des billes de silice

Pratiquement, pour obtenir avec la méthode de Stöber des particules dont la taille correspond aux besoins de notre étude, il nous a fallu ajuster les proportions du mélange initial. C'est cette exploration du diagramme de phase que nous présentons dans ce paragraphe.

Influence de la teneur en eau. Les études déjà réalisées^[22] montrent que la loi de variation de la taille finale des particules en fonction de la concentration en eau a la forme d'une courbe en cloche présentant un maximum pour $[H_2O] = 7$ M. Pour obtenir des billes dans la gamme 100 Å-1000 Å, nous avons utilisé des concentrations en eau relativement faibles (comprises entre 1 M et 5 M) pour lesquelles nous avons toujours remarqué une dépendance croissante entre le rayon et $[H_2O]$ (voir Fig. 2.1).

Toutefois cette tendance ne peut être extrapolée aux plus faibles valeurs de $[H_2O]$ pour fabriquer des particules très petites. En deçà d'un seuil ($[H_2O] = 0.5$ M à 0.8 M pour $[NH_3] = 0.25$ M et $[TAS] = 0.2$ M) il semble que la silice ne se condense pas

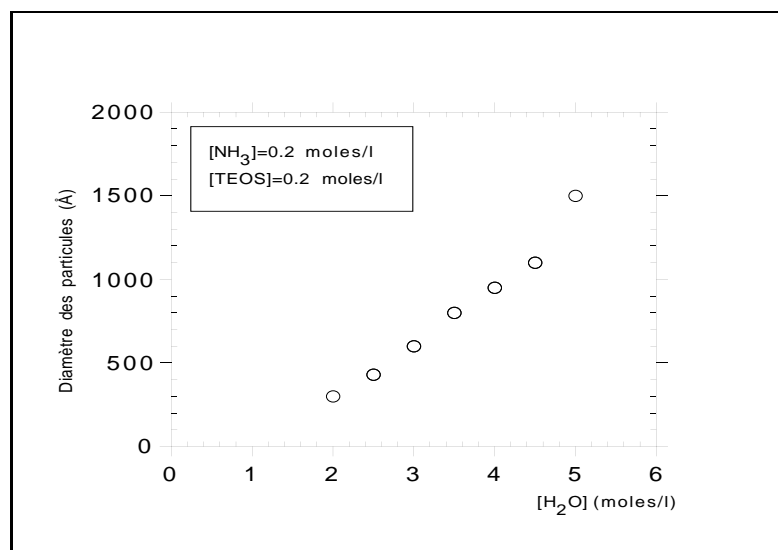


FIG. 2.1 - *Méthode de Stöber. Dépendance de la concentration en eau sur la taille finale des billes.*

entièrement. En observant par microscopie électronique à transmission (MET) une goutte séchée d'une suspension faite dans ces conditions, on distingue essentiellement des zones diffuses présentant un contraste faible. Au milieu de ces zones on trouve par endroit des particules plus condensées (de quelques dizaines d'Ångströms de diamètre). Une telle suspension diffuse légèrement la lumière à l'œil nu ; sa viscosité ne paraît pas très élevée. Nous supposons que, dans ces conditions, les produits de l'hydrolyse du TAS ne sont que partiellement consommés pour former des sols denses. Toutefois il ne s'agit pas d'une transition sol-gel. Proche du point où la condensation est imparfaite, les particules ont une forme irrégulière, leur faible contraste en MET laisse supposer qu'elles sont moins denses.

Influence de la concentration en ammoniacque. En accord avec les travaux déjà effectués, nous avons constaté que pour la gamme de concentration que nous avons sondée, le diamètre final des billes est croissant avec la concentration en ammoniacque (voir Fig. 2.2). La régularité des particules et leur contraste MET diminue quand $[NH_3]$ est très faible. La diminution de la quantité d'ammoniacque, ainsi qu'observé pour l'eau, fait apparaître un seuil de concentration en dessous duquel la condensation de la silice est imparfaite. Pour la valeur extrême $[NH_3]=0$, il est clair qu'il n'y a ni hydrolyse du

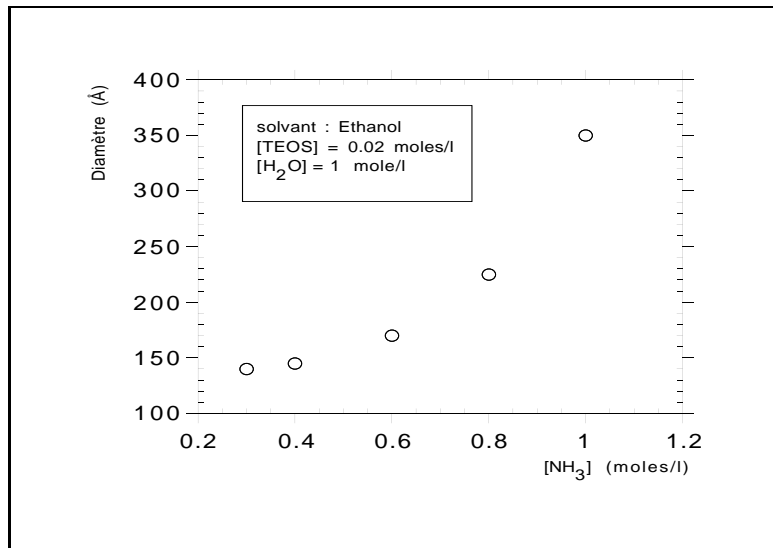


FIG. 2.2 - Méthode de Stöber. Dépendance de la concentration en ammoniac sur la taille finale des billes.

TAS, ni condensation de la silice. Toutefois, l'ammoniac ayant une action catalytique, il est difficile de distinguer un effet cinétique (la réaction se produit, mais au bout d'un temps infini) d'un état d'équilibre (au terme de la réaction, la condensation ne s'est pas produite).

L'argument d'une cinétique bloquée ne peut s'appliquer pour expliquer l'influence de l'eau ; pour $[H_2O]=2$ M des particules de silice se forment en environ 24 heures, pour $[H_2O]=0.8$ M on peut vérifier après plusieurs mois que le résidu après séchage de la suspension donne, en MET, essentiellement des taches diffuses¹. On peut supposer que dans le dernier cas l'équilibre chimique est atteint car la réduction de $[H_2O]$ d'un facteur proche de deux ne peut être à l'origine d'un blocage de la cinétique.

Influence de [TAS]. Notre étude ne porte que sur le TétrahydroOrthoSilicate (TEOS). La concentration en TEOS n'a que peu d'influence sur la taille finale des particules comparée aux deux paramètres précédents. Pour des concentrations élevées, la forme des billes est irrégulière ; pour des valeurs faibles de $[TEOS]$, les suspensions obtenues sont diluées et il faut les concentrer d'un facteur important pour les utiliser, manipulation que l'on cherche à limiter. Le compromis choisi est $[TEOS]=0.2$ M, valeur voisine de celles

1. pour des concentrations $[NH_3]=0.3$ M et $[TAS]=0.2$ M

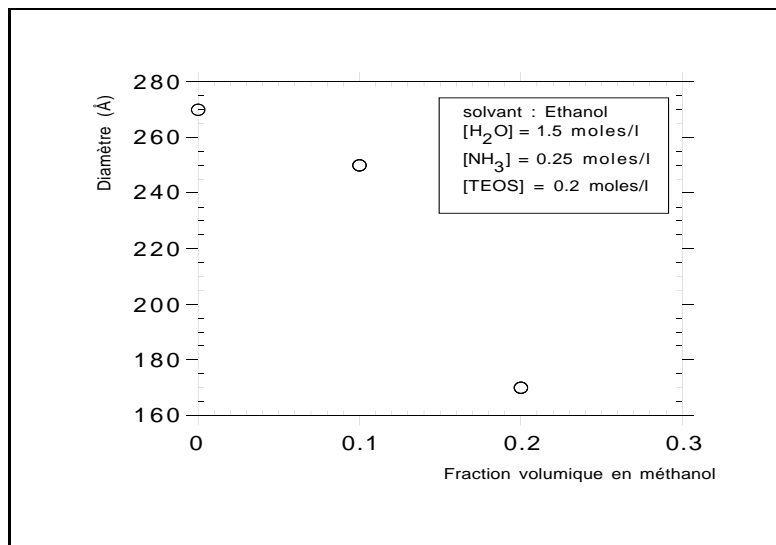


FIG. 2.3 - *Méthode de Stöber. Influence de l'introduction de méthanol dans le milieu réactionnel sur la taille finale des billes.*

mentionnées dans la plupart des articles.

Influence de la température. La taille des particules décroît avec une élévation de la température du milieu réactionnel. Toutefois en utilisant cette propriété, nous n'avons pas réussi à diminuer sensiblement le rayon minimal auquel on peut parvenir en effectuant la réaction à température ambiante. De plus l'ammoniac est moins soluble à température élevée, ce qui rend le contrôle de sa concentration plus délicat. Pour le procédé de fabrication que nous avons retenu, la réaction se fait à température ambiante.

Influence de l'alcool. Stöber et al ont mentionné, dès leur article d'origine, que la taille des billes de silice augmente avec la masse moléculaire de l'alcool employé comme solvant. En remplaçant l'éthanol par du méthanol, et en conservant les mêmes proportions $[H_2O]=1$ M, $[NH_3]=0.25$ M et $[TEOS]=0.2$ M, la silice ne se condense pas en particules détectables par MET. En mélangeant à de l'éthanol une certaine proportion de méthanol, on diminue la taille des colloïdes (voir Fig. 2.3). Les billes fabriquées par ce procédé ont une surface irrégulière et semblent moins denses. De ce fait, nous avons préféré faire les synthèses dans de l'éthanol.

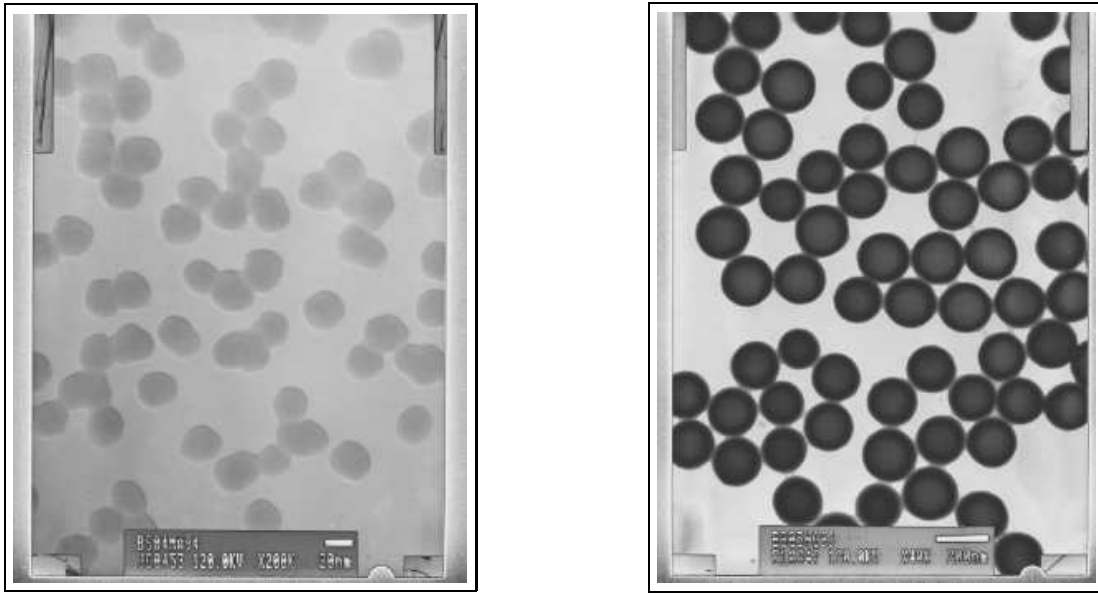


FIG. 2.4 - Clichés de microscopie électronique à transmission représentant des particules de silices fabriquées suivant la méthode de Stöber ayant respectivement pour diamètre 300 \AA (grossissement 200000) et 2000 \AA (grossissement 40000).

Les concentrations en $[H_2O]$ et en $[NH_3]$ permettent de contrôler la taille des billes. En variant simultanément ces paramètres, le rayon minimal que nous avons atteint est de 100 \AA . Il est très difficile de descendre au dessous de cette taille car pour des quantités trop faibles en eau ou en ammoniac, la silice ne se condense pas pour former des particules. Mis à part quelques considérations qualitatives sur l'aspect des suspensions, notre analyse ne porte que sur la dimension des particules. De ce seul point de vue, des proportions différentes en réactifs conduisent au même résultat. On peut émettre l'hypothèse que ces méthodes apparemment équivalentes déterminent de manière différente la microstructure et la chimie de surface des billes de silice.

2.2.3 Synthèse de particules de 1000 \AA et de 100 \AA

Compte-tenu de l'analyse qui vient d'être faite, nous avons choisi de diminuer la concentration en eau et en ammoniac pour obtenir des particules de silice les plus petites possibles. Du fait des limitations que l'on vient de signaler, une diminution "équilibrée" des deux constituants est préférable car une concentration trop faible de l'un d'entre eux ne permettrait pas à la silice de se condenser. Les proportions que nous avons retenues sont les suivantes :

- Dénomination "petites particules"

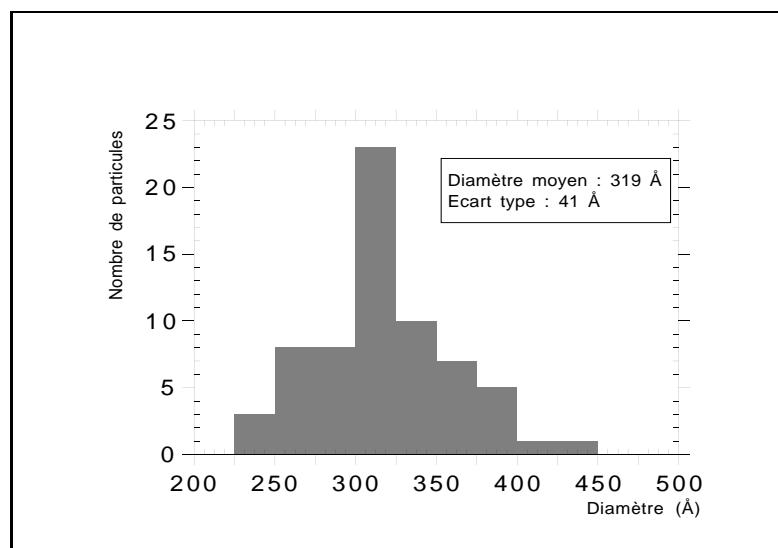


FIG. 2.5 - *Histogramme de la distribution des rayons dans une suspension de petites particules. Il a été réalisé sur une population de 66 billes à partir des clichés de microscopie électronique. Les proportions utilisées pour la fabrication de la suspension sont celles indiquées dans le texte.*

Rayon 150 Å
48 heures à 25 °C

H_2O	NH_3	TEOS	Solvant Ethanol
1.7 M	0.25 M	0.2 M	

- Dénomination “grosses particules”

Rayon 1000 Å
12 heures à 25 °C

H_2O	NH_3	TEOS	Solvant Ethanol
6 M	0.25 M	0.2 M	

Le TEOS est distillé pour éviter d’introduire des oligomères qui pourraient favoriser une nucléation hétérogène. L’ordre d’introduction des réactifs est le suivant : éthanol, eau, ammoniac, TEOS (introduit sous agitation). Une agitation de 500 t/min avec un barreau aimanté triangulaire dans un erlenmeyer de 1 litre semble optimale du point de vue de la monodispersité de la suspension et de la régularité des particules.

Préparation de la suspension pour le greffage. La suspension obtenue directement par le procédé de Stöber ne peut être utilisée telle quelle pour le greffage du PDMS. En effet, elle contient une fraction volumique d’eau importante, de l’ammoniac ainsi que des chaînes polysiliciques mal condensées qui peuvent empoisonner l’extrémité réactive du polymère. Il est donc nécessaire de préparer la suspension avant de la placer dans les conditions de la réaction de greffage.

La suspension est d’abord concentrée d’un facteur 10 à 15 par évaporation des solvants à l’aide d’un évaporateur rotatif. La majeure partie de l’ammoniac est alors retirée.

L'élimination de l'eau, d'éventuelles chaînes polysiliciques non condensées ainsi que de l'ammoniac résiduel se fait par la suite, au cours de trois dialyses successives contre de l'éthanol absolu. L'échange des solvants se fait à travers une membrane en alumine *Anodisc 47* ayant des pores de diamètre 200 Å. Dans le cas des petites billes, la suspension est centrifugée pendant 10 min à 5600 G. On enlève de la sorte les quelques agrégats formés pendant l'évaporation du solvant sur les parois du ballon aux endroits où la concentration locale est trop élevée.

Fraction de silice dans la suspension. La fraction massique de silice est mesurée en pesant la masse résiduelle après évaporation de l'éthanol contenu dans 2 ml de suspension (sous un vide de 20 *mbars*). Le rapport entre la quantité de silice déterminée de la sorte est celle prévue par la stoechiométrie de la réaction vaut environ 1.1. Ce rendement anormal s'explique par le fait que les particules sont poreuses et que, dans ces conditions, le séchage ne permet pas d'évacuer l'eau contenue dans les pores. En s'appuyant sur les mesures de densité des particules de Stöber (présentées plus loin en page 110), il est possible de corriger la masse obtenue par pesée afin de tenir compte de la quantité d'eau piégée. Le bilan sur la silice fait alors apparaître un rendement de 87 %.

Les suspensions sont stockées à une concentration de 0.1 g/g.

Les particules de silice, de rayon 100 Å et 1000 Å, destinées à servir de support de greffage au PolyDiméthylSiloxane, sont préparées suivant la méthode de Stöber, puis transférées dans de l'éthanol absolu.

2.3 Le polymère

Nous avons accroché à la surface des billes deux types de PolyDiméthylSiloxane OH terminés :

- du PDMS industriel (Rhône-Poulenc) de masse $M_w = 160000$, terminé aux deux extrémités par un silanol Si-OH. L'indice de polydispersité est de l'ordre de $I_w \simeq 2$.

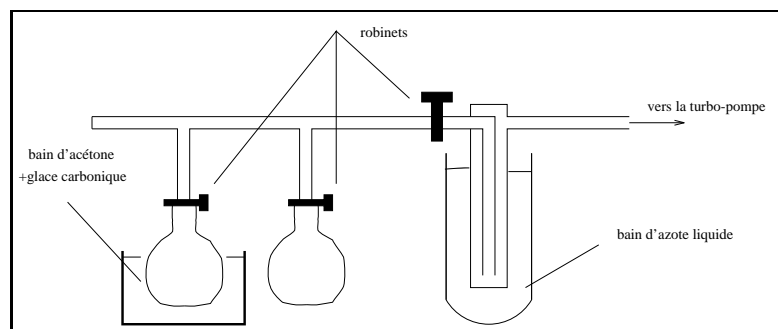


FIG. 2.6 - Schéma de la rampe à vide utilisée pour la synthèse des polymères. Suivant que les robinets sont ouverts ou fermés, le montage peut servir à faire dégazer le contenu d'un ballon, ou à distiller sous vide le contenu d'un ballon dans un autre.

Ce polymère a servi à mettre au point la méthode de greffage et à fabriquer certains échantillons.

- du PDMS que nous avons synthétisé par polymérisation anionique, pour disposer de polymère monodisperse ($I_w = 1.09$) et n'ayant qu'une seule extrémité réactive (terminée par Si-OH).

Sur les particules les plus grosses (1000 Å) nous avons également effectué la réaction de greffage avec du polystyrène obtenu par synthèse anionique et terminé par un chlorosilane (SiCl). Dans certains cas particuliers, nous avons utilisé du PDMS à terminaison SiCl (voir page 103).

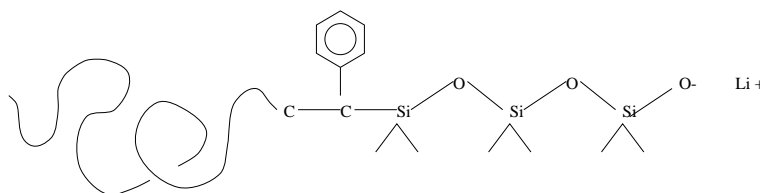
2.3.1 Synthèse de PDMS Si-OH terminé

La procédure que nous avons utilisée a été mise au point par P. Auroy.

Purification des solvants et du monomère. 10 g de monomère (HexaMéthylCycloTrisiloxane ou D3) sont laissés sur hydrure de calcium (CaH_2) pendant 48 heures à $70\text{ }^\circ\text{C}$, au dessus du point de fusion du D3 (dans un ballon A). 25 ml de toluène et 0.3 ml de styrène sont mis sur hydrure de calcium pendant 24 heures dans un ballon B. Chacun des ballons est ensuite relié à une rampe à vide et mis à dégazer pendant que leur contenu est refroidi par un mélange d'acétone et de glace carbonique ($T = -80\text{ }^\circ\text{C}$) pour éviter toute évaporation ou sublimation. Trois à six cycles de chauffage/refroidissement/dégazage sont nécessaires

pour atteindre un vide résiduel inférieur à $4 \cdot 10^{-6}$ mbar (voir schéma 2.6).

Le contenu du ballon B est distillé sous vide dans un ballon C, préalablement dégazé. On injecte ensuite 1 ml de sec-ButylLithium (1.4 M dans du cyclohexane). Il y a initiation du styrène puis polymérisation et formation de PolyStyrèneLithium dont la présence est caractérisée par une couleur orange vif. Le D3 contenu dans le ballon A est distillé sous vide par sublimation dans le ballon C. La couleur orange disparaît ; il y a formation du composé :



La réaction d'ouverture des cycles du D3 ne se propage pas. Cette étape permet de purifier le monomère et le solvant dans lequel s'effectue la polymérisation. L'excès de BuLi neutralise toutes les impuretés susceptibles de réagir avec le silanolate de lithium pendant la phase de croissance du polymère vivant. La formation de PolyStyrèneLithium, qui ne passe pas lors d'une distillation, permet de séparer du BuLi le monomère et le solvant purifiés.

La séparation est effectuée en distillant sous vide le contenu du ballon C dans un ballon D, préalablement dégazé. Le PolyStyrèneLithium reste dans le ballon C.

Initiation. On injecte une quantité de BuLi (1.4 M dans du cyclohexane) calculée en fonction de la masse du polymère que l'on veut synthétiser. Il faut environ 0.08 ml pour atteindre une masse $M_w = 150000$. On laisse le mélange à température ambiante, les cycles de D3 s'ouvrent. La réaction ne se propage pas.

Propagation. On injecte 1 ml de DiMéthylsulfoxyde $(CH_3)_2SO$. Cette molécule solvate le silanolate de lithium et augmente sa réactivité. Il est alors capable d'ouvrir de nouveaux cycles de D3. Ceux-ci s'ajoutent au polymère "vivant" : la réaction se

propage.

Terminaison. Avant que l'intégralité des monomères ne soient consommée (ce qui favoriserait l'attaque des chaînes déjà formées par le silanolate de lithium et conduirait à un élargissement de leur distribution en taille), on injecte 2 ml d'acide acétique. La réaction de polymérisation est arrêtée.

On hydrolyse l'acétate puis on extrait l'acide acétique et le DMSO en lavant la phase organique dans de l'eau. Après décantation, la phase organique est prélevée. Le PDMS est ensuite précipité plusieurs fois dans du méthanol puis séché.

2.3.2 Synthèse de polystyrène

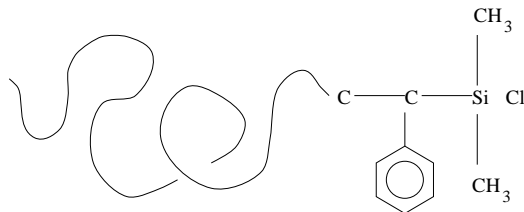
La synthèse de polystyrène, par polymérisation anionique, se fait selon le même schéma. C'est pourquoi nous la détaillerons moins.

Purification des solvants et du monomère. Un mélange de 25 ml de toluène et de 5 ml de styrène est deshydraté sur hydrure de calcium, dégazé puis distillé dans un ballon préalablement purifié et dégazé sous un vide poussé ($4 \cdot 10^{-6}$ mbars).

Initiation. On injecte du ButhylLithium pour amorcer la réaction de polymérisation :
il se forme un carbanion $\overset{H}{-C^-} Li^+$, après ouverture de la double liaison du vinyl de la molécule de styrène. Ce carbanion peut lui-même attaquer un autre radical vinyl, ce qui propage la réaction. Il faut environ 0.15 ml de sec-buthylLithium (1.4 M dans du cyclohexane) pour obtenir un polymère de masse molaire de l'ordre de 100000. La réaction se propage naturellement dans ces conditions sans avoir besoin d'utiliser un promoteur (comme le DiMéthylSulfoxide dans le cas du PDMS).

Terminaison. Après consommation du monomère, le polymère est terminé par une extrémité ChloroSilane en introduisant un excès de DiméthylDichloroSilane (1 ml). Le

chlorosilane réagit avec le carbanion pour donner une extrémité :



On élimine l'excès de $Si(CH_3)_2Cl_2$ et le solvant par évaporation sous vide (à l'évaporateur rotatif). Le polymère peut être utilisé directement ainsi. Son extrémité chlorosilane le rend plus réactif vis-à-vis d'une surface de silice couverte de silanols, par comparaison avec un polymère $-Si-OH$ terminé. Mais la fonction chlorosilane est très sensible à la présence d'humidité, ce qui complique le stockage du polymère.

Pour obtenir du polystyrène $Si-OH$ ou $Si-OCH_3$ terminé, il suffit de faire réagir l'extrémité $Si-Cl$ avec un excès d'eau ou de méthanol. La présence de bicarbonate de soude ($NaHCO_3$) pendant cette réaction permet de piéger l'acide chlorhydrique (HCl) qui se dégage.

2.3.3 Caractérisation

La GPC (Gel Permeation Chromatography) donne accès à la distribution en masse d'un échantillon de polymère. Une solution du polymère est envoyée sous pression dans un milieu poreux (colonne chromatographique) qui opère la séparation entre les différentes masses. Seule une petite fraction du volume de la colonne, celle qui est occupée par les pores les plus gros, est accessible aux longs polymères : leur trajet dans la colonne et donc leur temps de séjour est donc en moyenne plus court.

Un étalonnage réalisé avec des échantillons de masses connues permet d'établir la relation entre le temps d'élution et le degré de polymérisation.

A la sortie de la colonne, on mesure la différence d'indice de réfraction de la solution par rapport à l'éluant pur, ce qui donne la concentration en monomère. La variation de

cette mesure en fonction du temps permet de déterminer la distribution en masse de l'échantillon $P(m)$ ainsi que ses différents moments et en particulier la masse moléculaire en nombre M_n (premier moment) et la masse moléculaire en poids M_w (rapport du second moment sur le premier).

Le rapport $I_w = \frac{M_w}{M_n}$ (indice de polydispersité) caractérise l'étendue de la distribution en taille: il vaut 1 si tous les polymères de l'échantillon ont la même masse.

Les valeurs annoncées pour la masse et pour l'indice de polydispersité sont représentatives des caractéristiques de la couronne de polymère dans la suspension de billes greffées dans la mesure où le PDMS n'est pas dégradé au cours de la réaction de greffage. Nous nous en sommes assurés en comparant l'analyse GPC d'un polymère avant réaction à celle du même polymère récupéré par dialyse après traitement. Il s'agit donc du polymère n'ayant pas réagi avec la surface de la silice mais ayant été soumis aux mêmes conditions que celui qui forme la couronne des colloïdes.

Nous avons constaté que la distribution en masse s'est légèrement élargie ($I_w = 1.12$ au lieu de 1.09), mais que cette dégradation est très faible et ne remet pas en cause la méthode de fabrication dans la perspective d'obtenir des colloïdes aux caractéristiques bien définies.

2.4 Le greffage

Pour parvenir à greffer du PDMS sur de petites particules de silice, nous avons pris comme point de départ une méthode pré-existante qui s'applique à des particules de 1000 Å de rayon^[10, 13]. Les colloïdes greffés que l'on fabrique suivant cette méthode présentent l'avantage d'être facilement manipulables, en particulier ils peuvent être concentrés ou passés dans un autre solvant par simple centrifugation (à relativement basse accélération $\simeq 3000$ G). C'est sur ce type d'objets que nous avons fait un certain nombre d'expériences préalables qui nous ont permis en particulier de caractériser la couche de polymère à

l'interface d'un substrat dont le rayon de courbure peut être considéré comme infini (par rapport à l'épaisseur de la couronne).

Nous présentons par la suite le procédé de greffage tel qu'il a été adapté pour s'appliquer à des particules de 100 Å. Nous considérons deux méthodes qui diffèrent par le milieu dans lequel la réaction s'effectue.

2.4.1 Particules de rayon 1000 Å

Greffage de PDMS

La méthode que nous avons utilisée comporte trois étapes. Les deux premières illustrent la succession pré-greffage/greffage, évoquée au début du chapitre, dont l'intérêt est d'éliminer la DiEthylCétone, solvant polaire qui en se liant à la surface de la silice diminue l'efficacité de la réaction d'accrochage. Lors de la troisième (greffage 2), la concentration en polymère libre est augmentée ce qui permet d'atteindre un taux de greffage plus important².

Pré-greffage

7 heures à 100 °C

Silice	PDMS	DiEthylCétone	Xylène
5.6 %	9.4 %	77 %	8 %

Greffage 1

12 heures à 140 °C

Silice	PDMS	Xylène
7.1 %	18 %	75 %

Greffage 2

24 heures à 140 °C

Silice	PDMS	Xylène
11 %	27 %	62 %

La cétone choisie pour le pré-greffage est la DiEthylCétone. Son point d'ébullition étant de 102 °C à pression ambiante nous avons pris du xylène, dont le point d'ébullition est bien plus haut à 140 °C, pour les étapes suivantes. L'échange des solvants se fait facilement

². Les proportions sont données en fraction massique.

par distillation. Une petite proportion de xylène est aussi ajoutée dès la première étape sans nuire à la stabilité de la suspension. Cela a pour effet d'augmenter l'efficacité du pré-greffage (voir page 75).

Greffage de polystyrène

Pour caractériser les couches greffées par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, il est préférable d'utiliser un polymère présentant un fort contraste d'indice par rapport à la silice. Le Polystyrène deutéré est en cela supérieur au PDMS ($\Delta n = 3.84 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ contre $\Delta n = 2.64 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Un des avantages du polystyrène deutéré est qu'il peut être fabriqué relativement facilement puisque le monomère deutéré (styrène d_8) est disponible dans le commerce (il n'y a pas l'équivalent pour le PDMS : le D3 deutéré n'est pas commercial et doit être synthétisé au laboratoire).

Pour la préparation des échantillons, nous avons utilisé du PSd chlorosilane terminé (voir page 63). Elle comprend deux étapes : le pré-greffage dans de la MéthylEthylCétone et le greffage dans du toluène.

Pré-greffage 12 heures à 80 °C	Silice	PS d	MéthylEthylCétone	Toluène
	3.7 %	29.4 %	55.5 %	11.4 %

Greffage 24 heures à 25 °C	Silice	PSd	Toluène
	4.7 %	37.6 %	57.7 %

Caractérisation des couches greffées

L'efficacité de la méthode d'accrochage peut être évaluée en mesurant le taux de greffage Γ , c'est-à-dire la quantité de polymère accroché par unité de surface. C'est une première caractérisation de l'état de surface des particules, qui permet entre autres d'interpréter le comportement, stable ou instable, des suspensions dans différents solvants.

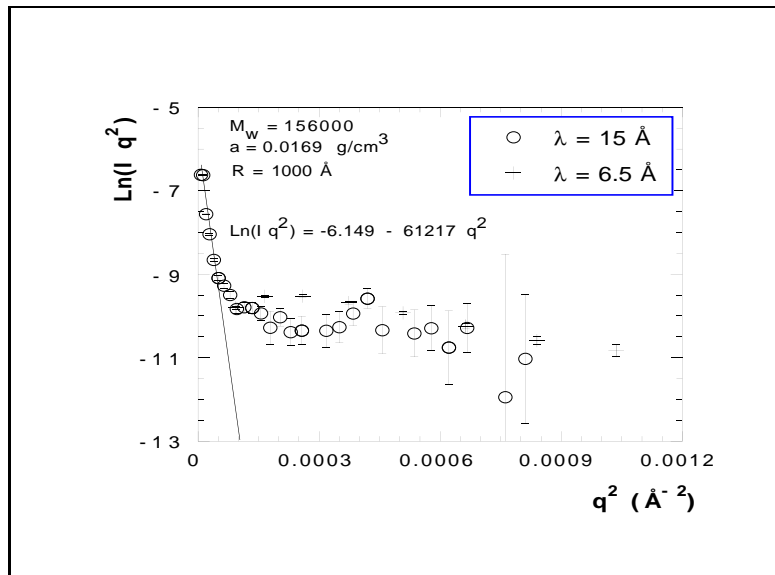


FIG. 2.7 - *Spectre de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles de colloïdes silice*

($R=1000 \text{ \AA}$) + Polystyrène deutéré ($M_w = 156000$). Concentration en colloïdes $a = 0.0169 \text{ g/cm}^3$. On mesure $\Gamma = 11.2 \text{ mg/m}^2$ et $H=860 \text{ \AA}$

La spectroscopie infra-rouge est un moyen d'accéder au taux de greffage (voir page 128). Pour les proportions qui viennent d'être données au paragraphe précédent, on mesure :

- greffage de PDMS : $\Gamma = 7.5 \text{ mg/m}^2$ en prenant une huile silicone polydisperse di-hydroxylée ($M_w \simeq 160000$ et $I_w \simeq 2$). Cela correspond à une chaîne greffée environ tous les 60 \AA .
- greffage de PSd : $\Gamma = 10.7 \text{ mg/m}^2$ en prenant un polymère de masse $M_w \simeq 156000$ ($I_w = 1.12$). Cela correspond à une chaîne greffée tous les 50 \AA .

Avec la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, on obtient des informations supplémentaires sur la structure locale de la couche de polymère (voir page 136 pour des précisions sur cette technique). Les échantillons sont observés dans du chloroforme qui est bon solvant du PDMS ainsi que du polystyrène, et dans lequel, par conséquent, les suspensions de billes greffées sont stables. Nous utilisons un mélange de chloroforme H et D présentant un contraste d'indice nul avec la silice ($n = 2.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) afin d'éteindre l'intensité diffusée par celle-ci. La seule contribution au signal provient du polymère.

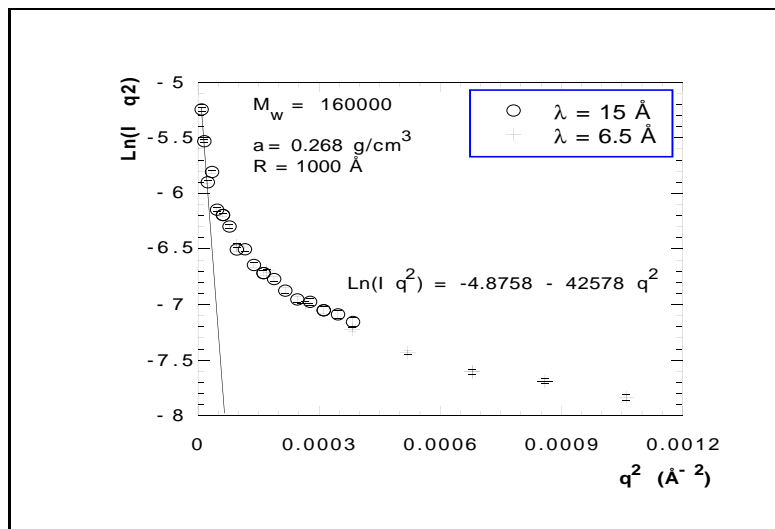


FIG. 2.8 - *Spectre de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles de colloïdes silice ($R=1000 \text{ \AA}$) + PDMS ($M_w = 160000$). Concentration en colloïdes $a=0.268 \text{ g/cm}^3$. On mesure $\Gamma = 6.4 \text{ mg/m}^2$ et $H=715 \text{ \AA}$*

Aux très petits angles (régime de Guinier), dans la représentation $\ln(I q^2) = f(q^2)$, les spectres sont linéaires sur un certain domaine. L'ordonnée à l'origine de la droite de régression est directement reliée au taux de greffage Γ . Sa pente permet de connaître l'épaisseur totale H de la couche de polymère, mais pour cela il faut utiliser un modèle qui décrit le profil de concentration en monomères au voisinage de l'interface. Dans ce qui suit, nous avons supposé que la concentration est uniforme dans la couche (modèle créneau).

Les spectres des échantillons dont on a donné les caractérisations par spectroscopie infra-rouge sont présentés sur les figures 2.7 et 2.8. On en tire les informations suivantes :

- couche de PDMS: $\Gamma = 6.4 \text{ mg/m}^2$ et $H=715 \text{ \AA}$. Si on compare la hauteur de la couche au rayon de giration du polymère libre en solution $R_g \simeq 200 \text{ \AA}$, on constate que les chaînes sont étirées d'un facteur 3.6.
- couche de PS: $\Gamma = 11.2 \text{ mg/m}^2$ et $H=860 \text{ \AA}$. Le rayon de giration du polymère libre en solution vaut $R_g \simeq 165 \text{ \AA}$: les chaînes sont étirées d'un facteur 5.2.

On constate que les déterminations du taux de greffage par spectroscopie IR et par diffusion de neutrons sont en bon accord, ce qui précise le degré de confiance des valeurs

obtenues par ces deux techniques exploitant des propriétés très différentes de la matière. L'écart qui existe pour l'échantillon silice+PDMS greffé s'explique par le fait que la valeur infra-rouge ($\Gamma = 7.5 \text{ mg/m}^2$) a été obtenu juste après la réaction de greffage alors que l'expérience de diffusion de neutrons a été effectuée un an après. Dans l'intervalle de temps, l'échantillon s'est légèrement dégradé (des chaînes de polymère se sont dégreffées) ramenant la quantité de polymère mesurée par spectroscopie infra-rouge à ($\Gamma = 6.9 \text{ mg/m}^2$) ce qui est plus proche de la valeur "neutrons".

Par ailleurs, le fait que la hauteur H de la couche soit grande devant le rayon d'une chaîne libre nous indique que le polymère est en régime de brosse. Il est intéressant de comparer les valeurs mesurées pour H et pour le taux de greffage Γ à la relation prédite pour les brosses planes $H \propto N D^{-\frac{2}{3}}$. D est la distance entre les points d'ancrage de deux chaînes greffées : $\Gamma \propto \frac{N}{D^2}$.

Des expériences comparables³ ont été réalisées sur un autre substrat, formé de silice massive et non pas colloïdale. Une fraction du volume de cette silice est occupée par des pores de diamètre 4000 Å. La surface est considérée comme étant localement plane. Ces mesures ont été effectuées dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2), solvant légèrement différent du chloroforme dans lequel les suspensions ont été étudiées mais également bon solvant du polystyrène.

Pour les deux types de substrat, nous obtenons la même dépendance de la hauteur de la couche en fonction du taux de greffage en accord avec la relation $H \propto N D^{-\frac{2}{3}}$. Les points correspondant à ces deux catégories d'échantillons s'alignent sur la même droite (voir Fig. 2.9). Cela souligne que la structure du polymère est décrite par des lois universelles, indépendantes du support sur lequel il est fixé et de l'histoire du greffage et dans une

3. Les données que nous présentons concernant les brosses de PSd sur de la silice poreuse nous ont été fournies par Yamina Mir^[72].

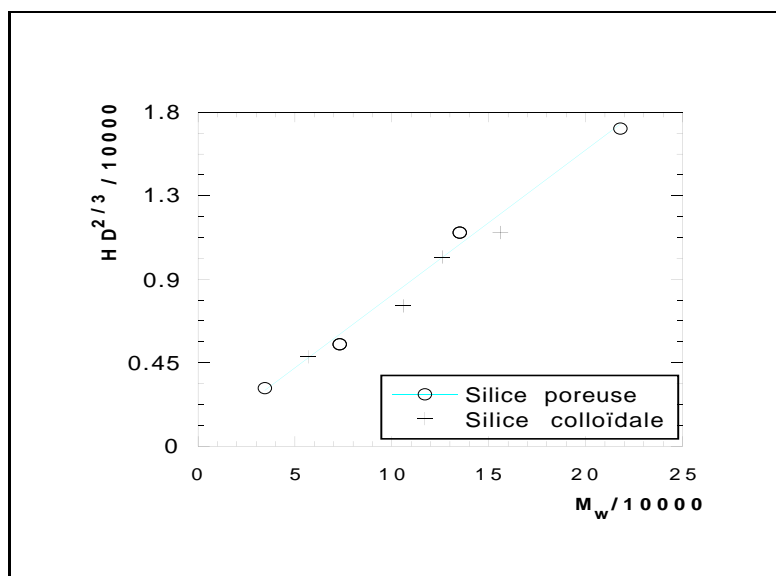


FIG. 2.9 - Proportionnalité entre $H D^{-\frac{2}{3}}$ et la masse moléculaire. Comparaison entre deux types de substrat : silice colloïdale et silice poreuse.

certaine mesure du solvant (s'il est bon solvant du polymère).

Les principes de fabrication énoncés plus haut permettent de réaliser des suspensions de billes de silice greffées dont le rayon du cœur est de l'ordre de 1000 Å. L'étude de l'interface montre que les couches de polystyrène ou de PDMS greffées sont fortement étirées en bon solvant et peuvent être décrites par un modèle de brosses planes.

2.4.2 Particules de rayon 100 Å

Nécessité de changer de procédé de fabrication

A priori, entre les suspensions de silice de 1000 Å et de 100 Å, il n'existe que de légères différences, susceptibles tout au plus d'entraîner des adaptations de détail du procédé de fabrication. Il paraît naturel de chercher à reproduire des conditions identiques pour la réaction de greffage et de reprendre les proportions données plus haut en conservant les mêmes fractions volumiques pour les différents réactifs. Si l'on ne considère que la taille des objets, un point seulement semble appeler un traitement particulier : dans les suspensions de petites particules, à masse de silice égale, la surface à traiter est dix fois plus importante. Comme les chaînes réactives sont en excès, cela a peu d'influence et ne doit contribuer qu'à un léger ralentissement de la cinétique.

En dépit de nombreuses tentatives, il n'a jamais été possible de transposer la méthode

utilisée pour les grosses particules au greffage de PDMS sur des silices de rayon 100 Å. Les suspensions que l'on obtient en appliquant le mode opératoire décrit plus haut à des petites particules ne sont pas stables après transfert dans du toluène. Une analyse par spectroscopie infra-rouge confirme l'absence de polymère à l'interface.

Ces essais de greffage révèlent l'existence de caractéristiques ou de propriétés qui diffèrent pour des billes de silice de rayon 100 Å et 1000 Å et qu'une première analyse n'a pas fait ressortir. Ce comportement particulier est dû d'une part à des propriétés colloïdales liées à la taille et d'autre part aux propriétés chimiques de la surface de silice. Toutes les différences entre les deux types de colloïdes qui peuvent se rattacher à ces deux catégories de propriétés sont analysées dans les parties (2.5) et (2.6) de ce chapitre.

La prise en compte de ces particularités explique que les méthodes présentées par la suite soient sensiblement modifiées par rapport à celle qui constituait notre point de départ. En particulier les proportions ont été adaptées pour satisfaire aux critères de stabilité de suspensions de petites billes. En outre, un catalyseur (une amine) a été introduit pour répondre aux problèmes posés par la chimie de surface de la silice.

Synthèse dans une cétone

Le solvant dans lequel s'effectue la réaction de greffage est la DiEthylCétone ($C_2H_5COC_2H_5$). Les proportions indiquées dans ce paragraphe correspondent à 100 g de suspension, dans les tableaux elles sont données en fractions massiques.

Préparation de la solution de polymère. On dissout 10 g de PDMS dans 39.6 g de DEC (48.6 ml)⁴. On ajoute au mélange 0.4 g de DiisopropylÉthylAmine (DEA : $[(CH_3)_2CH]_2NC_2H_5$) préalablement distillée soit 0.54 ml.

4. Nous n'avons pas cherché à adapter ces proportions à la masse moléculaire du polymère. En ce qui concerne la stabilité colloïdale, le changement de polarité du milieu dû à la présence du polymère n'est fonction que de la fraction volumique en monomères. De même, le phénomène de floculation par déplétion, qui dépend de la pression osmotique, est peu sensible à la longueur des chaînes. Par contre le temps de réaction qui est fonction du nombre d'extrémités réactives doit dépendre, linéairement en principe, de la masse du polymère.

Préparation du polymère	PDMS	DiEthylCétone	DEA
	20 %	79.2 %	0.8 %

Préparation des billes de silice. On part d'une suspension de particules dans de l'éthanol contenant en tout 3 g de silice (soit environ 30 ml pour des suspensions concentrées à 0.1 g/cm^3). A cette suspension on ajoute 120 ml de DiEthylCétone. L'éthanol est retiré par distillation. Le volume de la suspension est ramené à environ 60 ml. On ajoute à nouveau de la DEC (60 ml) et on répète l'opération deux fois. Après cette procédure, on ajoute de la DEC afin que la masse totale de la suspension soit exactement de 50 g.

Nous ne connaissons pas la composition exacte de l'azéotrope éthanol+DiEthylCétone mais on peut le comparer (quitte à surestimer les proportions d'alcool) à l'azéotrope éthanol+MéthylEthylCétone. Celui-ci contient à pression ambiante 34 % d'éthanol et 66 % de MéthylEthylCétone. Nous pensons donc que la première distillation suffit à éliminer au moins 20 ml d'éthanol. L'échange de solvants doit être effectué au dernier moment car la suspension ne peut être stockée dans de la cétone qui réagit avec la surface de la silice. Il se forme après quelques heures un produit qui donne à la suspension une coloration jaune. La suspension dans la DiEthylCétone est ensuite centrifugée à 5600 G pour éliminer d'éventuels agrégats formés par séchage de la silice sur les parois du ballon.

Préparation de la silice	Silice	DiEthylCétone
	6 %	94 %

Mise en présence de la silice et du polymère. greffage. On mélange la suspension à la solution de PDMS. L'ensemble est placé dans une étuve à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une durée de 12 heures. Il semble qu'il soit préférable de ne pas agiter les réactifs pendant ce temps (il est donc important que le mélange soit bien homogène au début). Si l'on effectue la réaction à reflux et sous agitation, on note l'apparition de flocons ; l'échantillon contient

des agrégats, ce que l'on cherche à éviter.

Greffage 12 heures à 100 °C	Silice	PDMS	DiEthylCétone	DEA
	3 %	10 %	86.6 %	0.4 %

Après la réaction

La couleur jaune. Après ce traitement, la couleur jaune qui commence à apparaître lors du transfert des billes de silice dans la DiEthylCétone est devenue très intense. Le produit formé se lie fortement à la surface de la silice : après plusieurs dialyses de la suspension une teinte jaune demeure. C'est pourquoi nous cherchons à limiter au maximum le contact cétone/silice avant la réaction (voir aussi 2.4.3). Vu que la surface est déjà fortement polluée, il est difficile de reprendre le schéma pré-greffage/greffage en poursuivant la réaction dans un autre solvant, à plus haute température, pour essayer d'accrocher davantage de PDMS.

Test pour s'assurer du greffage. Il est possible de s'assurer rapidement que des chaînes de PDMS sont accrochées à la surface des particules de silice. On dilue dans un tube 1 ml de suspension dans 9 ml de toluène. Dans ces conditions, si elles ne sont pas entourées d'une couronne de polymère stabilisatrice, les billes de silice flocculent. C'est ce qui se produit quand la réaction de greffage n'a pas lieu, par exemple si l'on effectue les opérations décrites plus haut sans mettre de catalyseur (DiisopropylEthylAmine). La déstabilisation n'est pas facile à repérer à l'oeil nu : la silice et le toluène ont un indice de réfraction assez proche^[51] (resp 1.45 et 1.50). D'autre part, les paquets de particules sont petits et diffusent peu la lumière. On peut toutefois noter la présence d'agrégats sur des parois de verre qui ont été mouillées par la suspension flocculée.

Un contrôle plus fiable est effectué en centrifugeant la suspension pendant 10 minutes à 500 G. On obtient un culot de taille importante quand une agrégation s'est produite. La

méthode ci-dessus permet de fabriquer des particules qui satisfont à ce test de stabilité. C'est pourquoi il a été fréquemment utilisé pendant la mise au point du procédé : il permet d'avoir immédiatement une information fiable qu'il est toujours possible de quantifier par la suite.

Phase de recuit

Avec la méthode que l'on décrit, on attache sur la surface des particules une quantité de PDMS ($M_w=160000$) qui varie entre 5 et 10 mg/m^2 . Ces valeurs sont déterminées par spectroscopie infra-rouge (voir chapitre 3). Pour que ce taux de greffage reste fixe au cours du temps, c'est-à-dire pour éviter que dans certaines conditions les chaînes ne se décrochent, il faut effectuer un recuit de la suspension de billes greffées.

On ajoute à celle-ci 137 g (soit 183 ml) de dodécane. Par distillation on retire l'intégralité de la DiEthylCétone. Après l'échange des solvants, on élève la température de l'échantillon à 160 °C en le plaçant dans une étuve pendant douze heures. L'emploi du dodécane dont le point d'ébullition est de 216 °C permet d'éliminer aisément la cétone et de travailler sans difficulté à haute température.

Recuit	Silice	PDMS	Dodécane
12 heures à 160 °C	2 %	6.7 %	91.3 %

2.4.3 Méthode sans cétone

Inconvénients liés à l'usage d'une cétone

Nous avons vu que la possibilité de traiter la surface d'un substrat colloïdal repose sur un choix approprié du milieu réactionnel. Pour les procédés que nous venons de décrire, nous avons employé de la DiEthylCétone. Mais ce solvant présente certains inconvénients.

Inconvénients liés à la polarité de la cétone. Comme nous l'avons souligné en indiquant les principes de greffage en milieu colloïdal, l'utilisation d'un solvant polaire est

indispensable. Par conséquent, les problèmes que nous allons évoquer sont incontournables car ils sont liés précisément au caractère polaire du solvant et ne peuvent être résolus en remplaçant la cétone.

A la surface de la silice se trouvent des groupements silanols pouvant se lier par interaction de type hydrogène ou dipôle-dipôle avec des molécules possédant un moment dipolaire. Un contact entre le polymère et la silice est dans ces conditions moins favorable énergétiquement, donc moins fréquent d'un point de vue statistique. Sur des suspensions dans de la DiEthylCétone et en présence de PDMS, est observé le phénomène de "floculation due à la déplétion", qui montre que le polymère ne s'adsorbe pas à la surface de la silice (voir page 92). La cinétique de greffage est naturellement affectée par ces contacts peu favorables entre le polymère et la surface de silice.

Cela peut être vérifié en mesurant la quantité de polymère greffé au bout d'un temps fixe sur différents échantillons pour lesquels les conditions physico-chimiques de greffage sont identiques, excepté la polarité du milieu réactionnel ajustée en mélangeant de la Méthyl-EthylCétone et du toluène (voir figure 2.10). Pour s'affranchir des problèmes de stabilité des colloïdes, l'expérience a été faite sur de la silice poreuse (grains macroscopiques contenant des pores de 4000 Å de diamètre). Le taux de greffage est déterminé par Diffusion de Neutrons aux petites Angles en extrapolant l'intensité diffusée à angle nul. Nous avons utilisé du polystyrène deutéré pour cette étude qui, pour la diffusion de neutrons, présente un bon contraste par rapport à la silice et permet donc d'avoir un signal exploitable même pour des quantités de polymère greffé faibles.

On constate que le taux de greffage décroît fortement avec la polarité du milieu. Avec une petite quantité de solvant apolaire (environ 20 %) on augmente de manière sensible le nombre de chaînes accrochées par comparaison avec la situation où le milieu réactionnel ne contient que de la cétone. Cela justifie la présence de xylène dans certaines étapes de pré-greffage décrites précédemment. Bien que le couple polymère/substrat soit différent

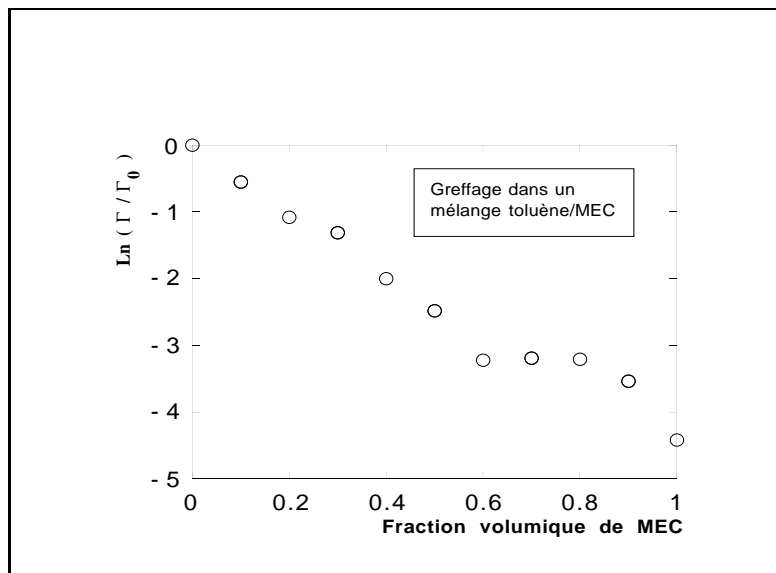


FIG. 2.10 - *Quantité de polystyrène greffée dans un mélange MéthylEthylCétone-Toluène. Le taux de greffage, rapporté à sa valeur maximale ($\Gamma = 4.3 \text{ mg/m}^2$), est tracé en fonction de la fraction volumique de la MEC.*

et donc aussi l'intensité des interactions de surface, cette expérience montre à quel point l'augmentation de la polarité du solvant, rendue nécessaire par l'impératif de stabilité de la suspension, ralentit la cinétique de greffage. Ce problème est inévitable.

Pollution spécifique aux cétones de la surface. La réaction des cétones avec la surface de la silice se manifeste par l'apparition d'un composé de couleur jaune. Ce phénomène a déjà été mentionné en particulier pour expliquer en quoi un long séjour de la silice avant greffage dans la DiEthylCétone n'était pas souhaitable. Le produit formé se lie à la surface des particules qui gardent une couleur jaune après dialyse contre du solvant propre. On constate que ce produit se désorbe plus facilement si la dialyse a lieu contre un solvant polaire tel que le TétrahydroFurane.

Cette "pollution" de la surface due à la décomposition de la cétone, a une influence sur la cinétique de greffage que l'on constate en mesurant la quantité de polymère greffé après des temps de séjour de la silice plus ou moins longs dans de la MéthylEthylCétone (pré-greffage) suivi d'un greffage dans du toluène de durée fixe. L'expérience a été réalisée en accrochant du PolyStyrène sur des grosses particules de silice : on observe qu'il existe une durée optimale pour le pré-greffage qui permet d'accrocher une quantité maximale de

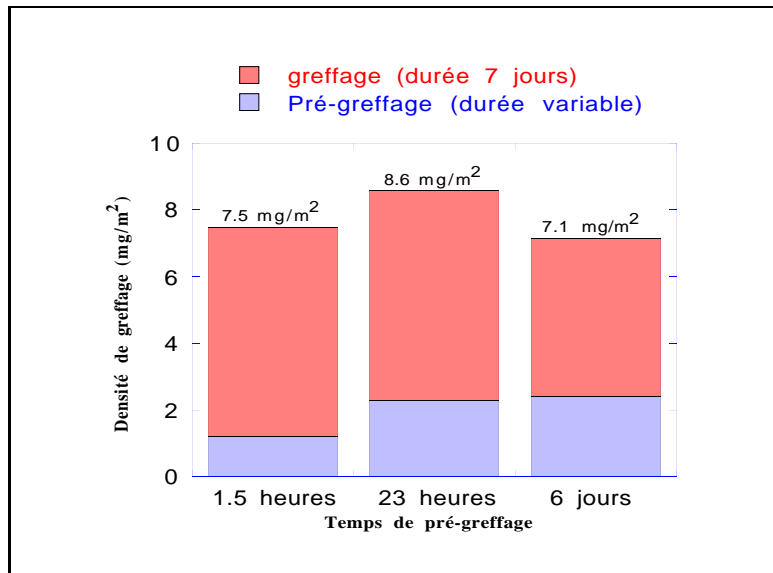


FIG. 2.11 - Quantité de polymère accrochée à la fin du pré-greffage et à la fin du greffage pour différentes durées de pré-greffage. Durée du greffage : 7 jours. Polymère : Polystyrène. Particules de silice de rayon 1000 Å.

polymère (voir figure 2.11).

- Pour des temps trop courts, peu de chaînes ont eu le temps de se fixer pendant le pré-greffage, la suspension passée dans du toluène n'est pas entièrement stable et le greffage se fait sur des agrégats c'est-à-dire sur une partie seulement de la surface. On mesure donc une quantité de polymère rapportée à la surface totale plus faible.
- Pour des temps de séjour trop longs dans la MéthylEthylCétone, la surface de la silice est couverte par le produit de décomposition de couleur jaune, ce qui ralentit la réaction de greffage du polymère dans le toluène. Il est probable toutefois que ce produit n'ait d'influence que sur la cinétique et qu'au bout d'un temps de greffage long l'équilibre atteint ne dépende pas de la durée du séjour dans la cétone.

Propriétés du produit de décomposition de la cétone. Son influence sur les suspensions concentrées. Il ressort des observations faites sur le produit de décomposition de la cétone que :

- c'est un composé polaire, soluble dans le méthanol et insoluble dans des milieux apolaires comme l'huile silicone ou les alcanes. Dans son spectre infra-rouge, on

distingue la bande d'absorption des carbonyles à 1715 cm^{-1} , ce qui renforce l'hypothèse qu'il provient d'une dégradation de la DiEthylCétone.

- ce composé se lie fortement avec les silanols de la silice mais aussi avec le PDMS. Il se forme un complexe avec le polymère qui est soluble dans l'huile silicone ou les alcanes. Ce complexe peut être dissocié par l'action d'un chlorosilane, ce qui provoque la précipitation du produit de décomposition "jaune" qui est insoluble dans ces solvants. En solvant apolaire, le produit de décomposition "jaune" forme une phase séparée, et peut se lier à la fois au polymère et à la silice. Du fait des connexions qui s'établissent, la suspension prend l'aspect d'un gel. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec une floculation des billes greffées.

Les cétones présentent l'inconvénient, de même que tous les solvants polaires, de s'adsorber préférentiellement au polymère à la surface de la silice, ralentissant la cinétique de greffage. Par ailleurs, elle réagit avec la silice pour donner un composé de couleur jaune qui se lie fortement avec le PDMS et avec la surface des billes. Cela a une influence sur la stabilité colloïdale quand le produit est en grande quantité mais surtout cela biaise les interactions entre le polymère greffé et la surface de la silice et constitue une nuisance pour les parties de notre étude où ces interactions interviennent.

Alternatives possibles. Autres solvants.

L'étude de matériaux formés à partir de billes de silice greffées nécessite de connaître les interactions entre le PDMS et la surface des particules. Afin qu'elles ne soient pas altérées, il faut éviter que la surface ne soit polluée. Les inconvénients présentés plus haut nous incitent à chercher un autre solvant que les cétones comme milieu réactionnel.

La DiMéthylFormamide, utilisée par J. Edwards^[37] pour greffer du PolyStyrène sur des billes de silice ne peut être utilisée car ce n'est pas un bon solvant du PDMS. De plus, on retrouve dans cette molécule la fonction carbonyle ($HCON(CH_3)_2$), qui risque de se décomposer ainsi qu'il a été observé avec les cétones.

Le **TétraHydroFurane**, est un solvant suffisamment polaire pour stabiliser une suspension de petites billes. L'échange de solvant doit pour cela être effectué par dialyse d'une suspension diluée. On constate qu'une faible quantité de polymère⁵ suffit à déstabiliser la suspension (floculation due à la déplétion). Cela prouve que les interactions électrostatiques répulsives entre les particules ne sont pas très intenses dans ce solvant. L'ajout d'amine pour catalyser la réaction de greffage diminue encore la stabilité de la suspension et de ce fait n'autorise l'introduction que d'une quantité plus faible de PDMS. L'effet de solvation de la surface de silice par des molécules polaires est sans conséquence si une fraction volumique importante de polymère (de l'ordre de 5 à 10 %) crée une pression osmotique qui rend possible des contacts entre les chaînes de PDMS et la surface des particules. Dans le cas du THF, la quantité de polymère nécessaire à l'établissement d'une pression osmotique suffisante est incompatible avec la stabilité de la suspension.

Mélange de solvants. Le choix est restreint pour les solvants capables à la fois de dissoudre le polymère et de stabiliser la suspension. Par contre il existe de nombreux couples de solvants miscibles tels que la suspension soit stable dans le premier et le polymère soluble dans le second. Par exemple, le mélange éthanol-heptane a été utilisé par J. Edwards^[37]. Nous nous sommes intéressés au couple éthanol-toluène. Pour certaines proportions le PDMS est soluble dans le mélange, pour d'autres les particules de silice sont dispersées. S'il existe une intersection entre ces deux domaines, en présence d'amine pour catalyser la réaction de greffage, alors il est envisageable d'utiliser un mélange à la place d'un solvant unique. Pour le couple éthanol/PDMS, cette intersection semble ne pas exister à température ambiante pour des chaînes de masse 150000 environ. Dans le paragraphe suivant, nous examinons des conditions dans lesquelles il serait malgré tout possible d'employer le mélange éthanol-toluène en remplacement d'un cétone.

5. Une concentration en polymère de 3 % en masse déstabilise une suspension contenant environ 2 % en masse de particules (150 Å de rayon).

Greffage de PDMS dans un mélange toluène/éthanol

La présence d'éthanol dans le milieu réactionnel pose de nombreux problèmes :

- c'est un solvant polaire qui s'adsorbe à la surface des particules et ralentit la réaction de greffage.
- c'est un mauvais solvant du polymère.
- si l'on veut que la réaction se fasse à pression ambiante, le point d'ébullition de l'éthanol à 78 °C limite la température à une valeur où la condensation des silanols ne se fait que lentement.

Il est donc absolument nécessaire d'échanger les solvants après l'accrochage des premières chaînes de PDMS (étapes de pré-greffage puis de greffage).

La proportion de polymère⁶ pour le pré-greffage est imposée à 10 %, car nous avons constaté que pour des concentrations plus faibles il était très difficile de faire réagir des chaînes de polymère avec la surface de la silice dans un milieu très polaire. La fraction de silice a été fixée à 1 % : des suspensions plus diluées présentent peu d'intérêt pratique vu la difficulté que l'on aurait à séparer les quelques colloïdes greffés d'une grande quantité de polymère libre. Pour catalyser la réaction, nous avons choisi d'utiliser de l'ammoniac, qui peut s'éliminer facilement, et qui ne pollue pas la surface de la silice de manière apparente (la suspension ne se teinte pas de jaune, comme cela se produit avec la DiisopropylEthylAmine).

Avec ces proportions et en présence d'ammoniac (0.16 % en masse) la limite de stabilité d'une suspension de silices de 150 Å de rayon est obtenue pour :

Limite de stabilité	Silice	PDMS	Ethanol	Toluène	NH_3
température ambiante	1 %	10 %	37 %	52 %	0.16%

6. Dans ce paragraphe les pourcentages désignent des fractions massiques.

Avec ces valeurs, la suspension de silice n'est pas stable à température ambiante. Une solution consiste à augmenter la proportion d'éthanol ou réduire légèrement la quantité d'ammoniac, mais dans ces conditions le polymère précipite. C'est pourtant l'option que nous avons choisie, qui nécessite de travailler à haute température pour que le polymère puisse se dissoudre. La température du greffage, $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, est suffisante pour solubiliser le PDMS.

Il faut préparer séparément la suspension de silice et la solution de polymère dans un mélange éthanol/toluène ; laisser la silice dans de l'éthanol pur ferait précipiter violemment le PDMS lors du mélange.

Préparation de la silice	Silice	Toluène	Ethanol
	2 %	54 %	44 %

Préparation du polymère	PDMS	Toluène	Ethanol	NH_3
	20 %	44 %	36 %	0.29%

On met en présence des quantités égales (en masse) de ces deux solutions puis on élève la température à $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. On homogénéise alors le contenu du ballon : le polymère est soluble dans ces conditions ($\approx 75\text{ }^{\circ}\text{C}$). On laisse alors le pré-greffage se réaliser pendant 5 jours.

Pré-greffage 5 jours à $75\text{ }^{\circ}\text{C}$	Silice	PDMS	Ethanol	Toluène	NH_3
	1 %	10 %	40 %	49 %	0.14%

Il faut ensuite éliminer l'éthanol et le remplacer par du toluène. Pour cela, on ajoute un excès de toluène immédiatement à la fin de pré-greffage alors que la température est toujours de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁷. On élimine ensuite l'éthanol par distillation et on ajuste la quantité de toluène après avoir introduit la DiisopropylEthylAmine. Cette amine est utilisée comme catalyseur pour le greffage, et préférée à l'ammoniac car elle ne pose pas de problème d'évaporation à $105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7. On sait qu'à température ambiante le PDMS démixe dans le mélange de solvants utilisé pour le pré-greffage. A la fin de celui-ci les billes de silice sont couvertes de polymère et flocculent quand on abaisse la température.

Le *greffage 1* se fait à haute température et dans un solvant apolaire. Son but est d'augmenter la quantité de polymère accroché afin que la suspension soit stable dans les conditions de l'étape suivante, en présence de davantage de polymère libre.

Greffage 1 12 heures à 105 °C	Silice	PDMS	Toluène	DEA
	1 %	10 %	88.6 %	0.4%

L'objectif du *greffage 2* est d'ajuster le taux de greffage en contrôlant la fraction volumique en polymère libre. Pour cela, on ajoute une certaine quantité de PDMS (à ce niveau la stabilité colloïdale ne constitue plus une limitation). Le toluène est retiré par évaporation.

Greffage 2 1 jour à 105 °C	Silice	PDMS	Toluène	DEA
	1 %	18 %	80.6 %	0.4%

Enfin, pour éviter que le polymère ne se décroche avec le temps, de même que dans le cas où le solvant pour le greffage est une cétone, la suspension est, pour finir, portée à très haute température (150 °C) dans du dodécane.

Recuit 12 heures à 150 °C	Silice	PDMS	dodécane
	1 %	19 %	80 %

Avec ces proportions, on atteint sur des particules de rayon $R=103 \text{ \AA}$ un taux de greffage⁸ $\Gamma = 13 \text{ mg/m}^2$. Le polymère utilisé est un PDMS monofonctionnel synthétisé par voie anionique ($M_w = 170000$ et $I_w = 1.09$).

La méthode présentée dans ce paragraphe demande à être améliorée sur certains points :

- la stabilité des particules de silice pendant le pré-greffage doit être contrôlée avec précision. Cette vérification est délicate car elle ne peut être faite à température ambiante (le polymère est insoluble ce qui empêche de déterminer avec certitude l'état de dispersion de la silice). A 75 °C, la mesure de la stabilité nécessite des conditions expérimentales plus compliquées.

8. Déterminé par spectroscopie infra-rouge.

- une légère coloration jaune apparaît pendant le *greffage 1* ainsi que pendant les étapes suivantes. Vraisemblablement, la DiisopropylEthylAmine est responsable de cette dégradation de l'état de surface de la silice. Pour atteindre pleinement notre objectif de préserver cette surface, il serait sans-doute souhaitable de n'employer que de l'ammoniac pour catalyser le greffage.

Si ces conditions sont respectées, on peut fabriquer des suspensions de silice greffées dont l'état de surface est connu. La quantité de polymère accrochée peut être contrôlée et atteindre des valeurs importantes. Cette méthode paraît donc tout particulièrement adaptée pour l'étude du renforcement car elle doit permettre de maîtriser l'état de dispersion de la charge et la nature des interactions charges-matrice.

2.5 Le passage d'un rayon de 1000 Å à un rayon de 100 Å : conséquences directes de la différence de taille

Différents moyens de synthétiser des billes de silice entourées de PDMS greffé viennent d'être présentés. Nous avons pu constater qu'il n'existe pas de méthode unique mais que la taille des objets est un paramètre important dont doit tenir compte le procédé de fabrication. Nous analysons dans cette partie ce qui change dans la physique des suspensions quand on diminue le rayon des particules d'un facteur dix. Nous examinons en particulier quelle en est l'implication pour la stabilité colloïdale et pour la séparation billes greffées/polymère libre.

2.5.1 Elimination du polymère libre

Le greffage ne se poursuit pas jusqu'à ce que l'ensemble des polymère ait réagi avec la surface de la silice. Le greffage s'arrête avant, lorsque la couche est suffisamment dense pour que l'accrochage de chaînes supplémentaires ne puisse se faire qu'en étirant

le polymère. Comme il s'agit de configurations peu probables, la cinétique de la réaction est bloquée. Il reste en solution des chaînes libres, qu'il s'agit d'éliminer afin qu'elles ne perturbent pas les propriétés de la suspension colloïdale ou modifient les matériaux qu'on formerait ultérieurement.

Séparer le polymère libre des particules de silice colloïdales pose un certain nombre de problèmes, surtout quand la taille des particules devient comparable à celle des chaînes ($R \simeq 100\text{Å}$). Nous présentons les différentes méthodes envisageables.

Méthodes de séparation

Par centrifugation. Lorsque les particules de silice sont grosses (1000 Å de rayon), on peut facilement les transférer d'un solvant à l'autre et éliminer le polymère libre en faisant sédimenter la suspension par centrifugation. Des billes de cette taille sédimentent d'ailleurs sans accélération artificielle, sous l'effet de leur propre poids, au bout de quelques jours. Si l'on applique une accélération de 3500 G pendant 10 min, on récupère au fond d'un tube de hauteur 6 cm un culot compact qui contient l'ensemble des billes en suspension. Le surnageant ne diffuse pas la lumière, il peut être facilement séparé du culot et échangé contre du solvant pur. On redisperse le culot en agitant vigoureusement ou en laissant le tube quelques instants dans un cuve à ultra-sons. Avec des grosses particules, cette étape ne pose aucun problème; on peut les manipuler de la sorte sans les agréger. Trois cycles de sédimentation/redispersion sont suffisants pour transférer la suspension dans le milieu voulu: le rapport entre les volumes du culot et du surnageant étant de 20 environ, on divise la concentration des produits que l'on veut éliminer par 8000.

Lorsque les particules de silice sont dix fois plus petites, pour appliquer cette méthode il faut employer des accélérations bien supérieures de l'ordre de 350000 G⁹. Cela nécessite l'emploi de méthodes de centrifugations plus sophistiquées: ultra-centrifugation avec rotor

9. On suppose que l'accélération nécessaire pour faire sédimenter une sphère de rayon R est proportionnelle à R^{-2} .

refrigéré sous vide. Mais la raison qui rend cette méthode inadéquate pour les suspensions de petites billes n'est pas d'ordre technique. La fraction volumique en grosses particules dans les culots de centrifugation obtenus avec une accélération de 3500 G est d'environ 30 %. Cette valeur serait naturellement plus élevée pour une centrifugation à 350000 G. On a constaté que pour des fractions volumiques supérieures à 15 % il est impossible de redisperser une suspension de petites particules greffées. Dans ce cas, on ne peut pas utiliser des cycles de sédimentation/redispersion pour échanger le solvant ou éliminer le polymère libre.

Par fractionnement. Une méthode couramment utilisée pour séparer des polymères de masses différentes est de les dissoudre à haute température dans un mélange de bon et de mauvais solvant (par exemple un mélange de toluène et de méthanol pour fractionner du PDMS). En abaissant la température, on franchit le point de démixion pour les plus grandes masses alors que les faibles masses restent solubles. A l'équilibre, il y a deux phases, l'une, pauvre en solvant, contient une fraction plus élevée de longs polymères, tandis que l'autre, la phase solvant, est enrichie en polymères courts.

Si l'on considère leurs propriétés de dispersion, les billes greffées ont un comportement de polymère: elles sont stables dans tous les bons solvants du PDMS. De nombreuses études ont été menées afin de relier le point de floculation¹⁰ de particules stabilisées stériquement par du polymère avec le point Θ de ce polymère. Dans la grande majorité des cas, le décalage est très léger^[37, 73]. En pratique, pour envisager une séparation par se procédé, il suffit qu'il existe une différence sensible entre les conditions qui déstabilisent la suspension et celles pour lesquelles le polymère libre démixe.

Un mélange contenant environ 50 % d'éthanol et 50 % de toluène (en fraction volumique) est voisin du point Θ du PDMS. Avec des proportions voisines, nous avons toujours constaté que l'on déstabilise la suspension avant le polymère. Les particules se trouvent

10. Quand on varie la qualité du solvant.

alors dans la phase inférieure, pauvre en solvant. Il se pose le même problème que celui évoqué pour la centrifugation. Avec cette méthode de séparation, il existe un stade où la concentration en billes greffées dépasse le point où l'on risque de ne plus pouvoir les redisperser. Cela a été effectivement observé; en laissant pendant un mois la suspension dans le mélange éthanol/toluène mentionné plus haut, les particules greffées contenues dans le culot ne peuvent être redispersées dans un bon solvant: elles forment un film insoluble.

Nous n'avons donc pas retenu le fractionnement pour séparer les billes du polymère libre. Toutefois, cette méthode peut se révéler intéressante après un certain travail de mise au point. Il existe peut-être un couple bon solvant/mauvais solvant dans lequel la suspension est plus stable que le polymère libre (des solvants polaires comme le THF et le méthanol par exemple). Même si ce n'est pas le cas, la méthode de fractionnement pourrait être utilisée car la démixion des particules greffées ne conduit pas nécessairement à des effets irréversibles aux temps courts. Enfin, elle peut suggérer des méthodes de fabrication de films.

Par filtration. Les méthodes de séparation décrites plus haut sont basées sur des différences de masse ou de propriétés thermodynamiques entre les billes greffées et le polymère libre. On peut aussi exploiter leur différence de taille. Le PDMS que nous utilisons a un rayon de giration de l'ordre de 200 Å. Entourées de polymère, les particules ne diffusent pas à travers une membrane poreuse dont le diamètre des pores est 1000 Å. Nous avons essayé de filtrer la suspension à travers ce type de membrane afin d'entraîner le polymère libre dans un flux de solvant. Un montage simple ne s'est pas révélé efficace car la membrane se colmate assez rapidement. Peut-être une agitation convenable ou un procédé de filtration tangentielle permettraient-ils de résoudre ce problème.

Par dialyse. La méthode que nous avons retenue pour séparer les billes greffées de rayon 100 Å du polymère libre est basée également sur la différence de taille. Nous avons

utilisé les mêmes membranes que pour les essais de filtration ; fabriquées par la société Whatman, elles sont en alumine et présentent une distribution de taille de pores très étroite. La suspension (environ 20 ml) est contenue dans une cellule en contact avec un bain de solvant pur (250 ml) par l'intermédiaire de la membrane. La différence de pression osmotique de part et d'autre de celle-ci provoque un flux de polymère libre. Les billes greffées ne pouvant traverser la membrane restent piégées dans la cellule. L'agitation rapide (1000 t/min), à l'aide de barreaux aimantés proches de la membrane et situés à la fois dans la suspension et dans le bain de solvant, diminue l'épaisseur caractéristique sur laquelle s'effectue la diffusion. Elle est de ce fait plus rapide car le gradient de concentration est important.

Traitement de la membrane en alumine

Le PDMS s'adsorbe sur l'alumine (il y a formation de liaisons hydrogène comme avec une surface de silice), ce qui a pour effet d'augmenter le temps de dialyse^[64]. On peut remédier à cet inconvénient en traitant la surface avec de l'OctadecylTrichloroSilane. On dépose à la surface de la membrane une couche hydrocarbonée en C_{18} qui devient répulsive pour le polymère. La réaction s'effectue pendant 5 min dans un mélange de 4 ml de toluène et de 1 ml d'OctadecylTrichloroSilane. La membrane est rincée trois fois avec du solvant pur. Ce traitement améliore sensiblement la cinétique de dialyse.

La comparaison des temps caractéristiques de diffusion à travers deux membranes, l'une traitée et l'autre non, montre que le flux de polymère est plus important dans le premier cas (voir figure 2.12). Le PDMS employé pour l'expérience est le même que celui qui sert à fabriquer des échantillons de particules de silice greffées (huile silicone polydisperse de masse $M_w = 160000$). La quantité de polymère passée dans le réservoir de solvant est mesurée par spectroscopie Infra-Rouge (voir chapitre 3).

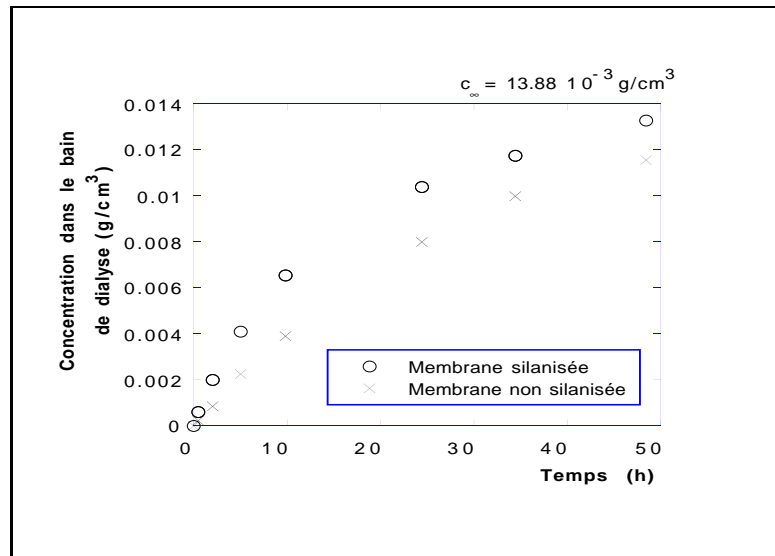


FIG. 2.12 - Influence du traitement des membranes en alumine sur le temps de dialyse.

Volume de la cellule : 50 ml.
 Concentration en polymère : 0.0823 g/cm³.
 Le solvant est du CCl₄ pour permettre une détermination de c_{bain} par spectroscopie IR.

Temps de dialyse

Pour évaluer le temps caractéristique de diffusion τ , on suppose que le flux de polymère à travers la membrane suit la loi de Fick. Dans ce cas, la concentration c_{bain} dans le réservoir de solvant se rapproche de la concentration d'équilibre c_{∞} suivant une loi exponentielle :

$$c_{bain} = c_{\infty} \left(1 - \text{Exp} \left(- \frac{t}{\tau} \right) \right) \quad (2.3)$$

Un ajustement linéaire dans la représentation $\text{Ln} \left(1 - \frac{c_{bain}}{c_{\infty}} \right) = f(t)$ donne la valeur du temps caractéristique de diffusion τ . Il vaut 27 heures pour une membrane non traitée contre 16 heures pour une membrane traitée (voir figure 2.13).

La dialyse des échantillons que nous fabriquons est toujours réalisée avec des membranes dont le diamètre des pores est de 1000 Å et dont la surface a été rendue non adsorbante pour le PDMS. Le temps caractéristique de 16 heures mesuré pour la dialyse du polymère libre permet de fixer la durée séparant deux changements de bain. Nous pensons que la présence de billes greffées peut modifier la cinétique mais que les temps caractéristiques conservent le même ordre de grandeur (de l'ordre de la journée). C'est pourquoi nous attendons trois jours avant de renouveler le bain de solvant pur. L'équilibre des pressions

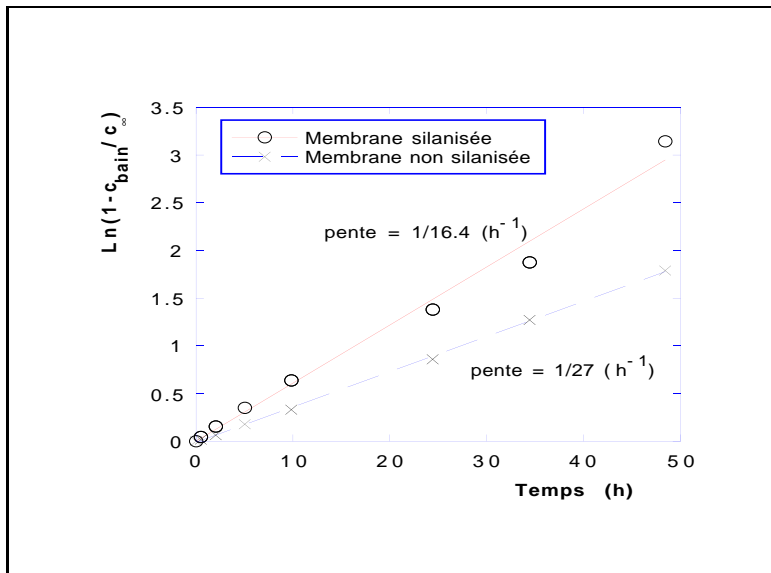


FIG. 2.13 - Détermination du temps caractéristique de dialyse τ à partir des points de la figure précédente.

osmotiques doit être alors réalisé. Nous changeons le bain de dialyse trois fois. Compte tenu du rapport entre le volume du bain de solvant et celui de la cellule cela équivaut à diluer d'un facteur 2000 la concentration en polymère libre. Elle est, après dialyse, de l'ordre de 10^{-4} g/cm^3 alors que la concentration typique en polymère greffé dans les suspensions à dialyser est de l'ordre de 10^{-2} g/cm^3 . Pour la détermination des quantités greffées ou des mesures de diffusion, nous effectuons 6 changements de bains, soit 18 jours de dialyse.

Pour séparer les billes greffées de rayon 100 \AA et le polymère libre nous dialysons la suspension à travers une membrane. Ce procédé présente l'avantage d'éviter de concentrer les particules. Les membranes utilisées sont en alumine avec des pores de 1000 \AA de diamètre. Elles sont traitées pour éviter l'adsorption du PDMS. Après 9 jours de dialyse, la quantité de polymère libre est négligeable devant celle du polymère resté attaché sur les particules de silice.

2.5.2 Stabilité des suspensions pendant la réaction de greffage

La taille des particules intervient de manière évidente quand il s'agit de séparer les colloïdes greffés du polymère libre. Elle a aussi une influence sur la stabilité des suspensions, ce qui explique que des précautions particulières doivent être prises pendant

le greffage de PDMS sur les plus petites billes de silice¹¹.

En principe, la stabilité des suspensions diminue quand la taille des colloïdes augmente. D'une part l'intensité des forces de Van der Waals entre deux sphères de rayon R croît comme $W = -\frac{A R}{6 H}$ où A est la constante de Hamaker et H la distance entre la surface des sphères. D'autre part, l'agrégation de gros objets est moins "coûteuse" en entropie. Cela explique que dans un milieu dont la polarité est contrôlée par les proportions de MéthylEthylCétone et de toluène, le domaine de stabilité de particules de 100 Å de rayon soit plus étendu. Dans ce qui suit, les pourcentages correspondent à des fractions volumiques. La fraction volumique de silice ($\Phi_{sil} \simeq 1\%$) a été négligée par rapport à celle des solvants.

Billes R=1000 Å limite de stabilité	MéthylEthylCétone	Toluène
	52 %	48 %

Billes R=100 Å limite de stabilité	MéthylEthylCétone	Toluène
	37 %	63 %

Les suspensions de grosses particules sont néanmoins plus faciles à manipuler, et ce pour deux raisons :

- Le milieu dans lequel on effectue le greffage est très visqueux. Il contient typiquement des chaînes de PDMS de masse 150000 à une concentration de 0.1 g/g ce qui correspond à une viscosité de quelques dizaines de centipoises. Dans le cas où les conditions requises pour le greffage déstabilisent légèrement la suspension, la cinétique d'agrégation, déterminée par la mobilité ($6 \pi \eta R$), est environ dix fois plus lente pour les plus grosses silices. Cette propriété élargit le domaine de concentration en polymère et de température valable pour le greffage. On peut effectuer la réaction

11. Il est peut-être abusif de n'évoquer que la taille des particules pour expliquer les propriétés de stabilité des suspensions. L'intensité des répulsions électrostatiques est liée au degré de dissociation des groupes acides de la surface de la silice, donc à sa nature chimique. La partie 2.6 qui traite de ce problème peut fournir d'autres arguments concernant la différence de stabilité des grosses et des petites particules.

d'accrochage hors d'équilibre, dans des conditions où la suspension floccule lentement, du moment que la cinétique de greffage est plus rapide que l'agrégation. Pour des petites particules de silice, qui s'agrègent rapidement, il est impossible de tirer parti d'un domaine de greffage étendu pour des raisons cinétiques.

- Une suspension flocculée de grosses particules peut être redispersée assez facilement si on la remet dans des conditions de stabilité (éventuellement en la plaçant dans une cuve à ultra-sons). Ce n'est pas le cas pour des particules de 100 Å. Les amas formés par seulement quelques unités ont une faible extension spatiale et ne peuvent être cassés que par des gradients de cisaillement très importants. Il est possible aussi que les interactions au contact soient plus fortes entre petites particules de silice.

Pour éviter de former des agrégats en fabriquant des suspensions de billes de silice greffées dont le rayon fait 100 Å, il est indispensable de connaître exactement quel est leur domaine de stabilité colloïdale. L'étude qui suit concerne des particules ayant cette taille.

La floculation due à la déplétion

Lorsque l'on met en présence des particules de silice non greffées et du polymère libre, on constate que l'ajout de PDMS (de 10 à 20 % en fraction volumique) provoque la floculation de la suspension, dans de la DiEthylCétone¹². Ce phénomène est facilement détectable car la suspension prend subitement un aspect laiteux : en effet, de par leur taille, les agrégats diffusent fortement la lumière contrairement aux particules individuelles.

Floculation par pontage. Les deux mécanismes principaux de déstabilisation d'une suspension par ajout de polymère libre sont la floculation par pontage et la floculation due

12. Cela n'est pas dû à l'abaissement de la polarité du milieu provoquée par l'introduction du polymère. La suspension reste stable dans un mélange contenant des fractions bien supérieures de solvant apolaire (50 %).

à la déplétion^[73]. Nous n'avons pas retenu la première hypothèse pour plusieurs raisons :

- En premier lieu, nous avons contrôlé par spectroscopie infra-rouge qu'une suspension mise en présence de PDMS libre puis rincée par dialyse ne retient pas de polymère (la quantité restante est inférieure à 0.5 mg/m^2). Les particules dans une cétone ne sont pas adsorbantes pour du PDMS. Cet argument est suffisant pour rejeter l'hypothèse d'une floculation par pontage, dont le mécanisme repose sur l'adsorption du polymère.
- La floculation observée est réversible. La suspension, déstabilisée après l'introduction du polymère libre, peut être redispersée par dilution. Il s'agit d'un équilibre thermodynamique. La floculation par pontage aurait au contraire un caractère irréversible, parce due à l'adsorption du polymère sur les particules.
- Nous avons observé qu'une élévation de la température favorise la floculation. S'il s'agissait de floculation par pontage, un effet inverse devrait être observé : à haute température, l'adsorption est moins efficace et les termes entropiques favorisent la dispersion quand on augmente la température.
- Enfin, la concentration en PDMS qui déstabilise la suspension est de l'ordre de 10 %, valeur habituelle pour la floculation induite par déplétion. La floculation par pontage se manifeste généralement pour de faibles concentrations en polymère de très grandes masses (quelques ppm).

Ces différents arguments sont en faveur d'un mécanisme de floculation induit par la déplétion. Toutefois, des observations qui seront présentées par la suite (voir page 208) nous conduisent à supposer que le PDMS gagne au contact de la surface de silice de l'énergie d'adsorption, mais que cette énergie est petite devant kT . Le polymère n'est donc pas retenu à la surface, il n'y est pas adsorbé de manière permanente. Cela explique

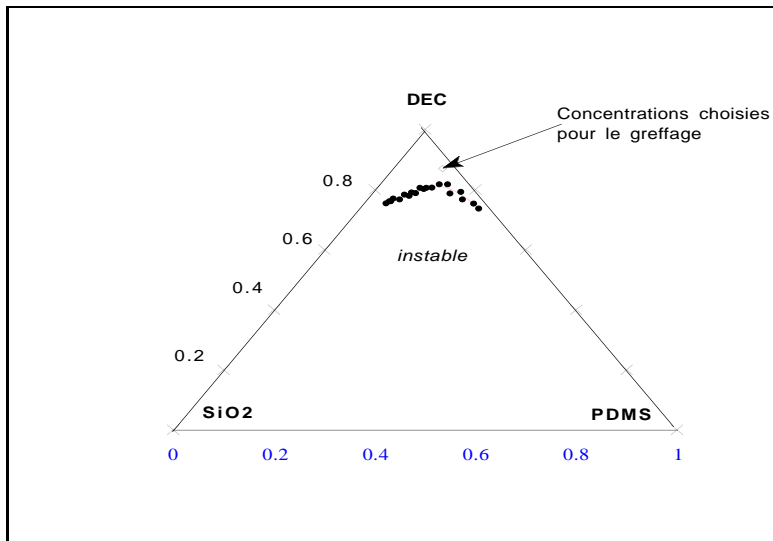


FIG. 2.14 - Diagramme de phase du système ternaire : particules de silice ($R=150 \text{ \AA}$), PDMS ($M_w \simeq 160000$) et DiEthylCétone. Température $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

que le PDMS soit éliminé lorsque la suspension est rincée par dialyse. Nous pensons que le mécanisme de floculation par déplétion peut s'appliquer également à cette situation, du moment que lors de l'approche entre deux particules, le polymère est exclus de la zone intermédiaire. Il semblerait qu'un tel phénomène ait déjà été observé^[88].

Diagramme de phase

Le diagramme de phase présenté ici (figures 2.14 et 2.15) a été obtenu en ajoutant à une suspension stable suffisamment de polymère pour que l'aspect laiteux se manifeste à température ambiante. On ajoute ensuite du solvant pur jusqu'à réobtenir la stabilisation. En répétant l'opération, on traverse la frontière qui sépare les deux phases en diminuant à chaque étape la fraction volumique en silice. La détection de la transition se fait par observation visuelle. Ces aller-et-retours entre les zones stables et instables présentent l'avantage de s'assurer à travers la réversibilité du phénomène qu'il s'agit bien d'un équilibre thermodynamique. L'épaisseur de la frontière provient des incertitudes au niveau de la détection et de l'existence possible d'états métastables.

Les proportions en polymère et en silice pour la première étape de la réaction de greffage doivent être choisies dans le domaine de stabilité du diagramme de phase. Cette

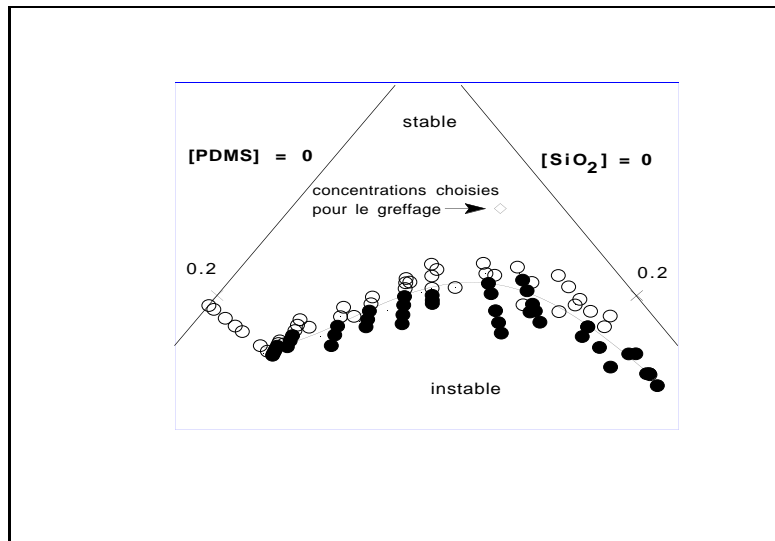


FIG.
2.15 - *Aggrandissement de la zone de transition du diagramme silice-PDMS-DiEthylCétone*

condition est très restrictive et peut remettre en cause la faisabilité de la synthèse si la quantité maximale de polymère autorisée (de l'ordre de 20 %) n'est pas suffisante pour que la réaction de greffage se produise de manière significative.

Le diagramme de phase nous renseigne aussi sur la façon dont on doit mélanger les constituants pour ne pas provoquer de floculation localement. Une solution de polymère (sans silice) et une suspension de billes sans polymère sont représentées par deux points situés sur les côtés du triangle dans lequel est tracé le diagramme. Si on les mélange en des proportions variables, on parcourt le segment qui joint ces deux points. Dans le cas où ce segment ne coupe pas la zone d'instabilité une floculation de la suspension ne peut se produire même en cas de surconcentration locale.

Conditions réelles

Dans les conditions du greffage, la présence d'amine pour catalyser la réaction, ainsi que la température de 100 °C au lieu de 25 °C modifient le diagramme de stabilité. On a pu constater qualitativement qu'un excès de DiisopropylEthylAmine et qu'une élévation de température sont des facteurs déstabilisants qui réduisent encore le domaine de proportions où l'on peut effectuer la synthèse. Une étude systématique n'a pas été

entreprise pour établir un diagramme à 5 paramètres. On traite la température et la présence d'amine comme des perturbations du diagramme (figure 2.14) qui décalent la zone frontière vers le haut. C'est pour cela que le point représentatif des proportions de greffage se situe légèrement à l'écart de cette frontière pour tenir compte de ces effets.

2.5.3 Stabilité des suspensions après la réaction de greffage

Une fois entourées de polymère, les grosses particules aussi bien que les petites se dispersent dans tous les bons solvants du PDMS. Du point de vue de la stabilité, les propriétés des deux types de colloïdes, en suspension diluée et juste après le greffage, sont équivalentes, si ce n'est que les premiers sédimentent sous l'effet de leur poids après quelques semaines.

Par contre, le comportement des grosses et des petites billes greffées est très différent quand on considère l'évolution dans le temps de la suspension ou quand on s'intéresse aux effets de la concentration.

Evolution dans le temps: le dégreffage

La stabilité des particules greffées est assurée par la présence de la couronne de polymère. Si celle-ci se dégrade avec le temps, la suspension finit par flocculer. Il est donc important de savoir si des effets de vieillissement se produisent.

Les grosses particules. On peut s'assurer que le taux de greffage ne varie que très peu dans le temps pour des suspensions de grosses particules fabriquées suivant la méthode donnée page 66. Le contrôle a été effectué sur un échantillon conservé pendant un an (après l'élimination du polymère libre) puis dialysé pendant 20 jours. La quantité de polymère greffé, initialement mesurée à $\Gamma = 7.5 \text{ mg/m}^2$ a diminué jusqu'à $\Gamma = 6.9 \text{ mg/m}^2$. Dans ce cas, le décrochage des chaînes est un processus très lent.

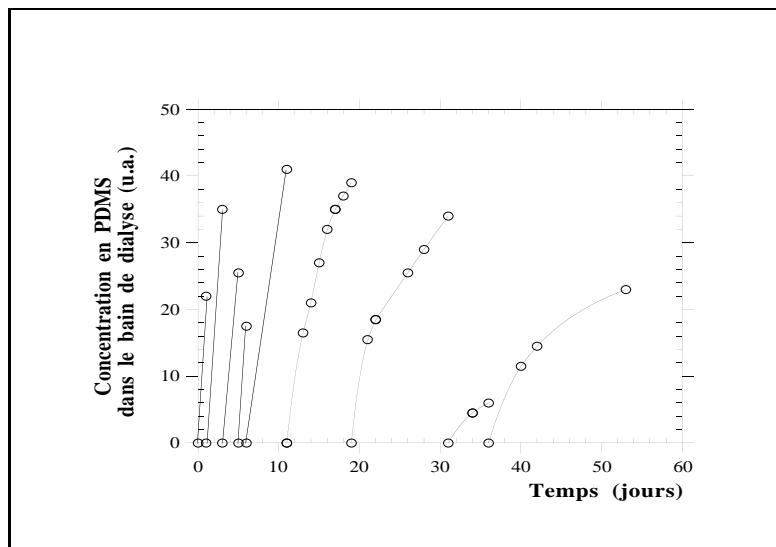


FIG. 2.16 - Evolution sur deux mois de la concentration en PDMS dans le bain de dialyse pour une suspension dont le polymère se décroche. Les points liés par une courbe correspondent à des mesures entre deux changements de bain. Après chaque changement de bain, la concentration vaut zéro.

Les petites particules. Si l'on n'effectue pas de recuit à 150 °C dans du dodécane, une suspension de petites particules flocule en cours de dialyse au bout d'un temps variable (généralement compris entre 2 et 4 semaines).

Si l'on compare alors la quantité de polymère qui reste accrochée à celle que l'on mesure après une dialyse courte de neuf jours, on constate une forte diminution, typiquement d'une valeur de $\Gamma = 8 \text{ mg/m}^2$ à $\Gamma = 2 \text{ mg/m}^2$.

On peut supposer que, lors de la première détermination, l'intégralité du polymère libre n'a pas été éliminée, conduisant à une surestimation du taux de greffage. Mais cette hypothèse n'explique pas le fait que la suspension s'agrège. Elle est d'autre part en contradiction avec les estimations faites pour le temps de dialyse (voir page 89).

Un moyen de s'assurer que le phénomène observé n'est pas dû à une dialyse lente du polymère libre est de suivre l'évolution de la concentration en PDMS dans le bain de solvant en contact avec la membrane. S'il s'agit d'une simple diffusion de polymère libre, après un certain temps, quand l'équilibre des pressions osmotique est réalisé, la concentration tend vers une valeur constante. Après un changement de bain, cette valeur diminue dans le rapport des volumes de la cellule de dialyse et du bain (rapport de dilution).

Lorsqu'on dialyse une suspension de petites billes greffées, la concentration du polymère passé dans le bain de dialyse évolue de manière très différente (voir figure 2.16). En particulier, elle ne tend pas, en fonction du temps, vers une valeur asymptotique mais augmente de façon continue, comme cela se produirait s'il y avait "création" de PDMS libre dans la cellule de dialyse. Il s'agit du polymère greffé qui se décroche de la surface des particules de silice.

Ce phénomène de dégreffage est particulièrement marqué sur les échantillons fabriqués à partir de PDMS monodisperse. Sur de telles suspensions on a mesuré une chute du taux de greffage de $\Gamma = 3.6 \text{ mg/m}^2$ à $\Gamma = 0.3 \text{ mg/m}^2$ après 9 jours de dialyse. De manière générale, la floculation intervient moins de 10 jours après le début de la dialyse. La raison pour laquelle la cinétique de dégreffage est plus rapide quand le polymère greffé est monodisperse n'est pas claire. Il est possible que le greffage de PDMS polydisperse ait pour conséquence de tapisser la surface de la silice de chaînes courtes, et d'y rendre moins favorable la présence d'eau. Cela aurait pour effet de ralentir un processus d'hydrolyse.

En effet, le décrochage du PDMS greffé sur des petites particules de silice a vraisemblablement pour origine l'hydrolyse de la liaison siloxane entre le polymère et la surface. Mais il semblerait que l'étirement des chaînes lors du passage en solvant pur après élimination du polymère libre puisse avoir aussi une influence. La cinétique de décrochage est d'autant plus rapide que l'on élimine le PDMS qui se détache, ce qui est le cas en cours de dialyse. Ce phénomène peut être également attribué à un déplacement de l'équilibre chimique, lors du retrait des chaînes réactives en excès. Nous avons vérifié que le dégreffage ne débute qu'après le début de la dialyse, c'est-à-dire après échange du solvant et élimination du polymère libre et de la DiisopropylEthylAmine. A l'issue du greffage, les échantillons peuvent être conservés plusieurs mois dans le milieu réactionnel sans qu'aucune dégradation ne soit constatée.

La dernière étape de la méthode de fabrication que nous avons décrite, un recuit à

150 °C dans du dodécane, a pour effet de supprimer le vieillissement des échantillons par dégreffage du polymère. Après un mois de dialyse dans du CCl_4 , le bain de solvant en contact avec une suspension traitée de la sorte ne contient pas une quantité de PDMS mesurable par spectroscopie infra-rouge.

En l'absence de traitement particulier, les chaînes de PDMS greffées sur des particules de rayon 100 Å se décrochent avec le temps, ce qui provoque la floculation de la suspension. Ce phénomène n'est pas constaté pour des billes de silice de 1000 Å de rayon. Il peut être supprimé par un recuit de la suspension à 150 °C .

Gélification des suspensions à forte concentration.

Ainsi que nous venons de le décrire, la stabilité de suspensions diluées n'évolue pas en fonction du temps de la même manière pour des grosses ou des petites particules greffées. S'agissant de suspensions concentrées, les différences sont encore plus marquantes.

Lorsque l'on centrifuge des particules de silice de 1000 Å de rayon à une accélération de 3500 G, le culot que l'on récupère, contient une fraction volumique en colloïdes égale à environ 30 %. Ce culot est facile à redisperser dans du solvant pur, par simple agitation.

Pour des fractions volumiques bien plus faibles (entre 10 et 20 %), des effets irréversibles se manifestent dans les suspensions de petites billes greffées. Il se forme un gel d'aspect élastique. Il est, dès lors, impossible de diluer à nouveau la suspension : le gel ne se dissout pas même après plusieurs mois.

Ce phénomène doit être distingué des problèmes de stabilité évoqués jusqu'à présent, pour lesquels on constate une floculation dès que disparaît la barrière de potentiel, d'origine stérique ou électrostatique, qui fait obstacle aux forces de Van der Waals. Dans le cas présent, le polymère greffé est présent dans le gel ainsi que nous l'avons vérifié et reste attaché aux billes de silice.

Pour des concentrations plus faibles, de l'ordre de 5 % en fraction volumique¹³ il

13. Ces valeurs correspondent à des billes de rayon $R=150$ Å, ayant à l'interface 5 mg/m² de PDMS de masse 160000, en suspension dans du dodécane.

apparaît des inhomogénéités (ou petits morceaux de gel) dans les suspensions de petites particules greffées quand elles sont soumises à des gradients de cisaillement importants, agitation intense ou aspiration brusque dans un capillaire. Ces inhomogénéités ne disparaissent pas avec le temps, ou après dilution. Le cisaillement favorisant le rapprochement entre particules, nous supposons que la gélification induite par le cisaillement est de même nature que celle observée en concentrant les suspensions. Le chapitre 4 est entièrement consacré à l'étude de ce phénomène.

Pour des fractions volumiques en colloïdes comprises entre 10 et 20 %, les suspensions de petites particules greffées forment un gel, qu'il est impossible de dissoudre dans du solvant pur. Il s'agit d'un phénomène irréversible, différent des autres processus de déstabilisation car on l'observe sur des colloïdes protégés contre l'agrégation par une couche de polymère. On observe un effet semblable après cisaillement de la suspension. Rien de tel n'est constaté pour des particules greffées de rayon 1000 Å.

2.6 Le passage d'un rayon de 1000 Å à un rayon de 100 Å : la chimie de surface de la silice

Pour les problèmes de stabilité colloïdale et de séparation du polymère libre que nous venons d'évoquer, les particules de silice sont définies par leurs caractéristiques physiques, par leur rayon en particulier. Mais ce niveau de description ne suffit pas pour rendre compte de toutes les propriétés qui différencient les grosses billes des petites. Dans cette partie, nous nous attachons à mettre en évidence l'importance de la chimie de surface de la silice même si notre approche est partielle et relativement qualitative.

2.6.1 Manifestations d'une chimie de surface différente

Une expérience met particulièrement en cause la chimie de surface de la silice. Dans des conditions où, compte tenu des limitations décrites précédemment, la stabilité est assurée à la fois pour les grosses et les petites particules¹⁴, le greffage de PDMS n'est possible que sur les premières.

14. En fraction massique, PDMS : 10 %, silice : 3 %, DiEthylCétone 87 %.

Si l'on envisage une explication basée sur la différence de taille, en cherchant par exemple à faire intervenir les configurations d'une pelote de polymère au voisinage d'une surface courbe, il est raisonnable de supposer que l'introduction d'une petite quantité de DiisopropylÉthylAmine a peu d'influence sur les paramètres physiques. Pourtant, cela suffit à amorcer le greffage de polymère sur des particules de rayon 100 Å¹⁵.

Avant de retenir le rôle catalytique de l'amine, il faut examiner si sa présence ne change pas l'énergie d'adsorption du PDMS sur la silice et ne favorise pas ainsi l'approche du polymère des sites de greffage. Mais, c'est l'effet inverse qui est généralement rapporté^[102]. Il apparaît plus vraisemblable que la DiisopropylÉthylAmine catalyse la réaction de condensation des silanols, propriété qui lui est reconnue^[94]. Le caractère indispensable de sa présence pour faire réagir les petites particules et seulement facultatif dans le cas des grosses est un élément essentiel qui met en évidence la différence de chimie de surface entre les grosses et les petites billes.

Une autre expérience élimine la possibilité d'un effet dû conjointement au rayon des billes et à la physique des polymères. Si l'on ne retient que ces éléments, l'accrochage de petites chaînes sur des particules de rayon 100 Å se fait dans les mêmes conditions, à un facteur d'échelle près, que le greffage de longs polymère sur des grosses particules. Nous avons vérifié en utilisant des silanes courts ($(CH_3)_3Si(OSi)_3OH$) que cela n'est pas le cas : sur les petites billes de silice, l'amine est indispensable pour que la réaction se produise.

Le fait que le décrochage des chaînes avec le temps (en l'absence de recuit) soit un phénomène constaté exclusivement avec des suspensions de petites particules constitue un dernier argument en faveur d'une chimie de surface différente. Si le mécanisme n'est pas clair dans ses détails, il fait intervenir nécessairement la liaison siloxane entre le polymère

15. En présence d'amine, le greffage se produit aussi sur de grosses particules, mais, pour les proportions citées, la suspension est instable.

et la surface (dont l'énergie dépend des substituants sur les atomes de silicium) ainsi que la présence d'eau adsorbée sur la silice au voisinage de la liaison, ce qui favorise son hydrolyse. Pour cela, on peut supposer l'existence d'une structure de surface différente entre grosses et petites particules.

Les différences entre la chimie de surface des grosses et des petites particules sont manifestes à travers les phénomènes de dégreffage et de catalyse par une amine. On vérifie en accrochant des oligomères que ces effets ne sont pas dûs simplement au changement du rapport taille des billes sur rayon de giration du polymère.

2.6.2 La liaison petites billes-polymère

La surface de la silice cache, derrière un terme imprécis puisqu'il fait référence à la structure en volume, une réalité mal définie, différente pour les deux tailles de colloïdes que nous avons étudiées. Faute de pouvoir mieux la caractériser, il est important, d'un point de vue pratique, de connaître les éléments qui permette d'établir et de préserver la liaison entre le PDMS et les particules. D'une certaine manière, cela nous renseigne sur sa nature.

Influence de l'eau

L'eau est, autant que les fonctions chimiques liées de manière covalente à la silice, un des éléments constitutifs de la surface. Des études montrent^[86] que lui sont liées, par liaison hydrogène, trois couches moléculaires. Les molécules en contact avec la surface sont désorbées par une élévation de température comprise entre $200^{\circ}C$ et $600^{\circ}C$.

Deux expériences font ressortir l'influence de l'eau :

- Il est difficile d'éliminer, sur des particules à l'état dispersé les molécules d'eau adsorbées en surface. Une tentative a été faite en déshydratant le solvant de la suspension, du THF, par percolation à travers du tamis moléculaire fraîchement activité. Avec un dispositif de type Soxhlet, un cycle est établi au cours duquel le THF est évaporé de la suspension, deshydraté puis réintégré à la suspension. On

laisse ce système fonctionner plusieurs heures dans un montage préalablement mis à l'étuve puis monté sous argon. La suspension est ensuite mise en contact avec du PDMS à terminaison chlorosilane (2 % en masse, soit la quantité maximale avant que ne se manifeste une floculation due à la déplétion). Après la réaction, nous avons vérifié que le polymère ne s'est pas accroché à la surface des billes de silice.

- D'autre part, nous avons effectué la réaction de greffage dans des conditions normales (dans de la DiEthylCétone) mais en substituant au PDMS hydroxylé du PDMS à terminaison chlorosilane. Nous n'avons constaté aucun effet attribuable au changement d'extrémité réactive. Sur des petites particules de silice, la réaction a lieu seulement en présence de catalyseur.

L'interprétation de ces résultats repose sur le fait que la liaison Si-Cl est plus polarisée que la liaison Si-OH et par conséquent plus réactive vis-à-vis d'une attaque nucléophile sur l'atome de silicium. On suppose que cette augmentation de réactivité est un effet qui dépasse en intensité celui attribué aux petites variations de la structure de la silice entre les grosses et les petites particules. On s'attend ainsi que la réaction se produise de façon identique pour les deux types de substrat. Cela n'est pas le cas ; le résultat étant identique à celui obtenu avec un polymère hydroxylé, on fait l'hypothèse que l'extrémité chlorosilane est hydrolysée et se transforme en Si-OH. Ceci, en dépit des précautions prises pour déshydrater le solvant. Une réserve doit être apportée concernant la première expérience pour laquelle du fait de la faible quantité de polymère introduite, l'absence de réaction pourrait être attribuée à des effets de déplétion plutôt qu'à la présence d'eau.

Une approche différente pour s'affranchir des problèmes liés à l'eau consiste à couvrir la surface avec des groupements hydrophobes comme du TriMéthylChloroSilane ($Si(CH_3)_3Cl$) ou des oligomères de PDMS¹⁶. On a observé l'influence de ce traitement sur le phénomène

16. Dans le même esprit, une tentative a été faite d'accrocher du PDMS terminé par du DiPhénylSilanol

de dégreffage que l'on attribue en partie à la présence d'eau. Il est difficile de tirer des conclusions définitives car il est possible que lors du traitement des chaînes puissent se décrocher et fausser les résultats, mais il apparaît que cette silanisation est insuffisante pour arrêter le processus de dégreffage et ne contribue qu'à ralentir sa cinétique.

La surface de la silice est couverte d'eau qu'il est très difficile d'éliminer à basse température quand la suspension est dispersée dans un solvant polaire, c'est-à-dire dans les conditions de greffage du polymère. Il est donc vain d'augmenter la réactivité de l'extrémité active du PDMS. La réaction se fait de manière non sélective avec les molécules d'eau, ayant le même groupe hydroxyl que les silanols et présentes en plus grande quantité.

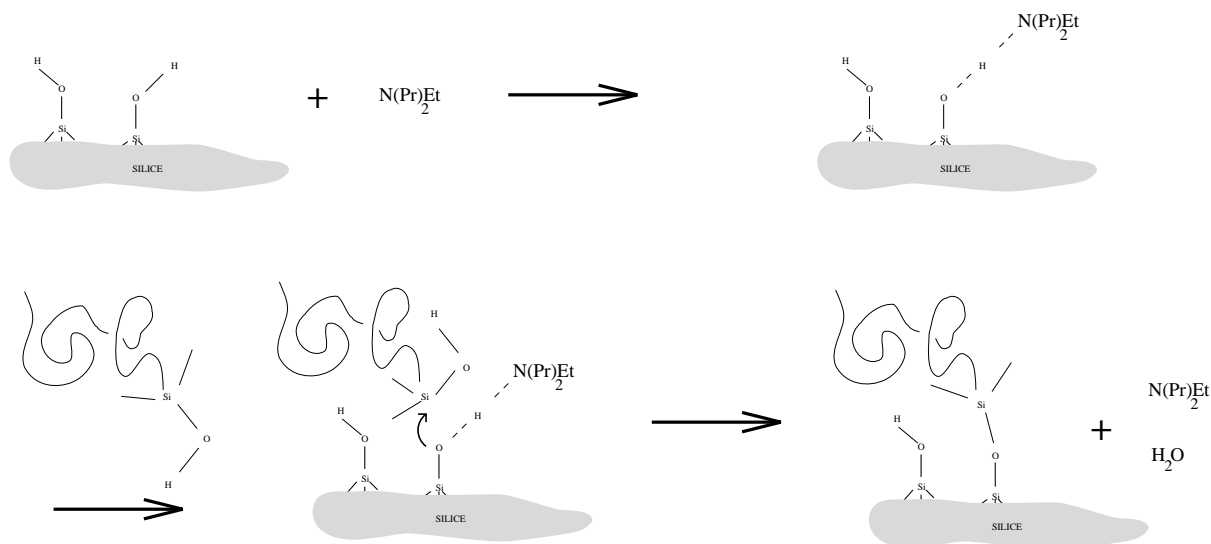
Influence de l'amine

Du fait de la présence d'eau, la réaction de greffage doit avoir lieu entre les silanols de la surface de la silice et l'extrémité réactive du polymère, inévitablement hydrolysée, c'est-à-dire terminée -Si-OH.

Il est reconnu^[94] que la création de liaison siloxane est catalysée par les amines. Cela est d'ailleurs exploité dans le procédé sol-gel de synthèse des particules de silice (Méthode de Stöber). Le mécanisme qui est proposé dans la référence [94] suppose la formation de liaisons hydrogènes entre les silanols de surface et l'amine. La liaison O-H est alors fortement polarisée et peut, par attaque nucléophile sur le silicium terminal du polymère, conduire à la formation d'un intermédiaire pentavalent. La réaction s'achève

($-Si\phi_2OH$) afin d'entourer la liaison siloxane d'éléments hydrophobes. Mais il a été impossible de faire réagir ce polymère.

avec l'élimination d'une molécule d'eau et la restitution de l'amine.



Si l'on décrit ce mécanisme avec la terminologie des réactions acido-basiques, le silanol qui cède son proton a le caractère acide. Dans notre cas, c'est le groupe de surface qui est acide, autrement dit l'oxygène de la liaison siloxane qui se forme provient de la surface de la silice.

De ce fait, nous pensons que l'amine agit au niveau de la surface de silice. Cela est cohérent avec le résultat des expériences de greffage réalisées en localisant l'amine au niveau de l'extrémité active du polymère. Nous avons pris pour cela du PDMS chlorosilane terminé que nous avons complexé avec de l'IsobutylEthylAmine. L'amine en excès a été éliminée. Avec un tel traitement, nous n'avons pas réussi à accrocher du polymère sur les plus petites particules de silice (R=150 Å).

Influence du recuit

En premier lieu, ce qui rend la liaison PDMS-petites billes particulière, c'est que la présence d'amine est indispensable pour la créer. Le fait qu'elle soit stabilisée par un recuit à 150 °C constitue le second point qui la différencie de la liaison PDMS-grosses

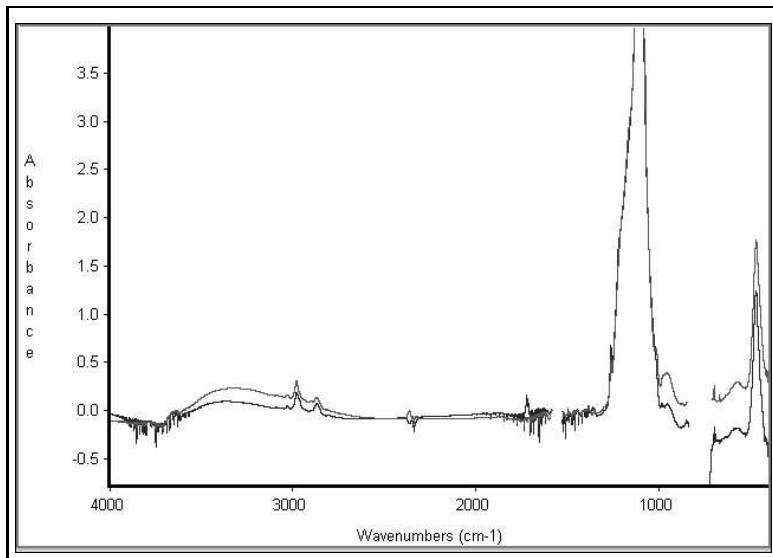


FIG. 2.17 - Spectres infra-rouge de mêmes particules de silice ($R = 150 \text{ \AA}$) avant (en gris clair) et après (en gris foncé) recuit 12 h à $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans le second cas, l'intensité de la zone d'absorption des liaisons OH a diminué.

billes. Nous avons fait les constatations suivantes :

- le dégreffage du polymère a lieu systématiquement, si le traitement à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ n'est pas effectué.
- Quand on prépare des petites particules de silice couvertes d'alcool stéarique, le traitement nécessite un passage à $200 \text{ }^\circ\text{C}$. On accroche sur les colloïdes ainsi préparés une quantité détectable de polystyrène chlorosilane terminé. C'est le seul cas où il a été possible d'accrocher ce polymère sur des petites billes de silice. Le procédé employé est toutefois trop différent pour affirmer que ce greffage est une conséquence du traitement thermique.
- Les spectres Infra-Rouge d'une suspension avant et après recuit sont différents (voir figure 2.17), l'intensité de la bande d'absorption des OH liés (de 2700 à 3700 cm^{-1}) est bien moins importante après recuit. Avec le temps, elle augmente légèrement sans jamais ré-atteindre son niveau d'origine.

On émet l'hypothèse que le traitement à haute température dans un solvant très peu miscible avec l'eau a pour effet de retirer une partie des molécules d'eau adsorbées en

surface. Il semblerait que cela soit accompagné de phénomènes irréversibles, comme la condensation, avec élimination d'eau, de groupes polysiliciques ($SiO_{2x}(OH)_{4(1-x)}$).

Etant donné que l'eau est fortement liée à la surface de la silice, il est indispensable, pour la désorber, d'élever la température. L'emploi d'un solvant peu miscible avec l'eau permet de l'exclure ensuite du milieu où les particules sont dispersées. Ce traitement est difficile à effectuer préalablement au greffage car, avant que les billes de silice ne soient stabilisées stériquement, elles doivent être en suspension dans des solvants polaires, qui généralement sont partiellement miscibles avec l'eau. Cela explique l'ordre dans lequel sont effectuées les étapes du greffage.

Nature de la liaison silice-polymère

Pour conclure sur l'ensemble des observations concernant les particularités de la liaison petites billes-silice, nous pouvons nous poser la question de la nature de cette liaison.

En premier lieu, est éliminée la possibilité que le polymère reste accroché aux particules du fait de l'adsorption de segments sur la surface. Deux échantillons sont préparés dans des conditions identiques (la réaction de greffage s'effectue en présence de catalyseur), l'un avec du PDMS terminé $Si - OH$, l'autre avec du PDMS terminé $Si - CH_3$. Après la réaction, seul le premier est stable dans du toluène. Cela montre que l'extrémité hydroxylée est indispensable et que c'est à ce niveau que se situe le point d'ancrage.

Une question de moindre importance concerne la façon dont le silanol terminal du polymère est lié à la silice¹⁷. S'agit-il d'une liaison hydrogène ou covalente? Sur ce point les éléments les plus significatifs sont les suivants :

- la réaction est déclenchée par une amine. Cette molécule a tendance à désorber le PDMS de la surface de la silice^[102]. Par contre c'est un catalyseur pour la

17. Dans la mesure où le lien entre le polymère et le substrat est capable de résister à l'énergie d'étirement d'une chaîne en régime de brosse (de l'ordre de 20 kT), sa nature chimique exacte n'intervient pas dans la discussion ultérieure de nos résultats.

condensation des silanols.

- la réaction est activée par une élévation de température à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. A température ambiante, elle se produit, mais après environ trois semaines.
- la liaison établie n'est stable qu'après le recuit à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Il est possible que l'élimination d'une molécule d'eau, qui est le dernier stade de la réaction décrite en page 105, ne se produise qu'à haute température. Dans le cadre de cette hypothèse, il n'y aurait établissement d'une liaison covalente entre le polymère et le substrat qu'après la phase de recuit. Avant celle-ci, le polymère serait plutôt adsorbé par une extrémité à la surface, ce qui correspondrait à l'un des stades intermédiaires de la réaction décrite en page 105.

2.6.3 Lien entre la formation des billes de Stöber et la chimie de surface

Après avoir réuni certains éléments montrant que la chimie de surface des particules de Stöber varie en fonction de leur taille, la question se pose naturellement de savoir quelle est l'origine de cette différence. Nous avons vérifié que ce n'est pas le traitement ultérieur à leur fabrication qui est responsable de leurs propriétés respectives : il est facile de leur appliquer un traitement identique, ce qui ne modifie en rien les résultats de la réaction de greffage.

Il semble que les caractéristiques chimiques de la surface aient directement leur origine dans le procédé sol-gel employé pour synthétiser les billes de silice. Or les conditions de fabrication varient peu en fonction de la taille, puisque seule la proportion en eau est ajustée. Il pourrait s'agir d'un problème de pollution de la surface. Mais il serait plus logique qu'un tel problème concerne plutôt les suspensions de grosses billes, dont la surface spécifique est plus faible et peut donc être empoisonnée par une plus petite quantité de

matière.

Nous faisons l'hypothèse que les surfaces des grosses et des petites particules ne diffèrent que par l'acidité des silanols qui s'y trouvent. Il a déjà été mentionné que la condensation des groupes Si-OH de la silice et du PDMS peut être considérée comme une réaction acido-basique pour laquelle les silanols de surface ont le caractère acide. La réactivité est d'autant plus grande que cet acide est fort (c'est l'écart des pK_a qui est significatif). Il est intéressant de noter que l'effet d'une amine est de polariser la liaison O-H en établissant une liaison hydrogène, c'est-à-dire de créer une situation comparable à celle d'un groupe fortement acide. Dans ces conditions, nous supposons que la surface des grosses particules est naturellement plus acide que celle des petites.

Il est connu^[52] que l'acidité des silanols varie fortement en fonction des substituants du silicium, les deux valeurs extrêmes¹⁸ étant approximativement $pK_a = 6.7$ et $pK_a = 9.9$. En règle générale, un silanol est d'autant plus acide que, dans l'environnement du silicium, les liaisons siloxanes sont nombreuses. Autrement dit une silice fortement condensée a une surface plus acide.

Caractérisation des billes de Stöber

Nous avons mené un certain nombre de caractérisations sur les billes de Stöber afin de déterminer à quel niveau se situe la différence entre les grosses et les petites particules. Il est très difficile d'accéder à des informations provenant exclusivement de la surface. Les mesures que nous avons effectuées sont dominées par les propriétés en volume des billes de silice. Nous n'avons pu en tirer aucun élément décisif qui permette de valider ou d'infirmer l'hypothèse que nous venons de formuler.

Microscopie électronique. La microscopie électronique à transmission fournit une image directe des billes de silice. On en tire une information sur le rayon des colloïdes

18. Ces valeurs montrent que le taux de dissociation varie sur trois ordres de grandeur, ce qui peut être à l'origine d'effets importants.

et sur la distribution des tailles¹⁹. Les valeurs de rayon indiquées dans ce texte sont en règle générale celles déterminées par cette technique. Elle ne nous donne par contre aucun renseignement sur la surface.

Pour les plus petites particules, nous avons dû utiliser un grossissement de 200000. Il est important de localiser précisément l'interface quand on détermine la taille d'un objet petit. La qualité des réglages, d'astigmatisme en particulier, est essentielle. Elle introduit une incertitude qui s'ajoute à celle du dépouillement, rendu difficile par l'allure irrégulière du contour des billes de silice (de rayon 100 Å). Pour ces raisons, le rayon est déterminé avec une erreur de l'ordre de 10 %, une précision plus importante étant d'ailleurs inutile du fait de la polydispersité.

Les échantillons sont préparés en séchant une goutte de la suspension, très diluée, sur une grille couverte d'une membrane de carbone, de façon à déposer une monocouche de billes de silice. Il est délicat, partant du résultat du séchage, de déduire l'état de dispersion de la suspension. Toutefois la présence de nombreuses particules isolées des autres constitue un indice en faveur d'une suspension non agrégée avant le séchage.

Mesures de densité.

La densité des suspensions est mesurée avec un densimètre PAAR dont le principe consiste à déterminer la masse du produit contenu dans un capillaire à partir de sa fréquence de vibration propre. Le volume intérieur du capillaire est connu. On étalonne le densimètre en prenant l'eau et l'éthanol pour références. Les échantillons introduits sont préalablement dégazés aux ultra-sons, la température est réglée à 24.5 °C .

On relève la densité de la suspension $d_{su\ sp}$ pour différentes dilutions. La concentration c (en g/cm^3) est reliée à la concentration initiale c_0 par le facteur de dilution x : $c = x c_0$. On exprime la densité moyenne de la suspension en fonction de celle de la silice d_{sil} et de

¹⁹. Pour des billes de silice de rayon 150 Å, l'écart type de la distribution est compris entre 20 Å et 40 Å.

celle du solvant d_{eth} :

$$\frac{1}{d_{susp}} = \frac{c_0}{d_{sil} d_{eth}} (d_{eth} - d_{sil}) x + \frac{1}{d_{eth}} \quad (2.4)$$

On désigne par p la pente de la droite de la représentation $\frac{1}{d_{susp}} = f(x)$:

$$d_{sil} = \frac{c_0 d_{eth}}{c_0 - p d_{eth}} \quad (2.5)$$

L'incertitude est déterminée à partir des fluctuations entre plusieurs mesures successives et par propagation des erreurs. La détermination de la densité de la silice repose sur une connaissance précise de la concentration d'origine c_0 , que l'on obtient en pesant l'extrait sec contenu dans 3 ml de suspension. Or comme les particules de Stöber sont poreuses, la masse du résidu dépend de la quantité de solvant que l'on extrait des pores c'est-à-dire des conditions de séchage.

	Conditions de séchage	Petites billes (masse du résidu normalisée)	Grosses billes (masse du résidu normalisée)
1	P=20 mbar T=25 °C	1.02 g	1.00 g
2	P=5 10 ⁻⁶ mbar T=25 °C	0.951 g	0.969 g
3	P = 0.5 P _{H₂O} T=25 °C	1.00 g	1.00 g
4	P=5 10 ⁻⁶ mbar T=100 °C	0.899 g	0.891 g

Les différentes situations décrites dans le tableau sont données dans l'ordre dans lequel ont été effectuées les expériences.

Situation 1. A 25 °C , la pression de vapeur saturante de l'eau vaut 31 mbar. La pression imposée, de 20 mbar, est suffisante pour extraire l'eau de pores de 2 nm de rayon, estimation basée sur la loi de Kelvin^[53]. Cela est suffisant pour retirer le solvant extérieur aux particules, mais pas celui contenu dans les pores. Il est possible que, du fait d'effets capillaires, du solvant soit retenu dans les interstices entre les petites particules. Mais l'erreur introduite est faible. En règle générale, la concentration des suspensions est calculée par une pesée de l'extrait sec obtenu dans ces conditions.

Situation 2. Le même calcul que précédemment montre que l'on extrait sous cette pression l'eau de pores dont le rayon vaut 0.7 Å, c'est-à-dire que l'on retire aussi le

solvant contenu dans les particules. Il ne reste que la silice; à partir de sa masse, on calcule précisément la valeur de c_0 . Avec la relation 2.5, on a accès à d_{sil} :

$$\text{petites billes : } d_{sil} = 2.03 \mp 0.01 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{grosses billes : } d_{sil} = 2.00 \mp 0.01 \text{ g/cm}^3$$

Situation 3. On réhydrate la silice en l'exposant à une atmosphère humide dont la pression d'eau est égale à la moitié de la pression saturante P_{H_2O} . On remplit ainsi les pores dont le rayon est inférieur à 1.6 nm. On constate la réversibilité de la déshydratation de la silice dont le poids reprend la valeur de la situation 1. L'écart observé pour les petites billes est attribué aux effets capillaires déjà mentionnés. On calcule la densité moyenne de la silice hydratée d_{hydr} en tenant compte de la fraction volumique Φ_{pores} occupée par l'eau.

$$\text{petites billes : } d_{hydr} = 1.93 \mp 0.01 \text{ g/cm}^3 \quad \Phi_{pores} = 9 \%$$

$$\text{grosses billes : } d_{hydr} = 1.94 \mp 0.01 \text{ g/cm}^3 \quad \Phi_{pores} = 6 \%$$

Situation 4. Sous ultra-vide et en chauffant à 100°C , la masse des particules diminue encore de 5 %. Il est possible que l'on enlève de l'eau fortement liée et que l'on condense les silanols qui tapissent la paroi des pores. En supposant que la matière enlevée a la même densité que l'eau, on calcule la densité d_{cond} de la silice qui compose le résidu ainsi que la fraction volumique Φ_{OH} occupée par l'eau et les silanols que l'on a évacués.

$$\text{petites billes : } d_{cond} = 2.16 \mp 0.01 \text{ g/cm}^3 \quad \Phi_{OH} = 20 \%$$

$$\text{grosses billes : } d_{cond} = 2.19 \mp 0.01 \text{ g/cm}^3 \quad \Phi_{OH} = 21 \%$$

Ces valeurs sont proches de la densité de la silice amorphe $d = 2.2 \text{ g/cm}^3$.

Mesure du contraste par diffusion de neutrons. En Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, l'intensité absolue diffusée par une suspension de sphères de rayon R en

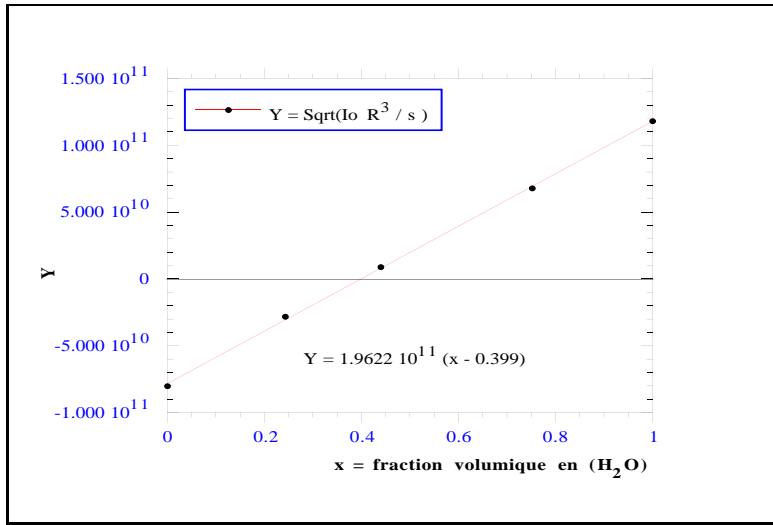


FIG. 2.18 - Diffusion de neutrons aux petits angles. Expérience de variation de contraste dans un mélange H_2O et D_2O sur une suspension contenant des particules de rayon $R=130 \text{ \AA}$. Le contraste est tracé en fonction de la fraction volumique en H_2O .

fonction du module du vecteur de diffusion q a pour expression :

$$I(q) = \frac{16 \pi^2 N}{q^6 V} (n_{\text{sphère}} - n_{\text{solvant}})^2 (q R \cos(q R) - \sin(q R))^2 \quad (2.6)$$

$\frac{N}{V}$ désigne le nombre de sphères par unité de volume, $n_{\text{sphère}}$ et n_{solvant} sont les densités de longueur de diffusion des sphères et du solvant. Pour des vecteurs de diffusion compris entre 0.01 et 0.06 \AA^{-1} , des variations d'indice sur des distances de l'ordre du nanomètre ne contribuent pas à la diffusion. Ainsi la microstructure des particules de silice n'est pas révélée. Les particules de silice peuvent être considérées comme des objets homogènes de densité de longueur de diffusion moyenne $n_{\text{sphère}}$.

Les spectres sont ajustés numériquement avec l'expression (2.6). Un des paramètres ajustable est le préfacteur I_o (niveau de l'intensité diffusée):

$$I_o = 16 \pi^2 \frac{N}{V} (n_{\text{sphère}} - n_{\text{solvant}})^2 = 12 \pi \frac{s}{d_{\text{hydr}} R^3} (n_{\text{sphère}} - n_{\text{solvant}})^2 \quad (2.7)$$

$s(g/cm^3)$ désigne la concentration déterminée en séchant 2 ml de la suspension sous un vide de 20 mbars et en pesant le résidu obtenu. L'étude faite au paragraphe précédent nous permet de dire que, dans ces conditions de séchage, les pores des particules de silice sont pleins d'eau. On note d_{hydr} la densité de la silice (hydratée) qui forme le résidu.

Une expérience de variation de contraste consiste à relever le niveau de l'intensité

diffusée I_o en fonction de l'indice du solvant, dont la valeur est ajustée en mélangeant des espèces hydrogénées (indice n_H) et deutérées (indice n_D).

$$n_{solvant} = x n_H + (1 - x) n_D \quad (2.8)$$

Dans le cas où les particules en suspension sont poreuses, l'indice $n_{sphère}$ est une moyenne entre celui de la silice dense n_{sil} qui forme le squelette des billes et celui du solvant $n_{solvant}$ qui circule dans les pores. En désignant par Φ la fraction volumique des pores, il vient :

$$n_{sphère} = \Phi n_{solvant} + (1 - \Phi) n_{sil} \quad (2.9)$$

La fraction volumique des pores Φ permet également d'exprimer la densité de la silice hydratée d_{hydr} en fonction de celle de la silice dense formant le squelette des particules $d_{sil}^{neutrons}$:

$$d_{hydr} = (1 - \Phi) d_{sil}^{neutrons} + \Phi d_{H_2O} \quad (2.10)$$

Les relations (2.7), (2.8) et (2.9) permettent d'établir l'expression liant le niveau de l'intensité diffusée I_o à la composition x du solvant :

$$\sqrt{\frac{I_o R^3}{s}} = \sqrt{\frac{12 \pi}{d_{hydr}}} (1 - \Phi) (n_D - n_H) \left(x - \frac{n_D - n_{sil}}{n_D - n_H} \right) \quad (2.11)$$

Les figures (2.18) et (2.19) montrent que le tracé des points expérimentaux dans la représentation $\sqrt{\frac{I_o R^3}{s}} = f(x)$ donne effectivement une droite. Son abscisse à l'origine correspond au point de contraste nul. On en tire la valeur de n_{sil} :

$$\text{petites billes : } n_{sil} = 3.63 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

$$\text{grosses billes : } n_{sil} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

La densité de longueur de diffusion n_{sil} est reliée à la densité $d_{sil}^{neutrons}$ de la silice par la relation :

$$n_{sil} = \frac{d_{sil}^{neutrons} b \mathcal{N}}{M}$$

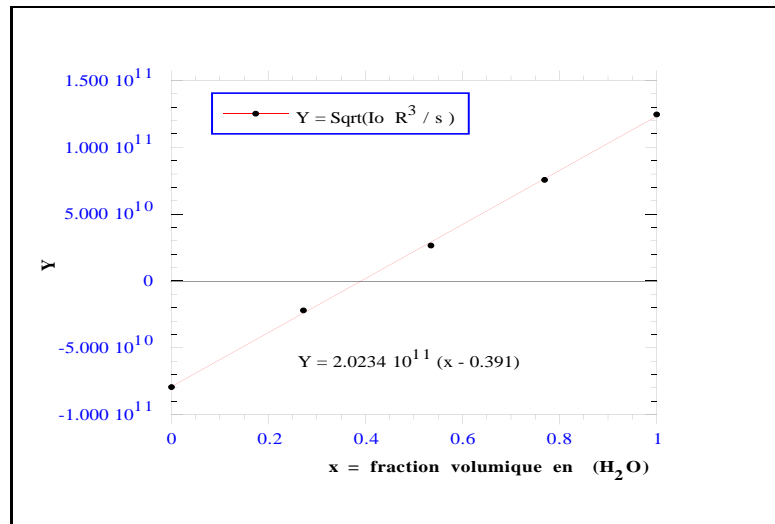


FIG. 2.19 - Diffusion de neutrons aux petits angles. Expérience de variation de contraste dans un mélange H_2O et D_2O sur une suspension contenant des particules de rayon $R=1075 \text{ \AA}$. Le contraste est tracé en fonction de la fraction volumique en H_2O .

\mathcal{N} est la constante d'Avogadro, $M = 60 \text{ g/mol}$ la masse molaire et $b = 1.576 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ la longueur de diffusion de la silice. Les valeurs données pour n_{sil} correspondent à des densités :

$$\text{petites billes : } d_{sil}^{neutrons} = 2.3 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{grosses billes : } d_{sil}^{neutrons} = 2.34 \text{ g/cm}^3$$

Ces densités s'appliquent à la silice non hydratée qui forme le squelette dense des particules. La fraction volumique occupée par les pores peut être déduite de la pente de la droite de régression en utilisant la relation (2.11). Elle permet de calculer la densité d_{hydr} de la silice hydratée :

$$\text{petites billes : } \Phi = 38.5 \% \quad d_{hydr} = 1.8 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{grosses billes : } \Phi = 37 \% \quad d_{hydr} = 1.84 \text{ g/cm}^3$$

Comparés avec ceux de densimétrie, les résultats de diffusion de neutrons donnent une fraction de pores plus importante et un squelette de silice plus dense. Cela s'explique par le fait que, dans l'expérience de variation de contraste, la valeur de Φ représente tout le volume accessible à l'eau car même les molécules fortement liées à la silice et les silanols de surface s'échangent avec l'eau de la solution et acquièrent sa composition isotopique.

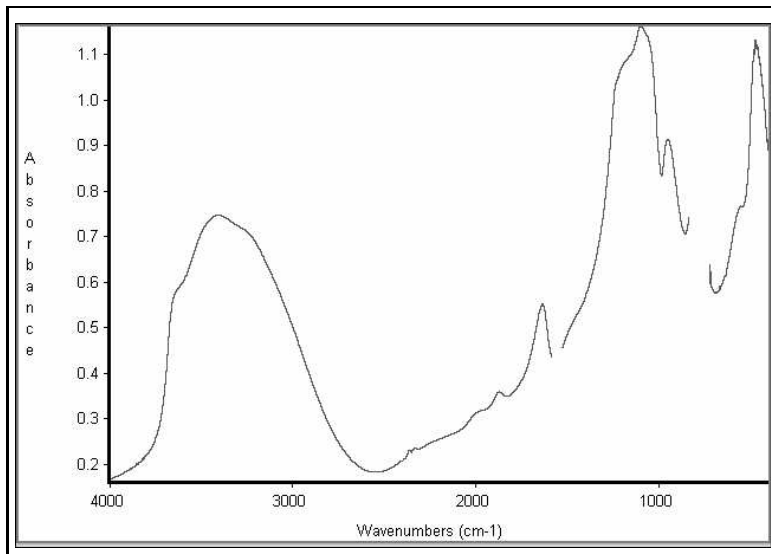


FIG.

2.20 - Spectre infra-rouge de particules de silice de rayon $R=1075 \text{ \AA}$, non stabilisées stériquement, sous forme de floc dans du CCl_4 . On note les zones d'absorption des liaisons O-H entre 2700 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} et du réseau SiO_2 autour de 1100 cm^{-1} .

Les échantillons ont été préparés plusieurs jours à l'avance pour que cet équilibre soit atteint.

Les valeurs données dans ce paragraphe doivent être comparées à celles que l'on obtiendrait en densimétrie si la masse de la suspension était déterminée à partir de silice totalement anhydre. On voit qu'elles se rapprochent des résultats présentés pour des particules séchées à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbars}$ (page 112, situation 4).

En principe, les résultats de densimétrie et de neutrons devraient conduire à la même valeur de d_{hydr} . Mais on obtient environ 1.9 g/cm^3 dans le premier cas contre 1.8 g/cm^3 dans le second. Cet écart peut être attribué au fait que nous avons assimilé à de l'eau de densité 1 les molécules (eau ou silanol) situées à la surface des pores, sans tenir compte d'éventuels effets de structure.

Les mesures de densimétrie et de diffusion de neutrons aux petits angles concordent pour décrire les particules de Stöber comme formées d'un squelette de silice dense de densité proche de 2.2 g/cm^3 dont la structure est poreuse. Une fraction comprise entre 20 et 30 % du volume des billes de silice est accessible au solvant. La densité moyenne des particules hydratées est de l'ordre de 1.8 à 1.9 g/cm^3 , ce qui correspond aux valeurs généralement citées^[51, 95]. Ces résultats ne dépendent pas de la taille des billes de silice.

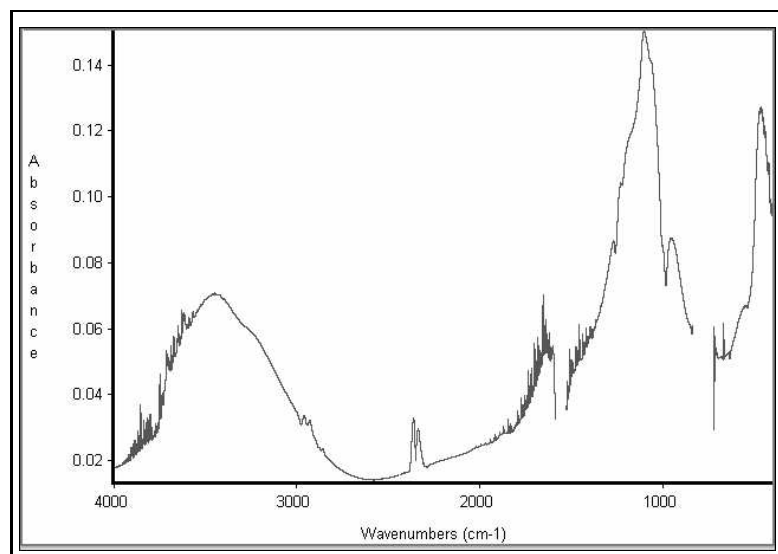


FIG. 2.21 - Spectre infra-rouge de particules de silice de rayon $R=140 \text{ \AA}$, non stabilisées stériquement, sous forme de floc dans du CCl_4 . On note que la zone d'absorption des liaisons $O-H$ entre 2700 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} comparée à celle du réseau SiO_2 autour de 1100 cm^{-1} est moins importante que sur le spectre de grosses particules. Au voisinage de 2900 cm^{-1} , on distingue les bandes d'absorption de la liaison $C-H$.

Spectroscopie Infra-Rouge. La spectroscopie infra-rouge donne une information sur la composition chimique des particules. Le milieu dans lequel s'effectuent les mesures est du Tétrachlorure de Carbone (CCl_4). A moins d'être stabilisées par le greffage de chaînes de PDMS, les billes de silice ne sont pas stables dans ce solvant²⁰. Cela nous a empêché de faire une étude quantitative, la concentration en particules de silice au niveau du faisceau infra-rouge variant au cours du temps avec la sédimentation.

Nous présentons (figures 2.20 et 2.21) les spectres correspondant à des particules de silice, sans polymère greffé, dialysées dans de l'éthanol absolu après leur fabrication par la méthode de Stöber. Les suspensions ont été séchées à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sous un vide de 20 mbars, puis forcées à se disperser dans du CCl_4 (on obtient un floc).

- Sur aucun des deux spectres n'apparaît une bande intense en 3700 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongation $\nu(SiO - H)$ des silanols isolés en milieu CCl_4 . Un épaulement en 3660 cm^{-1} est visible principalement sur le spectre des plus grosses particules. Il est généralement attribué aux silanols liés par liaison hydrogène^[17, 93].

20. Il aurait été possible de faire cette étude dans du "Nugeol" mais ce milieu présente l'inconvénient de masquer la bande d'absorption des vibrations de valence de la liaison $C-H$.

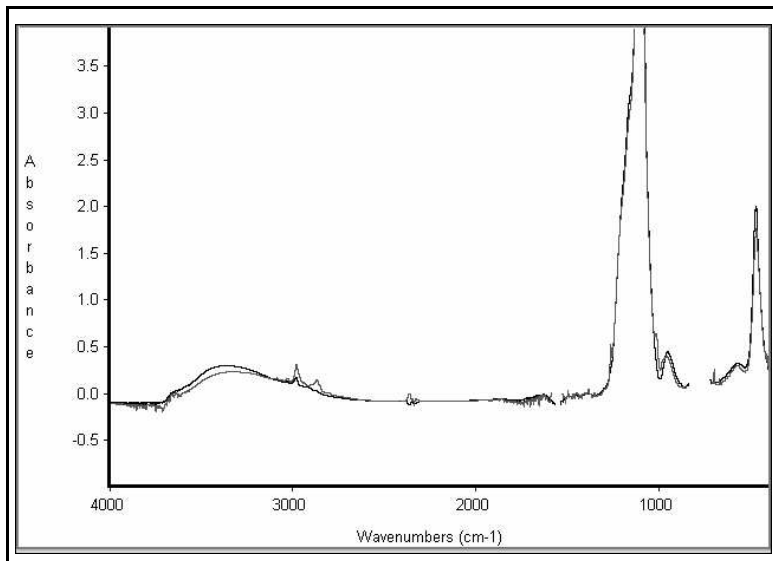


FIG. 2.22 - *Spectre infra-rouge de suspensions de particules de rayon 150 Å (gris clair) et 1000 Å (gris foncé) stabilisées par greffage de PDMS. Le PDMS a été soustrait et les spectres normalisés par rapport à la concentration en silice pour permettre une comparaison quantitative.*

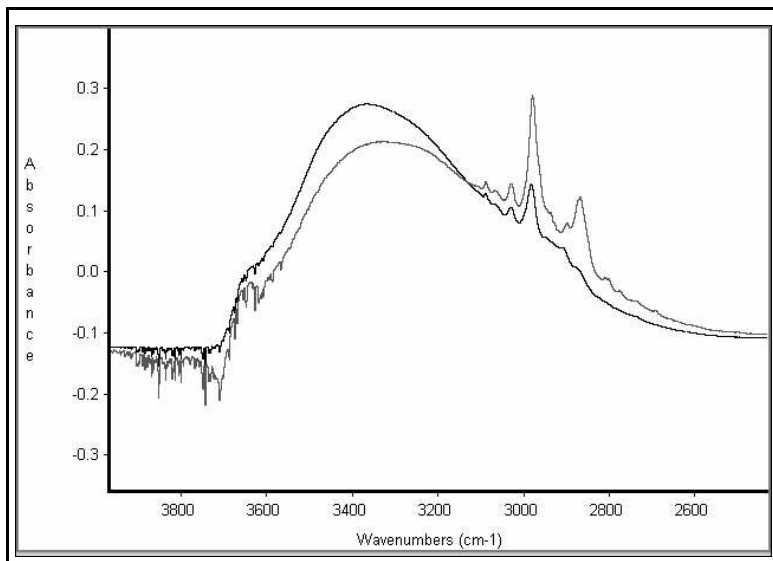


FIG. 2.23 - *Spectre infra-rouge de suspensions de particules de rayon 150 Å (gris clair) et 1000 Å (gris foncé) stabilisées par greffage de PDMS (PDMS soustrait). Aggrandissement de la région d'absorption de la liaison O-H. Cette zone est plus intense et décalée vers les forts nombres d'onde pour les grosses particules. Les bandes d'absorption de la liaison C-H en 2900 cm^{-1} sont plus intenses pour les petites particules.*

- Pour les deux types de silice, une forte absorption a lieu dans la zone comprise entre 3700 et 2700 cm^{-1} . Elle est due aux vibrations d'élongation de la liaison O-H de molécules en interaction. On l'attribue à l'eau contenue dans les pores des particules ainsi qu'aux silanols internes. Si on compare la taille de cette zone à la hauteur du pic à 1100 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation asymétriques du réseau SiO_2 , on remarque qu'elle est proportionnellement plus importante pour les plus grosses particules. Cela signifie qu'il y a plus d'eau liée à l'intérieur et en surface de ce type de silice, ce qui pourrait être une manifestation de leur plus grande "réactivité" interprétée ici comme leur capacité à établir un nombre important de liaisons hydrogène ou des liaisons de forte énergie.
- La différence la plus significative se manifeste dans la zone des vibrations de valence de la liaison C-H entre 2900 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} . On observe des pics à ce niveau seulement pour les plus petites particules. La présence de groupes éthoxy ($-O - C_2H_5$) non hydrolysés présents dans la structure pourraient expliquer cette absorption. Cette différence entre les spectres de grosses et de petites particules est aussi visible après le greffage (voir figures 2.22 et 2.23). Toutefois, dans ce cas, l'interprétation est rendue délicate par le fait que les suspensions ont subi divers traitements dans des solvants organiques qui pourraient polluer le spectre dans cette région.
- On ne détecte pas de trace d'ammoniac dont les bandes d'absorption sont dans les zones 3300-3500 cm^{-1} et 1550-1650 cm^{-1} .

Analyse thermogravimétrique. Nous avons effectué²¹ une analyse thermogravimétrique sur deux échantillons de silice contenant respectivement des particules de diamètre 2100 Å et 290 Å. Leur préparation a consisté à évaporer l'éthanol des suspensions et les sécher à

21. Ces mesures ont été réalisées au Centre de Recherche d'Aubervilliers (Rhône-Poulenc) par Dominique Dupuis.

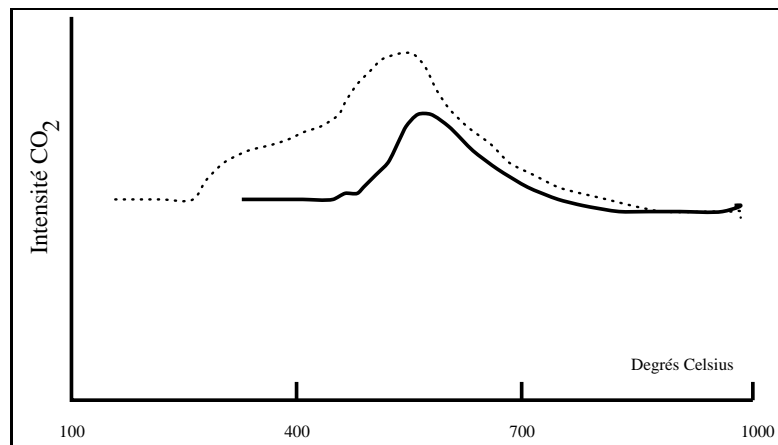


FIG. 2.24
- Suivi de l'intensité de la bande d'absorption du CO_2 en analyse thermogravimétrique. Les échantillons contiennent des particules de silice de rayon 145 \AA (en pointillé) et 1050 \AA (trait plein)

$40 \text{ }^\circ C$ sous pression réduite.

L'analyse a été faite en élevant la température jusqu'à $1000 \text{ }^\circ C$ à une vitesse de $4 \text{ }^\circ C \text{ min}^{-1}$. Pour les deux échantillons le taux de perte de masse est identique, la perte de masse totale étant de -13.15% .

Le thermogramme est couplé à un spectromètre infra-rouge, ce qui permet de suivre la quantité de CO_2 dégagé par l'échantillon au cours de l'élévation de température. Il apparaît que l'évacuation de CO_2 commence à température significativement plus basse pour l'échantillon contenant des petites particules ($255 \text{ }^\circ C$ contre $420 \text{ }^\circ C$ pour les grosses particules) et se produit de manière plus intense (voir figure 2.24). Il est toutefois difficile de tirer une information quantitative de ce type d'analyse.

L'analyse d'échantillons par spectroscopie infra-rouge et par thermogravimétrie fait apparaître de légères différences entre les particules de 150 \AA et de 1000 \AA . La présence de bandes d'absorption de la liaison C-H en infra-rouge et l'évacuation de carbone à basse température en thermogravimétrie ne sont observées que pour les plus petites billes de silice. L'existence de groupes ethoxy $O - C_2H_5$ non condensés pourrait expliquer ces résultats.

Etude par RMN du silicium. La figure montre les spectres RMN du Si_{29} obtenus sous rotation à l'angle magique pour des échantillons contenant des billes de silice de rayon 1060 \AA et 175 \AA ²². Les résonances à -110 ppm , -100 ppm et -90 ppm correspondent

²². Les mesures et le traitement des données ont été effectués par Eric Aubay au Centre de Recherche d'Aubervilliers (Rhône-Poulenc).

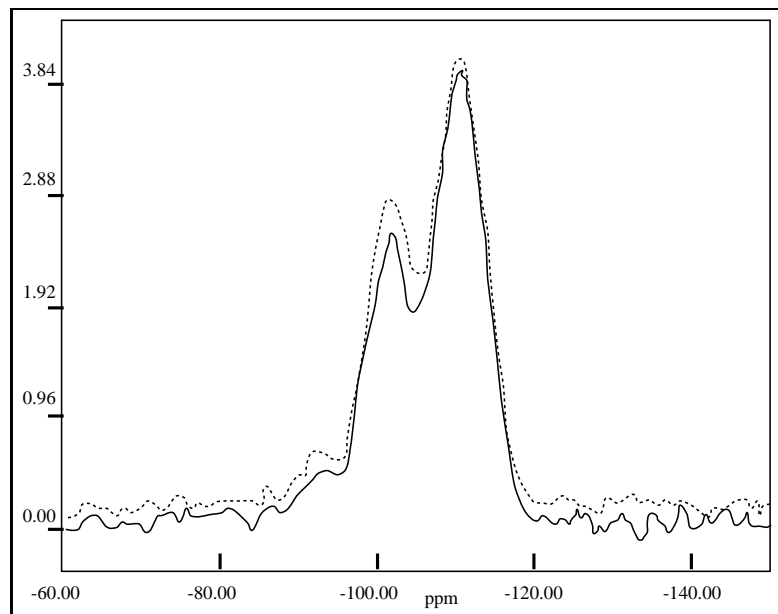


FIG. 2.25 - Spectres RMN d'échantillons contenant des particules de rayons $R=1060 \text{ \AA}$ (en trait plein) et $R=175 \text{ \AA}$ (en pointillé). L'intensité du pic à -100 ppm (silicium Q_2) est moins importante dans le premier cas.

respectivement aux déplacements chimiques d'atomes de silicium impliqués dans quatre, trois et deux liaisons siloxanes (Si-O-Si). Ils sont notés Q_4 , Q_3 et Q_2 . Les proportions de ces différents silicium sont obtenues par déconvolution des spectres sous contrainte :

Rayon des particules	Pourcentage Q_2	Pourcentage Q_3	Pourcentage Q_4
$R = 1060 \text{ \AA}$	1.8 %	35.0 %	63.2 %
$R = 175 \text{ \AA}$	1.8 %	37.4 %	60.8 %

Il apparaît que les petites particules de silice contiennent une proportion légèrement plus importante (+ 2.4 %) mais significative en silicium Q_3 , c'est-à-dire qu'on y trouve plus de silanols isolés (ou de groupes éthoxy). Cela est cohérent avec l'hypothèse d'une silice un peu moins condensée.

Mécanisme proposé

Les caractérisations que nous avons effectuées ne montrent aucune variation sensible de la structure des particules de Stöber en fonction de leur taille. Les seules différences constatées sont attribuées à la présence de groupes éthoxy non hydrolysés sur les plus petites particules. La réactivité plus faible constatée sur ces billes de silice est une caractéristique singulière qui se démarque des autres propriétés. Elle fournit une information importante

sur l'état de surface. Celui-ci définit les particules de silice au même titre que leur dimension, leur porosité et la polydispersité des suspensions. C'est donc un élément qu'il convient d'intégrer dans la discussion concernant leur mécanisme de formation²³.

Le modèle le plus simple qui explique la formation de sols monodisperses reprend un schéma proposé par LaMer^[60]. L'hydrolyse lente du TEOS produit des molécules de $Si(OH)_4$ considérées comme les monomères de la silice. Leur concentration augmente, dépasse le point de saturation avant d'atteindre une valeur pour laquelle une nucléation spontanée a lieu. Les germes qui se forment croissent ensuite au fur et à mesure que des monomères s'ajoutent. Parce que leur nombre reste constant au cours du processus et que la nucléation se produit pendant un temps court, les particules obtenues sont monodisperses. Afin d'expliquer l'influence de la concentration en eau et en ammoniac dans le cadre de ce modèle, Matsoukas et Gulari^[68] ont supposé que la taille finale des billes dépend des cinétiques d'hydrolyse et de condensation .

Ce schéma présente l'avantage d'être conceptuellement simple, mais il ne peut rendre compte du fait que les particules sont poreuses^[26] et que l'ajout d'électrolyte pendant la synthèse augmente nettement leur taille finale sans que soient perturbées les cinétiques d'hydrolyse ou de condensation^[95]. Ces deux observations plaident en faveur d'un mécanisme qui fait intervenir la stabilité colloïdale et où la croissance se produit par agrégation de grains nanométriques. Dans ce cas, le rayon final des billes de silice est déterminé principalement par le pouvoir dispersant du milieu^[23] : quand le pouvoir dispersant est faible, une agrégation massive se produit et les particules sont plus grosses. La monodispersité est expliquée par des arguments de stabilité colloïdale selon lesquels la probabilité de fusion entre deux billes de même taille est plus faible qu'entre une bille et un grain nanométrique^[38].

²³. Il est intéressant de lire à ce propos la thèse de A. van Blaaderen^[95]. Nous reprenons ici certains de ses arguments.

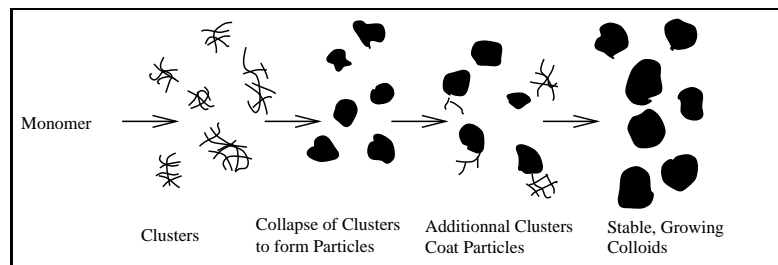


FIG. 2.26
- Principe de formation des particules de Stöber selon Bailey et Mecartney. Tiré de *Colloids and Surfaces*, **63**, (1992), pp 151-161.

Les observations que nous avons faites concernant la porosité des particules s'accordent davantage avec le second modèle. Son adaptation pour rendre compte de la plus faible réactivité de surface des petites billes demande de préciser la nature des grains nanométriques. La question est de savoir s'il sont formés de silice dense ou de chaînes polysiliciques.

Si l'on fait le premier choix, un point demande à être éclairci. Est-on certain que les grains nanométriques de silice dense sont moins stables que les particules déjà constituées, hypothèse sur laquelle repose le modèle de croissance? Le contraire est observé à une échelle de taille dix fois plus grande: les particules de 100 Å sont plus stables que celles de 1000 Å (voir page 91). En outre, nous avons constaté qu'un rayon de 100 Å constitue une limite inférieure pour la taille des billes (avec les méthodes de synthèse que nous avons explorées). Si leur croissance se faisait par agrégation de grains nanométriques, il devrait être possible de diminuer encore la dimension des particules jusqu'à atteindre celle des précurseurs.

Nous préférons le modèle de formation des particules que proposent Bailey et Mecartney^[18] selon lequel ce sont des chaînes polysiliciques qui s'ajoutent à la surface. On suppose que la réaction de condensation s'effectue à un rythme faible en volume, conduisant à des structures ramifiées et partiellement hydrolysées. La cinétique de condensation est accrue après la précipitation des chaînes sur les billes de silice: le confinement augmente la concentration locale en silanols et en groupes éthoxy dont la réaction est favorisée par la loi d'action des masses. Il en résulte une structure plus dense et par conséquent plus acide. La dissociation des silanols augmente la charge de surface et conduit à la stabilité

colloïdale de la suspension.

Avec cette représentation, les conditions de fabrication de grosses particules sont celles pour lesquelles les chaînes polysiliciques sont peu solubles. C'est équivalent à dire que les grains nanométriques sont peu stables, dans le cadre de la première hypothèse. La cinétique d'agrégation est rapide et, quand la stabilité colloïdale est atteinte, il ne reste que quelques amas de grande taille autour desquels toute la silice va précipiter.

Quand on passe en revue les conditions de fabrication des grosses particules, on constate une coïncidence exacte avec celles pour lesquelles on s'attend à ce que les chaînes polysiliciques soient moins solubles :

- Baisser la température permet de fabriquer des plus grosses billes.
- A forte concentration en ammoniac. L'influence de l'ammoniac est complexe car en provoquant la dissociation des silanols, il augmente la solubilité des chaînes polysiliciques considérées comme des polyélectrolytes. Mais il se produit aussi l'effet inverse, du fait de l'écrantage des interactions électrostatiques. Ce phénomène est vraisemblablement prépondérant^[95].
- En présence d'électrolytes. L'existence de sites dissociés sur les chaînes polysiliciques augmentent leur solubilité. De même que dans le cas de l'ammoniac, le phénomène d'écrantage annule cet effet.
- A forte concentration en eau. La présence de groupes $Si - OC_2H_5$ au lieu de $Si - OH$ augmente la solubilité des chaînes. Par exemple, le TEOS est soluble en toute proportion dans l'éthanol alors que les molécules de $Si(OH)_4$ ne le sont qu'à hauteur de 164 ppm (à 500 °C)^[52]. L'augmentation de la quantité d'eau, en favorisant l'hydrolyse, conduit à la création de chaînes ayant de nombreux groupes $Si - OH$, donc moins solubles. Si l'on augmente encore la concentration en eau, au delà de

10 M, les proportions sont suffisantes pour changer les caractéristiques du solvant (qui se rapproche de l'eau pure dans laquelle la silice est "très" soluble : de l'ordre de 800 ppm à 200 °C), ce qui fait croître la solubilité. Cela est en accord avec les observations selon lesquelles le rayon des particules passe par un maximum quand on augmente la quantité d'eau.

- Dans des alcools lourds. La solubilité de la silice diminue quand la masse moléculaire de l'alcool utilisé pour la synthèse augmente : elle vaut 1890 ppm dans du méthanol, 164 ppm dans de l'éthanol et 8 ppm dans du propanol (à 500 °C)^[52].

Ce modèle explique bien la taille finale des particules par les conditions de solubilité des chaînes polysiliciques, il est dans son principe équivalent au schéma de LaMer, dans lequel les monomères seraient remplacés par des structures plus complexes.

Avant de précipiter sur de la silice dense, et pendant toute la durée de la synthèse des particules, la population des chaînes polysiliciques évolue (en suivant les lois de la polymérisation de macromolécules branchées^[40]). A la fin du processus de fabrication, il reste en solution des espèces pratiquement stables car leur concentration est faible et la force ionique du milieu réactionnel a beaucoup diminué^[23]. Quand on prépare des petites particules, dans des conditions donc où la silice est fortement soluble, les chaînes présentes à l'achèvement de la synthèse sont plus longues et plus nombreuses, comparées au cas où l'on fabrique des billes de grosse taille. Nous pensons que ces chaînes, de masse moléculaire importante, à la limite de la solubilité, constituent la couche externe des particules de silice de rayon 100 Å. Elle serait formée de silice mal condensée dont la structure serait proche de celle d'un gel. Cette hypothèse explique la faible réactivité de ces silices mais aussi leur forme irrégulière.

Quelles que soient les conditions choisies pour faire diminuer la taille des billes, elles coïncident avec celles pour lesquelles la silice est fortement soluble, ce qui rend difficile de fabriquer, avec la méthode de Stöber, des particules à la fois petites et réactives.

Dans ce chapitre, nous avons présenté une méthode pour greffer des longues chaînes de PDMS sur des particules de Stöber de rayon 100 Å. La quantité de polymère accroché à l'interface varie entre 5 et 15 mg/m^2 . Cette étude a fait ressortir certaines particularités des silices de petite taille. Elles concernent d'une part les précautions à prendre pour assurer la stabilité de la suspension et d'autre part les propriétés chimiques de la surface.

Le premier point ne dépend que des caractéristiques physiques des particules et peut s'étendre à d'autres systèmes contenant du polymère et des colloïdes. Le second point est spécifique aux billes de silice et au polymère que nous avons utilisés, excepté la partie traitant de l'influence de l'eau qui s'applique à toute suspension d'oxyde stabilisée électrostatiquement en solvant polaire. La portée de la méthode de greffage est limitée aux seules billes de Stöber fabriquées en utilisant les proportions données en page 58, elle n'a pu être utilisée sur des silices commerciales (Klebosol, Ludox) ou même sur des particules de Stöber synthétisées à plus haute température. Nous n'avons pas réussi non plus à accrocher du PolyStyrène sur ce type de substrat.

Pourtant, les phénomènes liés à la chimie de surface de la silice ne constituent pas une juxtaposition de cas particuliers. Ces surfaces ont des caractéristiques générales qui expliquent de nombreuses propriétés des suspensions.

Avant le greffage du polymère, ce sont les groupes de surface qui déterminent par leur degré de dissociation (c'est-à-dire leur acidité) les propriétés de stabilité des suspensions. Si des billes nues sont incorporées à des élastomères comme charges renforçantes, les interactions avec la matrice sont aussi directement liées à la chimie de surface. Ce sont deux exemples pour lesquels son influence peut être spectaculaire. Il serait intéressant de mettre à profit la connaissance de plus en plus précise du mécanisme de formation des particules de Stöber pour contrôler leurs caractéristiques de surface en classifiant les méthodes de fabrication en fonction la réactivité de la silice. Pour leur donner les propriétés de surface voulues, une autre voie consisterait à élaborer une technique de dépôt de couche de silice, par un procédé sol-gel, sur des colloïdes pré-existants .

Pour les billes de silice greffées, la nature de la surface de silice a aussi son importance : c'est d'elle que dépend la quantité de PDMS adsorbée, qui a une influence sur l'allure du profil interfacial et sur les propriétés des matériaux formés à partir de colloïdes séchés. Nous avons introduit une méthode qui préserve la surface de pollutions dues aux cétones. Dans ce domaine, il y a également de nombreuses possibilités pour traiter la surface de la silice avec des silanes afin de modifier les interactions surface/polymère.

Chapitre 3

Etude de la structure des billes greffées

Avant que le polymère et les billes de silice ne soient assemblés par la réaction de greffage, leurs caractéristiques physiques sont connues. En revanche, la structure de l'objet obtenu après la synthèse reste à déterminer. Cela doit permettre de savoir si le procédé de fabrication est valable et conduit bien à des particules chevelues. Notre objectif est également de se faire de la structure une représentation suffisamment précise pour pouvoir situer ce type de colloïdes parmi les autres objets ayant une couronne de polymère sphérique (les polymères en étoile et les micelles de copolymères). En particulier, nous chercherons à connaître le profil de concentration des monomères à l'interface silice/solvant. C'est une information particulièrement importante puisqu'elle détermine les interactions entre les particules. Nous essaierons dans le même temps de voir quelle est l'influence de la courbure de la surface sur le profil de concentration.

Nous commencerons par déterminer la composition de la particule greffée, c'est-à-dire la proportion relative de silice et de PDMS. Pour cela nous utiliserons la spectroscopie infra-rouge qui permet de doser la quantité de polymère accrochée. Nous aurons ainsi une représentation globale du colloïde, qui suffit à expliquer dans leurs grandes lignes la plupart des propriétés des suspensions (stabilité, viscosité) et des matériaux formés par évaporation du solvant (module, élongation à la rupture). Les résultats fournis par cette

première technique constituent le préalable à une étude structurale plus poussée.

Une image plus précise de l'architecture des colloïdes peut être obtenue par des techniques de diffusion. La diffusion de neutrons aux petits angles offre la possibilité unique d'isoler, par marquage isotopique, certains éléments précis des colloïdes (le cœur ou la couronne). En outre, la gamme des vecteurs d'onde accessible expérimentalement comparée à la taille des objets étudiés est telle qu'il est possible de sonder, suivant les cas, les colloïdes dans leur globalité ou seulement leur structure locale. Nous utiliserons cette technique pour obtenir des informations sur les dimensions caractéristiques des particules chevelues, mais aussi sur le profil de concentration des monomères à l'interface. Nous chercherons également à estimer dans notre analyse en quoi nos échantillons s'écartent d'un système idéal et quels en sont les défauts (polydispersité, particules agrégées).

3.1 Détermination du taux de greffage par spectroscopie infra-rouge

La spectrométrie d'absorption infra-rouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse, simple d'emploi, qui permet des études quantitatives précises. En mesurant l'absorption des bandes du polydiméthylsiloxane, nous l'avons utilisée pour déterminer la quantité de PDMS accrochée à la surface des particules de silice. En particulier, nous avons étudié ainsi la variation du taux de greffage en fonction des conditions de réaction. L'examen de l'ensemble du spectre infra-rouge fournit de nombreuses autres informations (sur la présence de polluants, d'eau ou de traces de catalyseur par exemple) qui nous ont servi à mettre au point le procédé de synthèse, mais que nous ne détaillerons pas ici.

3.1.1 Dispositif expérimental

Nos échantillons ont été analysés sur un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier de marque Nicolet (Magna IR 550). Il permet de déterminer la composition

moléculaire milieu en mesurant l'absorption de l'intensité d'un faisceau infra-rouge à large bande. Les fréquences absorbées correspondent à des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle des molécules. La décroissance du signal est exponentielle avec l'épaisseur de l'échantillon et avec la concentration de l'espèce absorbante. Ainsi, la présence d'une espèce chimique particulière, le PDMS dans notre cas, se manifeste par des bandes d'absorption caractéristiques, dont le logarithme de l'intensité (l'absorbance) est proportionnel à la concentration de cette espèce. Nous utilisons ce principe pour connaître la composition en polymère et en silice des colloïdes que nous synthétisons. Les suspensions sont transférées dans du CCl_4 , solvant dont le spectre ne perturbe pratiquement pas les mesures dans la fenêtre (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}). Elles sont placées dans une cellule en KBr d'épaisseur 1 mm . Tous les spectres sont mesurés avec une résolution de 2 cm^{-1} et correspondent à la moyenne de 50 acquisitions. Le spectre du solvant pur, mesuré dans la même cellule, est systématiquement soustrait.

3.1.2 Mesure du taux de greffage

Pour mesurer le taux de greffage, nous avons commencé par sélectionner une bande d'absorption du PDMS pouvant se prêter à une étude quantitative, puis nous l'avons étalonnée à l'aide de solutions de concentration connue. La comparaison du spectre d'une suspension avec cet étalonnage permet d'en déterminer le contenu en PDMS.

Le PDMS. Les spectres infra-rouge de suspensions de billes greffées sont formés à la fois des bandes d'absorption de la silice et de celles du PDMS. Le spectre d'une solution contenant seulement du PDMS (voir figure 3.1) permet de repérer la contribution du polymère et de distinguer les fréquences susceptibles de donner lieu à une analyse quantitative.

Les bandes d'absorption les plus intenses sont les suivantes :

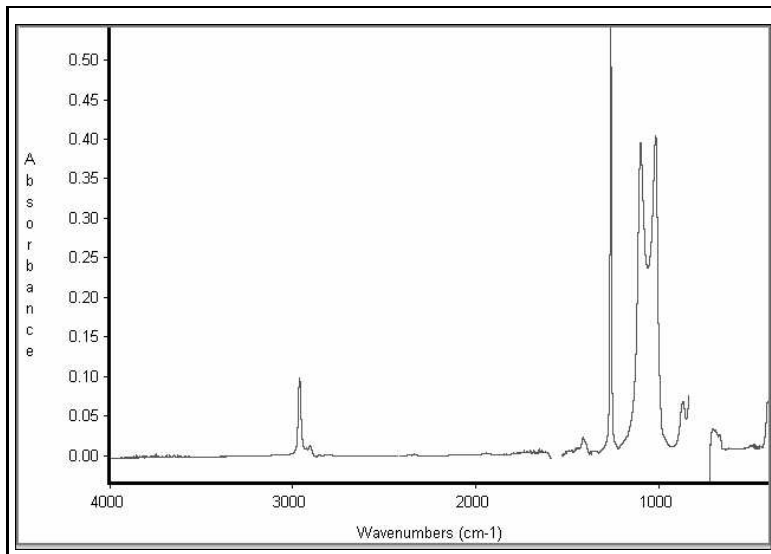


FIG.
3.1 - *Spectre d'absorption infra-rouge d'une solution de PDMS de concentration $c=0.001 \text{ g/cm}^3$. La raie à 1261.7 cm^{-1} a été utilisée pour faire un analyse quantitative des suspensions de particules greffées.*

Fréquence d'absorption	Attribution
2963.9 cm^{-1}	Elongation CH_3
1261.7 cm^{-1}	Déformation $Si - CH_3$
$1097.8 - 1017.2 \text{ cm}^{-1}$	Elongation $Si - O - Si$

On vérifie pour ces trois bandes d'absorption la proportionnalité du signal avec la concentration en polymère. Toutefois, dans la perspective de déterminer la quantité de PDMS greffé sur des billes de silice, la bande à 2961.7 cm^{-1} présente l'inconvénient d'être sensible à de nombreuses pollutions, provenant notamment des solvants dans lesquels la suspension a séjourné en cours de synthèse (ils ont des groupes $C - H$ dont l'absorption se situe dans le même domaine spectral). De même, la zone $1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ n'est pas appropriée pour une analyse quantitative car elle correspond également aux fréquences d'absorption du réseau de silice (voir page 117). Nous avons choisi de mesurer la quantité de PDMS greffé à partir du pic d'absorption à 1261.7 cm^{-1} , qui est à la fois très intense, très fin et situé en marge des zones d'absorption de la silice.

Un **étalonnage** à partir de solutions de concentration connue montre une excellente linéarité (voir figure 3.2) de la hauteur de ce pic en fonction de la concentration c pour $10^{-4} < c < 2 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Nous avons toujours dilué ou concentré les suspensions à analyser afin que les mesures soient effectuées dans le domaine de linéarité.

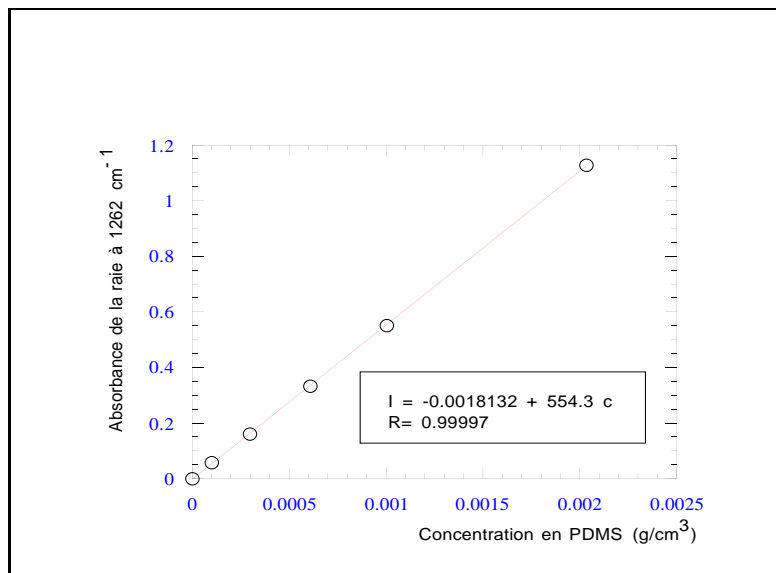


FIG. 3.2 - Hauteur de la raie du PDMS à 1261.7 cm^{-1} en fonction de la concentration. Cette droite d'étalonnage permet de déterminer la concentration en PDMS dans les échantillons à analyser.

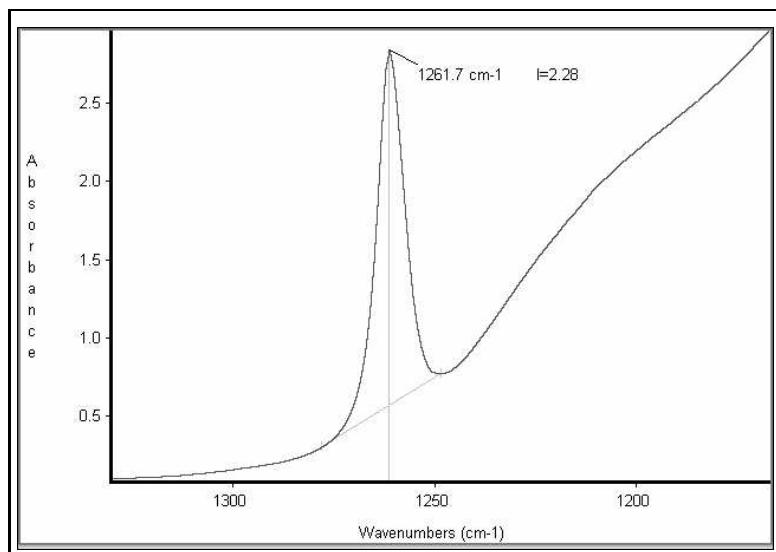


FIG. 3.3 - Détermination de la hauteur du pic d'absorption du PDMS à 1261.7 cm^{-1} après soustraction de la ligne de base.

Sur les échantillons contenant des billes greffées, la hauteur du pic d'absorption est déterminée après soustraction de la ligne de base, afin d'éliminer la contribution au signal de la silice (voir figure 3.3). Cela conduit vraisemblablement à sous-estimer la quantité de PDMS greffée sur les particules de silice. C'est une erreur systématique; le fait de relever la hauteur du pic plutôt que son intégrale tend à en réduire l'importance (le fait que la base du pic ait une position incertaine a plus de conséquence sur l'intégrale que sur la hauteur). Ce choix est également justifié par le fait qu'il n'y a pas d'élargissement de la bande d'absorption du polymère greffé par rapport à celle du polymère libre.

Calcul de Γ . La hauteur du pic à 1261.7 cm^{-1} donne la concentration en polymère c_{pol} . La concentration totale, en silice et PDMS, de la suspension (notée s) est déterminée en prélevant une partie de volume connu et en pesant le résidu obtenu après évaporation du CCl_4 . Si la suspension est composée de colloïdes dont le cœur de silice a pour rayon R , la quantité de PDMS par unité de surface ou taux de greffage Γ s'obtient par :

$$\Gamma = \frac{\rho_{silice} R}{3} \frac{c_{pol}}{s - c_{pol}} \quad (3.1)$$

$\rho_{silice} = 1.8 \text{ g/cm}^3$ désigne la densité de la silice de Stöber (voir page 115).

Incertitude. Compte-tenu de l'incertitude sur la densité de la silice (environ 5 %), de la polydispersité du rayon des particules (environ 10 %) et de l'incertitude sur la concentration s (environ 1 %), la précision avec laquelle Γ est connu est de l'ordre de 20 %.

Toutefois, étant donné que d'un échantillon à l'autre la silice de Stöber a toujours approximativement la même densité, que le degré de polydispersité des suspensions varie peu et que l'erreur systématique faite sur la position de la ligne de base est pratiquement constante, la reproductibilité des mesures de taux de greffage par infra-rouge est très bonne (inférieure à 10 %). Ce qui permet de comparer avec précision différents colloïdes dont la quantité de polymère greffé est déterminée par infra-rouge.

Il faut noter que l'incertitude sur c_{pol} provient essentiellement de la position de la ligne de base. En effet, étant donné la qualité de la régression qui détermine la droite d'étalonnage (figure 3.2), l'erreur statistique est de l'ordre de 1 %.

L'analyse des spectres d'absorption infra-rouge permet également par un traitement analogue de déterminer la concentration en silice d'une suspension. Toutefois, il n'existe pas pour la silice de raie aussi fine que celle à 1261.7 cm^{-1} pour le PDMS. La zone d'absorption la plus intense est située autour de 1107.1 cm^{-1} , dans cette région, il faut séparer la contribution de la silice de celle du PDMS. Pour ces raisons, une mesure directe par spectroscopie de la quantité de silice nous a paru moins précise et nous avons préféré

déterminer le taux de greffage à partir de la concentration totale de la suspension s .

3.1.3 Lien entre la quantité de polymère greffée et les conditions de préparation

L'information que donne la spectroscopie infra-rouge sur le taux de greffage Γ est suffisante pour juger l'efficacité de la méthode de greffage et tester l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la quantité de polymère accroché. Cette technique a par conséquent été largement utilisée pendant la mise au point de la synthèse des colloïdes greffés.

D'un point de vue pratique, il est intéressant de calibrer la méthode de greffage afin d'être en mesure d'accrocher sur les particules de silice une quantité déterminée de polymère. Le contrôle du greffage de polymères greffés sur une interface plane a déjà fait l'objet d'études détaillées^[12, 72]. Les expériences montrent que Γ augmente avec la longueur N des chaînes ainsi qu'avec la concentration Φ_b en polymère libre suivant une loi $\Gamma \simeq N^{\frac{1}{2}} \Phi_b^{\frac{7}{8}}$. Ce type de dépendance est en accord avec l'hypothèse selon laquelle la construction de la brosse s'arrête pour des raisons cinétiques quand tout le polymère directement en contact avec la surface a réagi et forme une couche qui fait obstacle à l'accrochage de chaînes supplémentaires^[65, 43].

La concentration en polymère libre pendant la réaction d'accrochage des chaînes permet ainsi d'adapter le taux de greffage sur une surface plane. C'est également le cas quand le substrat est remplacé par de la silice colloïdale ainsi que le montre l'expérience suivante. Nous avons préparé une série d'échantillons synthétisés dans les conditions données en page 73 en variant la quantité de PDMS entre 2 % et 10 % (fractions massiques). Le polymère manquant par rapport aux proportions indiquées est remplacé par une masse équivalente de DiEthylCétone. Nous avons utilisé du PolyDiMéthylSiloxane dihydroxylé de masse $M_w = 160000$ et d'indice de polydispersité $I_w \simeq 2$. Les particules

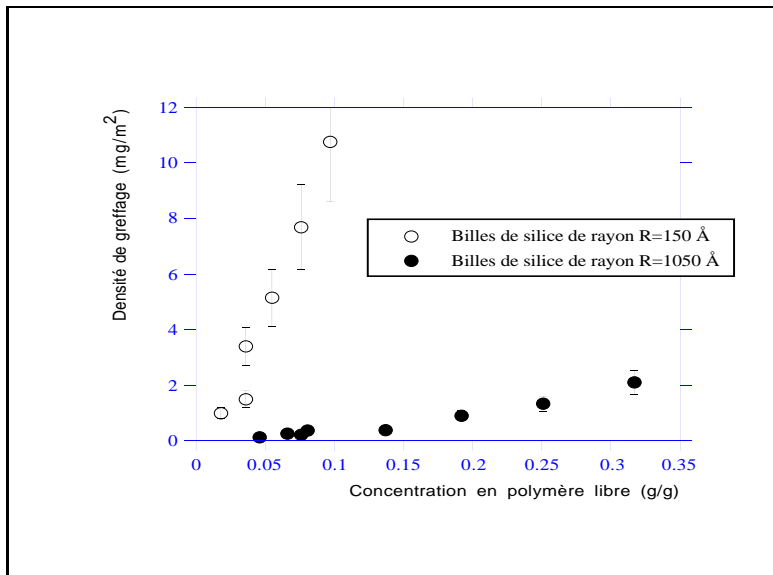


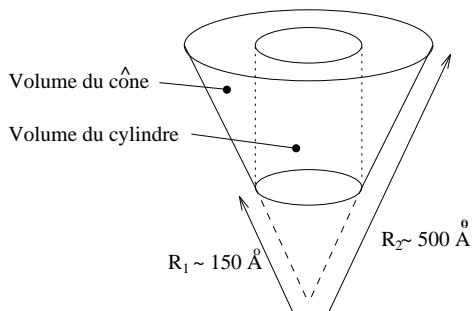
FIG. 3.4 - Quantité de polymère ($M_w = 160000$ et $I_w \simeq 2$) greffé sur des billes de silice en fonction de la concentration en polymère libre pendant la réaction. Le taux de greffage obtenu dans des conditions équivalentes est bien plus important sur des petites particules ($R = 150 \text{ \AA}$) que sur des grosses ($R = 1050 \text{ \AA}$).

de silice ont un rayon caractérisé par microscopie électronique de 150 \AA .

Pour mesurer l'influence du rayon de courbure de la surface, nous avons répété l'expérience avec des billes de silice de 1050 \AA de rayon. Le procédé employé pour le greffage est identique, c'est-à-dire que la réaction se fait en une étape, dans de la DiEthylCétone et avec de la DiisopropylEthylAmine comme catalyseur. Toutefois, la suspension de grosses particules n'est pas stable en présence de cette amine pour des concentrations en polymère supérieures à environ 7 %. C'est pourquoi, au-delà de cette concentration, nous avons effectué la réaction en retirant l'amine, qui, rappelons-le, n'est pas indispensable pour des particules de cette taille. Sur la figure 3.4, le groupe de trois symboles pleins à la concentration $c = 7\%$ sépare les échantillons synthétisés avec catalyseur et ceux synthétisés sans catalyseur. Pour cette concentration, le taux de greffage reste faible, mais l'influence de l'amine se fait sentir, puisqu'avec ce catalyseur, la quantité de polymère accroché est supérieure d'environ 30 %.

Les résultats présentés sur la figure (3.4) font apparaître que, dans des conditions de réaction équivalentes, il y a bien plus de polymère greffé sur les petites particules que sur les grosses, dans un rapport de 20 environ. Le fait que l'interface soit courbée dans

le premier cas est un élément qui favorise, pour des raisons géométriques, des taux de greffage élevés.



Typiquement, en prenant des dimensions plausibles, le rapport entre le volume d'un cône et celui d'un cylindre reposant sur la même surface est de l'ordre de 5, ce qui donne une estimation de l'espace "supplémentaire" offert à la couronne de polymère par une géométrie courbe.

Cependant, l'interprétation de la plus grande quantité de polymère greffé sur les petites particules ne peut reposer uniquement sur des arguments géométriques. Dans le cas que nous présentons, le mécanisme qui limite la réaction est mal connu et vraisemblablement différent de celui évoqué plus haut pour les surfaces planes. En effet, nous savons que la nature polaire du solvant a une influence sur le taux de greffage (voir page 77) et que, d'autre part, la réactivité de la silice constituant les grosses et les petites particules est différente (voir page 100). De ce fait, il apparaît peu probable que ce soit uniquement l'encombrement stérique des chaînes situées au voisinage de la surface qui détermine l'arrêt de la réaction.

Il faut également noter que le polymère employé est polydisperse ($I_w \simeq 2$). Cela influe naturellement sur la structure de l'interface^[71] et sur le taux de greffage. Nous avons remarqué que la quantité de PDMS accrochée à l'interface est plus faible quand le polymère est monodisperse que quand il est polydisperse, pour des masses moléculaires en poids équivalentes. Typiquement pour les conditions de greffage données en page 73, il se

greffe environ 10 mg/m^2 de PDMS polydisperse ($I_w \simeq 2$) de masse $M_w = 160000$ contre environ 4 mg/m^2 d'un polymère monodisperse et monofonctionnel de même masse M_w . Il est possible que les taux de greffage étonnamment élevés (sur les plus petites particules de silice) soient en partie attribuables à un effet de la polydispersité.

L'intensité de la bande d'absorption infra-rouge à 1261.7 cm^{-1} permet de déterminer la concentration en PDMS d'une suspension. La concentration totale en colloïdes étant connue par séchage, cette technique donne la possibilité de calculer la quantité de polymère qui forme la couronne des billes greffées. Cette valeur est une caractéristique importante des colloïdes. Un moyen de la contrôler lors de la synthèse des billes greffées est d'ajuster la concentration en polymère libre pendant la réaction de greffage. L'expérience montre que le taux de greffage est plus important sur des particules de silice de faible rayon, quand le polymère utilisé est polydisperse.

3.2 Etude de la structure par diffusion de neutrons aux petits angles

Une description plus détaillée de la structure des billes greffées peut être obtenue par diffusion de neutrons aux petits angles. En choisissant des solvants de composition isotopique appropriée, nous pouvons observer sélectivement le cœur de silice, puis la couronne de polymère. A partir des spectres obtenus avec ces deux contrastes, nous déterminerons les dimensions caractéristiques des différentes parties du colloïde, ainsi que le taux de greffage. Nous nous intéresserons ensuite à l'allure du profil de concentration des monomères à l'interface, puis aux effets de la concentration.

3.2.1 La diffusion de neutrons aux petits angles

Les spectres présentés dans cette section ont été mesurés sur le spectromètre PACE du Laboratoire Léon Brillouin. Il est équipé d'un détecteur multicanal formé de 30 anneaux concentriques qui peut être placé à une distance de l'échantillon variant continûment entre 1 et 5 mètres. Un monochromateur placé en amont du faisceau sélectionne la longueur d'onde des neutrons dans la plage $4 < \lambda < 20 \text{ \AA}$. Du fait de ces caractéristiques, les

spectres de diffusion centrale mesurés sur PACE correspondent à des vecteurs d'onde $q(\text{\AA}^{-1})$ compris entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-1}$.

Mesure de $I(q)$. L'intensité brute $\mathcal{I}(q)$ (nombre de coups comptés par chaque détecteur divisés par l'angle solide et par le temps de comptage) n'est pas une caractéristique intrinsèque à l'échantillon. Elle dépend de son épaisseur $e_{éch}$ et de l'atténuation T de l'intensité du faisceau. La quantité, indépendante des conditions de mesures, que nous utilisons pour interpréter le niveau du signal est la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume $I(q)$ exprimée en cm^{-1} .

$$I(q) = K \frac{\mathcal{I}(q)}{\mathcal{I}_{incident} e_{éch} T} \quad (3.2)$$

Le facteur T est mesuré en faisant le rapport entre l'intensité du faisceau transmis en présence de l'échantillon et celle du faisceau vide.

$$T = \frac{\mathcal{I}(0)}{\mathcal{I}_{incident}}$$

La constante K , qui dépend de l'appareil, est obtenue en prenant comme référence le spectre de l'eau qui, dominé par la diffusion incohérente et la diffusion multiple, est isotrope. Enfin, nous nous intéressons au facteur de forme des seuls colloïdes, il faut donc retirer à l'intensité la contribution du solvant de la suspension et celle de la cellule. Ainsi, le traitement que nous avons appliqué aux intensités brutes est le suivant^[31]:

$$I_{colloïdes}(q) = \frac{1 - \frac{T_{eau}}{T_{cell}}}{4\pi T_{eau} e_{eau}} \frac{\left(\frac{\mathcal{I}_{éch}(q)}{e_{éch} T_{éch}} - \frac{\mathcal{I}_{solv}(q)}{e_{solv} T_{solv}} \right)}{\left(\frac{\mathcal{I}_{eau}(q)}{e_{eau} T_{eau}} - \frac{\mathcal{I}_{cell}(q)}{e_{cell} T_{cell}} \right)} \quad (3.3)$$

Interprétation de $I(q)$. Nous supposons que tous les objets contenus dans l'échantillon soient identiques et suffisamment éloignés les uns des autres pour que les ondes qu'ils diffusent n'interfèrent pas entre elles. C'est le cas quand la suspension est diluée. Nous faisons en outre l'hypothèse que les colloïdes ont une symétrie sphérique et que leur structure est décrite par une fonction $n(r)$ qui exprime la variation de la densité de

longueur de diffusion en fonction de la distance r au centre. L'expression de $I(q)$ est alors la suivante :

$$I(q) = \frac{N}{V} < \frac{16 \pi^2}{q^2} \left(\int_0^R (n(r) - n_s) r \sin(qr) dr \right)^2 > \quad (3.4)$$

Le rayon R désigne l'extension maximale de l'objet, $\frac{N}{V}$ est le nombre de colloïdes par unité de volume et n_s la densité de longueur de diffusion du solvant.

Seule la différence $(n(r) - n_s)$ intervient dans l'expression de $I(q)$ (hypothèse d'incompressibilité). Par conséquent, les parties du colloïde ayant la même densité de longueur de diffusion que le solvant ne contribuent pas à la diffusion : elles sont "invisibles". Dans notre cas, les billes greffées sont formées d'un cœur de silice¹ ($n_{silice} = 2.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) et d'une couronne de PDMS ($n_{PDMS} = 0.064 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), que nous avons étudiés séparément en prenant un solvant approprié.

Partie visible du colloïde	Densité de longueur de diffusion du solvant	Nature du solvant
Contraste "silice"	$n_s = n_{PDMS} = 0.064 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	Oligomères de PDMS
Contraste "PDMS"	$n_s = n_{silice} = 2.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	Mélange 42 % $CDCl_3$ et 58 % $CHCl_3$ (fractions volumiques)

Pour chacun de ces deux contrastes, l'intensité diffusée ne provient que d'un seul composant (la silice ou le PDMS). En notant $\Phi(r)$ la fraction volumique de ce composant à une distance r du centre ($(1 - \Phi(r))$ étant celle du solvant), l'équation (3.4) s'écrit :

$$I(q) = \frac{N}{V} < \frac{16 \pi^2}{q^2} (n_{PDMS} - n_{silice})^2 \left(\int_0^R \Phi(r) r \sin(qr) dr \right)^2 > \quad (3.5)$$

En pratique, il est très rare d'avoir une population d'objets rigoureusement identiques. Il se peut que leur structure soit fluctuante (c'est le cas des polymères) et connue seulement de manière statistique. L'intensité mesurée est alors une moyenne thermodynamique sur les différentes configurations, ce qui fait apparaître un terme dû aux fluctuations. Si

1. La densité de longueur de diffusion de la silice de Stöber est déterminée par une mesure de variation de contraste suivant une procédure identique à celle décrite en page 112. Les particules de silice sont stabilisées par une couche d'alcool stéarique et le solvant utilisé est un mélange de chloroforme hydrogéné et deutéré.

celles-ci ont une amplitude caractéristique ξ (longueur de corrélation), leur contribution à l'intensité a l'expression calculée par Ornstein et Zernike :

$$I(q) \simeq \frac{I_o}{1 + (q \xi)^2} \quad (3.6)$$

Par ailleurs, même si la structure est non fluctuante, il peut y avoir des variations de dimension d'un objet à l'autre, quand la population est polydisperse. Dans ce cas, l'intensité totale est la moyenne des intensités diffusées par chaque colloïde individuellement. La notation $\langle \rangle$ figure ces deux types de moyenne.

Régimes de Guinier et de Porod. Il n'est pas possible en général d'inverser la relation (3.5), l'information disponible sur l'espace de Fourier étant trop lacunaire (30 points seulement). La démarche généralement suivie consiste à chercher des solutions pour $\Phi(r)$ dans un espace de dimension finie dépendant seulement de quelques paramètres. Cela revient à faire des hypothèses *a priori* sur la forme de $\Phi(r)$. Pour en limiter la part d'arbitraire, nous nous intéressons en premier lieu à certains éléments caractéristiques du spectre (oscillations) ou à certains régimes asymptotiques (grands angles ou petits angles) qui donnent des informations indépendantes de tout modèle.

Aux tout petits angles, on peut écrire $\sin(qr) \simeq (qr) - \frac{(qr)^3}{6}$. Ce développement est valable tant que la contribution du terme $(qr)^5$ est négligeable, ce qui correspond approximativement à $qR < 1$ (régime de Guinier). En le reportant dans l'intégrale (3.5), il vient :

$$I(q) = \frac{N}{V} \langle (n_{PDMS} - n_{silice})^2 \frac{m^2}{\rho^2} \left(1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \rangle \quad (3.7)$$

m est la masse d'un colloïde et ρ sa densité. $R_g = \frac{\int_0^R 4\pi r^4 \Phi(r) dr}{\int_0^R 4\pi r^2 \Phi(r) dr}$ est son rayon de giration. Les deux grandeurs m et R_g sont obtenues en examinant le régime asymptotique ($q \rightarrow 0$) dans la représentation $I(q)$ vs q^2 (ou $\text{Log}(I)$ vs q^2).

En dehors du régime de Guinier (à des vecteurs d'onde q plus grands), l'intensité diffusée est sensible aux régions de la structure où la concentration varie rapidement sur

des distances courtes. En particulier, les interfaces contribuent au signal avec une intensité qui décroît comme q^{-4} , c'est la loi de Porod^[15]. Les modulations d'intensité autour de cette décroissance en q^{-4} révèlent des réflexions entre deux interfaces, par exemple entre les bords extrêmes de l'objet diffuseur. Sa taille peut donc être reliée à la période de ces oscillations, qui sont particulièrement apparentes dans la représentation $q^4 I(q)$ en fonction de 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 simple, certaines dimensions caractéristiques des colloïdes.

3.2.2 Les échantillons

Nous présentons les résultats de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) pour trois échantillons. Les deux premiers ont été préparés avec la méthode décrite en page 73 (greffage en une étape dans de la DiEthylCétone). Le polymère greffé est polydisperse ($M_w = 160000$ et $I_w \simeq 2$) et le rayon des particules de silice vaut 150 \AA . Les taux de greffage déterminés par infra-rouge (voir figure 3.5) sont différents, respectivement 3.7 et 7.7 mg/m^2 .

Le troisième échantillon a été réalisé avec du polymère monodisperse ($M_w = 170000$ et $I_w = 1.09$) greffé sur des particules de silice de rayon 100 \AA . Nous avons mentionné plus haut qu'il est difficile d'atteindre, en une étape de synthèse, de hautes densités de greffage avec du polymère monodisperse. Nous avons donc effectué la réaction de greffage en plusieurs étapes (pré-greffage et greffage), en évitant d'utiliser une cétone comme solvant afin d'éviter une pollution de la surface. La méthode de préparation de l'échantillon avec le polymère monodisperse est celle de la page 81. Sa caractérisation par DNPA permet de comparer les deux procédés de synthèse. Les trois échantillons ont été recuits dans du dodécane (voir page 75) pour éviter que ne se produise la réaction de dégreffage.

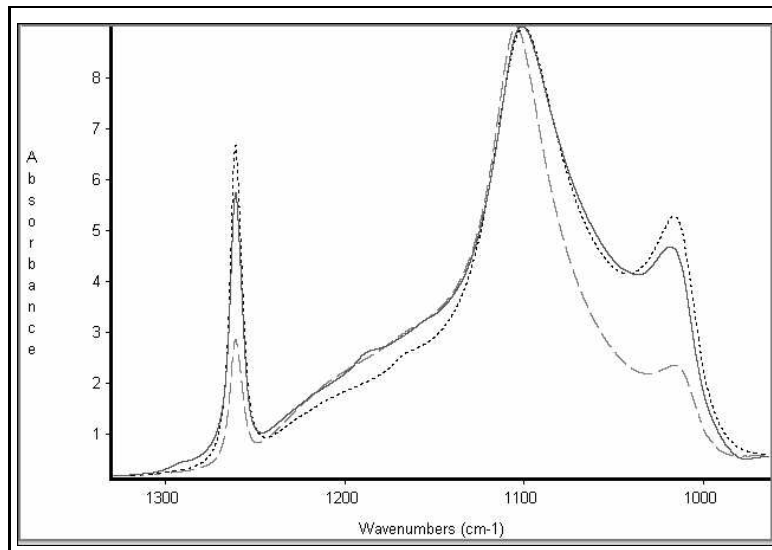


FIG. 3.5 - Spectres infra-rouge des trois échantillons étudiés par diffusion de neutrons. La hauteur du pic à 1261.7 cm^{-1} permet de calculer les taux de greffage, par ordre décroissant, 13 mg/m^2 , 7.7 mg/m^2 et 3.7 mg/m^2 .

Le tableau suivant résume les caractéristiques des échantillons²:

Dénomination	Rayon du cœur (MET)	PDMS	Méthode de synthèse	Taux de greffage (IR)
Sil150Pol4	$160 \pm 20 \text{ \AA}$	$M_w = 160000,$ $I_w \simeq 2$	(DiEthylCétone)	$\Gamma = 3.7 \pm 0.7 \text{ mg/m}^2$
Sil150Pol8	$160 \pm 20 \text{ \AA}$	$M_w = 160000,$ $I_w \simeq 2$	(DiEthylCétone)	$\Gamma = 7.7 \pm 1.5 \text{ mg/m}^2$
Sil100Pol13	$103 \pm 12 \text{ \AA}$	$M_w = 170000,$ $I_w = 1.09$	(Ethanol+Toluène)	$\Gamma = 13 \pm 2.6 \text{ mg/m}^2$

3.2.3 Détermination du rayon des particules

La détermination du rayon des particules se fait à partir des spectres en “contraste silice”, le solvant des suspensions étant de l’huile silicone.

Régime de Porod. En représentation de Porod, les spectres présentent des oscillations caractéristiques fortement amorties (voir figures 3.6, 3.7 et 3.8). La position du premier maximum, situé en $q = 0.016 \text{ \AA}^{-1}$ (échantillons Sil150Pol4 et Sil150Pol8) et en $q = 0.023 \text{ \AA}^{-1}$ (échantillon Sil100Pol13), est dans le rapport inverse des rayons mesurés en microscopie électronique à transmission : les oscillations sont reliées à la taille du cœur de silice.

La microscopie nous a permis, par ailleurs, de vérifier que la forme des particules

2. La dénomination des échantillons est composée d’un préfixe qui indique le rayon du cœur de silice et d’un suffixe qui donne le taux de greffage déterminé par spectroscopie infra-rouge.

de silice est bien sphérique. Nous savons ainsi qu'il est possible de modéliser les objets diffusants par des sphères pleines de rayon R :

$$\Phi(r) = 1 \quad \text{si } 0 < r < R \quad \Phi(r) = 0 \quad \text{si } r > R \quad (3.8)$$

Pour faire une analyse quantitative des spectres, nous les avons comparés avec l'expression de l'intensité calculée en combinant les équations (3.8) et (3.5) :

$$I(q) = \frac{N}{V} < \frac{16 \pi^2}{q^6} (n_{PDMS} - n_{silice})^2 (\sin(qR) - (qR) \cos(qR))^2 > \quad (3.9)$$

Toutefois, cette expression ignore la polydispersité de la suspension et suppose une soustraction parfaite du bruit de fond. Elle ne peut s'ajuster précisément aux spectres expérimentaux, en effet :

- Les oscillations sont amorties, ce qui peut être attribué en partie à la polydispersité de la suspension.

- Le signal remonte aux grands angles dans la représentation de Porod au lieu de tendre vers une asymptote horizontale. Une mauvaise soustraction du bruit de fond pourrait être à l'origine de cet effet.

Nous avons ajusté les spectres avec une fonction qui tient compte de ces deux corrections :

$$I_{coeur}(q) q^4 = \frac{I_o}{q^2} \int_0^\infty P(R, R_{moy}, z) (\sin(qR) - (qR) \cos(qR))^2 dR + corr q^4 \quad (3.10)$$

La fonction $P(R, R_{moy}, z)$ décrit la distribution de la taille des particules, que nous avons supposé suivre une distribution de Schultz-Flory^[57] :

$$P(R, R_{moy}, z) = \frac{1}{\Gamma(z)} \left(\frac{z}{R_{moy}} \right)^z R^{z-1} \exp \left[-\frac{z R}{R_{moy}} \right] \quad (3.11)$$

R_{moy} est la valeur moyenne des rayons, $\frac{R_{moy}}{\sqrt{z}}$ est l'écart type de la distribution. $\Gamma(z)$ désigne la fonction Gamma d'Euler, à ne pas confondre avec la valeur du taux de greffage.

Quatre paramètres de la fonction (3.10) sont ajustés afin de minimiser l'écart quadratique aux points expérimentaux :

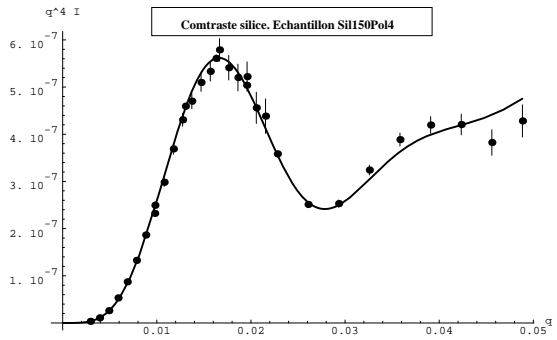


FIG. 3.6 - Spectre de diffusion en contraste silice de la suspension Sil150Pol4. La concentration de l'échantillon est $c = 0.0153 \text{ g/cm}^3$. La courbe en trait plein représente le meilleur ajustement avec la fonction $I_{\text{coeur}}(q)$.

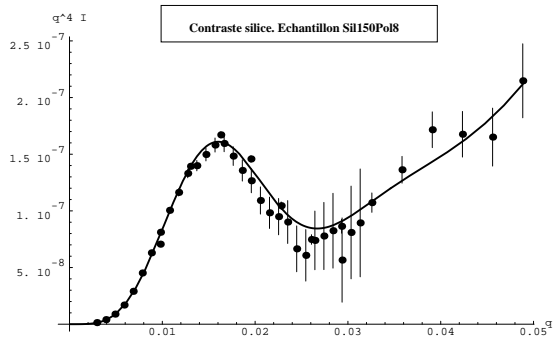


FIG. 3.7 - Spectre de diffusion en contraste silice de la suspension Sil150Pol8. La concentration de l'échantillon est $c = 0.00701 \text{ g/cm}^3$. La courbe en trait plein représente le meilleur ajustement avec la fonction $I_{\text{coeur}}(q)$.

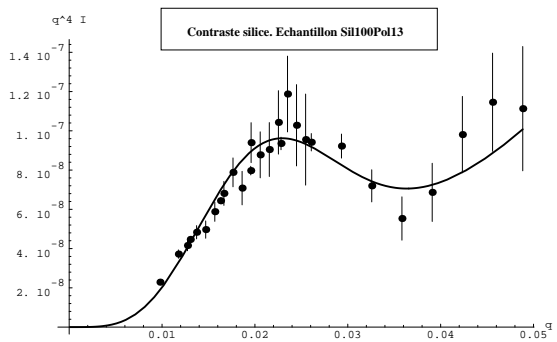


FIG. 3.8 - Spectre de diffusion en contraste silice de la suspension Sil100Pol13. La concentration de l'échantillon est $c = 0.00535 \text{ g/cm}^3$. La courbe en trait plein représente le meilleur ajustement avec la fonction $I_{\text{coeur}}(q)$. Les paramètres R_{moy} et z ont été ajustés manuellement.

- I_0 ajuste le niveau du signal. Ce paramètre est interprété comme étant proportionnel au nombre de particules par unité de volume.

- R_{moy} ajuste la période des oscillations. C'est la valeur moyenne du rayon des particules.

- z ajuste l'amortissement des oscillations et traduit la polydispersité de la suspension.

- $corr$ ajuste la remontée du signal aux grands angles. Il introduit une légère correction ($\frac{corr}{I(q \rightarrow 0)} \ll 1\%$) qui abaisse la valeur du χ^2 mais qui n'influe pas sur les autres paramètres. De ce fait, il n'est pas nécessaire de lui attribuer une signification physique pour interpréter les valeurs de I_0 , R_{moy} et z .

Les résultats de l'ajustement sont donnés dans le tableau suivant. Le paramètre I_0 a été remplacé par la valeur $I(q \rightarrow 0)$ de la fonction (3.10) au point $q = 0$, afin de permettre une comparaison avec les résultats tirés de la représentation de Guinier. L'ajustement du spectre de l'échantillon Sil100Pol13 a été réalisé en supprimant les points $q < 0.01 \text{ \AA}$. En effet, l'intensité aux petits angles est sensible à d'éventuels phénomènes d'interaction ou d'agrégation. Ces effets prennent moins d'importance dans le régime de Porod où l'analyse porte sur les grands angles.

Echantillon	Rayon du cœur (MET)	$R_{moy} \pm \frac{R_{moy}}{\sqrt{z}}$	$I(q \rightarrow 0)$	$corr$	χ^2
Sil150Pol4	$160 \pm 20 \text{ \AA}$	$148 \pm 29 \text{ \AA}$	51.5 cm^{-1}	0.03 cm^{-1}	1.7
Sil150Pol8	$160 \pm 20 \text{ \AA}$	$150 \pm 33 \text{ \AA}$	18.3 cm^{-1}	0.02 cm^{-1}	2.7
Sil100Pol13	$103 \pm 12 \text{ \AA}$	$100 \pm 27 \text{ \AA}$	3.14 cm^{-1}	0.008 cm^{-1}	4.7

On constate que le paramètre ajusté R_{moy} est en bon accord avec le rayon mesuré en microscopie électronique.

Le régime de Guinier. Aux petits angles, en supposant négligeables les effets d'agrégation ou d'interaction dans la suspension, il est possible de donner un développement

de la fonction (3.9) :

$$I(q) = \frac{N}{V} 16 \pi^2 (n_{PDMS} - n_{silice})^2 < \frac{R^6}{9} \left(1 - \frac{q^2 R^2}{5} \right)^2 > \quad (3.12)$$

Le domaine de validité de cette approximation est celui pour lequel le terme en $q^4 R^4$ est petit devant celui en $q^2 R^2$, ce qui impose $qR \ll 3.4$. L'exploitation du régime de Porod dont est tirée la valeur R_{moy} nous renseigne sur les valeurs de q pour lesquelles il est licite de faire une extrapolation linéaire du spectre (voir figures 3.9, 3.10 et 3.11). L'ordonnée à l'origine et la pente de cette droite donnent respectivement $I(q \rightarrow 0)$, que l'on peut comparer avec la valeur issue de l'ajustement, et $\frac{d(LnI)}{d(q^2)}$ qui est relié au rayon des particules. D'après le développement (3.12),

$$\frac{d(LnI)}{d(q^2)} = - \frac{< R^8 >}{5 < R^6 >} \quad (3.13)$$

Pour s'assurer de la cohérence des valeurs de rayons obtenus dans le régime de Porod et dans le régime de Guinier, nous considérons que la moyenne $<>$ est prise sur la distribution de taille déterminée par l'ajustement. Le moment d'ordre i de la fonction $P(R, R_{moy}, z)$ a pour expression :

$$\int_0^\infty R^i P(R, R_{moy}, z) dR = R_{moy}^i \frac{(z+1)\dots(z+i-1)}{z^{i-1}}$$

Il faut par conséquent comparer $R_{Guinier} = \sqrt{-5 \frac{d(LnI)}{d(q^2)}}$ et $R_{moy} \sqrt{\frac{(z+6)(z+7)}{z^2}}$. Ces valeurs sont reportées dans le tableau suivant pour les différents échantillons.

Echantillon	$R_{Guinier}$	$R_{moy} \sqrt{\frac{(z+6)(z+7)}{z^2}}$	$I(q \rightarrow 0)$ (Guinier)	$I(q \rightarrow 0)$ (Porod)
Sil150Pol4	192 Å	185 Å	50.8 cm^{-1}	51.5 cm^{-1}
Sil150Pol8	203 Å	198 Å	19.4 cm^{-1}	18.3 cm^{-1}
Sil100Pol13 ($0 < q^2 < 0.0001 \text{ Å}^{-2}$)	341 Å	150 Å	16.0 cm^{-1}	3.1 cm^{-1}
Sil100Pol13 ($3 \cdot 10^{-4} < q^2 < 6 \cdot 10^{-4} \text{ Å}^{-2}$)	132 Å	150 Å	2.5 cm^{-1}	3.1 cm^{-1}

L'accord entre les valeurs déterminées à partir du régime de Guinier et du régime de Porod est bon pour les deux échantillons Sil150Pol4 et Sil150Pol8. L'interprétation des

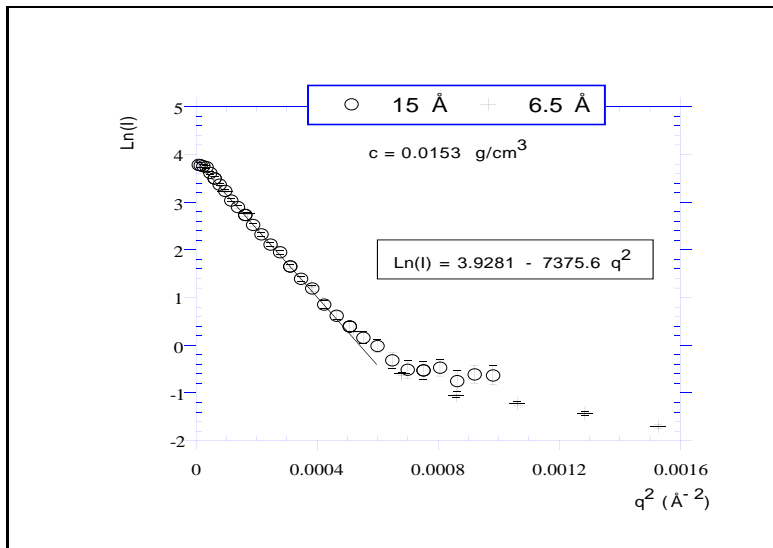


FIG. 3.9 - Représentation de Guinier du spectre de diffusion de la suspension *Sil150Pol4* (contraste silice). La concentration de l'échantillon est $c = 0.0153 \text{ g/cm}^3$. L'extrapolation linéaire a été faite sur les points tels que $q^2 < 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$.

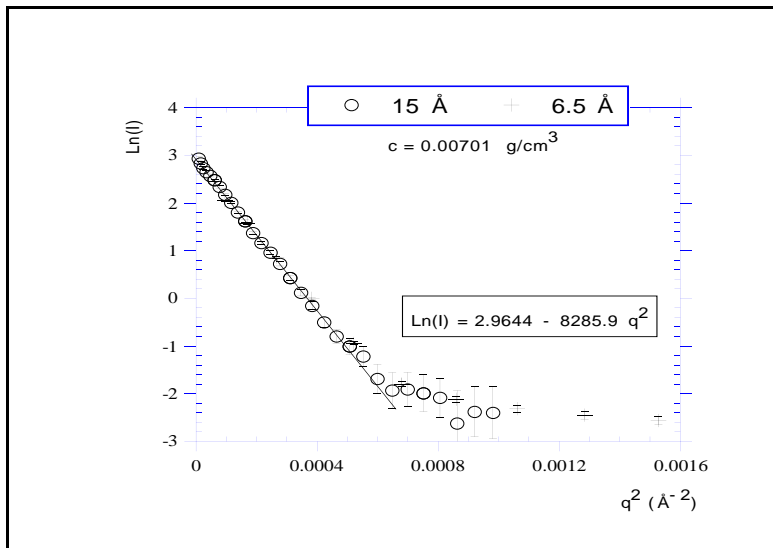


FIG. 3.10 - Représentation de Guinier du spectre de diffusion de la suspension *Sil150Pol8* (contraste silice). La concentration de l'échantillon est $c = 0.00701 \text{ g/cm}^3$. L'extrapolation linéaire a été faite sur les points tels que $q^2 < 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$.

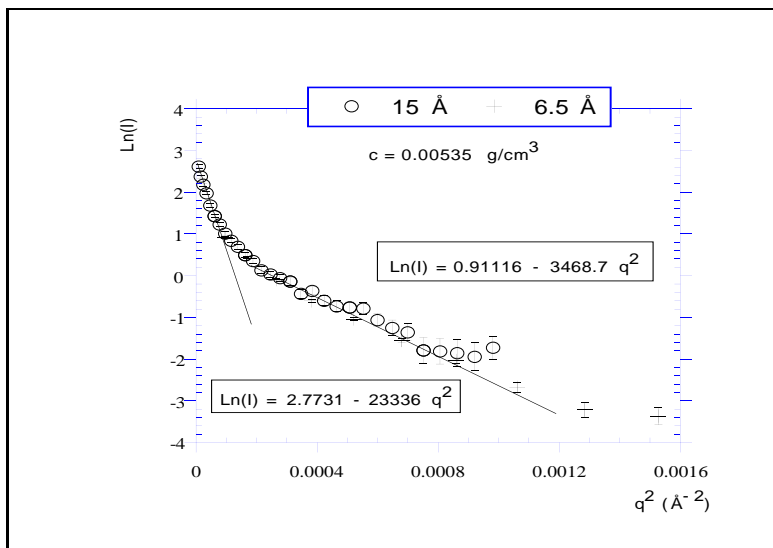


FIG. 3.11 - Représentation de Guinier du spectre de diffusion de la suspension *Sil100Pol13* (contraste silice). La concentration de l'échantillon est $c = 0.00535 \text{ g/cm}^3$. Deux extrapolations linéaires ont été faites, pour $0 < q^2 < 0.0001 \text{ \AA}^{-2}$ et $0.0003 < q^2 < 0.0006 \text{ \AA}^{-2}$.

spectres comme étant l'intensité diffusée par une suspension de sphères polydisperses est cohérente.

En ce qui concerne l'échantillon Sil100Pol13, dans le régime de Guinier (défini par $qR \ll 3.4$), il y a deux domaines apparents de linéarité. Pour celui situé aux plus grands angles, les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont comparables aux résultats de l'affinement en régime de Porod. Par contre, une extrapolation au niveau de la remontée aux petits angles donne des résultats incompatibles avec un modèle qui suppose que la suspension est formée de particules isolées. Le spectre (3.11) révèle la présence d'agrégats ayant pour taille caractéristique $R = 340 \text{ \AA}$. Pour $3 \cdot 10^{-4} < q^2 < 6 \cdot 10^{-4}$, il est sensible à la structure interne de l'amas et donne les caractéristiques des particules isolées.

L'intérêt des spectres en contraste silice est double. Tout d'abord, ils confirment la valeur moyenne du rayon du cœur, connue préalablement par microscopie électronique. Cette détermination est faite directement sur des particules en suspension, et après la réaction de greffage. Par ailleurs, ils permettent d'établir, dans un cas simple, un schéma de traitement que nous appliquerons au contraste PDMS. Le régime de Porod donne la dimension caractéristique des objets ainsi qu'une représentation (basée sur un modèle) de leur structure interne. Le régime de Guinier est défini en cohérence avec ces résultats et apporte des renseignements quantitatifs.

3.2.4 Taux de greffage

La calibration absolue de l'intensité (formule 3.3) permet d'interpréter la valeur de $I(q \rightarrow 0)$. D'après (3.12) et en posant $m = \rho \frac{4}{3}\pi R^3$, il vient :

$$I^{silice}(q \rightarrow 0) = \left\langle \frac{N}{V} \right\rangle_{silice} \frac{m_{cœur}^2}{\rho_{silice}^2} > (n_{PDMS} - n_{silice})^2 \quad (3.14)$$

$\rho_{silice} = 1.8 \text{ g/cm}^3$ est la densité de la silice de Stöber. De manière identique, il est possible d'établir, en contraste PDMS, que :

$$I^{PDMS}(q \rightarrow 0) = \left\langle \frac{N}{V} \right\rangle_{PDMS} \frac{m_{couronne}^2}{\rho_{PDMS}^2} > (n_{PDMS} - n_{silice})^2 \quad (3.15)$$

Ces deux dernières équations soulignent l'intérêt de la DNPA qui permet d'isoler, par un jeu de contraste, la masse de chacune des parties du colloïde. Nous utilisons la valeur

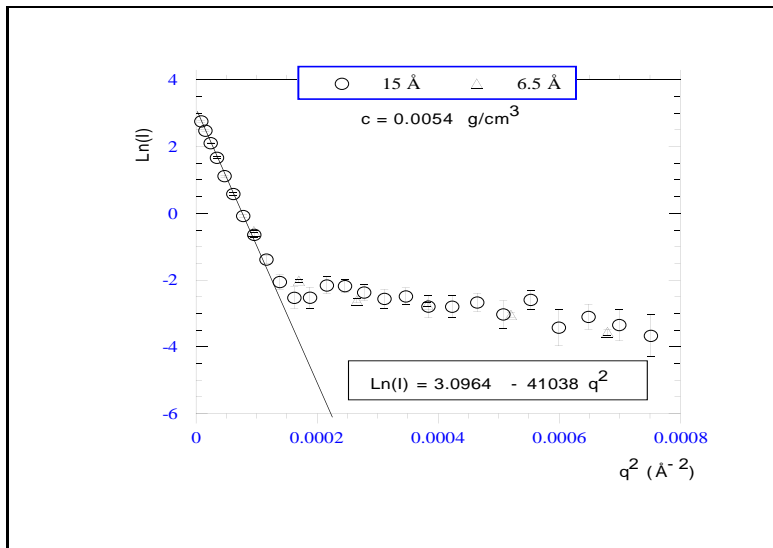


FIG. 3.12 - Représentation de Guinier du spectre de diffusion de la suspension Sil150Pol4 (contraste PDMS). La concentration de l'échantillon est $c = 0.0054 \text{ g/cm}^3$. L'extrapolation linéaire a été faite sur les points tels que $q^2 < 8 \cdot 10^{-5} \text{ Å}^{-2}$.

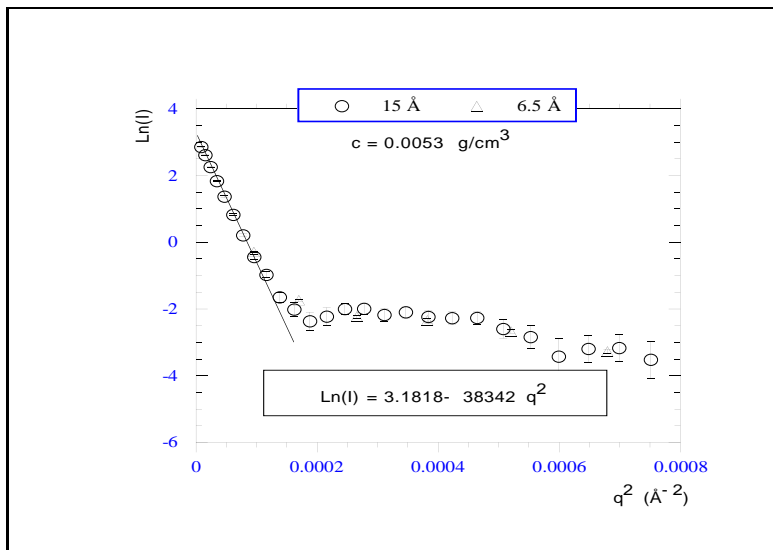


FIG. 3.13 - Représentation de Guinier du spectre de diffusion de la suspension Sil150Pol8 (contraste PDMS). La concentration de l'échantillon est $c = 0.0053 \text{ g/cm}^3$. L'extrapolation linéaire a été faite sur les points tels que $q^2 < 8 \cdot 10^{-5} \text{ Å}^{-2}$.

$I(q \rightarrow 0)$ issue de l'extrapolation de Guinier afin d'avoir une information globale sur les objets en suspension et être éventuellement sensible à leur état d'agrégation. $I^{PDMS}(q \rightarrow 0)$ est déterminée³ à partir des figures (3.12), (3.13) et (3.14).

En désignant par τ le rapport $\frac{\langle m_{couronne} \rangle}{\langle m_{coeur} \rangle}$, les deux expressions ci-dessus s'écrivent en fonction de la concentration totale des colloïdes (en g/cm^3): c_{PDMS} dans le contraste PDMS et c_{silice} dans le contraste silice :

$$I^{silice}(q \rightarrow 0) = \frac{c_{silice}}{\rho_{silice}^2 (1 + \tau)} \frac{\langle m_{coeur}^2 \rangle}{\langle m_{coeur} \rangle} (n_{PDMS} - n_{silice})^2$$

3. L'étendue du domaine de Guinier sera discutée dans le paragraphe suivant.

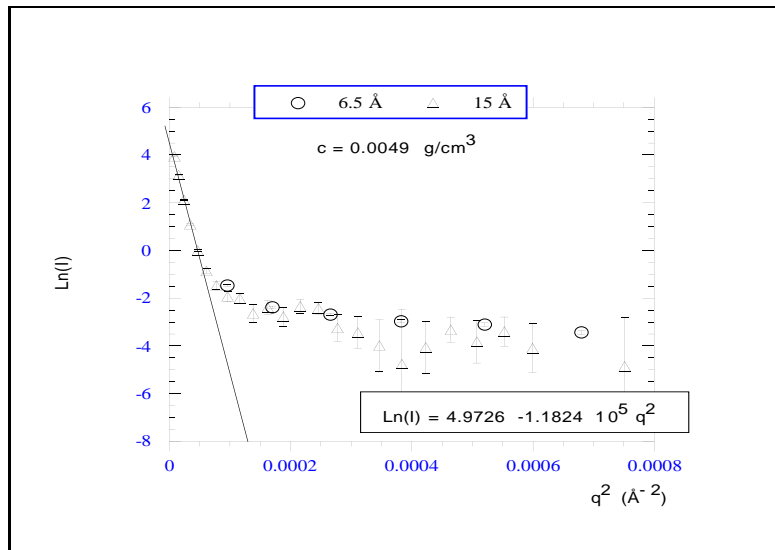


FIG. 3.14 - Représentation de Guinier du spectre de diffusion de la suspension Sil100Pol13 (contraste PDMS). La concentration de l'échantillon est $c = 0.0049 \text{ g/cm}^3$. L'extrapolation linéaire a été faite sur les points tels que $q^2 < 3 \cdot 10^{-5} \text{ Å}^{-2}$.

$$I^{PDMS}(q \rightarrow 0) = \frac{c_{PDMS} \tau}{\rho_{PDMS}^2 (1 + \tau)} \frac{\langle m_{couronne}^2 \rangle}{\langle m_{coeur} \rangle} (n_{PDMS} - n_{silice})^2 \quad (3.16)$$

Il est possible de calculer la valeur de τ en supposant que tous les objets diffusants ont la même composition en PDMS et en silice, ce qui est le cas si les éventuels agrégats sont formés d'un nombre quelconque de billes greffées identiques.

$$\tau = \frac{\langle m_{couronne} \rangle}{\langle m_{coeur} \rangle} \simeq \sqrt{\frac{\langle m_{couronne}^2 \rangle}{\langle m_{coeur}^2 \rangle}} = \sqrt{\frac{I^{PDMS}(q \rightarrow 0) \rho_{PDMS}^2 c_{silice}}{I^{silice}(q \rightarrow 0) \rho_{silice}^2 c_{PDMS}}} \quad (3.17)$$

τ est relié au taux de greffage Γ par la relation :

$$\Gamma = \frac{\tau R \rho_{silice}}{3} \quad (3.18)$$

De même que pour le calcul de Γ par spectroscopie IR, les effets de polydispersité ou d'agrégation sont ignorés et $R = R_{moy}$. Les expressions ci-dessus font apparaître que l'incertitude sur Γ dépend de celle sur $I(q \rightarrow 0)$ que l'on calcule avec les coefficients de régression de la droite de Guinier.

$$\frac{\delta \Gamma}{\Gamma} = \frac{\delta I(q \rightarrow 0)}{I(q \rightarrow 0)} + \frac{\delta R}{R} \simeq 0.2$$

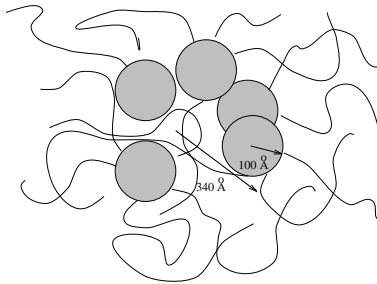
Enfin, la valeur de τ reportée dans le système (3.16) permet de calculer les masses de la couronne et du cœur. Cette dernière rapportée à la masse d'une particule de silice isolée

($m_{isolée} = \frac{4}{3}\pi R_{moy}^3 \rho_{silice}$) est une estimation du degré d'agrégation.

Echantillon	$\Gamma(IR)$	$\Gamma(neutrons)$	f	$\tau = \frac{m_{couronne}}{m_{coeur}}$	$\frac{\langle m_{coeur}^2 \rangle}{\langle m_{coeur} \rangle m_{isolée}}$
Sil150Pol4	$3.7 \pm 0.7 \text{ mg/m}^2$	$3.7 \pm 0.7 \text{ mg/m}^2$	38	0.42	1.8
Sil150Pol8	$7.7 \pm 1.5 \text{ mg/m}^2$	$6.2 \pm 1.2 \text{ mg/m}^2$	64	0.69	0.88
Sil100Pol13	$13 \pm 2.6 \text{ mg/m}^2$	$10 \pm 2 \text{ mg/m}^2$	44	1.7	5.0

Les taux de greffage déterminés par spectroscopie infra-rouge et par diffusion de neutrons sont proches, compte-tenu de l'incertitude des mesures l'accord est plutôt bon. La DNPA donne des valeurs de Γ un peu plus faibles pour les échantillons Sil150Pol8 et Sil100Pol13, mais cela est peut-être dû à une légère dégradation de la couronne qui aurait eu lieu lors de la dialyse de la suspension dans du chloroforme. Nous avons calculé le nombre de bras f des particules en divisant la masse de la couronne déterminée par DNPA par la masse molaire M_w d'une chaîne, il s'agit donc d'une valeur moyenne.

Le calcul du facteur τ , nombre moyen de particules par amas, montre que les deux échantillons Sil150Pol4 et Sil150Pol8 ne sont pas agrégés. Par contre, l'échantillon Sil100Pol13 contient des agrégats d'environ cinq billes, que l'on peut représenter schématiquement de la manière suivante :



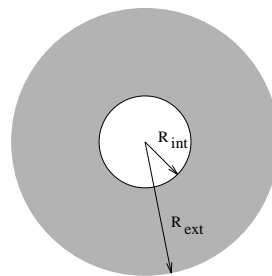
La différence entre les deux types de suspensions provient de leur mode de préparation, dans de la DiEthylCétone ou dans un mélange toluène/éthanol. Dans le second cas, nous avons noté (voir page 83) que la manière de procéder ne garantissait pas l'absence du phénomène d'agrégation. L'observation visuelle directe est délicate pour estimer l'état de dispersion, d'autant plus que la silice et le mélange de solvants ont des indices de réfraction

proches. La diffusion de neutrons permet de déterminer quantitativement si la méthode de greffage est adaptée pour obtenir des objets individuels. Il apparaît que le procédé sans cétone doit être amélioré afin d'éviter qu'une agrégation ne se produise même pendant un instant court. C'est la contrainte que nous nous étions fixée initialement, et qui se trouve ainsi justifiée.

L'intensité à angle nul déterminée en régime de Guinier pour chacun des deux contrastes permet de calculer le taux de greffage et le degré d'agrégation de la suspension. La première valeur s'accorde avec les mesures de spectroscopie infra-rouge, compte-tenu de l'incertitude de la mesure. La seconde montre que la méthode de synthèse dans de la DiEthylCétone conduit effectivement à des particules individuelles. Avec la méthode dans le mélange éthanol-toluène pour laquelle se produit vraisemblablement une déstabilisation pendant une période courte, la suspension contient des amas d'environ 5 billes de silice.

3.2.5 Profil interfacial

Pour caractériser la structure de la couche de polymère, nous nous intéressons aux échantillons non-agrégés Sil150Pol4 et Sil150Pol8, en suspension dans un mélange de chloroforme hydrogéné et deutéré qui masque la diffusion du cœur. Les colloïdes sont décrits par un modèle cœur/couronne :



Le rayon intérieur est pris égal à la valeur moyenne de la distribution de taille déterminée en contraste silice : $R_{int} = R_{moy}$. Entre R_{int} et R_{ext} , la fraction volumique du polymère varie suivant une fonction $\Phi(r)$.

Pour extraire des informations sur $\Phi(r)$ à partir des spectres expérimentaux, nous commencerons par examiner si le profil prévu par la théorie permet d'ajuster nos données.

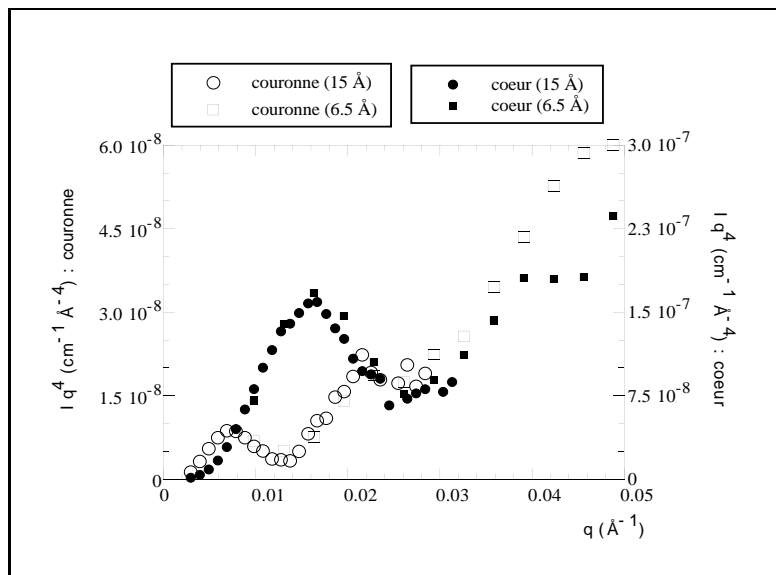


FIG. 3.15 - *Superposition des spectres de diffusion de l'échantillon Sil150Pol8 en représentation de Porod pour le contraste silice et pour le contraste polymère. La position du maximum est décalée vers les petites valeurs de q en contraste polymère. Elle provient de la diffusion du rayon extérieur.*

Nous verrons alors qu'un modèle, pour être en bon accord avec l'expérience, doit prendre en compte certaines corrections de polydispersité. Pour pouvoir intégrer ce paramètre supplémentaire à la description des suspensions, nous serons obligés de prendre pour $\Phi(r)$ des expressions simplifiées: nous comparerons une fonction créneau et une fonction triangle et nous déterminerons celui des deux modèles qui permet un meilleur ajustement des spectres expérimentaux.

Avant de faire un traitement numérique des données, nous pouvons remarquer qu'en représentation de Porod, les spectres présentent deux oscillations visibles. Leur période peut être reliée à une dimension caractéristique du colloïde, interprétée comme étant la distance entre deux régions de la structure où la concentration en monomères est discontinue. Pour savoir si ces oscillations sont dues à R_{int} ou à R_{ext} , les spectres d'un même échantillon en contraste silice et en contraste polymère sont superposés (voir figure 3.15). Le maximum est situé à des valeurs de q plus petites en contraste polymère, il provient de la diffusion d'un élément plus grand que le rayon du cœur, vraisemblablement le rayon extérieur. Une estimation de sa taille est donnée par le rapport $R_{ext} \simeq R_{int} \frac{q_{int}}{q_{ext}}$ qui vaut environ 350 Å.

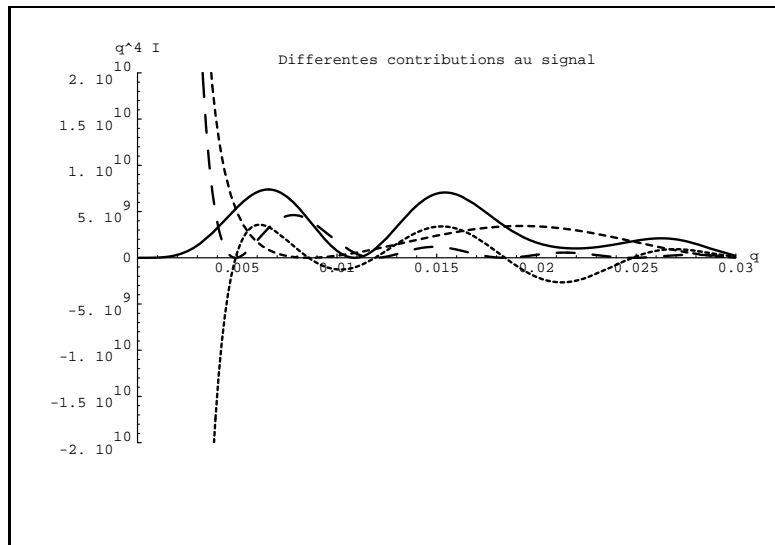


FIG. 3.16 - *Calcul de l'intensité diffusée par une couronne avec un profil de concentration en monomères triangulaire (en trait plein). Le rayon intérieur est fixé à $R_{int} = 150 \text{ \AA}$, le rayon extérieur à $R_{ext} = 500 \text{ \AA}$. Pointillés longs : termes en $q R_{ext}$. Pointillés courts : termes en $q R_{int}$. Pointillés serrés : termes croisés.*

Le fait d'attribuer la première oscillation au rayon extérieur de la couronne peut être précisé en prenant un modèle simple pour le profil de concentration en monomères (un modèle triangulaire dont le choix sera justifié plus tard). L'intensité diffusée totale est la somme de termes oscillants dus au rayon intérieur (en $\sin(qR_{int})$ et $\cos(qR_{int})$), de termes dus au rayon extérieur et de termes croisés. Les différentes contributions sont tracées sur la figure (3.16). Il apparaît, qu'au niveau des premières oscillations, celle des termes en $q R_{ext}$ et des termes croisés est dominante. Cela montre que les modulations d'intensité visibles sur les spectres sont reliées au rayon extérieur de la couronne.

Profil théorique. Afin de préciser la valeur de R_{ext} et d'avoir des informations sur l'allure du profil interfacial, nous avons comparé les spectres avec l'intensité calculée en prenant différents modèles. Nous avons d'abord examiné le cas où $\Phi(r)$ a la forme théorique prédite par Daoud et Cotton :

$$\Phi(r) = \Phi_{int} \left(\frac{r}{R_{int}} \right)^{-\frac{4}{3}} \quad \text{pour } R_{int} < r < R_{ext}$$

La transformée de Fourier de ce profil (relation 3.5) conduit à une intensité diffusée ayant

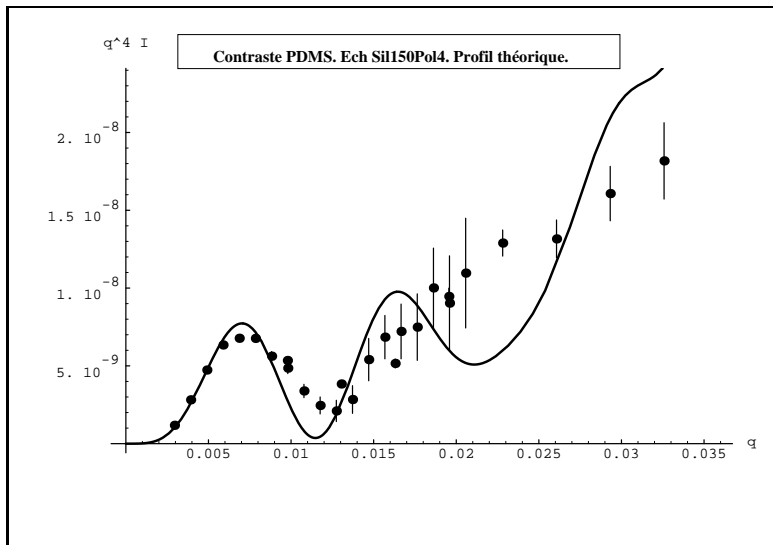


FIG. 3.17 - Intensité diffusée par la couronne de l'échantillon *Sil150Pol4* et son ajustement pour un profil de concentration en $r^{-\frac{4}{3}}$. Le rayon extérieur donné par l'ajustement est $R_{ext} = 414 \text{ \AA}$. La concentration de l'échantillon est $c = 0.0054 \text{ g/cm}^3$.

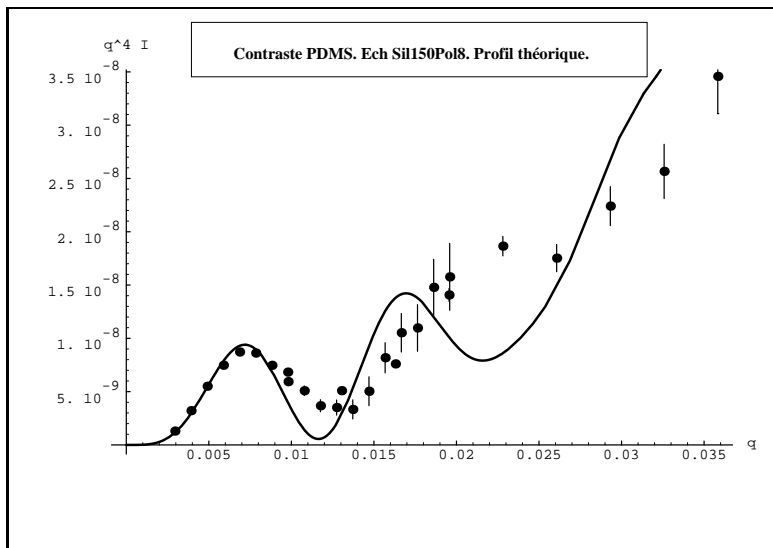


FIG. 3.18 - Intensité diffusée par la couronne de l'échantillon *Sil150Pol8* et son ajustement pour un profil de concentration en $r^{-\frac{4}{3}}$. Le rayon extérieur donné par l'ajustement est $R_{ext} = 402 \text{ \AA}$. La concentration de l'échantillon est $c = 0.0053 \text{ g/cm}^3$.

pour expression :

$$I(q) q^4 = I_o q^4 \left\{ R_{ext}^{\frac{5}{3}} {}_1F_2 \left(\frac{5}{6}; \frac{3}{2}, \frac{11}{6}; -\frac{q^2 R_{ext}^2}{4} \right) - R_{int}^{\frac{5}{3}} {}_1F_2 \left(\frac{5}{6}; \frac{3}{2}, \frac{11}{6}; -\frac{q^2 R_{int}^2}{4} \right) \right\} \quad (3.19)$$

${}_1F_2$ désigne la fonction hypergéométrique généralisée. Trois paramètres sont ajustés, le niveau de signal I_o , le rayon extérieur R_{ext} et un terme correctif *corr* équivalent à celui introduit dans la formule (3.10). Le résultat des ajustements est présenté sur les figures (3.17) et (3.18).

Il apparaît que seuls les premiers points expérimentaux coïncident avec la courbe

théorique. L'inconvénient de cette modélisation est qu'elle ne tient pas compte de l'amortissement des oscillations. L'introduction d'un paramètre de polydispersité (sur la valeur de R_{ext} à laquelle sont attribuées les premières oscillations) est nécessaire pour obtenir un bon ajustement. Toutefois, effectuer cette correction sur la fonction (3.19) est numériquement difficile à réaliser. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à d'autres formes de profil, dont l'expression est suffisamment simple pour autoriser une moyenne sur R_{ext} . Les deux formes que nous avons testées pour $\Phi(r)$ sont une fonction créneau (densité de monomère constante entre R_{int} et R_{ext}) et une fonction triangle (décroissance linéaire de la densité de monomères entre R_{int} et R_{ext}). Il s'agit d'une modélisation grossière qui ne prétend pas décrire rigoureusement la structure de l'interface. Elle doit simplement permettre de répondre à la question : peut-on dire ou non, d'après les spectres, si le profil interfacial décroît avec r ?

Profil créneau. La forme de $\Phi(r)$ est supposée être la suivante :

$$\text{si } R_{int} < r < R_{ext} \quad \Phi(r) = \Phi_{int}, \quad \text{sinon} \quad \Phi(r) = 0$$

Après transformée de Fourier et moyenne sur R_{ext} l'expression théorique de l'intensité est :

$$I(q) q^4 = \frac{I_o}{q^2} \int_0^\infty (\sin(qR_{int}) - \sin(qR) + qR \cos(qR) - qR_{int} \cos(qR_{int}))^2 P(R, R_{ext}, z) dR + corr q^4 \quad (3.20)$$

$P(R, R_{ext}, z)$ est la distribution de Schultz-Flory (voir équation 3.11).

Quatre paramètres sont laissés libres pour l'ajustement, I_o , R_{ext} , z et $corr$ (pour leur signification voir le paragraphe sur le contraste silice). La valeur de R_{int} est imposée : $R_{int} = R_{moy}$. Les résultats sont présentés sur les figures (3.19) et (3.20), la valeur des paramètres

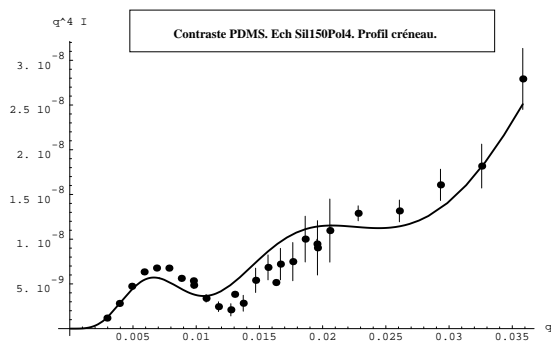


FIG. 3.19 - Intensité diffusée par la couronne de l'échantillon *Sil150Pol4* et son

ajustement pour un profil de concentration créneau. Le rayon extérieur donné par l'ajustement est $R_{ext} = 282 \text{ \AA}$. La concentration de l'échantillon est $c = 0.0054 \text{ g/cm}^3$.

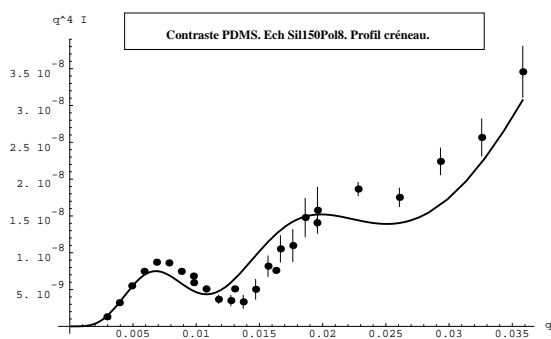


FIG. 3.20 - Intensité diffusée par la couronne de l'échantillon *Sil150Pol8* et son

ajustement pour un profil de concentration créneau. Le rayon extérieur donné par l'ajustement est $R_{ext} = 291 \text{ \AA}$. La concentration de l'échantillon est $c = 0.0053 \text{ g/cm}^3$.

étant la suivante :

Echantillon	I_o	R_{ext}	z	$corr$	χ^2
Sil150Pol4	$1.1 \cdot 10^{-13}$	282 \AA	8.5	0.011 cm^{-1}	24.8
Sil150Pol8	$1.4 \cdot 10^{-13}$	291 \AA	11	0.013 cm^{-1}	27.6

Profil triangle. Pour l'autre forme de profil envisagée, $\Phi(r)$ est supposée décroître linéairement entre R_{int} et R_{ext} :

$$\text{si } R_{int} < r < R_{ext} \quad \Phi(r) = \Phi_{int} \left(1 - \frac{r - R_{int}}{R_{ext} - R_{int}} \right), \quad \text{sinon } \Phi(r) = 0$$

Après transformée de Fourier et moyenne sur R_{ext} l'expression théorique de l'intensité est :

$$I(q) q^4 = \frac{I_o}{q^4} \frac{1}{(R_{int} - R_{ext})^2} \int_0^\infty \{-2 \cos(q R_{int}) + q^2 R_{int}^2 \cos(q R_{int})\}$$

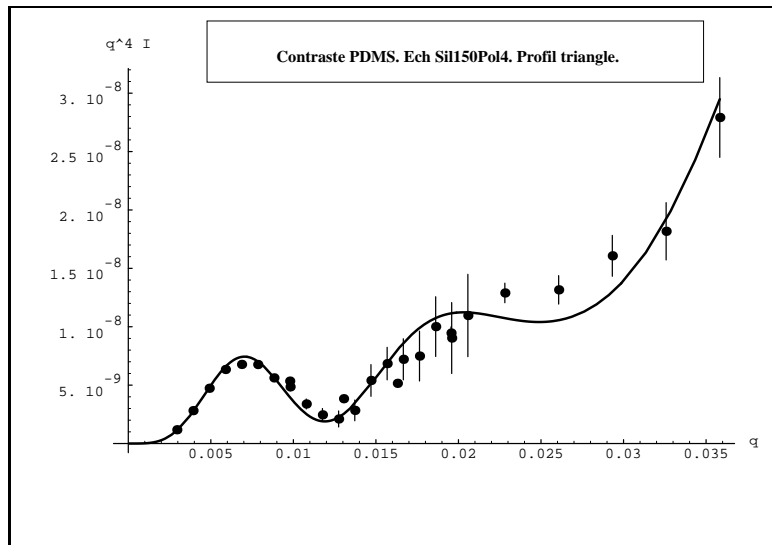


FIG. 3.21 - Intensité diffusée par la couronne de l'échantillon Sil150Pol4 et son ajustement pour un profil de concentration triangle. Le rayon extérieur donné par l'ajustement est $R_{ext} = 353 \text{ \AA}$. La concentration de l'échantillon est $c = 0.0054 \text{ g/cm}^3$.

$$\begin{aligned}
 & -q^2 R_{int} R \cos(q R_{int}) + 2 \cos(q R) - 2 q R_{int} \sin(q R_{int}) \\
 & + q R \sin(q R_{int}) + q R \sin(q R) \}^2 P(R, R_{ext}, z) dR + corr q^4 (3.21)
 \end{aligned}$$

Pour calculer l'intégrale, il est nécessaire de sortir le terme en $\frac{1}{(R_{int}-R_{ext})^2}$. Cette approximation est du même ordre que celles déjà faites pour définir le profil, notamment que celle qui consiste à supposer R_{int} constant pour tous les colloïdes. Il est par contre important de moyenner les fonctions trigonométriques afin de rendre compte de l'amortissement des oscillations.

De même que pour le profil créneau, quatre paramètres sont ajustés, I_o , R_{ext} , z et $corr$. Les valeurs qui minimisent le χ^2 sont les suivantes :

Echantillon	$I(q \rightarrow 0)$	R_{ext}	z	$corr$	χ^2
Sil150Pol4	20.7 cm^{-1}	353 \AA	20	0.017 cm^{-1}	12.7
Sil150Pol8	24.2 cm^{-1}	287 \AA	11	0.023 cm^{-1}	9.86

Les spectres calculés correspondant à ces paramètres sont tracés sur les figures (3.21) et (3.22). Bien que la représentation de Porod soit utilisée systématiquement pour les ajustements, il faut noter que cela n'affecte pas les résultats numériques puisque le facteur multiplicatif q^4 apparaît au numérateur et au dénominateur de tous les termes du χ^2 et se simplifie.

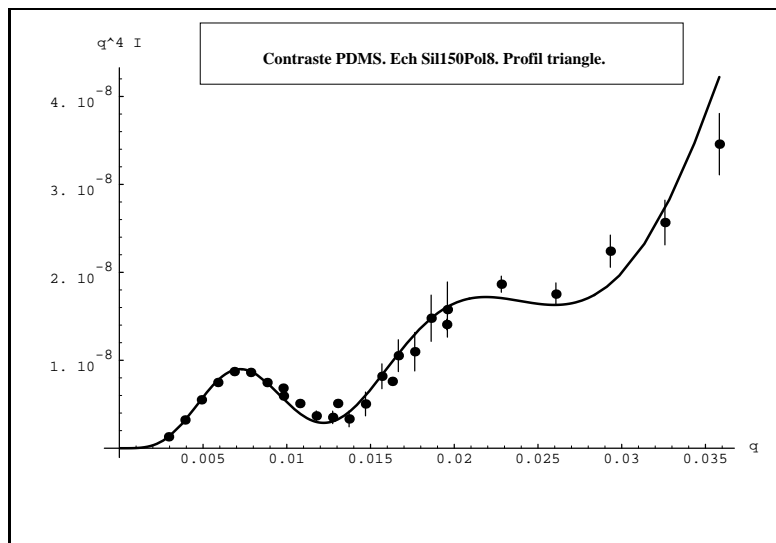


FIG. 3.22 - *Intensité diffusée par la couronne de l'échantillon Sil150Pol8 et son ajustement pour un profil de concentration triangle. Le rayon extérieur donné par l'ajustement est $R_{ext} = 287 \text{ \AA}$. La concentration de l'échantillon est $c = 0.0053 \text{ g/cm}^3$.*

Une comparaison peut être faite entre les résultats du modèle créneau et du modèle triangle car ils ont été obtenus avec une procédure identique (en particulier le nombre de paramètres ajustables est le même). Ce n'est pas le cas du modèle théorique, pour lequel la polydispersité n'a pas été prise en compte, ce qui explique que l'ajustement soit de moins bonne qualité.

Il apparaît que le modèle triangle s'adapte mieux au spectre expérimental, ainsi que le montrent l'aspect des courbes et la valeur du χ^2 . Cette différence significative permet d'affirmer que la concentration en monomères décroît avec la distance au centre du colloïde. Il est impossible avec un modèle aussi grossier de tirer des conclusions plus précises, mais cette constatation est suffisante pour pouvoir appliquer à nos échantillons les conclusions qualitatives du chapitre 1 concernant les interactions entre des objets ayant la structure en étoile.

Extension de la couronne. Les ajustements avec une fonction triangle conduisent à des rayons extérieurs moyens de l'ordre de 300 \AA . Ces valeurs sont numériquement très dépendantes du paramètre z (et pratiquement indépendantes des autres valeurs). L'interprétation de R_{ext} comme le premier moment de la distribution va de pair avec celle de $P(R, R_{ext}, z)$ qui donne son écart type. Or, contrairement au cas de l'intensité

diffusée par des billes de silice pleines, la signification de z dans l'ajustement des spectres en contraste polymère n'est pas claire.

Numériquement, z intègre tous les effets qui contribuent à amortir les oscillations de l'intensité :

- la polydispersité de la suspension
- la résolution du spectromètre, $\frac{\delta q}{q} \simeq 0.1$
- un profil à décroissance lente. Comparée au cas des interfaces abruptes, cette

situation conduit à des oscillations moins marquées.

Ainsi, le paramètre z est également sensible à la forme du profil (ce qui n'est pas le cas dans la modélisation du cœur), et ce d'autant plus que la fonction $\Phi(r)$ ne traduit pas avec exactitude la réalité microscopique. C'est ce que nous pouvons supposer pour nos échantillons en faisant l'hypothèse que la décroissance de la concentration à la périphérie de la couronne est plus douce que ne le prévoit un modèle en triangle. Si tel est le cas, la polydispersité réelle de la suspension est moins grande que ne l'indique la valeur de z (tous ces effets augmentent la polydispersité apparente). En conséquence, la valeur moyenne R_{ext} est sous-estimée par l'ajustement afin que la contribution à l'intensité des plus gros objets ne soit pas trop importante.

R_{ext} peut être également calculé à partir du régime de Guinier. Dans le développement de l'intensité aux petits angles, le terme en q^2 dépend du modèle choisi. L'ajustement des spectres en régime de Porod justifie le choix d'une fonction triangle pour $\Phi(r)$. Par ailleurs, l'estimation des valeurs de R_{ext} nous renseigne sur le domaine de validité de l'approximation linéaire (défini par la condition que le terme en q^4 dans le développement soit petit devant celui en q^2). Dans cette limite, $I(q)$ a pour expression :

$$I(q) = \left\langle \frac{n}{V} \right\rangle_{PDMS} \frac{m_{couronne}^2}{\rho_{PDMS}^2} (n_{PDMS} - n_{silice})^2 \left(1 - 2 \frac{\left(\frac{R_{int}^6}{36} - \frac{R_{int}^5 R_{ext}}{30} + \frac{R_{ext}^6}{180} \right)}{\left(\frac{R_{int}^4}{4} - \frac{R_{int}^3 R_{ext}}{3} + \frac{R_{ext}^4}{12} \right)} q^2 \right) \quad >$$

La pente $\frac{d \ln(I)}{d q^2}$ de l'intensité dans le régime de Guinier (voir figures 3.12, 3.13 et 3.14)

donne, après résolution numérique d'une équation de degré 6, la valeur de $R_{ext}^{Guinier}$. Celle-ci dépend de manière complexe de la pente et de R_{int} , toutefois elle correspond approximativement⁴ à une moyenne sur la distribution des tailles du type $\sqrt{\frac{\langle R^8 \rangle}{\langle R^6 \rangle}}$. En l'absence d'information sur la largeur de cette distribution, nous admettons que $R_{ext}^{Guinier}$ représente un rayon issu d'une moyenne qui favorise les plus gros colloïdes. Dans le tableau qui suit nous donnons également la valeur de $R_{ext}^{Guinier}$ pour l'échantillon Sil100Pol13. Bien qu'il soit agrégé, $R_{ext}^{Guinier}$ est une estimation du rayon des objets en suspension.

Echantillon	R_{int}^{moy}	PDMS	Taux d'agrégation	Taux de greffage (IR)	$R_{ext}^{Guinier}$
Sil150Pol4	$148 \pm 29 \text{ \AA}$	$M_w = 160000,$ $I_w \simeq 2$	1.8	$3.7 \pm 0.7 \text{ mg/m}^2$	538 \AA
Sil150Pol8	$150 \pm 33 \text{ \AA}$	$M_w = 160000,$ $I_w \simeq 2$	0.88	$7.7 \pm 1.5 \text{ mg/m}^2$	517 \AA
Sil100Pol13	$103 \pm 12 \text{ \AA}$	$M_w = 170000,$ $I_w = 1.09$	5.0	$13 \pm 2.6 \text{ mg/m}^2$	940 \AA

La valeur $R_{ext}^{Guinier} \simeq 500 \text{ \AA}$ est en bon accord avec d'autres observations faites sur des échantillons similaires (même mode de préparation, même rayon intérieur, taux de greffage comparable). En particulier, nous avons noté que les suspensions ne traversent pas des membranes ayant des pores de diamètre 1000 \AA . Par ailleurs, des mesures de diffusion quasi-élastique de lumière⁵ ou de viscosité (voir page 176) conduisent également des valeurs de rayon proches de 500 \AA .

Il n'est pas possible de relier directement l'épaisseur de la couronne au taux de greffage. L'agrégation, même faible, des particules explique vraisemblablement que les rayons extérieurs de Sil150Pol4 et Sil150Pol8 soient très proches alors que la quantité de polymère greffée est différente. De même, pour l'échantillon Sil100Pol13, il est impossible de séparer l'influence du taux de greffage de celle de l'agrégation pour justifier la valeur

4. Ce raisonnement s'appuie sur une comparaison avec l'expression de la pente en régime de Guinier pour une sphère pleine qui est proportionnelle à $\frac{\langle R^8 \rangle}{\langle R^6 \rangle}$.

5. Ces mesures ont été réalisées dans le laboratoire de Mireille Adam et Didier Lairez avec l'aide d'Eric Raspaud.

de R_{ext} .

L'ajustement des spectres en contraste polymère avec un modèle de profil en triangle est meilleur qu'avec un modèle créneau, ce qui montre que la concentration en monomères décroît avec la distance au centre du colloïde. Le rayon extérieur déterminé à partir de la pente de la droite de Guinier est de l'ordre de 500 Å pour les échantillons Sil150Pol4 et Sil150Pol8. Cette valeur correspond à une moyenne qui favorise les plus gros objets. Elle intègre également des effets d'agrégation de la suspension.

3.2.6 Influence de la concentration

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à des suspensions diluées. La distance centre à centre moyenne entre les colloïdes (en les supposant placés sur les nœuds d'un réseau cubique) est de l'ordre de 1900 Å pour l'échantillon Sil150Pol8. Elle est supérieure à deux fois l'extension de la couronne (1000 Å). Dans ces conditions, nous supposons que les interactions entre particules greffées sont faibles.

A des concentrations plus élevées, l'allure des spectres change et un pic d'interaction apparaît. L'intensité aux petits angles (normalisée par rapport à la concentration c) est représentée sur les figures (3.23) et (3.24) pour l'échantillon Sil150Pol8. En contraste PDMS, la variation de concentration correspond à des distances centre à centre comprises entre 2000 et 1000 Å. En contraste silice, elles sont comprises entre 1800 et 880 Å. La position du pic se décale vers les grandes valeurs du vecteur de diffusion quand la concentration de l'échantillon augmente. Elle est proportionnelle à la racine cubique de c . Le déplacement du maximum d'intensité traduit dans l'espace réciproque, la diminution de la distance moyenne entre particules.

Pour les deux contrastes, les interactions entraînent une baisse de l'intensité diffusée à $q \rightarrow 0$. C'est signe que le potentiel entre les colloïdes est répulsif, ce qui confirme que la couronne de polymère stabilise les suspensions. Le pic dû aux interactions qui apparaît en contraste silice se retrouve, décalé vers les grandes valeurs de q , sur les spectres des films formés en évaporant le solvant d'une suspension (voir page 219). Ces matériaux

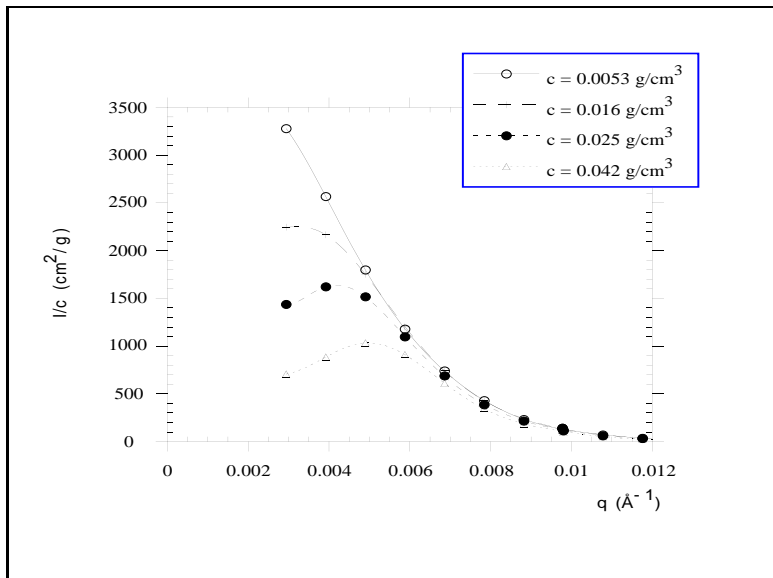


FIG. 3.23 - Intensité normalisée (I/c) diffusée par l'échantillon Sil150Pol8 (contraste PDMS) pour différentes concentrations. La distance moyenne entre les centres des particules varie entre 2000 et 1000 \AA . La position du pic est proportionnelle à $c^{\frac{1}{3}}$.

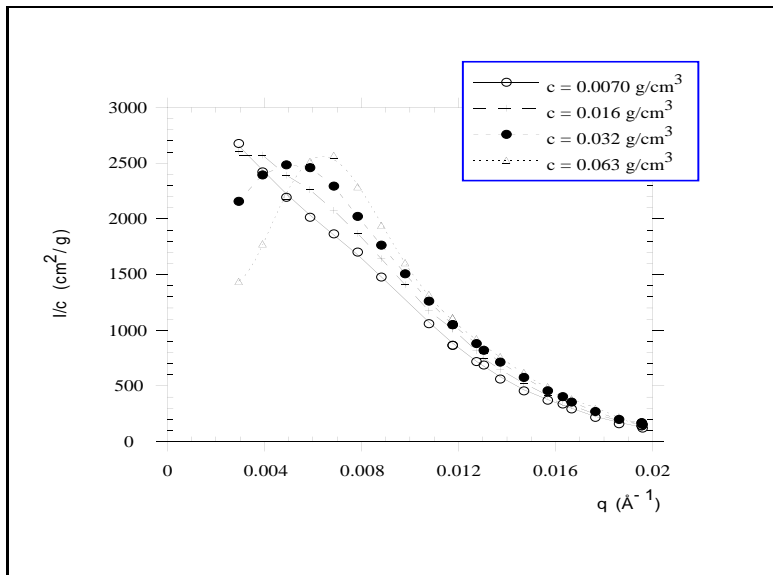


FIG. 3.24 - Intensité normalisée (I/c) diffusée par l'échantillon Sil150Pol8 (contraste silice) pour différentes concentrations. La distance moyenne entre les centres des particules varie entre 1800 et 880 \AA . La position du pic est proportionnelle à $c^{\frac{1}{3}}$.

constituent, en effet, le cas limite d'une étude en concentration.

Sur les spectres (3.23) et (3.24), les changements provoqués par l'augmentation de la concentration sont visibles aux très petites valeurs du vecteur de diffusion. C'est dans ce régime que les interactions entre colloïdes, compte-tenu de la distance moyenne qui les sépare, affectent l'intensité diffusée. Pour des vecteurs d'onde plus grands, les spectres (normalisés par rapport à la concentration) se superposent, ce qui signifie que la structure n'est pas perturbée à petite échelle. La figure (3.25) montre l'intensité diffusée aux grandes valeurs de q pour différentes concentrations en contraste polymère (échantillon Sil150Pol8).

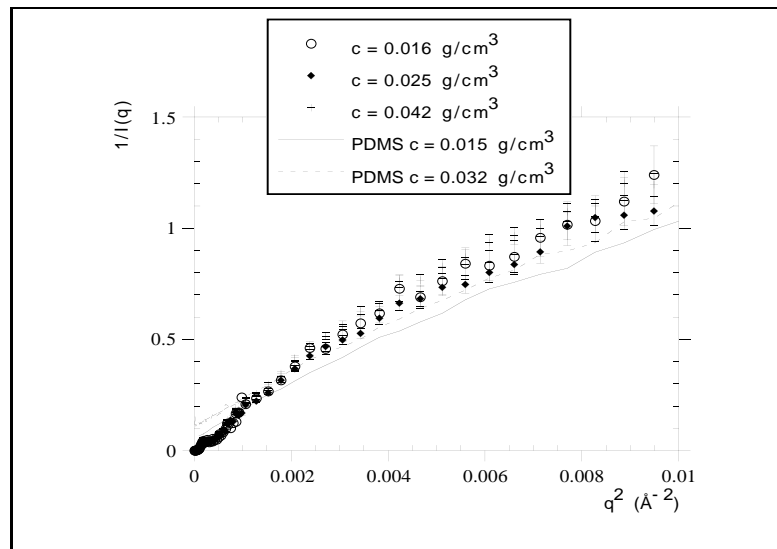


FIG. 3.25 - *Intensité normalisée pour différentes concentrations de l'échantillon Sil150Pol8 (contraste PDMS). Aux grands angles, la forme du spectre est Lorentzienne. Les courbes en traits pleins et pointillés correspondent à l'intensité diffusée par des solutions de PDMS libre. Les spectres ont été normalisés pour se ramener à la concentration en polymère greffé dans les suspensions.*

Dans ce régime, la principale contribution au signal provient des fluctuations de concentration dans la couronne. La représentation $I^{-1} = f(q^2)$ fait ressortir le comportement Lorentzien de l'intensité (voir équation 3.6). Les traits pleins et pointillés indiquent la diffusion d'une solution semi-diluée du PDMS utilisé pour la synthèse des billes greffées. Afin qu'ils puissent être comparés, les spectres ont été multipliés par le rapport entre la concentration en polymère greffé dans les suspensions et la concentration de la solution.

Alors que les spectres correspondant aux différentes concentrations de l'échantillon Sil150Pol8 se superposent⁶, ceux des solutions semi-diluées de polymère sont situés légèrement en dessous, bien que leur niveau d'intensité soit du même ordre de grandeur. Cette différence est due au fait que, dans la suspension, le PDMS n'est pas réparti de façon homogène, il est localisé autour des billes de silice. La concentration locale est supérieure à la concentration moyenne, le niveau de l'intensité diffusé est comparable à celui d'une solution semi-diluée dont la concentration serait celle, interne à la couronne. C'est pour

6. Ces spectres, ainsi que ceux présentés plus haut, sont la juxtaposition de deux collectes faites à des longueurs d'onde $\lambda = 6.5 \text{ \AA}$ et $\lambda = 15 \text{ \AA}$. Le fait que les deux séries de points se superposent montre qu'il n'y a pas d'effet de diffusion multiple.

cela qu'il est plus bas que celui des deux solutions de référence.

L'augmentation de la concentration fait apparaître un pic dans l'intensité diffusée par les suspensions, ce qui montre que les interactions entre les colloïdes sont répulsives. Aux grands angles, les spectres normalisés se superposent, ils ne sont pas affectés par l'accroissement de la concentration. Ils ont une forme Lorentzienne caractéristique des solutions semi-diluées de polymère dans ce régime de vecteurs d'onde.

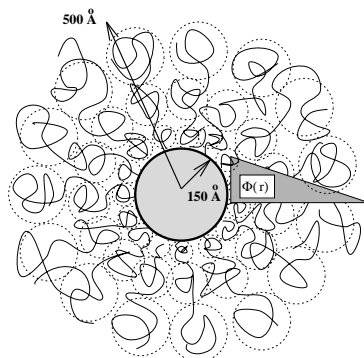
La spectroscopie infra-rouge et la diffusion de neutrons nous renseignent sur la quantité Γ de polymère greffé sur les particules de silice. Pour le procédé de synthèse dans de la DiEthylCétone en une étape, Γ varie entre 3 et 11 mg/m^2 . On peut contrôler ces valeurs en ajustant la concentration en polymère libre pendant la réaction.

La diffusion de neutrons donne des informations plus précises sur la structure. En particulier, il est possible de quantifier l'état d'agrégation de la suspension : les particules synthétisées dans la cétone sont présentes sous forme individuelle ; en revanche, dans le mélange éthanol/toluène, la synthèse produit des amas d'environ cinq billes de silice greffées.

En outre, l'ajustement des spectres expérimentaux est meilleur quand le modèle utilisé pour décrire le profil de concentration en monomères $\Phi(r)$ est une fonction triangle, plutôt qu'une fonction créneau. Ce résultat est cohérent avec le comportement décroissant que la théorie prévoit pour $\Phi(r)$.

L'extension maximale de la couronne est comprise entre 300 Å et 500 Å, selon que l'on considère la valeur moyenne de la distribution des tailles, ou un moment qui fait ressortir les plus gros objets. La valeur $R_{ext} = 500$ Å est en accord avec les résultats de diffusion quasi-élastique de lumière et les mesures de viscosité.

Toutes ces informations suffisent pour proposer une représentation assez précise des colloïdes avec leurs dimensions caractéristiques :



Une étude plus détaillée avec des particules de différents rayons et une couronne formée de polymère monodisperse permettrait d'obtenir une description plus précise de la structure et de révéler des effets dus au rayon de courbure. Toutefois, ce travail n'a de sens que si la qualité des échantillons est irréprochable : l'agrégation des particules ou leur polydispersité masquent, sur les spectres de DNPA, les variations fines d'intensité qui traduisent la structure.

De manière plus immédiate, la spectroscopie infra-rouge est un outil suffisant pour étudier de nombreux aspects de la physico-chimie du greffage, notamment pour trouver une explication à la grande valeur de Γ mesurée sur les suspensions de petites particules. Elle peut également être utilisée pour analyser l'influence de la polydispersité sur le taux de greffage.

Chapitre 4

Billes greffées sous l'action de contraintes : comportement rhéologique et mécanique

Les billes de silice entourées de PDMS greffé ont une structure d'étoile avec environ une cinquantaine de bras, ainsi que le montre leur étude par diffusion de neutrons aux petits angles. Il résulte de l'analyse faite dans le premier chapitre (voir page 29), basée sur la théorie de Daoud et Cotton, que la partie périphérique de leur couronne est identique à celle de polymères en étoile ou de micelles de copolymères, ayant le même rayon extérieur et le même nombre de bras. Par conséquent, dans des conditions où seule la partie extérieure de la couche de polymère est sollicitée, pour des suspensions peu concentrées par exemple, les propriétés des colloïdes greffés sont proches de celles que l'on connaît sur ces autres systèmes. Dans ce régime, les interactions entre particules greffées s'expliquent par la présence de la couronne de polymère, elles sont répulsives, et assurent la stabilité des suspensions.

Pourtant, à des concentrations plus élevées, les suspensions ont des propriétés inattendues, qui ne sont observées sur aucun des objets de la même famille. Après l'évaporation du solvant, les particules greffées forment un film qui, une fois remis dans un bon solvant du PDMS, gonfle mais ne se dissout pas. Ce phénomène avait déjà été relevé par P. Auroy^[10, 13] sur des billes de silices couvertes de PDMS dont le cœur était plus gros

(environ 1000 Å). Pour les colloïdes greffés dont les caractéristiques sont données dans le chapitre précédent, nous avons observé un comportement identique non seulement à l'état sec, mais également en présence de solvant et à des concentrations aussi faibles que 0.12 g/cm^3 . Dans ce dernier cas, le phénomène se traduit par la gélification lente, sur plusieurs mois, de la suspension¹. Il s'agit d'un processus irréversible, à l'issue duquel il est impossible d'obtenir à nouveau un état dispersé.

L'étude de ce phénomène, à laquelle ce chapitre est consacré, soulève deux types de problèmes. Le premier est de nature expérimentale : le caractère irréversible de la gélification rend la manipulation des suspensions délicate et le résultat des mesures dépendant de l'histoire des échantillons. En outre, elle se produit dans un régime de concentration où les couronnes des différents colloïdes s'interpénètrent ou sont en contact. Il n'est pas facile, dans ces conditions, de déterminer par des techniques de diffusion les changements fins de conformation pouvant expliquer l'évolution sur plusieurs mois d'un échantillon en cours de gélification. En revanche, les propriétés mécaniques subissent des changements importants, ce qui rend particulièrement intéressante l'étude rhéologique des suspensions. Nous présentons ici, les mesures de viscosité ou de module élastique, à bas gradient de vitesse et à fréquence nulle, pour différentes concentrations².

En second lieu, le phénomène de gélification pose un problème d'interprétation. Il semble paradoxal, étant donné que les interactions entre les polymères en étoiles (ou systèmes voisins) sont toujours répulsives, quelle que soit la concentration. L'apparition de forces attractives est donc une particularité de ce système qui s'explique par la présence du cœur de silice. Nous discuterons le mécanisme suivant lequel un module élastique apparaît dans la suspension de colloïdes.

Enfin, du fait de l'adhésion entre les particules greffées, les suspensions séchées forment

1. Par la suite, nous utiliserons fréquemment le terme "gélification" pour désigner le phénomène.

2. L'ensemble des expériences de rhéologie a été réalisé en collaboration avec C. Allain au laboratoire "Fluides Automatique et Systèmes Thermiques" à Orsay.

un matériau élastique, constitué par une matrice de PDMS dans laquelle sont dispersées de manière homogène des billes de silice. Nous terminerons par l'étude des propriétés mécaniques des élastomères chargés, à la structure originale, obtenus de la sorte. L'effet renforçant des particules de silice est évalué par des essais de traction.

4.1 Rhéologie des suspensions

4.1.1 Conditions expérimentales

Le viscosimètre. Pour étudier à fréquence nulle et à bas gradient de vitesse la viscosité des suspensions les moins concentrées nous avons utilisé un rhéomètre *Low Shear 30 Contraves* constitué de deux cylindres coaxiaux. Le cylindre extérieur tourne à vitesse constante tandis que le cylindre intérieur est maintenu immobile. La substance à étudier est placée dans l'entrefer, lequel est suffisamment étroit comparé au rayon de courbure pour qu'il soit justifié de considérer, qu'à l'intérieur de celui-ci, le taux de cisaillement est constant. Le cylindre extérieur peut tourner à trente vitesses différentes qui correspondent à des gradients de vitesse compris entre 0.02 et 90 s^{-1} . La détection de la contrainte se fait en mesurant le couple qui s'exerce sur le cylindre central relié à un fil de torsion dont la rotation est détectée par une méthode optique.

L'avantage de cet appareil est sa sensibilité extrême, puisqu'il détecte des changements de viscosité de l'ordre de 10^{-2} cP. D'autre part, les plus faibles vitesses de rotation du cylindre donnent accès à la limite des taux de déformation nuls dans la mesure où les temps de relaxation n'excèdent pas $\frac{1}{0.02} = 50$ s.

Pendant la durée de l'expérience, la température des échantillons a été régulée à 20 ± 0.1 °C . La calibration du Low Shear a été vérifiée en mesurant la viscosité de l'air et du n-dodécane pour laquelle nous avons trouvé 1.45 cP³, valeur que nous avons utilisée pour calculer la viscosité relative $\eta_r = \frac{\eta_{susp}}{\eta_{solv}}$, viscosité η_{susp} de la suspension rapportée à celle

3. la valeur relevée dans les tables est de 1.35 cP à 25 °C .

du solvant η_{solv} .

Les échantillons. Les caractéristiques de l'échantillon que nous avons étudié sont les suivantes :

- le cœur de silice a un rayon de 150 \AA (MET).
- le polymère greffé est du PDMS polydisperse et bifonctionnel (huile silicone commerciale).

Sa masse moléculaire en poids vaut $M_w = 160000$ et son indice de polydispersité $I_w \simeq 2$. Le taux de greffage déterminé par spectroscopie infra-rouge, suivant la méthode exposée en page 132, est de 5.3 mg/m^2 . Cela signifie que 63 % de la masse des particules est constituée de silice et 37 % de PDMS.

La suspension a été traitée dans du dodécane à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ suivant la procédure indiquée en page 75 pour éviter le décrochage des chaînes de PDMS pendant l'expérience. Au préalable, une dialyse d'un jour a été effectuée dans du toluène pour éliminer l'essentiel du produit de décomposition jaune de la cétone.

Nous avons choisi un échantillon présentant ces caractéristiques pour deux raisons. D'une part, la méthode de fabrication pour l'obtenir est éprouvée. D'autre part, de nombreux essais préalables ont montré qualitativement que les matériaux formés en évaporant le solvant de la suspension sont plus résistants pour des colloïdes de cette taille et avec ce taux de greffage. On s'attend à ce que le comportement rhéologique soit fortement corrélé à cette capacité de former des matériaux et par conséquent particulièrement marqué pour l'échantillon choisi.

Le solvant. Les particules greffées sont en suspension dans du n-dodécane, solvant qui est apparu, après plusieurs essais, le plus approprié pour cette étude :

a) De même que tous les alcanes sa tension superficielle est basse. Elle est légèrement supérieure à celle de l'octane qui vaut 21.8 mJ/m^2 . Il faut la comparer à celle du PDMS qui est de 21 mJ/m^2 . En prenant un solvant de faible tension superficielle, on

limite l'adsorption des particules au niveau de l'interface avec l'air. Dans le cas contraire, avec du toluène, par exemple, dont l'énergie de surface est de 27 mJ/m^2 , les billes greffées sont fortement attirées par la surface. Cela se traduit par la formation de mousse stable. De plus, l'excès de surface conduit à des concentrations locales supérieures à la concentration moyenne de la suspension, si bien qu'elles dépassent parfois celle pour laquelle se produit le phénomène de "gélification". Il se forme en surface une fine couche aux propriétés élastiques qui peut exercer un couple sur le cylindre central du Low Shear et fausser la mesure. C'est pour éviter cet inconvénient que nous avons utilisé du dodécane.

b) Le dodécane est un solvant lourd à haut point d'ébullition ($216 \text{ }^\circ\text{C}$). Nous considérons qu'il n'est pas volatil, cela permet d'être certain de la concentration des suspensions en cours de mesure.

c) Le fait que la suspension, une fois séchée, ne puisse être à nouveau dispersée interdit de préparer les échantillons à partir d'un résidu sec de masse connue que l'on dilue dans du solvant : on ne peut que partir d'une suspension diluée et la concentrer. Cette phase est toutefois délicate, voire pratiquement impossible pour les concentrations les plus élevées : lors de l'évaporation du solvant, la concentration n'est pas homogène dans l'échantillon et la gélification de la suspension se produit aux endroits où elle est la plus forte. L'emploi de dodécane permet de tourner cette difficulté. L'échantillon de billes greffées est d'abord dialysé dans un solvant à bas point d'ébullition et de faible tension de surface, comme l'hexane ($T_{eb} = 69 \text{ }^\circ\text{C}$, $\gamma = 18.4 \text{ mJ/m}^2$). La concentration est déterminée en séchant 2 ml de la suspension. On ajoute ensuite un volume de dodécane tel que la concentration souhaitée soit atteinte après évaporation de l'hexane, ce que l'on fait plus facilement puisque la concentration locale est toujours au moins supérieure à celle que l'on cherche à obtenir. L'échantillon est pesé après l'élimination de l'hexane afin de vérifier que la masse obtenue est bien celle attendue : celle du dodécane et des billes greffées.

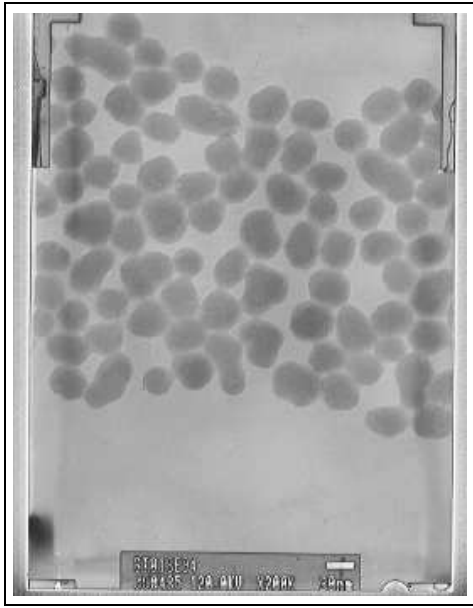


FIG. 4.1 - *Cliché de microscopie électronique de particules de Stöber de rayon 160 Å, stabilisées stériquement par une couche d'alcool stéarique. Grossissement 200000.*

Les concentrations ont été contrôlées à la suite des mesures par spectroscopie infrarouge. L'intensité de la bande d'absorption du PDMS à 1260 cm^{-1} , déterminée après soustraction de l'absorption due au dodécane, a servi à calculer la concentration en billes greffées. On retrouve dans tous les cas, avec un accord dans la marge d'incertitude de 10 %, les valeurs évaluées initialement lors de la préparation décrite ci-dessus. Nous supposons que le mélange particules/solvant se fait avec additivité des volumes, les valeurs utilisées pour la densité des constituants sont 0.75 g/cm^3 pour le dodécane, 0.973 g/cm^3 pour le PDMS et 1.8 g/cm^3 pour la silice (voir page 115).

Comparaison avec du polymère libre et des sphères dures. Les propriétés rhéologiques des billes greffées, formées d'un cœur dur entouré de PDMS, ont été comparées à celles de leurs deux composants en mesurant séparément la viscosité du polymère libre qui constitue la couronne et celle d'une suspension de particules de silice nues. Cette dernière est préparée avec des billes de Stöber stabilisées par une couche d'alcool stéarique, système souvent choisi comme modèle de sphères dures^[87, 51, 59, 96] (voir cliché 4.1).

Taux de déformation nuls. Les résultats que nous présentons correspondent à la limite des taux de déformation nuls. Les trois échantillons, de polymère libre, de sphères

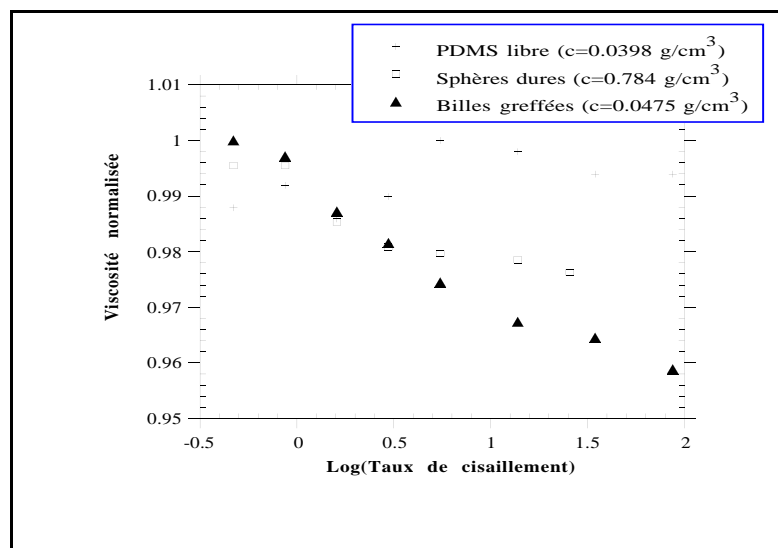


FIG. 4.2 - *Comparaison du caractère rhéofluidifiant d'une solution de PDMS libre, d'une suspension de sphères dures et d'une suspension de billes greffées. La concentration des trois échantillons est telle que $[\eta] c = 1.5$. Le taux de déformation est tracé en échelle logarithmique et les viscosités sont normalisées par rapport à leur plus grande valeur.*

dures et de billes greffées, ont un comportement newtonien à faible concentration. Quand celle-ci augmente, on observe un très léger effet rhéofluidifiant. Ce phénomène est connu pour des suspensions de sphères dures^[7]. On constate (voir figure 4.2) qu'il est plus marqué pour des particules greffées, mais n'excède pas 5 % en amplitude.

4.1.2 Régime dilué

Pour des suspensions diluées, les interactions entre particules sont négligeables et la viscosité suit un comportement linéaire en fonction de la concentration c . La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est définie par le développement :

$$\eta_r = \frac{\eta_{susp}}{\eta_{solu}} = 1 + [\eta] c \quad (4.1)$$

Les ajustements linéaires présentés sur les figures 4.3, 4.4 et 4.5 conduisent aux valeurs suivantes :

	Polymère libre	Sphères dures	Particules greffées
Valeur de $[\eta]$	$37 \pm 2 \text{ cm}^3/g$	$1.9 \pm 0.2 \text{ cm}^3/g$	$30 \pm 2 \text{ cm}^3/g$

a) La viscosité intrinsèque du polymère libre est faible dans le dodécane, ce qui signifie que les chaînes ne sont que moyennement gonflées. Dans du CCL_4 , nous avons

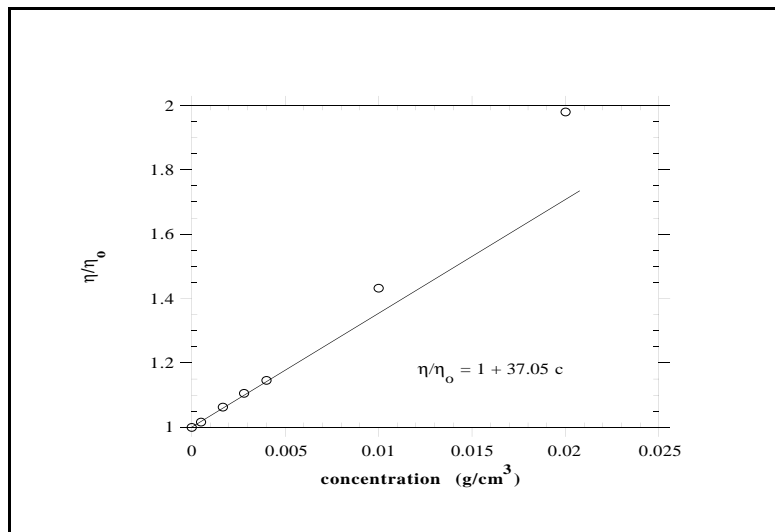


FIG. 4.3 - Viscosité intrinsèque du polymère libre dans du dodécane. $M_w = 160000$ et $I_w \simeq 2$

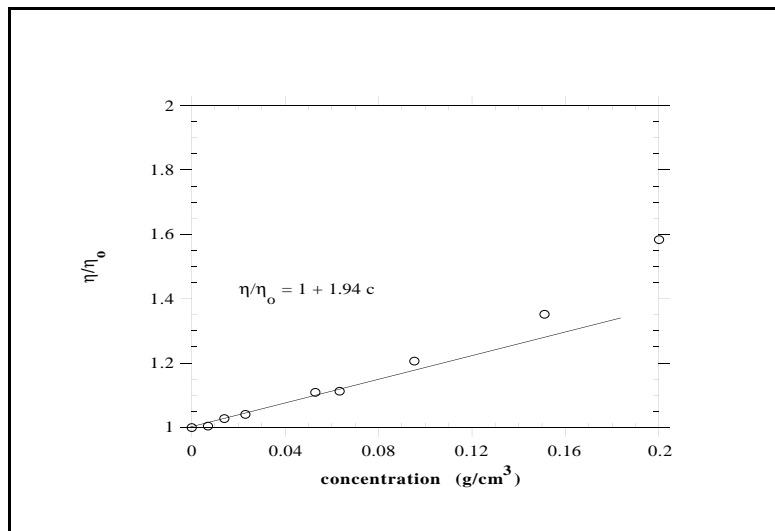


FIG. 4.4 - Viscosité intrinsèque dans du dodécane d'une suspension de particules de Stöber stabilisées par greffage d'alcool stéarique. $R=160 \text{ \AA}$.

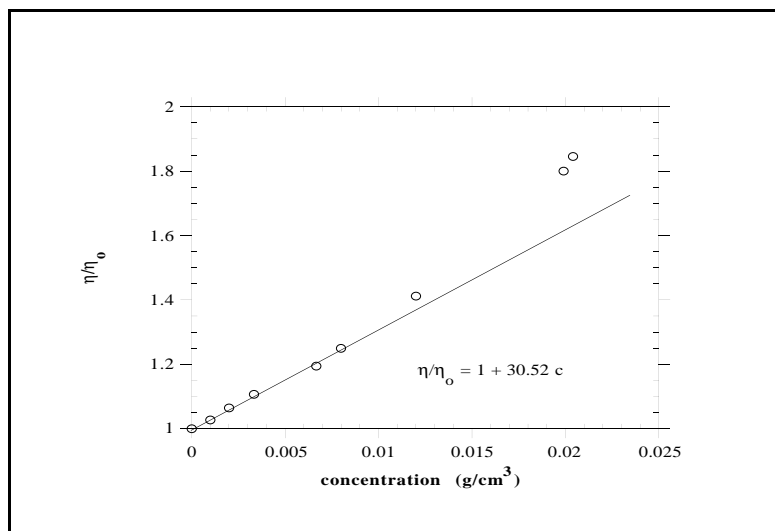


FIG. 4.5 - Viscosité intrinsèque dans du dodécane d'une suspension de particules de Stöber ($R=150 \text{ \AA}$) stabilisées par du PDMS ($M_w = 160000$). Le taux de greffage vaut $\Gamma = 5.3 \text{ mg/m}^2$.

trouvé que la viscosité intrinsèque du même polymère vaut $60 \text{ cm}^3/g$; la valeur donnée par A. Lapp^[61] pour du PDMS de masse comparable dans du toluène est de $55 \text{ cm}^3/g$. Bien que le dodécane appartienne à la famille des alcanes qui sont des bons solvants du PDMS, il est possible que du fait de sa masse moléculaire assez élevée, il y ait un écrantage partiel des interactions de volume exclus.

b) Dans le cas des particules stabilisées avec des chaînes C_{18} , en utilisant la relation d'Einstein, $\eta_r = 1 + 2.5 \Phi$, où Φ est la fraction volumique en particules, on calcule la densité des particules de silice à partir de la valeur de $[\eta]$. Nous trouvons $d = 1.3 \text{ g/cm}^3$, valeur très faible comparée à celle que nous avons mesurée par d'autres techniques (voir page 110). Différents auteurs^[7, 59, 87] ont mesuré par des mesures de rhéologie des densités comparables, comprises entre 1.1 et 1.6 g/cm^3 , qui s'écartent également de celles que donnent les autres déterminations^[51] pour ce type de particules (entre 1.6 et 1.8 g/cm^3 , compte tenu de la présence de l'alcool stéarique). Les mesures de viscosité conduisent toujours à des densités plus faibles, et ce d'autant plus que les billes de silice sont petites^[96], aussi la raison généralement invoquée, la porosité des particules, ne nous paraît pas pleinement satisfaisante. Les auteurs de la référence [96] ont noté que le rayon hydrodynamique des billes de Stöber couvertes d'alcool stéarique est plus grand dans le cyclohexane que le rayon d'interaction déterminé par mesure de compressibilité osmotique.

c) La viscosité intrinsèque de la suspension de billes greffées peut être interprétée en premier lieu comme l'inverse d'une concentration interne c_{int} . En assimilant les colloïdes à des sphères dures, le développement de la viscosité comparé à la formule d'Einstein

(équation 1.26) conduit à la relation⁴ :

$$c [\eta] = 2.5 \Phi \quad (4.2)$$

$c = \frac{m}{V}$ désigne la concentration des particules (en g/cm^3) et $\Phi = \frac{v}{V}$ leur fraction volumique (en cm^3/cm^3). V est le volume total, m la masse totale des particules et v le volume qu'elles occupent. Il est possible de calculer la concentration interne moyenne des colloïdes c_{int} :

$$c_{int} = \frac{m}{v} = 2.5 [\eta]^{-1} \quad (4.3)$$

En utilisant cette relation pour calculer le volume d'un colloïde connaissant sa masse (d'après les caractéristiques données en début de chapitre, $m = 4 \cdot 10^{-17} g$), nous trouvons que ses dimensions sont celles d'une sphère de rayon $R = 490 \text{ \AA}$. Cette valeur est en accord avec les résultats de diffusion de neutrons aux petits angles (voir page 160).

D'autre part, la viscosité de la suspension des billes greffées peut être comparée à celle qu'aurait une solution contenant les mêmes constituants, silice et PDMS, dans les mêmes proportions mais séparés les uns des autres. Dans ce cas, le développement de la viscosité $\eta_{r,séparé}$ a pour expression :

$$\eta_{r,séparé} = 1 + [\eta]_{coeur} c_{silice} + [\eta]_{PDMS} c_{PDMS} \quad (4.4)$$

D'après les caractéristiques de l'échantillon décrites plus haut, les concentrations en silice et en PDMS se déduisent de la concentration totale C_{tot} :

$$c_{silice} = 0.63 C_{tot} \quad \text{et} \quad c_{PDMS} = 0.37 C_{tot}$$

On en tire la relation :

$$[\eta]_{séparé} = 0.37 [\eta]_{PDMS} + 0.63 [\eta]_{coeur} \quad (4.5)$$

4. La relation (4.2) sera utilisée par la suite pour calculer la fraction volumique Φ . Cette grandeur représente le rapport entre le volume qu'occupe un colloïde en solution diluée et le volume total multiplié par le nombre de colloïdes. Ainsi il est possible d'avoir $\Phi > 1$ quand, pour des concentrations élevées, les objets se contractent ou s'interpénètrent. Avec les notations utilisées en physique des polymères, $\Phi = c/c^*$.

En prenant pour $[\eta]_{\text{coeur}}$ la valeur $[\eta]_{S.D.} = 1.9 \text{ cm}^3/g$ mesurée pour la suspension de sphères dures⁵, il vient $[\eta]_{\text{séparé}} = 14.9 \pm 0.9 \text{ cm}^3/g$. Cette valeur est bien plus faible que celle mesurée directement sur la suspension $[\eta]_{b. \text{ greffées}} = 30 \pm 2 \text{ cm}^3/g$.

Cet écart est surprenant : si l'on assimile la viscosité intrinsèque à l'inverse de la concentration en monomères dans une pelote de polymère ($[\eta] \simeq \frac{R_g^2 R_h}{N}$), on s'attend à ce que la structure d'une chaîne greffée soit plus dense, donc que la viscosité intrinsèque associée soit plus faible.

Dans le modèle de polymères en étoile de Daoud et Cotton^[33], le rayon extérieur d'une étoile de f bras et de masse N vaut : $R_{\text{ext}} \simeq a N^{\frac{3}{5}} f^{\frac{1}{5}}$, ce qui conduit à une concentration moyenne $d_{\text{moy}} \simeq N^{-\frac{4}{5}} f^{\frac{2}{5}}$. Celle-ci est plus élevée d'un facteur $f^{\frac{2}{5}}$ que celle que l'on trouve à l'intérieur d'une chaîne de polymère libre, proportionnelle à $N^{-\frac{4}{5}}$.

On peut formuler plusieurs hypothèses pour expliquer pourquoi, expérimentalement, le polymère greffé a une viscosité spécifique plus grande que le polymère libre.

a) La première concerne l'échantillon, qui contient peut-être des billes agrégées formant des amas de dimension fractale inférieure à trois, occupant donc un grand volume hydrodynamique comparativement à leur masse. Cela a pour effet d'augmenter la viscosité spécifique.

b) La structure du polymère greffé peut également être à l'origine de cet effet, en particulier si l'on tient compte de son caractère polydisperse. La distribution en masse du polymère greffé n'est pas nécessairement la même que celle du polymère libre, elle est vraisemblablement enrichie en longues chaînes, celles-ci ayant accès autour de la particule de silice à un espace plus important du fait de la géométrie sphérique. Par ailleurs, il y a "stratification" des chaînes en fonction de leur taille, les plus grandes occupant la partie périphérique de la couche^[71]. Comme les blobs externes ont une taille comparable à celle du colloïde, le poids des très longs polymères est renforcé, ce qui pourrait expliquer une

5. La précision de cette valeur a peu d'importance car elle contribue de façon négligeable à $[\eta]_{\text{séparé}}$.

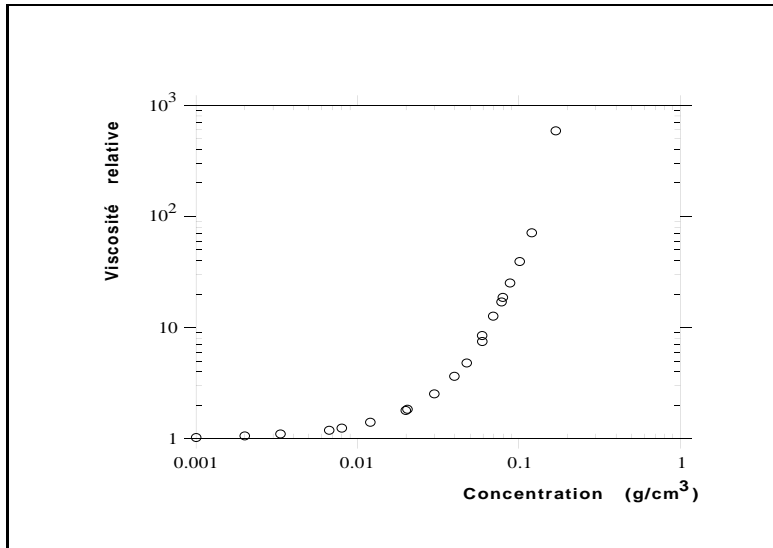


FIG. 4.6 - Variation en représentation logarithmique de la viscosité relative d'une suspension de billes greffées en fonction de la concentration.

augmentation de la viscosité spécifique.

c) Enfin, ce résultat est en accord avec certaines observations concernant des polymères en étoile^[20]. Pour un nombre de bras de l'ordre de 10, les auteurs de la référence [20] ont mesuré un rapport $[\eta]/[\eta_{bras}]$ plus grand que un, c'est-à-dire un effet identique à celui que nous mentionnons. Dans ce cas, l'explication (voir page 41) repose sur les propriétés hydrodynamiques du colloïde greffé (et non sur sa structure statique à laquelle les deux arguments précédents font référence).

4.1.3 Etude en fonction de la concentration

Pour des suspensions plus concentrées, la viscosité sort du régime linéaire et augmente rapidement (voir figure 4.6).

Pour pouvoir comparer la solution de polymère libre, la suspension de sphères dures et la suspension de billes greffées, il est préférable d'utiliser les coordonnées sans dimension ($[\eta]c$), ce qui revient à utiliser, d'après la relation 4.2, la fraction volumique pour exprimer la concentration. Dans cette représentation (voir figure 4.7), les trois courbes de viscosité se superposent pour les plus faibles concentrations; leur pente commune vaut 1. C'est le domaine de validité de la loi d'Einstein ($\Phi < 0.1$), pour lequel les interactions

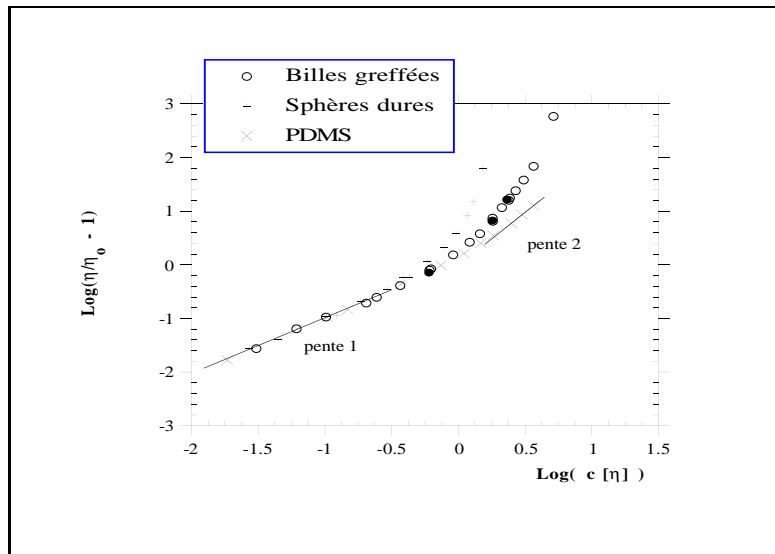


FIG. 4.7 - Viscosités relatives d'une solution de PDMS libre, d'une suspension de sphères dures et d'une suspension de billes greffées en représentation logarithmique. Les concentrations sont données en coordonnées sans dimension $[\eta] c$.

hydrodynamiques entre colloïdes sont négligeables et où la connaissance de la fraction volumique suffit pour décrire la viscosité.

Un changement de pente se produit à partir du point $c [\eta] = 0.4$, ce qui correspond à $\Phi = 0.16$ (la loi d'Einstein est valable jusqu'à $\Phi \simeq 0.1$). A cette fraction volumique, les trois courbes se séparent, et l'augmentation de la viscosité suit un comportement différent :

a) La viscosité du polymère augmente régulièrement mais faiblement par rapport aux autres échantillons. Ceci est lié à la possibilité pour les chaînes de s'interpénétrer au delà de $c [\eta] \simeq 1$. Un ajustement linéaire sur les derniers points de la figure (4.7) conduit à un exposant 2, plus faible que celui donné généralement, de l'ordre de $4.3^{[92]}$. Vraisemblablement, nos mesures correspondent à un domaine intermédiaire précédant le régime d'enchevêtrements qui apparaît à des concentrations plus élevées. De plus, le fait que le polymère utilisé soit polydisperse agrandit la région de "cross-over" autour de c^* et éloigne le régime asymptotique.

b) Pour billes de silice couvertes de chaînes en C_{18} , la viscosité diverge fortement avec la concentration. La figure 4.8 montre que l'accord est bon avec l'expression 4.6, qui est utilisée par ailleurs pour décrire les résultats expérimentaux^[7, 59] obtenus sur des

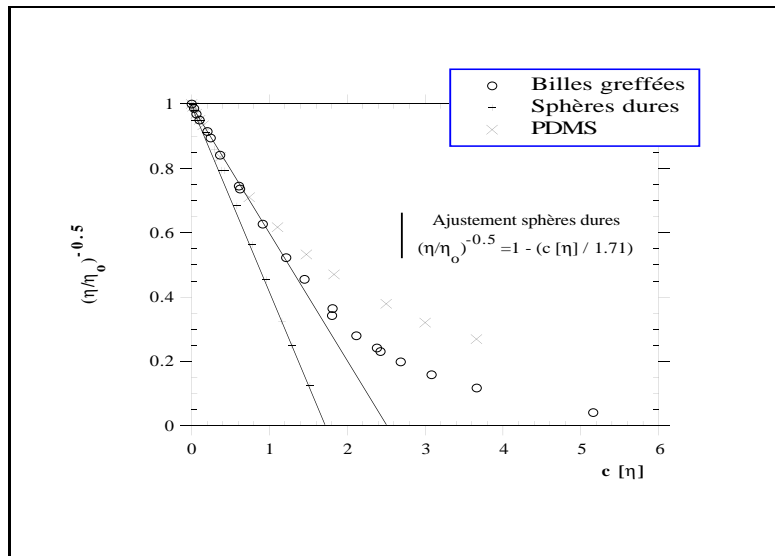


FIG. 4.8 - Viscosités relatives d'une solution de PDMS libre, d'une suspension de sphères dures et d'une suspension de billes greffées. Cette représentation fait apparaître que l'expression proposée par Quémada s'applique bien à la suspension de sphères dures.

sphères dures modèles (voir page 38) :

$$\eta_r = \frac{\eta_{susp}}{\eta_{solv}} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-2} \quad (4.6)$$

où Φ_{max} est la fraction volumique d'un empilement compact de sphères dures. Φ_{max} est trouvé égal à 0.63 dans la limite des gradients nuls et égal à 0.71 à fort gradient.

L'ajustement que nous avons fait sur les points expérimentaux (voir figure 4.8) conduit à $\Phi_{max} = 0.68 \pm 0.01$ en utilisant la relation (4.2). Cette valeur est comprise entre les deux fractions volumiques limites indiquées plus haut 0.63 et 0.71.

Ce bon accord souligne que, dans le dodécane, les particules de Stöber couvertes d'alcool stéarique se comportent effectivement comme des sphères dures, et que les interactions électrostatiques ou de Van der Waals entre billes de silice sont négligeables au delà de l'épaisseur de la couche d'alcane (de l'ordre de 20 Ångströms).

c) L'augmentation de la viscosité d'une suspension de billes greffées est comprise (en coordonnées normalisées $c [\eta]$) entre celle d'une solution de polymère libre et celle d'une suspension de sphères dures. La raison en est que l'empilement compact ne constitue pas une limite absolue comme dans le cas de particules couvertes d'alcool stéarique, la couronne de polymère peut se comprimer, ce qui conduit à une viscosité finie pour

$\Phi > \Phi_{max}$. Il s'agit d'un comportement de sphères molles. La viscosité est par ailleurs supérieure à celle du polymère libre pour des concentrations normalisées équivalentes. Cela s'explique par le fait que le cœur dur reste une zone impénétrable, ce qui implique que la viscosité doit diverger pour une concentration au plus égale à celle de l'empilement compact des noyaux de silice. Par ailleurs, la dynamique des polymères en étoile est très différente de celle du polymère libre. Les prédictions théoriques prévoient une croissance exponentielle des temps de relaxation des enchevêtrements avec le nombre de bras de polymères en étoile^[47].

Il est intéressant de noter que, dans la représentation de la figure (4.8), $\eta_r^{-0.5}$ suit un comportement linéaire en fonction de la concentration jusqu'à environ $c[\eta] \simeq 1.5$, c'est-à-dire au delà du régime asymptotique qui a servi à calculer la viscosité intrinsèque. Un ajustement linéaire sur les premiers points coupe l'axe des x au point $x = 2.5$, ce qui correspond à $\Phi_{max} = 1$. Tant que les interactions entre billes greffées ne sont pas trop importantes, elles se comportent comme des objets déformables capables de remplir tout l'espace.

Des mesures de viscosité effectuées sur des polymères en étoile ont montré^[83] que, lorsque le nombre de bras dépasse $f = 64$, leur comportement rhéologique est voisin de celui de suspensions de sphères dures. En particulier, dans la référence [83] J. Roovers montre que la dépendance de la viscosité en fonction de la concentration suit la loi proposée par Krieger et Dougherty^[58]:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_p}\right)^{-2.5 \Phi_p} \quad (4.7)$$

qui est tout à fait analogue à la relation (4.6) que nous avons utilisée. Les valeurs obtenues pour la fraction volumique limite Φ_p sont, comme pour un système de sphères dures, de l'ordre de 0.65. Pour $f = 128$, les mesures de viscosité suggèrent que jusqu'à la fraction volumique limite Φ_p , les couronnes ne s'interpénètrent pas. Par ailleurs, des expériences

de diffusions montrent que les étoiles dont le nombre de bras est élevé présentent un ordre cristallin à concentration modérée^[63].

Pour des étoiles ayant moins de 64 bras, Roovers^[83] a trouvé que la dépendance en concentration cesse d'être en accord avec la loi (4.7). Leur comportement rhéologique se rapproche de celui de polymères linéaires. Il suppose que l'interpénétration des couronnes devient importante au-delà de la concentration de recouvrement.

Notre échantillon de billes greffées correspond à ce dernier régime : le nombre de bras que l'on calcule, en supposant que le PDMS greffé est un polymère monodisperse de masse $M_w = 160000$, est $f = 55$. Contrairement à des polymères en étoile de plus de 64 bras, les billes greffées n'ont pas un comportement assimilable à des sphères dures.

Finalement, remarquons sur le graphe (4.7) que la viscosité de la suspension de billes greffées ne varie pas suivant une loi de puissance, la pente en représentation logarithmique augmente avec la concentration.

La viscosité d'une suspension de billes greffées a été mesurée avec un rhéomètre Low Shear et comparée à celle d'une suspension de sphères dures et à celle d'une solution de polymère libre. En régime dilué, on observe que la viscosité intrinsèque de la couche de polymère greffé est plus importante que celle du polymère libre. En régime concentré, un léger effet rhéofluidifiant apparaît. La viscosité de la suspension de billes greffées semble diverger avec la concentration, mais son comportement reste très différent de celui d'une suspension de sphères dures. Le taux de greffage étant relativement faible, les couronnes de polymère peuvent se déformer et s'interpénétrer.

4.2 Evolution dans le temps : effets irréversibles

4.2.1 Observations

Les résultats concernant les billes greffées qui viennent d'être présentés ne dépendent pas du mode de préparation de l'échantillon : qu'elles soient faites à concentration croissante, en évaporant le solvant de la suspension, ou à concentration décroissante, en diluant la suspension, les mesures s'inscrivent toujours sur une courbe unique. Celle qui est représentée en figure (4.7) a été obtenue en préparant trois concentrations différentes

de la suspension à partir desquels on a effectué des dilutions successives. On vérifie que le dernier point d'une série se superpose avec le premier de la série précédente. Ces "raccords" sont représentés en noir, la courbe ne présente pas de discontinuité à leur niveau.

Nous nous sommes assurés également de la réversibilité des mesures en variant le gradient de cisaillement à concentration fixe. Après avoir effectué une série de points à gradient de cisaillement croissant, si on parcourt cette même gamme en sens inverse, on retrouve des valeurs identiques.

Ces deux remarques concernent des suspensions de billes greffées peu concentrées et soumises à des gradients de vitesse relativement faibles. Dans d'autres régimes, il se produit des phénomènes irréversibles ainsi que le montrent les observations suivantes :

a) Une suspension de concentration réduite $[\eta] c = 2.4$ (soit $\Phi \simeq 1$) est agitée violemment à l'aide d'un agitateur vibrant "Vortex" pendant 5 min. Les taux de cisaillements que l'on atteint avec cet appareil sont difficilement quantifiables mais bien supérieurs à la valeur maximale accessible avec le rhéomètre Low Shear que nous avons utilisé. Après avoir subi ce traitement, la suspension a un aspect inhomogène. Elle contient de nombreux fragments de gel qui adhèrent aux parois du ballon. La mesure de sa viscosité au Low Shear donne un signal irrégulier dans le temps qui s'éloigne progressivement du niveau d'équilibre pour redescendre par à-coups. Cela s'explique par le fait que les morceaux de gel sont élastiques, quand ils sont coincés dans l'entrefer du rhéomètre ils exercent d'abord un couple sur le cylindre central puis finissent par céder.

A des concentrations équivalentes, des observations de même nature ont été faites sur d'autres échantillons de billes greffées ayant des caractéristiques voisines de celui étudié dans ce chapitre. Aspirées violemment avec une pipette de très faible section (ce qui produit un fort cisaillement), les suspensions cessent d'être liquides et prennent l'aspect d'un gel. Dans tous les cas cités, les inhomogénéités produites par cisaillement ne disparaissent pas avec le temps, à l'échelle de plusieurs mois, même si l'on dilue la

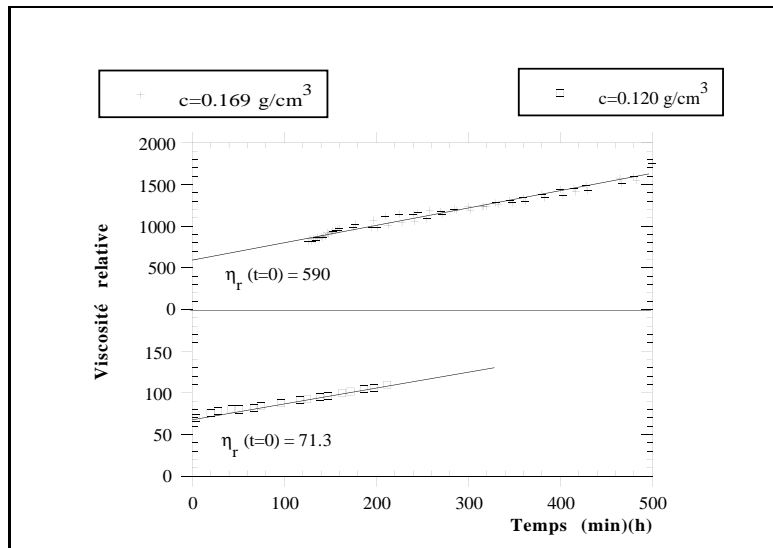


FIG. 4.9 - *Extrapolation à temps nul de la viscosité des suspensions de billes greffées. Cette extrapolation est nécessaire pour les deux échantillons dont l'évolution dans le temps est importante, pour des concentrations $c = 0.120 \text{ g/cm}^3$ ($\Phi = 1.5$) et $c = 0.169 \text{ g/cm}^3$ ($\Phi = 2.1$).*

suspension.

b) Les deux derniers points de la courbe (4.6) correspondant aux plus fortes viscosités ont été mesurés avec un rhéomètre à bille en lévitation magnétique et non pas avec un Low Shear. Nous avons constaté que le signal augmente dans le temps. Les valeurs portées sur les graphiques (4.7) et (4.6) correspondent à une extrapolation linéaire à temps nul réalisée à partir des premiers points mesurés immédiatement après la fabrication de l'échantillon (voir figure 4.9). L'origine des temps est prise au moment de la préparation de l'échantillon par concentration d'une suspension diluée, nous considérons qu'auparavant les effets irréversibles sont négligeables.

Ainsi, les courbes (4.7) et (4.6) donnent la viscosité à $t = 0$ d'une suspension de billes greffées pour différentes concentrations en supposant que les échantillons sont préparés à partir d'un état infiniment dilué par évaporation instantanée du solvant.

La viscosité évolue à un rythme différent suivant la concentration. En dilué, la cinétique est nulle. Pour l'échantillon tel que $[\eta] c = 3.66$ (soit $\Phi \simeq 1.5$), l'incrément de viscosité, juste après la fabrication, est de +10 % par jour. Mais pour le point à $[\eta] c = 5.16$ ($\Phi \simeq 2.1$), il vaut +600 % par jour.

Après un temps compris entre 2 à 3 mois pour l'échantillon à $[\eta] c = 3.66$ et 2 à 3

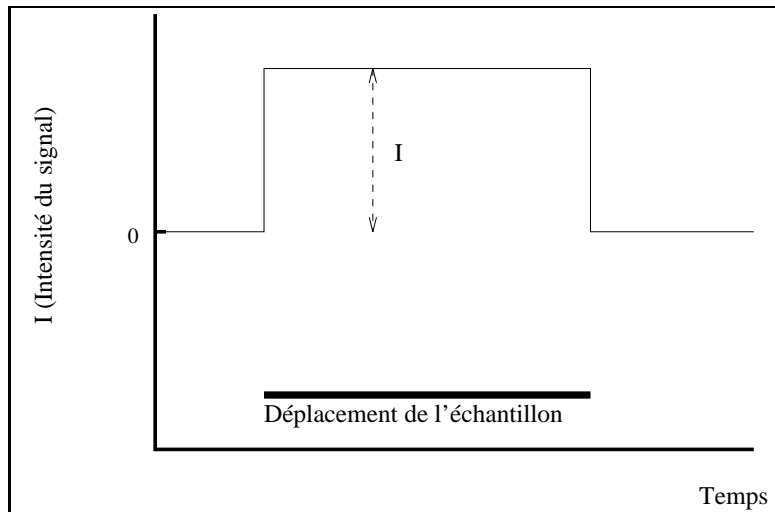


FIG. 4.10 - *Fluide visqueux.*
Signal enregistré par un
rhéomètre à bille.

jours pour celui à $[\eta] c = 5.16$, la suspension gélifie. Qualitativement, cela se traduit, entre autres, par le fait que l'échantillon placé en position inclinée, ne coule pas même après plusieurs semaines.

La gélification des suspensions concentrées et leur comportement sous cisaillement ont en commun le fait que l'agrégation des particules est provoquée par leur rapprochement à courte distance. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au premier cas ; nous décrivons dans cette partie la transition sol-gel de l'échantillon tel que $[\eta] c = 5.16$.

4.2.2 Conditions expérimentales

Le rhéomètre à bille en lévitation magnétique. Pour sonder les échantillons, ce rhéomètre utilise une sphère aimantée (de 0.8 mm de diamètre) qui reste fixe pendant que l'on déplace le milieu visqueux ou élastique à analyser dans lequel elle a été préalablement placée. La bille est éclairée par un faisceau lumineux et sa position est repérée à partir de son image projetée sur une photodiode à quatre cadrans. Un asservissement électronique la maintient immobile dans un piège magnétique en compensant exactement son poids réduit de la poussée d'Archimède ainsi que la force de Stokes ou la force élastique qui s'exerce quand on déplace le milieu dans lequel elle se trouve. La variation d'intensité I qui traverse la bobine créant le champ magnétique de piégeage est proportionnelle à la

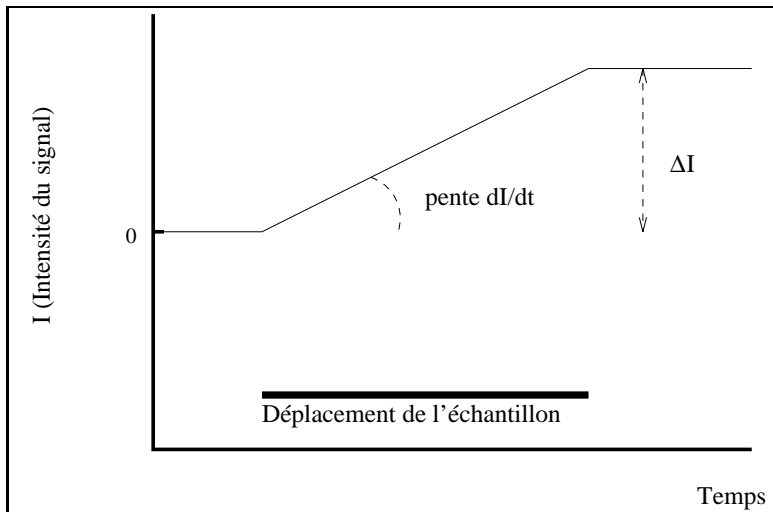


FIG. 4.11 - *Solide Elastique. Signal enregistré par un rhéomètre à bille.*

force créée par le déplacement. C'est le signal que l'on mesure.

a) Si l'échantillon est visqueux (voir figure 4.10), la force de Stokes est proportionnelle au produit de la vitesse du fluide v_{ech} par sa viscosité η . Aussi :

$$I = K \eta v_{ech} \quad (4.8)$$

La constante K est déterminée en mesurant le signal d'une référence dont la viscosité est connue. Nous avons utilisé pour cela une huile silicone de viscosité $\eta = 100 \text{ cP}$. La mesure de ce même étalon avec le Low Shear donne $\eta = 102.7 \text{ cP}$, valeur que nous avons retenue afin d'assurer la cohérence des étalonnages des deux appareils.

b) Si l'échantillon est élastique (voir figure 4.11), la force exercée sur la sphère magnétique est proportionnelle au produit du déplacement du gel Δd par son module élastique G . Du fait de l'analogie entre les équations de l'élasticité et de l'hydrodynamique⁶ la constante de proportionnalité K est la même que celle définie plus haut.

$$\Delta I = K G \Delta d \quad (4.9)$$

Pendant le déplacement de l'échantillon, le signal croît de manière linéaire avec une pente

6. La force subie par la sphère s'écrit, suivant que le milieu est visqueux ou élastique : $f = 6 \pi r \eta v_{ech}$ ou $f = 6 \pi r G \Delta d$.

$\frac{dI}{dt}$ qui est également reliée au module élastique.

$$\frac{dI}{dt} = K G v_{ech} \quad (4.10)$$

La possibilité de déterminer selon les cas la viscosité ou le module élastique d'un échantillon fait que le rhéomètre à bille est particulièrement adapté à l'étude des transitions sol-gel [1, 4]. Au point de gel, la divergence de la viscosité peut être suivie sur presque trois ordres de grandeur. Le gradient de vitesse le plus faible, de l'ordre de 10^{-4} s^{-1} , est suffisamment bas pour étudier, dans la limite des taux de déformation nuls, des échantillons dont les temps de relaxation sont longs, proches de l'heure.

L'étude de la suspension de billes greffées s'est étalée sur plus de deux mois, ce qui pose le problème de la stabilité de l'électronique pendant une période aussi longue. A la fin de l'expérience, l'étalon de viscosité 102.7 cP a été remesuré à titre de contrôle. Nous avons trouvé que l'écart du signal à sa valeur initiale était inférieur à 2 %.

Pendant toute la durée des mesures, la température a été réglée à $T = 20 \pm 0.1^\circ \text{C}$ afin de maintenir des conditions identiques à celles de l'étude au Low Shear.

L'échantillon. La préparation de l'échantillon se fait, comme précédemment, en concentrant une suspension diluée, initialement dans un solvant léger, auquel on ajoute une petite quantité de dodécane. Après évaporation du solvant, les billes greffées se trouvent à la concentration voulue dans le dodécane. Pour fabriquer un échantillon tel que $[\eta] c = 5.16$, il faut prendre en compte deux contraintes supplémentaires.

La première est due à l'existence des phénomènes irréversibles qui impose, pour que l'étude ait un sens, que le temps de préparation de l'échantillon soit court devant la durée du processus de gélification. Nous avons mis trois heures à évaporer le solvant, ce qui reste court comparé au temps de gel (2.6 jours).

La seconde contrainte est causée par les difficultés de manipulation que posent les suspensions concentrées. Les prélever à la pipette, c'est prendre le risque de les faire

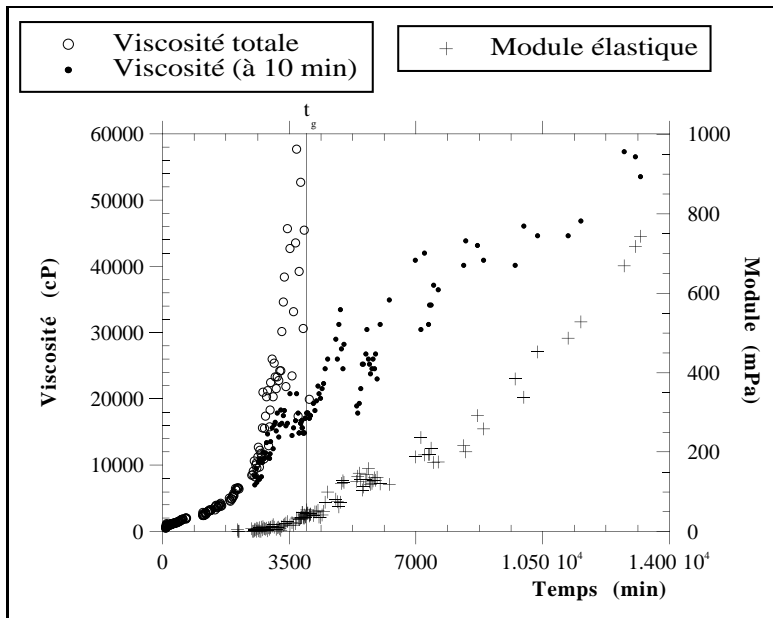


FIG. 4.12 - *Suspension de billes greffées dans du dodécane à une concentration $[\eta] c = 5.16$. Evolution de la viscosité totale de l'échantillon (avant le point de gel), de la viscosité associée à des temps de relaxation "instantanés" et des temps de relaxation de 10 min (avant et après le point de gel).*

gélifier instantanément. Il est préférable de les préparer directement dans le tube dans lequel on effectue les mesures avec le rhéomètre. Mais on est alors confronté à un léger problème expérimental : les tubes utilisés sont hauts et fins (0.9 cm de diamètre interne et 29.4 cm de hauteur), ce qui est une géométrie très défavorable à l'évaporation de solvant, car quand une bulle naît à sa base, elle emporte avec elle tout l'échantillon. La solution que nous avons adoptée est de favoriser l'évaporation en surface en chauffant à ce niveau tout en refroidissant le reste du tube. Nous avons pris l'hexane comme solvant léger, car il présente l'avantage d'éviter la formation de mousse en cas d'ébullition.

4.2.3 Transition sol-gel

Avant le point de gel. Pendant environ un jour, la viscosité totale évolue de manière linéaire avec le temps. A l'approche du point de gel, que l'on atteint après 2.6 jours, elle se met à diverger rapidement (voir figure 4.12). L'allure du signal évolue dans cet intervalle du fait de l'apparition de temps de relaxation longs et s'éloigne de la représentation idéale de la figure (4.10). Les gradients de vitesse sont adaptés en cours de mesure pour tenir compte de ce phénomène. La vitesse de déplacement de l'échantillon, initialement de

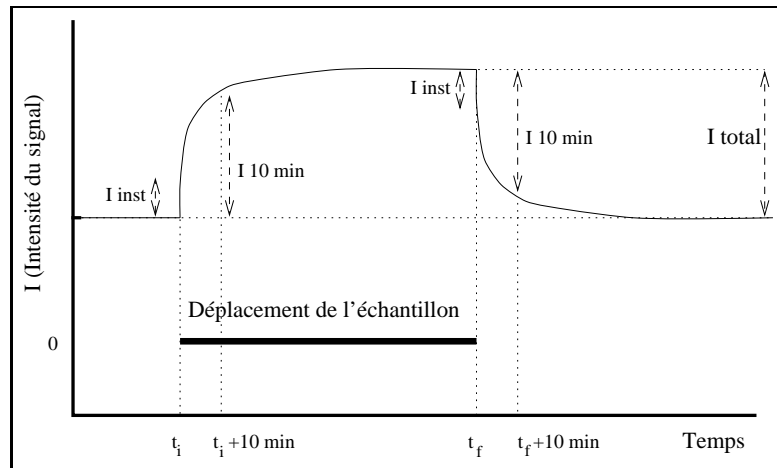


FIG. 4.13 - Allure du signal enregistré au rhéomètre à bille pour un échantillon visqueux assez loin du point critique. Des temps de relaxation voisins de 10 min apparaissent.

4 mm/min est diminuée jusqu'à 0.04 mm/min.

Sur le schéma (4.13) sont indiquées les caractéristiques du signal lorsque la viscosité commence à augmenter rapidement. Cette description reste valable jusqu'à des temps assez proches du point de gel. Il apparaît que l'intensité augmente instantanément d'une valeur I_{inst} dès qu'on commence à déplacer l'échantillon. Suit une croissance plus lente qui s'achève par un plateau dont le niveau est noté I_{tot} . On relève de la même manière la hauteur $I_{10\ min}$ du signal, 10 min après le début du déplacement. Ces trois grandeurs sont également mesurées après l'arrêt du tube contenant l'échantillon, elle font référence dans ce cas à la décroissance du signal par rapport à son niveau le plus haut. On constate que l'établissement des contraintes et leur relaxation sont symétriques.

Les intensités I_{inst} , $I_{10\ min}$ et I_{tot} représentent les états de contrainte successifs de l'échantillon après le début du déplacement. Pour permettre le mouvement de la bille⁷, les objets contenus dans la suspension se déplacent et changent leur configuration d'équilibre. Cette modification de leur structure s'effectue suivant différents mécanismes de relaxation dont la durée dépend de la probabilité que la transformation puisse s'opérer. I_{tot} est l'intensité maximale, mesurée en principe après le temps de relaxation le plus long, quand est atteint un régime stationnaire. Par application de la relation (4.8), nous obtenons la

7. Nous raisonnons par rapport au référentiel de l'échantillon, dans lequel c'est la bille qui se déplace.

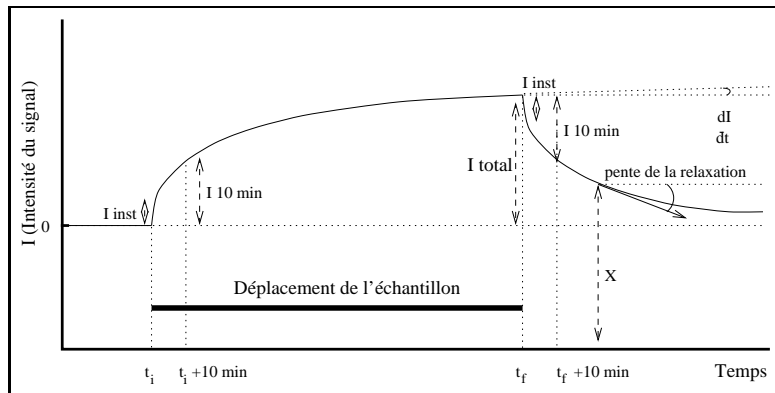


FIG. 4.14 - Allure du signal enregistré au rhéomètre à bille au voisinage de la transition sol-gel. Les temps de relaxation sont très longs. Quand la suspension gélifie, le signal ne rejoint plus le niveau zéro, même après un temps infini.

viscosité totale du milieu.

Les intensités I_{inst} et $I_{10\ min}$ donnent une information sur les contraintes associées à des modes de relaxations rapides, dont la durée est inférieure à une seconde (resp. à 10 min). En les divisant par le gradient de vitesse, on définit la viscosité instantanée et la viscosité à 10 min qui sont des quantités dont l'évolution au cours du temps est continue (figures 4.12 et 4.17). On remarque que les courbes représentatives de η_{inst} et de $\eta_{10\ min}$ coïncident d'abord avec celle de η_{tot} . A partir d'un certain moment elles s'écartent, quand le temps de relaxation le plus long de la suspension dépasse une seconde (resp. 10 min). Contrairement à η_{tot} qui diverge et n'est plus définie au-delà du point de gel (P_g), les viscosités η_{inst} et $\eta_{10\ min}$ sont continues de part et d'autre de P_g . Elles décrivent la dynamique des amas à une échelle relativement locale, qui n'est pas affectée par l'apparition d'un amas infini.

Ces trois quantités, η_{inst} , $\eta_{10\ min}$ et η_{tot} donnent une idée de la distribution des temps de relaxation dans l'échantillon et de leur évolution. Elles contiennent une information sur la taille et la complexité des structures qui se forment dans la suspension.

Au seuil de gélification, les temps de relaxation s'allongent considérablement, et l'allure du signal est encore modifiée (voir figure 4.14).

D'une part, il faut déplacer l'échantillon longtemps avant que ne soit atteint un régime stationnaire. Très proche du point critique, les contraintes continuent à augmenter très

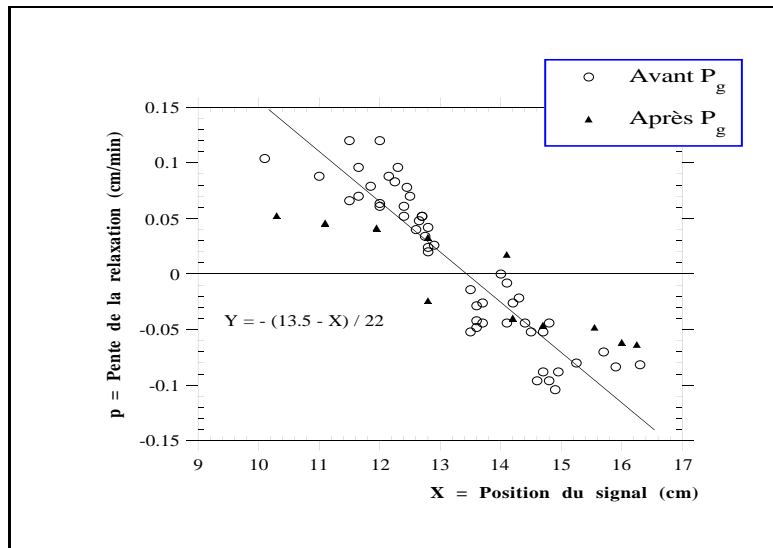


FIG. 4.15 - Pente de la relaxation en fonction de la hauteur du signal. L'abscisse à l'origine donne la valeur qu'atteindrait le signal après une relaxation infiniment longue.

faiblement tant que croît la déformation. On mesure une pente $\frac{dI}{dt}$ avec laquelle on calcule un module élastique G (avec la relation 4.10).

Par ailleurs, la durée de la relaxation du signal est telle que l'on n'attend pas le retour au point zéro pour effectuer une mesure supplémentaire (leur fréquence est de l'ordre d'un point toutes les 30 minutes). Il n'est pas possible en effet d'attendre un temps plus long au cours duquel le milieu pourrait évoluer. Il faut alors évaluer la position de la ligne de base avant de l'avoir atteinte. Cette estimation est indispensable pour déterminer le point de gel, défini comme l'instant où une partie de l'énergie de déformation reste stockée sous forme élastique. La décroissance du signal après arrêt du déplacement ne tend plus alors asymptotiquement vers le zéro des contraintes.

La détermination de P_g est compliquée par le fait que le zéro des contraintes n'est pas connu *a priori*, pour des raisons expérimentales : l'intensité du signal quand l'échantillon est au repos peut dériver dans le temps. Ainsi, le point de contrainte nulle ne coïncide pas avec le zéro de l'enregistreur. Il correspond à une position que l'on note X_o , qui est précisément la limite vers laquelle tend le signal, tant que l'échantillon est visqueux.

Pour estimer la valeur X_o , on relève la pente p de la relaxation et la position du signal X en ce point (voir schéma 4.14). Par analogie avec une décroissance exponentielle, on

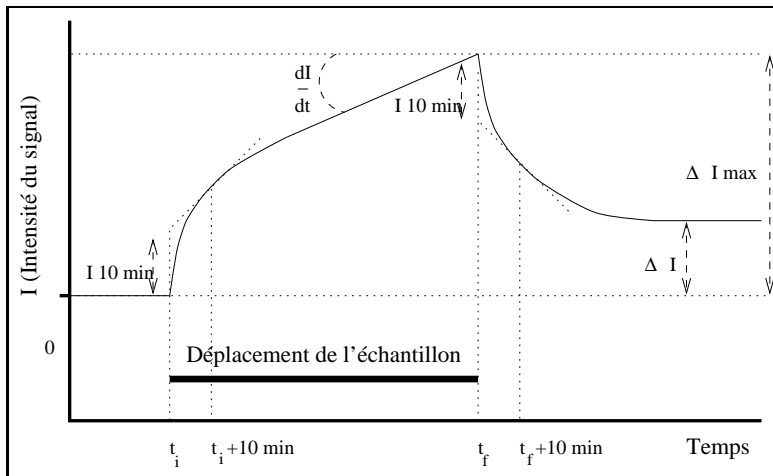


FIG. 4.16 - Allure du signal enregistré au rhéomètre à bille après la transition de gélification. La suspension se comporte comme un solide visco-élastique. Une partie des contraintes relaxe, tandis que l'autre est emmagasinée sous forme d'énergie élastique.

peut trouver une relation entre p , X et X_o qui traduit le fait que plus l'état de contrainte est grand (X est éloigné de X_o), plus le retour à l'équilibre est rapide (p est grand).

$$\text{Si } X(t) = X_o + (X - X_o) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \text{ alors } p = -\frac{1}{\tau} (X - X_o) \quad (4.11)$$

Nous avons tracé, sur le graphique (4.15), les valeurs de la pente p en fonction de l'intensité X . Les mesures sont faites en déplaçant plusieurs fois l'échantillon dans le même sens avant de revenir en arrière. Suivant le sens du déplacement, la pente p de la relaxation est positive ou négative. Les valeurs extrêmes de X sont atteintes quand l'échantillon a été déplacé plusieurs fois dans le même sens.

Les points $p(X)$ s'alignent sur une droite bien définie. L'abscisse à l'origine de la droite de régression donne $X_o = 13.5 \text{ cm}$, c'est la valeur du signal qui correspondait au zéro des contraintes au début de l'expérience: il n'y a pas eu de dérive. Par ailleurs, la pente de la droite nous renseigne sur l'ordre de grandeur du temps de relaxation, que l'on trouve proche de 20 min . Dans ces conditions, les taux de déformation appliqués qui valent 10^{-4} s^{-1} peuvent encore être considérés comme petits.

Sur la figure (4.15) est représentée en noir une série de déplacements consécutifs dans le même sens pour laquelle les points $p(X)$ ne sont plus alignés sur la droite mentionnée plus haut. A partir de ce moment, il n'est plus possible de dire que le signal tend

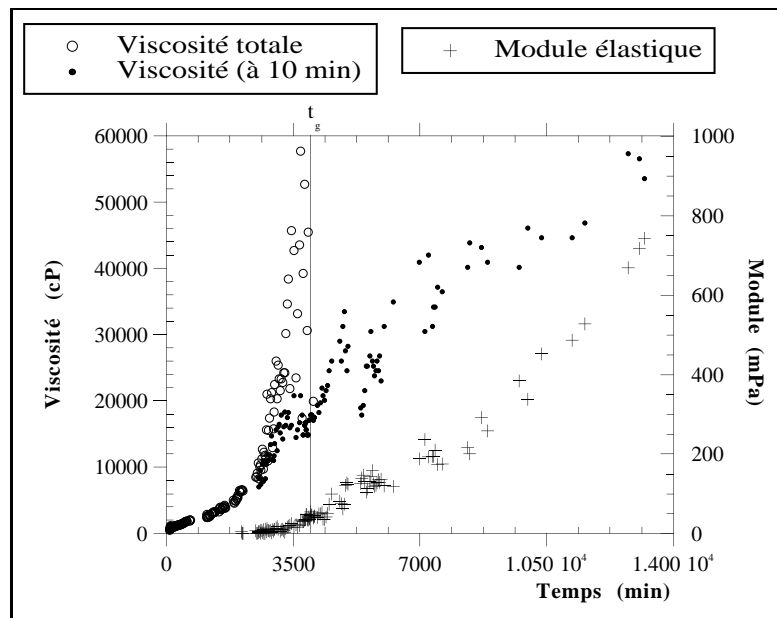


FIG. 4.17 - *Suspension de billes greffées dans du dodécane à une concentration $[\eta] c = 5.16$. Evolution de la viscosité totale de l'échantillon (avant le point de gel) et du module élastique (après le point de gel). On note que la viscosité associée à des temps de relaxation de 10 min est continue de part et d'autre de P_g .*

asymptotiquement vers le zéro des contraintes, il y a dans l'échantillon une contrainte rémanente d'origine élastique. C'est cette observation qui nous permet de définir le point de gel, qui correspond à un temps $t_g = 3776 \pm 200 \text{ min}$.

Après le point de gel, la "suspension" a le comportement d'un solide visco-élastique, l'allure du signal que l'on enregistre sur le rhéomètre à bille est représentée sur le schéma (4.16). Quand on déplace l'échantillon, le signal a une variation maximale ΔI_{max} , mais après l'arrêt du déplacement il diminue progressivement jusqu'à une valeur ΔI . Seule une partie des contraintes exercées sur la sphère magnétique est d'origine élastique, l'autre partie relaxe après un certain temps. La fraction du signal qui relaxe en 10 min permet de définir la viscosité $\eta_{10 \text{ min}}$, dont nous avons constaté qu'elle était continue de part et d'autre du point de gel (voir figure 4.17).

Sur cette même courbe est tracé le module élastique G qui apparaît à P_g puis augmente rapidement. Les mesures montrent que le point correspondant à $G = 0$ est situé avant l'asymptote marquant la divergence de la viscosité. Ce léger chevauchement s'explique par la difficulté expérimentale éprouvée pour décider près du point de gel si l'échantillon est un liquide ou un solide visco-élastique : il est possible de déterminer simultanément

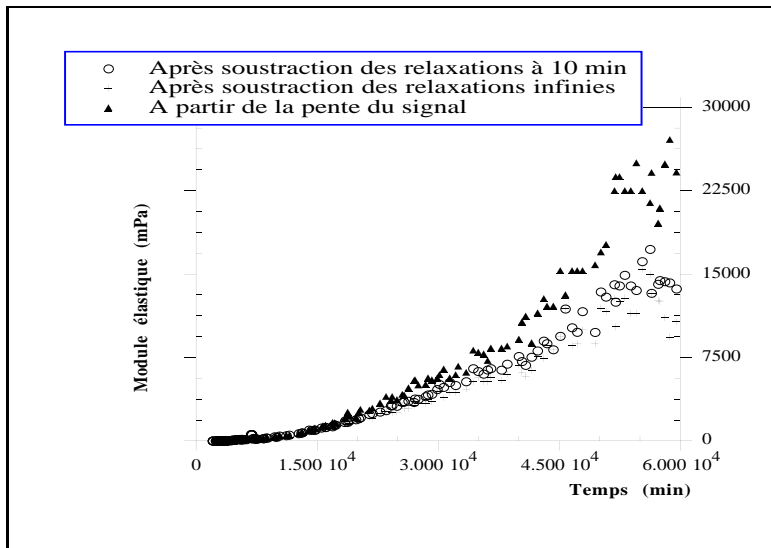


FIG. 4.18 - *Suspension de billes greffées dans du dodécane à une concentration $[\eta] c = 5.16$. Evolution du module élastique après le point de gel. Comparaison des différents mode de calculs suivant la façon dont ils tiennent compte de la proportion des contraintes qui relaxent.*

une viscosité à partir du niveau du signal et un module élastique à partir de sa très légère pente. Ce sont ces deux valeurs que nous avons reportées sur la figure (4.17).

La valeur trouvée pour le module élastique dépend de la façon dont est estimée la part des contraintes qui vont se dissiper (voir la figure 4.18). Le traitement le plus grossier consiste à prendre la pente du signal dI/dt et à appliquer la relation (4.10). Dans ce cas on soustrait à la valeur brute du signal les seules contraintes qui ont le temps de relaxer pendant la durée du déplacement, de l'ordre de quelques minutes. Une autre possibilité est de partir de la valeur maximale du signal ΔI_{max} et de lui retrancher la relaxation à 10 min. Le traitement le plus rigoureux demande d'estimer la limite à laquelle l'intensité va se stabiliser après un temps très long. Mais la précision que l'on gagne est compensée par des problèmes expérimentaux. D'une part, sur une longue période, le signal est fluctuant. D'autre part, la bille magnétique se déplace lentement vers le bas car le gel se contracte au fur et à mesure que s'évapore une faible proportion d'hexane restée dans l'échantillon après sa préparation (figure 4.19).

L'évaporation de l'hexane provoque une dérive systématique du signal, toujours dans la même direction. Un tassement du gel sous l'effet de la pesanteur ou par un phénomène de synérèse auraient la même conséquence, mais ces hypothèses sont moins

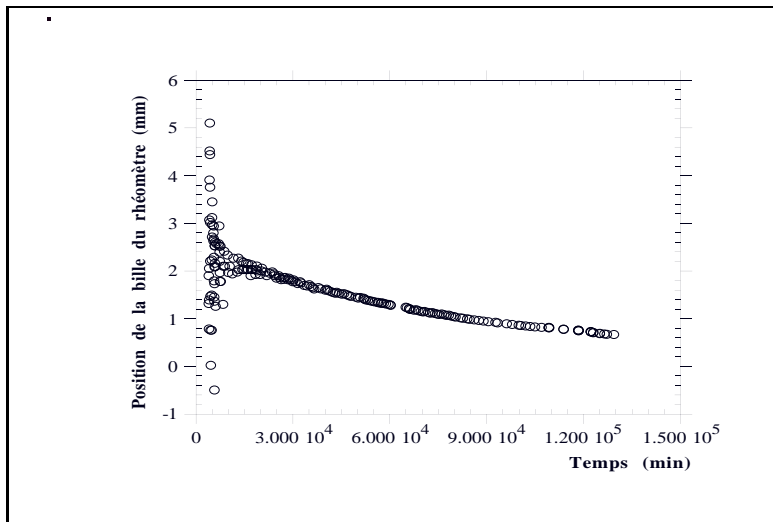


FIG. 4.19 - *Dérive sur trois mois de la position dans l'échantillon de la bille du rhéomètre. Cette dérive est due à l'évaporation de l'hexane qui reste après la préparation de la suspension.*

probables. D'une part le gel a un module élastique relativement élevé (plusieurs dizaines de Pascal) et d'autre part nous n'avons pas observé de synérèse sur les autres échantillons que nous avons préparés. La quantité d'hexane restant après que l'on a concentré la suspension dans du dodécane est de l'ordre de 11 % en masse. Nous avons reproduit les conditions d'évaporation du solvant en conservant la même géométrie et les mêmes paramètres thermodynamiques, température, concentration en PDMS et proportion de dodécane. Le temps caractéristique que nous avons mesuré est de l'ordre de 10 jours, l'évaporation est finie en environ 30 jours.

Le phénomène que nous observons dure lui-même 2 à 3 mois, il peut être perturbé par l'augmentation lente de la concentration au cours du temps que nous venons de mentionner. Notons que si cela affecte sa cinétique et peut être à l'origine de la dérive de la ligne de base, cela ne peut expliquer l'existence de la transition sol-gel. Nous nous en sommes assurés en ajoutant dans le tube contenant l'échantillon, en fin d'expérience, un volume de dodécane égal au volume de solvant évaporé. Si l'apparition d'un module élastique est un effet réversible dû à l'augmentation de la concentration, on doit dans ce cas retrouver une valeur de viscosité voisine de celle mesurée à $t = 0$. Mais cela n'est pas le cas, le gel ne "fond" pas.

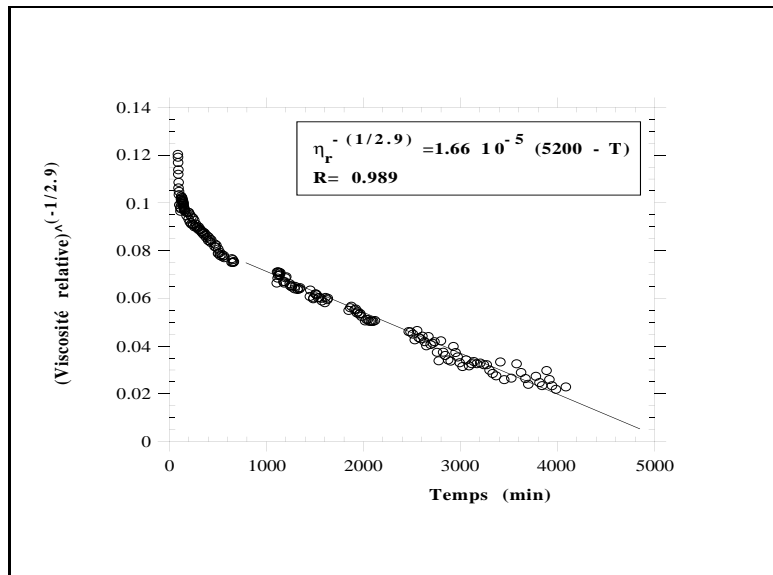


FIG. 4.20 - *Suspension de billes greffées dans du dodécane à une concentration $[\eta] c = 5.16$. Au voisinage du point de gel la viscosité diverge suivant une loi de puissance dont l'exposant vaut $\kappa = 2.9$.*

De plus, en présence d'un excès de dodécane, aucun gonflement du gel n'est observable. Afin d'étudier cet effet, nous avons libéré la bille aimantée du piège magnétique et suivi son déplacement avec un cathétomètre permettant distinguer des changements de position verticaux de l'ordre de 0.01 mm (la hauteur totale que le gel occupe dans le tube est de 31 mm). Mais nous n'avons détecté aucun mouvement significatif. Cela est dû à l'adhésion de l'échantillon sur les parois latérales du tube et à sa géométrie qui n'autorise qu'un déplacement vertical. Après son extraction du tube, le gel est mis à gonfler librement dans du dodécane. Son taux de gonflement est déterminé par pesée après 10 jours. Le volume a alors doublé (+ 109 %), l'état initial étant déjà fortement solvato (88 % en volume de dodécane).

La région critique. Bien que les conditions expérimentales soient légèrement perturbées par la lente évaporation de l'hexane, on peut affirmer qu'une transition sol-gel a lieu dans les suspensions concentrées de billes greffées, qui se traduit par l'augmentation de la viscosité puis par l'apparition d'un module élastique. Il est intéressant de regarder si ces deux grandeurs observables ont, au voisinage du point de gel, un comportement critique

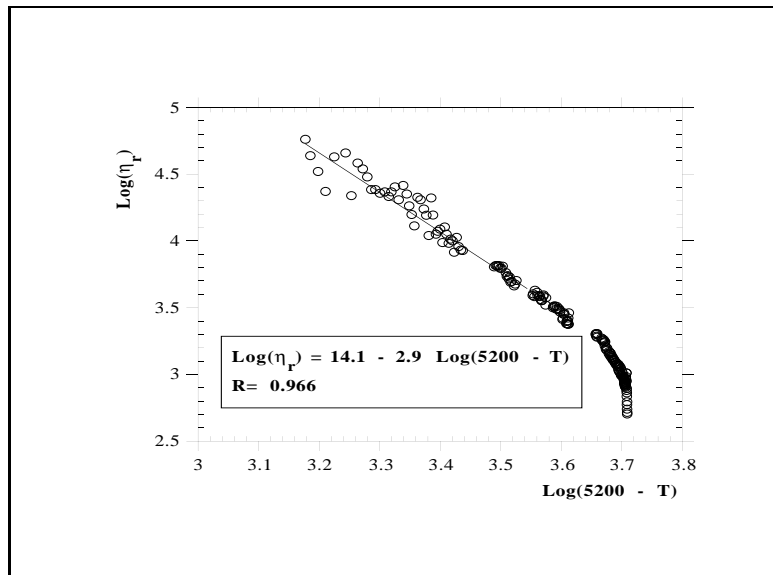


FIG. 4.21 - *Suspension de billes greffées dans du dodécane à une concentration $[\eta] c = 5.16$. Au voisinage du point de gel la viscosité diverge suivant une loi de puissance dont l'exposant vaut $\kappa = 2.9$. Echelle logarithmique.*

(loi de puissance en fonction de l'écart au seuil) :

$$\begin{aligned} \eta &= \eta_o \left(\frac{t_g - t}{t_g} \right)^{-\kappa} \\ G &= G_o \left(\frac{t - t_g}{t_g} \right)^{\theta} \end{aligned} \quad (4.12)$$

La détermination des exposants κ et θ demande de connaître de manière précise le temps de gel t_g . Dans notre cas, si l'on prend $t_g = 3776 \pm 200 \text{ min}$, valeur déterminée à partir de l'analyse directe de la relaxation des contraintes (voir p. 192), les représentations de la viscosité et du module élastique en échelle logarithmique ne sont pas linéaires. Nous avons donc fait "flotter" t_g pour ajuster la valeur de l'exposant, le critère^[3] étant que, pour le bon couple (κ, t_g) (resp. (θ, t_g)), les points représentatifs de $\eta^{-\frac{1}{\kappa}}$ (resp. $G^{\frac{1}{\theta}}$) s'alignent sur une droite dont l'abscisse à l'origine est t_g . Plusieurs valeurs d'exposant ont été essayées, pour chacune d'elles nous avons effectué une régression linéaire sur les points au voisinage du point critique dans la représentation $\eta^{-\frac{1}{\kappa}}$ (resp. $G^{\frac{1}{\theta}}$). Les points ne sont vraiment alignés que si l'exposant choisi est celui pour lequel la loi (4.12) décrit bien la variation des points expérimentaux. Mais ce critère est difficilement quantifiable. Nous avons choisi de relever l'abscisse à l'origine $t_g(\kappa)$ que donne la régression linéaire pour chaque valeur d'exposant et de la reporter dans la représentation $\text{Log}(\eta) = f(t - t_g(\kappa))$. La courbe obtenue

présente un régime linéaire au voisinage du point critique dont la pente est désignée par κ' . Pour que l'hypothèse d'une loi de puissance soit cohérente, il faut que $\kappa = \kappa'$. Le même traitement est utilisé pour déterminer l'exposant θ . Le tableau qui suit détaille comment ont été choisies les meilleures valeurs de κ et θ en appliquant cette procédure.

κ	$t_g(\kappa)$	κ'	θ	$t_g(\theta)$	θ'
2.5	4780 <i>min</i>	2.4	1.7	3040 <i>min</i>	1.1
2.7	4960 <i>min</i>	2.6	1.8	2800 <i>min</i>	1.3
2.9	5200 min	2.9	1.9	2270 min	1.9
3.1	5350 <i>min</i>	3.3	2.0	1790 <i>min</i>	2.1
3.3	5490 <i>min</i>	3.4	2.1	1100 <i>min</i>	2.3

Les valeurs retenues pour κ , θ et t_g sont les suivantes (voir figures 4.20 à 4.23) :

	Exposant	Préfacteur	Valeur de t_g	Domaine critique $\left \frac{t-t_g}{t_g} \right $
Viscosité	2.9 ± 0.2	1200 <i>cP</i>	5200 <i>min</i>	$\simeq 0.8$
Module élastique	1.9 ± 0.1	50 <i>Pa</i>	2270 <i>min</i>	$\simeq 23$

La première constatation concerne l'étendue du domaine critique, que l'on assimile au domaine où la variation des grandeurs η et G suit une loi de puissance. Le rapport $\frac{t_{lim}-t_g}{t_g}$ est généralement de l'ordre de 1 pour des systèmes polymères présentant une transition sol-gel. Dans notre cas, le module élastique a un comportement en loi de puissance sur une période égale à 23 fois t_g (soit environ 59 jours!).

Les représentations logarithmiques (figures 4.21 et 4.23) montrent que l'exposant est bien le même sur tout le domaine critique, y compris très près de t_g : une échelle linéaire aurait pu masquer l'existence de deux régimes, rendant indiscernables les points les plus proches de t_g , "tassés" près de l'origine. Le fait d'avoir un comportement linéaire qui s'étende aussi loin augmente la confiance que l'on peut avoir dans la détermination des exposants et de t_g .

Pourtant, nous constatons que les valeurs de t_g déterminées à partir des lois de puissance sont très éloignées l'une de l'autre. Elles encadrent toutefois la valeur trouvée

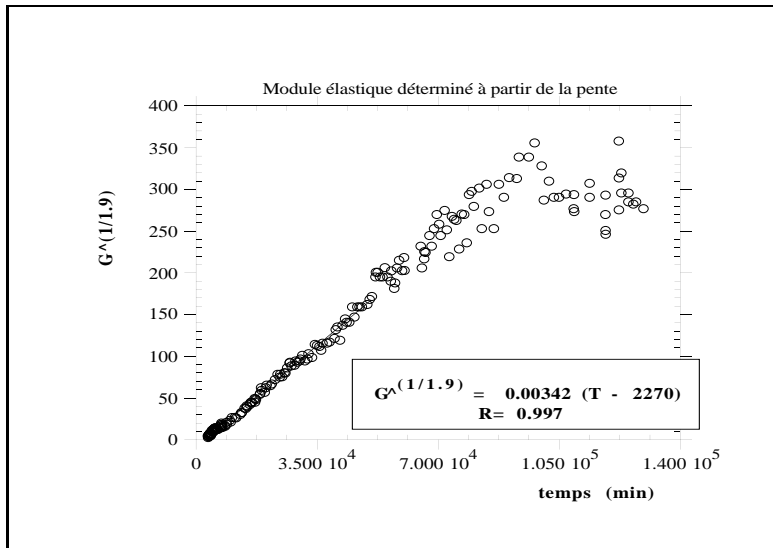


FIG. 4.22 - Suspension de billes greffées dans du dodécane à une concentration $[\eta] c = 5.16$. Après le point de gel, le module élastique croît en loi de puissance. L'exposant vaut $\theta = 1.9$.

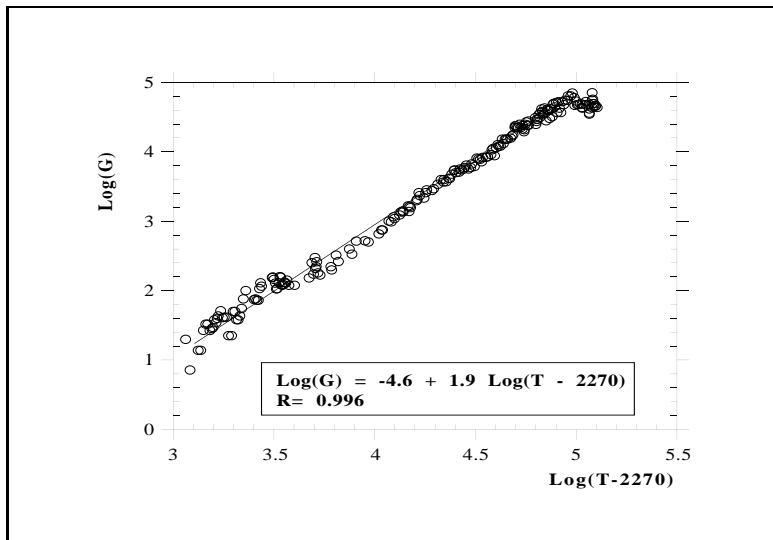


FIG. 4.23 - Suspension de billes greffées dans du dodécane à une concentration $[\eta] c = 5.16$. Après le point de gel, le module élastique croît en loi de puissance. L'exposant vaut $\theta = 1.9$. Echelle logarithmique.

par l'analyse du signal de relaxation ($t_g = 3776 \pm 200 \text{ min}$, voir p. 192) puisque leur demi-somme vaut exactement $t_g = 3735 \text{ min}$.

Nous avons déjà mentionné (page 193) que le mode de dépouillement que nous avons adopté surestime le temps de gel lorsque celui-ci est défini par rapport à l'évolution de η et le sous-estime lorsqu'il est défini par rapport à l'évolution de G . Les valeurs de t_g issues des ajustements linéaires suivent précisément cette tendance.

Toutefois cette remarque, qui attribue le chevauchement des courbes $\eta(t)$ et $G(t)$ à des effets de fréquence finie, ne vaut que très près du point critique. Or l'ajustement linéaire porte dans sa majorité sur des régions où les incertitudes de dépouillement sont très faibles. D'autres auteurs^[45] ont constaté une différence entre la valeur de t_g obtenue par extrapolation de la viscosité et celle obtenue par extrapolation du module élastique. Ils l'ont attribuée à un effet de taux de cisaillement non nul près du point critique. Nous pensons qu'il s'agit plutôt dans notre cas d'une difficulté expérimentale liée à l'existence de relaxations très lentes qui semblent être beaucoup plus importantes que dans les gels polymères usuels.

Quand on favorise le rapprochement entre billes greffées, soit en concentrant la suspension, soit en la cisillant, il se forme des amas qui ne se redispersent pas dans un excès de solvant. L'évolution au cours du temps d'une suspension concentrée a été suivie avec un rhéomètre à bille en lévitation magnétique. La gélification se traduit par l'apparition d'un temps de relaxation infini. On observe la divergence de la viscosité, puis l'apparition d'un module élastique. Ces deux grandeurs varient suivant une loi critique au voisinage de la transition de gélification, avec pour exposant respectivement 2.9 et 1.9. L'extrapolation des deux lois de puissance donne des valeurs différentes pour le temps de gel. Le domaine critique est très étendu, il représente 23 fois le temps de gel en ce qui concerne l'évolution du module élastique. Au point de gel, les temps de relaxation sont très longs, ce qui rend la mesure délicate.

4.3 Mécanisme de la gélification

Le suivi au cours du temps de la viscosité de suspensions concentrées fait apparaître une évolution irréversible. Cela soulève, en premier lieu, le problème du mécanisme microscopique

qui est à l'origine de ce phénomène. Nous allons dans ce paragraphe discuter les hypothèses sur la nature des liens qui se forment dans une suspension en cours de gélification et sur les conditions de leur apparition.

Cela permet en second lieu de comparer les exposants que nous avons trouvés avec ceux issus d'autres travaux expérimentaux ou prédictions théoriques se rattachant à la classe de phénomènes à laquelle appartient la transition sol-gel que nous observons.

Nous allons, pour commencer, faire l'inventaire des interactions pouvant expliquer l'apparition de forces attractives dans la suspension. Nous ne mentionnons pas dans cette liste la contribution du solvant puisque le phénomène de gélification est indifférent à la nature du solvant, pourvu qu'il soit bon solvant du PDMS (dodécane, toluène, DiEthylCétone, hexane), et se manifeste aussi en son absence : si l'on sèche une suspension de billes greffées, on obtient un matériau élastique, qui ne coule pas. Le solvant n'est par conséquent pas directement impliqué dans le mécanisme de la transition sol-gel.

4.3.1 Origines possibles de la cohésion

Les interactions silice-silice

Elles interviennent dans de nombreux phénomènes de gélification où une suspension aqueuse de particules de silice est déstabilisée par augmentation de la force ionique du milieu ou par abaissement de sa constante diélectrique. On obtient des "gels de silice" dont la cohésion est assurée par les forces de Van der Waals, qui sont attractives. Dans notre cas les forces de Van der Waals sont écrantées à très courte distance puisqu'une couche d'alcool stéarique dont l'épaisseur est de l'ordre de 20 Ångströms constitue une protection stérique suffisante pour empêcher l'agrégation des billes de silice en solvant apolaire. Or, le spectre de diffusion d'une suspension séchée de billes greffées montre clairement que les noyaux de silice ne sont pas en contact (voir page 219). L'hypothèse d'interactions de type Van der Waals entre cœurs de silice n'explique pas la cohésion des gels que forment

les particules greffées.

Dans la région occupée par la couronne de polymère, la constante de Hamaker du milieu n'est pas la même que celle du solvant. Cela introduit des termes supplémentaires dans l'expression des interactions de Van der Waals entre colloïdes. Nous nous sommes assurés qu'ils n'ont aucune incidence sur le phénomène de gélification en faisant l'expérience dans un solvant ayant la même polarisabilité que le PDMS. Nous avons pris pour cela une huile silicone contenant des chaînes courtes de PDMS. Cela ne change rien au résultat.

Apparition d'un ordre cristallin

La formation de cristaux colloïdaux dans des systèmes assimilables à des polymères en étoile est prédite par la théorie^[108]. Elle a été mise en évidence par des expériences de diffusion de neutrons et de rayons X^[63]. Par ailleurs, des mesures de rhéologie^[83] font apparaître une transition liquide-gel quand on augmente la concentration de solutions de polymères en étoile, expliquée par l'équivalence entre ce système et une suspension de sphères dures près de l'empilement compact.

Dans tous les cas que nous venons de citer, le comportement "solide" est un état d'équilibre réversible: il disparaît quand on dilue l'échantillon. Ceux-ci sont d'ailleurs généralement préparés en dissolvant du polymère sec. Cet aspect essentiel met en évidence le fait que le phénomène que nous observons est de nature différente. Il est d'une part irréversible et d'autre part favorisé par un cisaillement violent. Enfin, nous avons constaté un ordre à courte distance dans nos systèmes de billes greffées mais pas d'ordre cristallin (voir p. 219).

Les interactions polymère-polymère

Dans certains cas la présence de polymère est à l'origine de forces attractives entre colloïdes. La floculation due à la déplétion en est un exemple. Mais quand il s'agit de polymère greffé, les interactions sont essentiellement répulsives. Quel que soit le modèle

considéré, la répartition des monomères dans un système assimilable à un polymère en étoile est toujours une fonction décroissante de la distance au centre^[33]. Le champ moyen exercé par cette distribution sur une chaîne de polymère est par conséquent répulsif (voir page 34).

En régime dilué, la concentration des monomères dans la couronne est maximale au voisinage de la surface des particules. Mais quand la concentration du polymère en volume est supérieure à cette valeur, elle impose la taille des fluctuations et le profil de concentration est uniforme. Aucun potentiel répulsif ne s'exerce sur une chaîne qui s'approche d'une bille de silice, mais il n'apparaît pas non plus de force attractive. Cette situation peut être obtenue en ajoutant du polymère libre ou en concentrant la suspension.

Dans ce dernier cas, la partie extérieure de la couronne est comprimée. Exprimé en termes de "blobs", les blobs situés à la périphérie de la couche de polymère, qui sont de grosse taille quand la suspension est diluée, se décomposent en de nombreux blobs plus petits. En associant une pression osmotique de kT à chaque blob, il apparaît clairement que l'énergie d'un colloïde comprimé est plus grande que celle d'un colloïde libre. La suspension doit par conséquent "se dissoudre" quand on lui ajoute du solvant pur.

Bien sûr ces représentations sont idéalisées et les suspensions réelles comportent vraisemblablement des irrégularités. L'effet d'une inhomogénéité du taux de greffage à la surface d'une particule est de nature à perturber le champ moyen ressenti par une chaîne de polymère qui s'en approcherait. Mais ces variations sont aisément compensées si leur taille caractéristique est inférieure au rayon de giration d'une chaîne greffée. Pour les colloïdes étudiés, c'est toujours de cas puisque le cœur de silice a la dimension d'une pelote de polymère. Des défauts plus importants auraient des conséquences sur la stabilité des suspensions diluées.

Des arguments ne faisant intervenir que la géométrie du colloïde et la structure du polymère greffé n'expliquent pas pourquoi les suspensions concentrées forment un gel qu'on ne peut dissoudre. D'ailleurs ce phénomène n'a jamais été mentionné pour des

systèmes comparables tels que des polymères en étoile ou des micelles de copolymères.

Les interactions polymère-silice

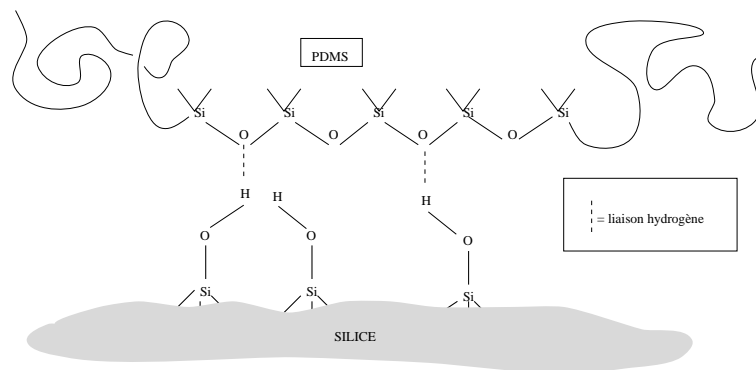
La dernière possibilité à envisager pour expliquer la gélification des suspensions concerne les interactions entre la couronne en PDMS et le cœur de silice. Pour analyser cette hypothèse, plusieurs arguments peuvent être avancés qui conduisent parfois à des conclusions opposées. Nous les présentons dans le paragraphe qui suit, en donnant quelques observations expérimentales sur nos systèmes qui s'y rapportent.

4.3.2 Les interactions polymère-silice

Adsorption du PDMS sur la silice

Après avoir passé en revue certains effets pouvant être à l'origine de la gélification des suspensions, il reste à envisager l'hypothèse d'un pontage entre particules par l'intermédiaire des chaînes de polymère.

Il est connu que le PDMS s'adsorbe à la surface de la silice en formant des liaisons hydrogène ; cette propriété serait une composante essentielle du mécanisme de renforcement des silicones par des particules de silice^[27]. On illustre cette interaction de la manière suivante :



Pour certaines proportions, on observe la gélification du mélange silice/PDMS provoquée par le pontage des particules de silice par les chaînes de polymère. J.P. Cohen-Addad a proposé un modèle de percolation pour décrire le phénomène^[28].

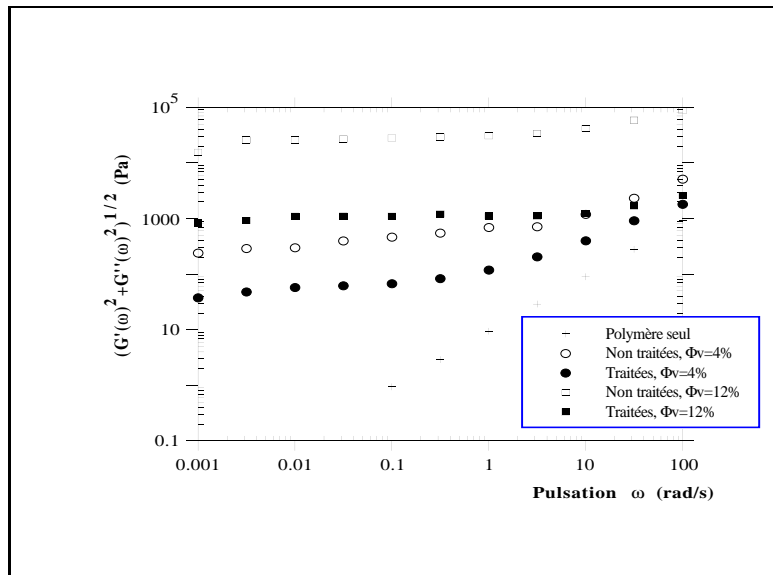


FIG. 4.24 - *Module de $G^* = G'(\omega) + i G''(\omega)$ en fonction de la pulsation ω . Les échantillons sont formés d'huile silicone ($M_w = 74000$) mélangée à deux types de silices, dont la surface est non-traitée et dont la surface est couverte de courtes chaînes de PDMS. Dans tous les cas les particules de silice sont agrégées.*

Nous avons vérifié⁸ l'influence des interactions silice/PDMS en étudiant le comportement rhéologique à fréquence finie⁹ d'une huile silicone α , ω -méthyl terminée, de masse $M_w = 74000$, mélangée à des particules de Stöber ($R = 270 \text{ \AA}$). Une comparaison a été effectuée entre des silices nues et des silices dont les caractéristiques de surface ont été modifiées par greffage de courtes chaînes de PDMS ($M_w \simeq 2000$) hydroxy-terminé. Les résultats sont présentés dans la figure (4.24). Les courbes sont ajustées par une fonction du type :

$$|G^*(\omega)| = (\sqrt{G_o} + \sqrt{\eta_\infty \omega})^2$$

Les valeurs de G_o trouvées pour les différents échantillons sont les suivantes :

Type de silice	Fraction volumique en silice	Valeur de G_o (Pa)
Non traitée	4 %	320
Traitée	4 %	47
Non traitée	12 %	2400
Traitée	12 %	970

Différents mécanismes expliquent l'augmentation de la viscosité et l'apparition d'un module élastique quand des particules de silice sont ajoutées à un fondu de PDMS. Certains (d'origine hydrodynamique par exemple) ne font pas intervenir directement les

8. Ce travail a été effectué en collaboration avec M. Dorget du "Laboratoire de Rhéologie, B.P. 53X, 38041 Grenoble".

9. Les expériences ont été faites sur un rhéomètre de type Carrimed Weissenberg avec des cellules cône-plan de rayon 2.5 et 5 cm et d'angle 2.4 degrés.

interactions de surface entre le polymère et la charge. Par contre ils sont sensibles à l'état d'agrégation des particules de silice. Nous avons voulu éviter que les effets observés puissent être dus à autre chose qu'au traitement de surface. C'est pourquoi la fabrication des échantillons traités et non traités a été menée dans des conditions de stabilité des suspensions de silice identiques. Ainsi, l'état d'agrégation (la structure des charges) est le même.

De ce fait, les résultats obtenus montrent que les interactions polymère-silice contribuent pour une part importante au module élastique G_o . Celui-ci diminue sensiblement après traitement de la surface des particules, sans toutefois s'annuler, ce qui peut être attribué à une couverture incomplète de la surface par les courts silicones greffés ou à l'influence de leur deuxième extrémité silanol.

Lien entre adsorption du PDMS et gélification. Expériences.

Quand on mélange de la silice nue à un fondu de PDMS, les différents scénarii d'adsorption sont, qualitativement du moins, bien connus. Les paramètres significatifs sont la longueur des chaînes, la fraction volumique de silice, la taille des particules et leur degré d'agrégation. Dans le cas d'une suspension de billes greffées que l'on concentre progressivement, la situation est moins claire. Le mécanisme d'adsorption doit tenir compte des faits observés suivants :

- a) Les suspensions diluées de billes greffées sont stables.
- b) La gélification n'est pas due à un pontage par greffage chimique d'une chaîne sur deux particules. Une expérience a été faite avec du PDMS dont l'extrémité libre est non-réactive (butyl-terminée). La suspension gélifie pareillement.
- c) Les suspensions forment également un gel dans la DiEthylCétone. Or nous savons que, dans ce solvant, les chaînes libres (au moins jusqu'à une concentration de l'ordre de 0.1 g/cm^3) ne s'adsorbent pas sur des billes de silice nues. C'est cette observation

qui nous a permis de conclure que la déstabilisation de suspensions de particules de silice nues après ajout de PDMS libre correspond au phénomène de “floculation due à la déplétion” (voir page 92).

Toutefois, dans la DiÉthylCétone, la gélification se produit pour des concentrations en colloïdes sensiblement plus élevées que dans la plupart des autres solvants (solvants apolaires) :

Si $c = 0.18 \text{ g/cm}^3$: il n’y a pas de gélification après 15 jours.

Si $c = 0.27 \text{ g/cm}^3$: la gélification se produit après 5 jours.

c désigne la concentration totale en colloïdes (masse du cœur plus celle de la couronne). A titre de comparaison, l’échantillon de concentration $c = 0.17 \text{ g/cm}^3$ dont la viscosité a été suivie au magnéto-rhéomètre à bille a gélifié après 2.6 jours dans du dodécane.

L’interprétation de la gélification à plus forte concentration dans de la DiÉthylCétone ne peut pas être attribuée exclusivement aux propriétés de surface de la silice dans la DiÉthylCétone. L’existence de forces de répulsion électrostatique entre les cœurs de silice a vraisemblablement également une influence.

d) Le phénomène de gélification se produit de manière identique dans un solvant constitué de courtes chaînes de PDMS ($M_w \simeq 2000$).

e) L’introduction de longues chaînes de PDMS libre ($M_w = 160000$) en quantité égale à celle du PDMS greffé sur les colloïdes n’empêche pas la transition sol-gel.

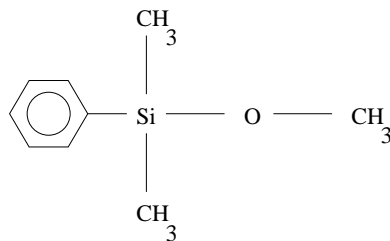
f) Les matériaux fabriqués à partir de suspensions séchées de billes greffées ont un module élastique important. Leur cohésion (en l’absence de réticulation chimique) est l’expression du même phénomène que celui qui conduit à la gélification des suspensions concentrées. Ils constituent le cas limite pour lequel la concentration en colloïdes vaut 1.

Nous avons constaté qualitativement des différences très importantes dans le comportement mécanique de ces matériaux quand la surface de la silice est couverte par un composé qui empêche l’adsorption du PDMS. Le module élastique des échantillons diminue considérablement

et l'élongation ainsi que la contrainte à la rupture sont faibles. Pour un échantillon, la suspension a pu être dispersée à nouveau après séchage.

Ce phénomène d'affaiblissement des propriétés mécaniques se produit en particulier quand les suspensions synthétisées dans de la DiEthylCétone sont recuites à $150^{\circ}C$ sans dialyse préalable. Nous supposons alors que, à haute température, les produits de décomposition de la DiEthylCétone apparus lors de la réaction de greffage du polymère réagissent avec la surface et l'inhibent de manière permanente.

Un traitement contrôlé de la surface peut être réalisé en greffant "sous la couche de polymère" des silanes pour inhiber les sites d'adsorption. La molécule utilisée est du DiMéthylPhénylSiloxane :



L'échantillon ainsi traité est comparé avec un témoin fabriqué en parallèle suivant la même procédure (lors de la réaction de silanisation, le DiMéthylPhénylSiloxane est remplacé, dans le témoin, par une quantité égale de solvant). Nous avons contrôlé par spectroscopie d'absorption infra-rouge que la quantité de polymère accrochée sur les particules de silice est identique (elle n'est pas modifiée par le traitement).

Après séchage des deux suspensions, les matériaux fabriqués sont très différents. Celui dont la surface de silice est rendue non adsorbante pour le PDMS n'est pas suffisamment résistant pour être retiré du moule en téflon sans se déchirer. Son module élastique est bien plus faible que celui de l'échantillon témoin.

4.3.3 Le pontage entre particules de silice

Les résultats expérimentaux présentés dans la section précédente apparaissent dans une certaine mesure contradictoires. D'un côté, il existe de nombreux éléments qui mettent en évidence l'existence de l'adsorption du PDMS sur des particules de silice alors que, par ailleurs, ce phénomène ne se produit pas quand des chaînes libres sont mises au contact d'une suspension de billes de Stöber dans de la DiEthylCétone. Dans la discussion qui suit nous allons voir en quoi un mécanisme de formation du gel par adsorption simultanée du polymère sur deux particules permet d'interpréter ces observations.

Mécanisme du pontage. Les expériences présentées plus haut montrent que la cohésion dans un gel formé par les billes greffées dépend de l'état de surface de la silice. C'est donc à ce niveau que s'établissent les liens entre les particules. L'analyse des différentes interactions possibles dans ce système nous conduit à supposer qu'il s'agit d'interactions entre le polymère et la silice. Cela revient à supposer que les chaînes greffées s'adsorbent à la surface des particules, contrairement au polymère libre, qui, ainsi que nous l'avons observé est évacué lors des dialyses. De plus, la présence de PDMS libre ne perturbe pas le phénomène de gélification (en s'adsorbant, il aurait pu inhiber des sites de surface et empêcher l'établissement de liens inter-billes). De même, remplacer le solvant par des oligomères de PDMS (qui sont par conséquent en contact permanent avec la surface), n'empêche pas la transition sol-gel.

Pour que cette série d'observations soit compatible, il faut faire une hypothèse sur l'énergie d'adsorption δ d'un monomère sur un site de surface. Pour une chaîne isolée en bon solvant de longueur N , le nombre de monomères en contact avec la surface^[24] est $N^{\phi_{bs}}$, avec $\phi_{bs} \simeq 0.6$.

$$\text{Condition de non-adsorption des chaînes libres : } \delta N^{\phi_{bs}} < kT \quad (4.13)$$

Cela signifie que l'énergie d'adsorption est trop faible pour modifier la conformation

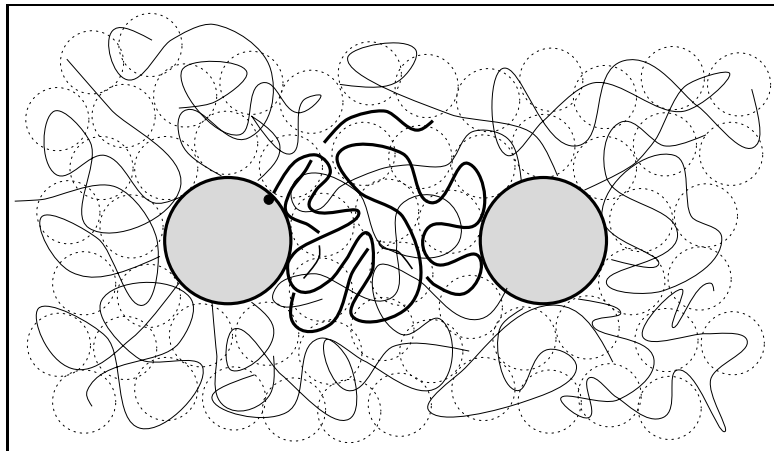


FIG. 4.25 - Représentation schématique du pontage entre deux particules. La concentration en polymère est uniforme et les chaînes ne sont pas étirées. Elles s'adsorbent indifféremment sur les deux cœurs de silice.

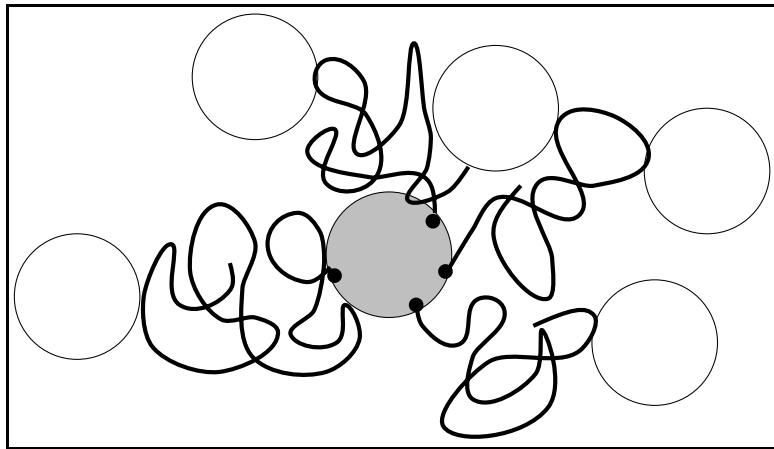


FIG. 4.26 - Une particule est liée avec de nombreux voisins. L'énergie de chaque lien est inférieure à kT , mais la somme de chacune des contributions suffit à compenser la perte d'entropie de translation.

des chaînes au voisinage de la surface. Intéressons-nous maintenant au cas de chaînes greffées (il y en a f pour chaque particule). Nous supposons que la concentration en polymère c dans le milieu (qu'il s'agisse de polymère libre ou de chaînes greffées provenant d'autres particules) est telle qu'elle impose¹⁰ de manière uniforme la taille des blobs de concentration ξ . Dans ces conditions, les polymères greffés ne sont pas étirés, leur dimension est celle d'une chaîne libre en régime semi-dilué. Il est possible de les décomposer en blobs contenant g monomères dont la succession forme une chaîne idéale (pour une chaîne idéale, le nombre de points de contacts avec une surface est $N^{\phi_{id}}$, avec $\phi_{id} = 0.5$). Par conséquent, une chaîne semi-diluée touche la surface en $\left(\frac{N}{g}\right)^{\phi_{id}} g^{\phi_{bs}} \simeq N^{0.5} c^{-0.12}$ points.

10. C'est le cas quand c dépasse la concentration en monomères qu'il y a au voisinage de la surface dans la couche greffée d'un colloïde isolé.

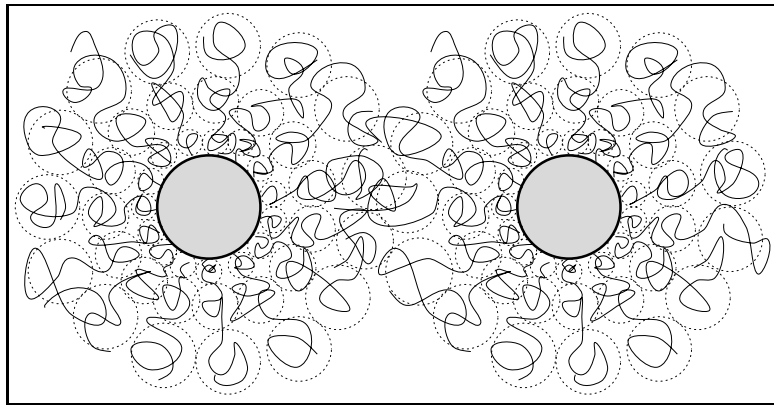


FIG. 4.27 - *Représentation schématique du contact entre deux particules dans une suspension diluée sans polymère libre. Les couronnes s'interpénètrent peu. Il y a un gradient de concentration dans la couche qui repousse les chaînes.*

Pour qu'une particule de silice reste liée aux autres, il faut que l'énergie d'adsorption gagnée dépasse la perte d'entropie de translation. Si $\tilde{f} < f$ désigne le nombre de bras engagés dans des liens, cette condition s'écrit :

$$\text{Condition d'adsorption des chaînes greffées : } \tilde{f} \delta N^{0.5} c^{-0.12} > kT \quad (4.14)$$

Dans le cas que nous avons étudié, $f \simeq 60$. Etant donné le nombre de plus proches voisins d'une particule greffée (6 dans un réseau cubique), nous pouvons supposer que $\tilde{f} \simeq 10$ constitue un bon ordre de grandeur. Les conditions (4.13) et (4.14) constituent un encadrement de l'énergie d'adsorption δ :

$$\tilde{f}^{-1} N^{-0.5} c^{0.12} kT < \delta < N^{-0.6} kT$$

Le fait que la gélification des suspensions concentrées se produise y compris en présence de polymère libre ou dans un solvant d'oligomères illustre le phénomène connu selon lequel quand des chaînes de différentes tailles sont en compétition pour s'adsorber sur une paroi, les plus longues finissent par remplacer les plus courtes^[29, 39]. En effet, l'accrochage de nombreux maillons d'une même chaîne "coûte" moins d'entropie de translation que le fait d'immobiliser un grand nombre d'objets plus petits. Ce type d'analyse s'applique *a fortiori* au PDMS greffé dont l'entropie de translation est presque nulle. Il se comporte comme un polymère de masse infinie.

Caractère irréversible de la gélification. Un gel remis en présence d'un excès de

solvant gonfle mais ne se redisperse pas (voir page 196). Pour expliquer ce phénomène il est possible d'abord d'utiliser des arguments énergétiques. En supposant atteint l'équilibre thermodynamique, l'état "gel" est plus stable si l'énergie gagnée par l'adsorption des monomères compense la pression osmotique qui tend à séparer les particules. Dans cette hypothèse, les deux contributions, pression osmotique et adsorption, seraient faibles. Cela est cohérent avec l'observation selon laquelle la concentration moyenne en polymère dans le gel est voisine de la concentration dans la couronne d'un colloïde.

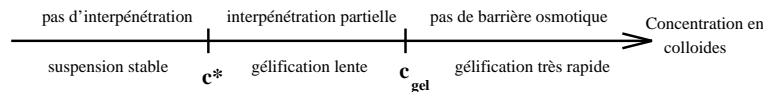
Il est possible également d'invoquer des arguments cinétiques. Les temps de relaxation associés au mouvement d'une chaîne attachée à une extrémité sont très longs^[42]. Toutefois, nous n'avons pas trouvé d'exemple bibliographique disant, qu'à cause de ce phénomène, il est impossible de dissoudre une solution de polymères en étoile. Dans notre cas, l'adsorption éventuelle de l'extrémité libre d'une chaîne greffée peut bloquer tout mécanisme de relaxation et créer des enchevêtrements à durée de vie infinie. Un tel mécanisme pourrait intervenir dans la cohésion d'un gel formé de billes greffées dont les couronnes seraient enchevêtrées et partiellement adsorbées.

Pourquoi la gélification a lieu dans des suspensions concentrées. Le mécanisme que nous venons de présenter repose sur l'hypothèse que la surface de silice d'une particule est accessible à des chaînes qui sont greffées sur d'autres particules. Cela ne se produit pas avec des suspensions diluées en bon solvant et sans polymère libre (voir schéma 4.27). Dans ce cas, le polymère greffé est étiré et, dans la couche, un gradient de pression osmotique rend peu probable l'approche d'une chaîne étrangère jusqu'à la surface de silice. C'est pour cela que les suspensions diluées sont stables.

Une condition essentielle pour que la gélification se produise est que les couronnes de polymère s'interpénètrent. Nous avons déjà noté qu'il n'y a plus de potentiel répulsif au voisinage de la surface des particules quand la concentration du polymère en volume est supérieure à la valeur maximale c_{int} de la concentration dans la couronne. D'après

les caractéristiques données en page 170, et en supposant que le profil de concentration dans la couche greffée est triangulaire (voir page 158), il est possible de calculer pour les échantillons étudiés dans ce chapitre $c_{int} \simeq 0.09 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Or, pour la suspension la plus concentrée ($[\eta] c = 5.16$), la fraction volumique en polymère (greffé) est seulement de $0.07 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

Dans ces conditions, il est possible qu'une chaîne de PDMS greffée sur une particule ait, pour venir s'adsorber sur une autre, à franchir une légère barrière de potentiel. Celle-ci disparaît dans les suspensions encore plus concentrées ou après ajout de polymère libre. Cette énergie d'activation est l'un des facteurs qui déterminent la cinétique du processus de gélification. Pour qu'une suspension gélifie, il faut qu'elle soit suffisamment concentrée afin que le potentiel répulsif entre les billes greffées soit abaissé. Elle doit également contenir un nombre de particules tel que, après agrégation, l'amas formé soit de taille infinie. En supposant, que cette condition n'est pas limitante, le diagramme représentant l'influence de la concentration en colloïdes sur la gélification de la suspension a l'allure suivante :



c_{gel} désigne la concentration en colloïdes telle que la fraction volumique en polymère greffé vaille c_{int} . c^* est la concentration de recouvrement, au-delà de laquelle les couronnes commencent à s'interpénétrer.

Cinétique de la gélification. Nous venons de voir que l'existence d'un potentiel répulsif non totalement écranté entre les particules ralentit la cinétique de gélification. Il existe deux autres mécanismes qui peuvent contribuer à augmenter le temps de formation des liens.

Le premier d'entre eux est l'échange entre le polymère greffé sur une particule et

également adsorbé sur celle-ci avec les chaînes en provenance de particules voisines.

Le second mécanisme est le mouvement de diffusion nécessaire à une particule pour arriver au voisinage d'une autre et s'y lier. Un tel rapprochement doit se faire quand la distance moyenne surface à surface entre deux billes de silice est supérieure au rayon de giration du polymère. Il peut être très lent, car les mécanismes de relaxation de chaînes attachées par une extrémité est complexe^[42]. Pour l'échantillon dont nous avons suivi l'évolution de la viscosité puis du module élastique sur plusieurs mois, la distance centre à centre des billes greffées est de 620 Å en les supposant disposées en réseau cubique. Entre deux surfaces, la distance moyenne est de 300 Å environ, tandis que le rayon de giration du polymère est de l'ordre de 200 Å.

Modélisation de la gélification. La modélisation de la gélification d'une suspension concentrée est compliquée du fait de la nature des liens entre les particules. La force de la liaison évolue dans le temps. Nulle au départ, elle prend de manière discontinue une valeur faible dès qu'une chaîne établit un pont entre deux particules en adsorbant quelques monomères à leur surface. Il est possible que l'association soit réversible dans un premier temps vu que, pour un bras, l'énergie du lien est inférieure à kT . Mais il n'est pas nécessaire de connaître le détail du mécanisme de formation des liens à une échelle de temps très courte, nous nous intéressons à une échelle de temps pour laquelle il est possible de supposer que les liens sont établis de manière permanente.

Dans un deuxième temps, l'augmentation du nombre de maillons adsorbés, la recombinaison des sites d'adsorption et la participation de plusieurs chaînes au lien vont consolider lentement le pontage. L'énergie de la liaison est quantifiable, il suffit pour cela de compter le nombre "d'amarres" qui partent d'une bille pour arriver à l'autre. La cinétique de création de liens est vraisemblablement non linéaire, l'apparition d'une première "amarre" doit favoriser l'établissement des suivantes, dans la période qui suit immédiatement, jusqu'à obtenir une configuration d'équilibre.

Nous pensons que, aux concentrations pour lesquelles se produit la gélification des suspensions, l'écrantage des différentes interactions (de volume exclus, hydrodynamiques) a lieu sur des distances courtes, de l'ordre de grandeur de la taille d'une particule. Par conséquent, nous faisons l'hypothèse que les liens s'établissent indépendamment les uns des autres et que les structures formées à un instant t ne modifient pas les probabilités locales de pontage. C'est une condition importante pour que le modèle de percolation puisse être appliqué pour décrire le phénomène de gélification.

Le fait que l'énergie associée au pontage entre deux particules ne soit pas une constante mais varie dans le temps en fonction du nombre "d'amarres" peut être traité dans le cadre du modèle de percolation. En effet, la théorie prévoit que le cas de liaisons dont l'intensité prend des valeurs discrètes (0 au départ, puis des valeurs finies) est assimilable, après renormalisation, à un problème usuel de percolation (pour lequel le lien vaut 0 ou 1).

Nous supposons, par ailleurs, que le nombre de liaisons formées par unité de volume dans la suspension est, en début de processus, proportionnelle au temps. La probabilité que deux billes forment entre elles un premier lien reste constante dans le temps tant que des effets de saturation ne se font pas sentir, c'est-à-dire tant que le nombre de liaisons fabriquées sur le nombre de liaisons potentielles reste faible. Vue la durée de l'évolution du système, cette situation correspond à une période longue.

Dans le cadre d'un modèle de percolation^[89], la grandeur pertinente est le nombre de liens formés p , paramètre en fonction duquel on exprime les grandeurs critiques. Dans, notre cas on peut *a priori* identifier le temps et la valeur de p sur une période d'un mois, l'évolution de la suspension s'étendant sur plus de trois mois.

La fonctionnalité du réseau est aussi un élément essentiel. Si elle était très grande, cela suggérerait une comparaison avec un problème de vulcanisation^[32]. Mais bien que les particules comportent un grand nombre de bras, elles n'ont qu'un petit nombre de plus proches voisins. La fonctionnalité est de l'ordre de 6, si l'on se réfère à un réseau cubique.

Les exposants que prévoient le modèle de percolation sont $\kappa = 0.7$ pour la viscosité et $\theta = 1.7$ pour le module élastique^[89]. Les valeurs mesurées expérimentalement sont $\kappa = 0.9$ et $\theta = 1.9$ sur un système dont la gélification est provoquée par la complexation d'ions Cr^{3+} avec une solution semi-diluée de Polyacrylamide^[4]. Cela correspond aussi aux exposants mesurés dans le cas de la copolymérisation. En ce qui concerne la gélification par polymérisation radicalaire ou par polycondensation, suivant les conditions expérimentales, les exposants trouvés sont en accord ou différent des exposants théoriques^[1].

Si la valeur que nous avons mesurée pour θ ($\theta = 1.9$) est en accord avec les prévisions du modèle de percolation, par contre l'exposant de la viscosité, $\kappa = 2.9$, s'en écarte beaucoup et diffère également de ce qui a été mesuré sur d'autres systèmes. Cette différence peut avoir une cause externe (évaporation de l'hexane), mais il s'agit vraisemblablement d'une spécificité des suspensions de particules greffées, milieu hétérogène contenant des chaînes polymères attachées à une extrémité dont les mécanismes de relaxation sont particuliers. Il est possible que cette complexité est moins d'incidence sur l'évolution du module élastique.

La gélification des suspensions est attribuée aux interactions attractives entre le PDMS et la surface de la silice qui conduisent à la formation de liens quand une même chaîne est adsorbée sur deux particules. Le phénomène ne se produit que si la barrière de potentiel due à la pression osmotique dans la couronne est abaissée, ce qui est le cas dans les suspensions concentrées. Le mécanisme d'agrégation est compliqué (en particulier plusieurs liens peuvent s'établir entre deux particules) mais il satisfait aux hypothèses du modèle de percolation. Toutefois, la raison pour laquelle l'exposant du module élastique correspond à la valeur de percolation tandis que l'exposant de viscosité s'en écarte, n'est pas claire. Quel que soit le mécanisme supposé, il repose sur l'interpénétration des couronnes de polymère.

4.4 Matériaux formés à partir de billes greffées

L'étude rhéologique des suspensions concentrées montre qu'une transition de gélification se produit dès que les billes greffées sont suffisamment proches pour permettre le pontage des surfaces de silice par le polymère. Les gels ainsi formés ont ceci de particulier que

les points de réticulations ne sont pas situés dans le volume de la matrice polymère mais uniquement à la surface des billes de silice.

Après évaporation de l'intégralité du solvant de la suspension, il reste un film souple et élastique. Ce type de matériau avait déjà été obtenu par P. Auroy^[10, 13] avec des particules de silice greffées de rayon 1100 Å. La taille des billes de silice est environ dix fois plus petite dans les échantillons que nous fabriquons ($R = 150$ Å), c'est-à-dire comparable à celle des charges utilisées couramment pour renforcer des élastomères. Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés mécaniques de ce composite formé de particules de silice dispersées dans une matrice en silicone obtenu par séchage d'une suspension colloïdale.

Généralement, la silice est introduite dans le PDMS par simple mélange, le mode d'introduction que nous utilisons est original car il permet d'éviter l'agrégation des particules. Ce procédé comporte deux étapes :

a) La fabrication d'un nanocomposite qui réuni à l'échelle d'une particule colloïdale les constituants du matériau.

b) L'assemblage dans un deuxième temps des particules colloïdales en un objet de taille macroscopique dont la microstructure est connue et contrôlée.

Nous commençons dans cette partie par décrire le protocole expérimental, en précisant les conditions dans lesquelles sont réalisés les échantillons. Nous nous intéressons ensuite à la structure des films avant de présenter les résultats des essais de traction. Nous discutons pour finir des différents aspects du renforcement dans ce type de matériau.

4.4.1 Mode de fabrication

On fabrique des films d'épaisseur 0.3 à 0.5 mm en séchant dans un moule une suspension de billes greffées jusqu'à évaporation totale du solvant. Pour obtenir des échantillons de bonne qualité, il faut satisfaire à certaines contraintes :

a) Le moule doit être réalisé dans un matériau sur lequel l'adhésion du PDMS

n'est pas trop forte afin de pouvoir décoller le film sans difficulté. Nous avons utilisé un moule en téflon.

b) La concentration choisie pour la suspension que l'on met à évaporer résulte d'un compromis. Si elle est trop élevée, on prend le risque de faire gélifier les colloïdes en les manipulant avant de les verser dans le moule, en les aspirant avec une pipette par exemple. Si elle est trop faible, beaucoup de matière est perdue par dépôt sur les parois du moule. La concentration que nous avons utilisée pour fabriquer les échantillons est de l'ordre de 0.08 g/cm^3 .

c) Le solvant utilisé pour évaporer la suspension doit être choisi en fonction de sa tension de surface. Ce point est très important. Comme nous l'avons déjà mentionné, les billes greffées s'adsorbent à la surface de solvants qui, comme le toluène, ont une énergie de surface supérieure à celle du PDMS (27 mJ/m^2 contre 21 mJ/m^2). La surconcentration locale qui en résulte provoque la gélification en surface de la suspension. L'interface est élastique, au lieu d'avoir un comportement liquide et de former un plan horizontal qui s'abaisse au cours de l'évaporation. Elle s'accroche aux bords du moule au niveau le plus haut occupé par la suspension et forme une surface courbe tendue à partir de ce point. Il en résulte que l'essentiel des colloïdes sèche sur les parois du moule. Pour éviter cela, il convient d'utiliser un solvant dont l'énergie de surface est faible. Nous avons choisi l'hexane ($\gamma = 18.4 \text{ mJ/m}^2$) qui présente en outre l'avantage d'être très volatil.

d) Il faut enfin que l'évaporation soit lente, comparée aux temps de relaxation et de diffusion du système, pour que la structure figée dans le matériau soit proche d'une structure d'équilibre. En agissant de la sorte, on évite aussi la formation en surface d'une "peau" alors que la suspension est encore liquide en volume. Nous avons laissé l'évaporation se faire à l'air libre et à température ambiante, ce qui prend environ un jour. Le film est ensuite laissé une journée sous pression réduite (20 mbar) pour retirer le reste de solvant.

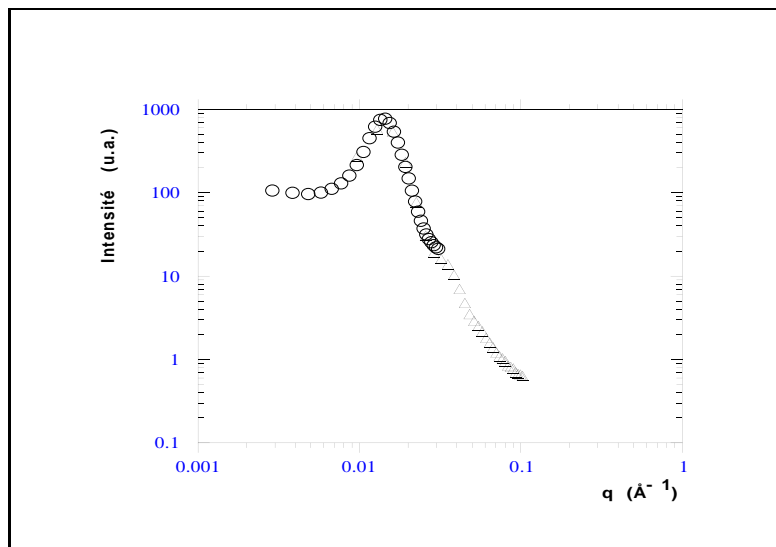


FIG. 4.28 - *Intensité diffusée par un film formé par séchage d'une suspension de billes greffées. Les particules de silice ont un rayon de 150 Å, leur fraction volumique est de 38%. Echelle logarithmique.*

4.4.2 Structure des élastomères chargés

Nous avons déterminé par Diffusion de neutrons aux Petits Angles¹¹ la structure des charges dans un film. L'échantillon dont l'intensité diffusée est présentée sur le spectre (4.28) a été fabriqué à partir de colloïdes dont les caractéristiques sont :

- le cœur de silice a un rayon de 150 Å
- le PDMS greffé a pour masse moléculaire $M_w = 160000$ et pour indice de polydispersité $I_w \simeq 2$.
- le taux de greffage est $\Gamma = 8 \text{ mg/m}^2$. La quantité de polymère est telle que la fraction volumique en silice dans le matériau est $\Phi = 38 \%$. La distance centre à centre séparant deux particules est $\delta = 330 \text{ Å}$, en les supposant réparties en réseau cubique simple.

Le spectre (4.29) représente le facteur de structure des particules dans le film obtenu en divisant l'intensité diffusée par celle d'une suspension diluée de particules dans de l'huile silicone, solvant ayant le même indice que le PDMS. Nous lui avons superposé

11. Ces expériences ont été réalisées sur le spectromètre PACE du Laboratoire Léon Brillouin.

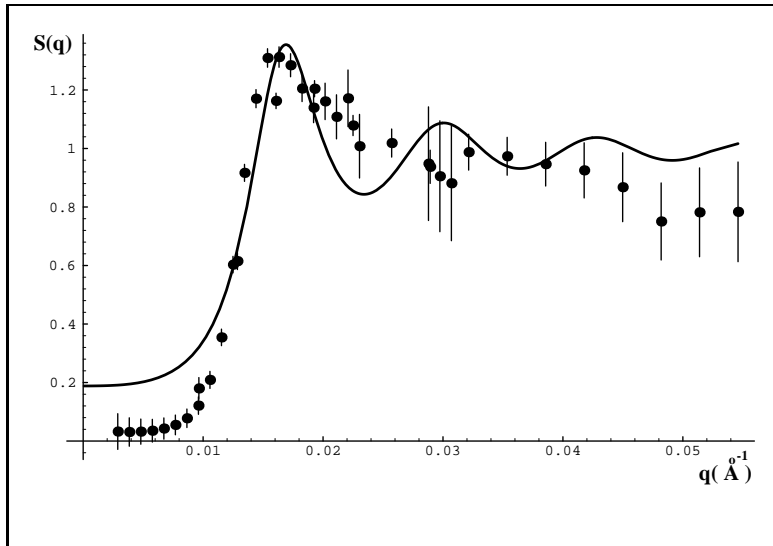


FIG. 4.29 - *Facteur de structure des particules de silice ($R=150 \text{ \AA}$, $\Phi = 0.38$) contenues dans un film formé par séchage d'une suspension de billes greffées. En trait plein, le facteur de structure calculé d'une suspension de sphères dures ($R=280 \text{ \AA}$, $\Phi = 0.36$).*

un facteur de structure calculé à partir d'un modèle de sphères dures^[8] en prenant $R_{SD} = 280 \text{ \AA}$ pour le rayon des sphères et $\Phi_{SD} = 0.36$ pour leur fraction volumique. Les éléments caractéristiques de ces spectres sont les suivants :

a) La position du pic $q_{pic} = 0.17 \text{ \AA}^{-1}$ qui traduit la distance moyenne δ_{moy} séparant deux particules. Un ordre de grandeur est fourni par la relation $\delta_{moy} \simeq \frac{2\pi}{q_{pic}}$. La valeur calculée vaut $\delta_{moy} = 370 \text{ \AA}$, elle est proche de $\delta = 330 \text{ \AA}$, obtenu à partir de la composition du film.

b) La hauteur du pic est très dépendante de l'ordre local qui règne dans une suspension de sphères dures, donc de la fraction volumique. La courbe calculée a été obtenue en prenant une fraction volumique proche de la fraction volumique réelle ($\Phi_{SD} = 36 \%$ contre $\Phi = 38 \%$).

c) Au delà du pic, on ne retrouve pas sur la courbe expérimentale les oscillations de la courbe calculée. Cela peut être dû à de nombreux facteurs, la polydispersité du rayon des particules par exemple. Une autre hypothèse consiste à dire qu'il y a perte des corrélations pour les valeurs de q considérées, c'est-à-dire à des échelles inférieures à la distance interparticulaire.

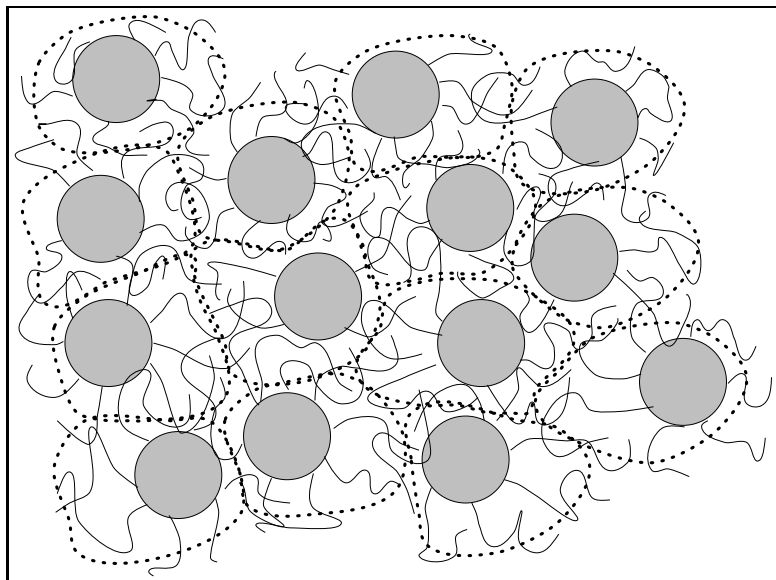


FIG. 4.30 - *Représentation schématique de la structure des particules de silice dans un film formé par séchage d'une suspension de billes greffées. Les chaînes de PDMS appartenant à différentes particules s'interpénètrent et forment un milieu continu. Dans celui-ci, les billes de silice associées à la couronne de PDMS occupent toujours le même volume (figuré en pointillé). A l'intérieur de ce volume, la position du cœur est aléatoire.*

d) La partie la plus remarquable du spectre est la région des petits vecteurs de diffusion qui traduit la structure à grande échelle. L'intensité du facteur de structure y est pratiquement nulle et s'écarte très sensiblement de celle d'une suspension de sphères dures. Cela traduit le fait que les colloïdes greffés forment, après évaporation du solvant, un système incompressible. Cette situation est tout à fait identique à celle d'un fondu de copolymères^[41], système également incompressible pour lequel l'intensité diffusée est nulle quand le vecteur de diffusion tend vers zéro.

Il ressort de cette analyse que la structure du film est bien celle d'un empilement compact de billes greffées. Le volume occupé par un ensemble cœur/couronne est constant ; dans ce volume, la particule de silice a une position quelconque. A grande échelle, les billes de silice sont réparties de manière homogène et forment une structure incompressible. Ainsi dans ce type de composite, chaque charge est liée indissociablement à un certain volume de la matrice, propriété qui demeure sous étirement. Cette situation est différente de celle rencontrée pour la plupart des caoutchoucs, dans lesquels le déplacement des charges est indépendant de celui de la matrice.

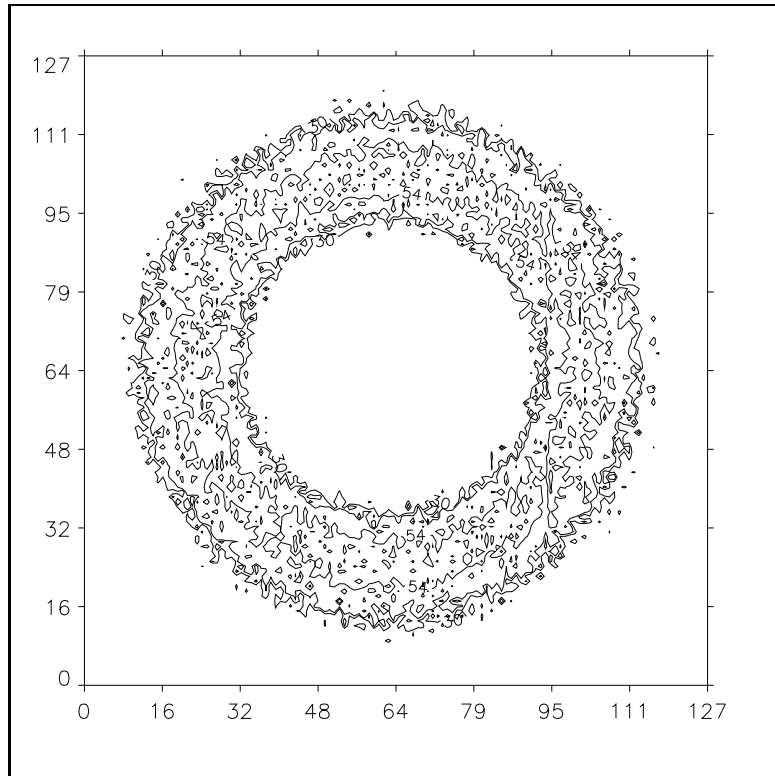


FIG. 4.31 - *Figure de diffusion bidimensionnelle (lignes iso-intensité) d'un film formé par séchage d'une suspension de billes greffées avant étirement. Les particules de silice ont un rayon de 150 Å, leur fraction volumique est de 38%.*

Sous étirement, la structure du film est modifiée. La déformation des taches de diffusion peut être suivie sur un détecteur bidimensionnel¹². L'état non étiré ($\lambda = 1$) est présenté sur le spectre (4.31). Nous retrouvons sous la forme d'un anneau le pic de corrélation décrit plus haut.

Pour des élongations faibles ($\lambda = 1.7$), le spectre se déforme et prend une allure elliptique. L'intensité est affaiblie dans la direction perpendiculaire à l'étirement, si bien que le tracé des lignes iso-intensité fait apparaître deux strates (voir figure 4.32).

A des élongations supérieures ($\lambda = 3$), les strates se rapprochent de l'origine. Au centre de chacune d'elle, dans la direction de l'étirement, l'intensité diminue progressivement de telle sorte que le spectre présente quatre maxima (voir figure 4.33).

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Y. Rharbi^[80, 81] sur des systèmes présentant le même type de géométrie. Il est possible d'interpréter l'évolution des spectres

12. Les résultats de DNPA présentés dans cette section ont été obtenus en collaboration avec Y. Rharbi sur le spectromètre PAXY du Laboratoire Léon Brillouin.

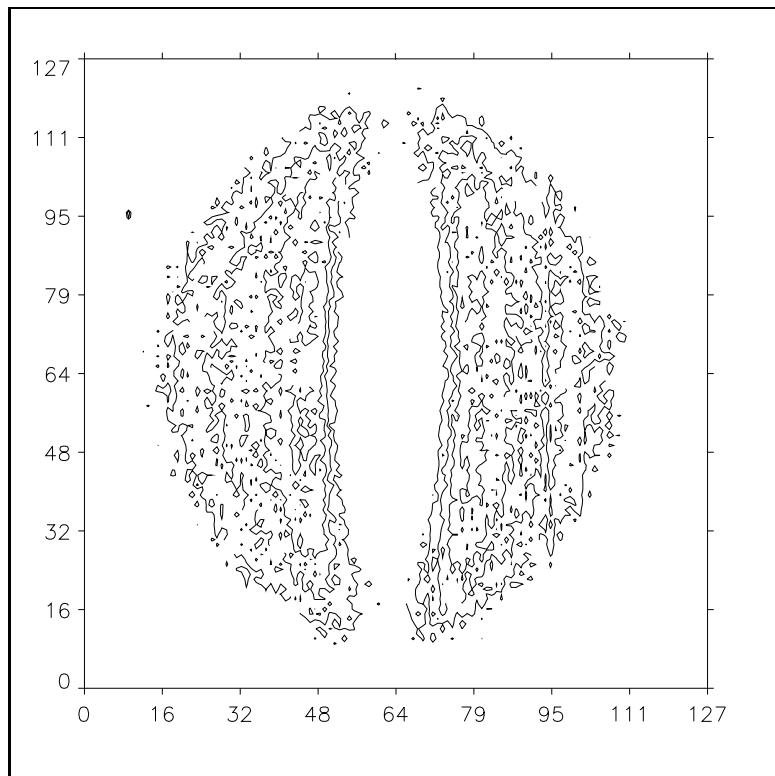


FIG. 4.32 - *Figure de diffusion bidimensionnelle (lignes iso-intensité) d'un film formé par séchage d'une suspension de billes greffées après étirement d'un facteur $\lambda = 1.7$. La direction de l'étirement est suivant l'horizontale. Les particules de silice ont un rayon de 150 \AA , leur fraction volumique est de 38%. L'intensité est concentrée au niveau de deux strates.*

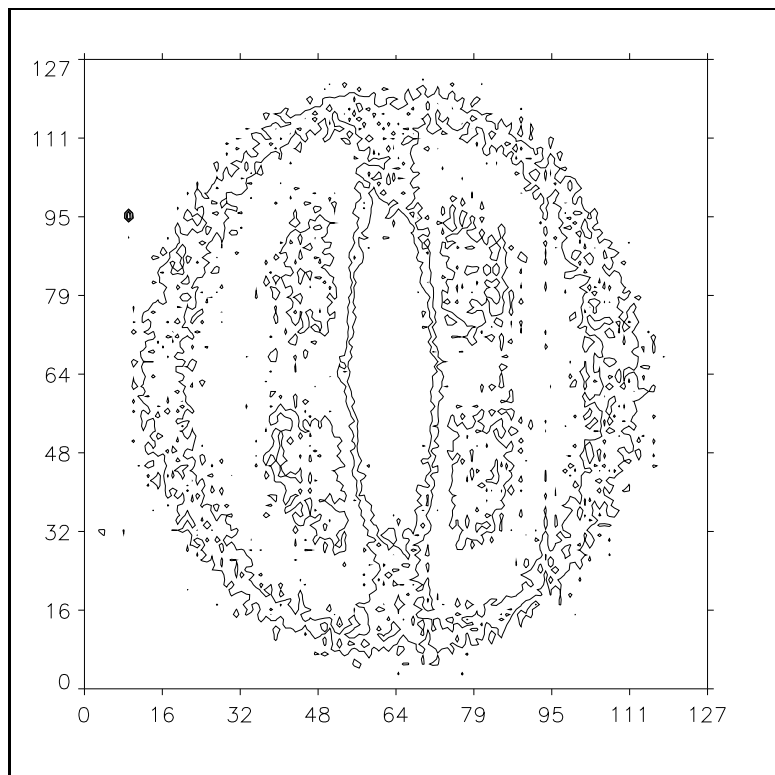


FIG. 4.33 - *Figure de diffusion bidimensionnelle (lignes iso-intensité) d'un film formé par séchage d'une suspension de billes greffées après étirement d'un facteur $\lambda = 3$. La direction de l'étirement est suivant l'horizontale. Les particules de silice ont un rayon de 150 \AA , leur fraction volumique est de 38%. L'intensité est concentrée au niveau de quatre taches.*

en fonction de l'étirement de la manière suivante. Pour des élongations faibles, la déformation du matériau est globalement affine, c'est-à-dire qu'elle reproduit à l'échelle microscopique les mouvements macroscopiques de la matière. Les billes de silice constituent une exception, car si le déplacement de leur centre de masse obéit à cette règle, leur forme reste inchangée (sphérique). Dans ces conditions, le facteur de structure, circulaire au repos, se transforme en ellipse allongée dans le sens perpendiculaire à l'étirement. Les extrémités du grand axe de cette ellipse correspondent à des vecteurs de diffusion pour lesquels le facteur de forme des billes de silice (qui demeure identique) décroît rapidement. Ainsi, l'intensité totale, produit de facteur de forme et du facteur de structure, est-elle plus faible dans la direction perpendiculaire à l'étirement, ce qui conduit à une figure de diffraction présentant deux strates (figure 4.32).

Pour des élongations plus importantes, la déformation ne peut plus être affine. En effet, cela obligerait le centre de deux particules de silice à se rapprocher d'une distance inférieure à un diamètre, ce qui est impossible, vu que les sphères de silice sont impénétrables et indéformables. Il se produit donc, à l'échelle locale, un mouvement de matière qui a pour conséquence de détruire les corrélations dans la direction parallèle à l'étirement. Cet effet serait à l'origine de l'affaiblissement de l'intensité au centre des strates citées précédemment et de l'apparition de quatre taches sur la figure de diffraction (voir spectre 4.33).

Cette interprétation implique que, dans un élastomère dont les charges seraient ordonnées au repos, l'ordre serait détruit sous étirement.

4.4.3 Essais de traction

Nous avons réalisé des mesures en traction sur des films formés à partir de suspensions séchées de billes greffées¹³. Les expériences ont été faites sur des éprouvettes qualibrées de

13. Ces mesures ont été faites au Centre de Recherche des Carrières de Rhône-Poulenc sous la direction de A. Pouchelon.

dimension 50*8 mm. Les caractéristiques des échantillons sont indiquées dans le tableau en page 225.

- Les deux échantillons Sil48% et Sil35% ont été réalisés par séchage, comme indiqué précédemment, sans ajout de polymère libre. C'est le taux de greffage, valant respectivement $\Gamma = 5.2 \text{ mg/m}^2$ et $\Gamma = 9 \text{ mg/m}^2$, qui détermine les fractions de silice et de PDMS. Le rayon des particules est $R = 150 \text{ \AA}$. Les moyennes portent respectivement sur 5 et sur 3 éprouvettes.
- L'échantillon Sil17% a été obtenu en ajoutant du polymère libre à des billes greffées en suspension (rayon $R = 150 \text{ \AA}$, taux de greffage $\Gamma = 5.2 \text{ mg/m}^2$). La quantité de polymère introduite représente 64 % du volume total de l'échantillon. On a utilisé un copolymère PolyDiméthylSiloxane/PolyMéthylVinylSiloxane, que l'on a réticulé à haute température (100 °C) en présence de peroxyde de benzoyle. Le solvant dans lequel a été effectué le mélange avec les colloïdes est de la MéthylÉthylCétone que l'on a choisie pour son caractère polaire, afin d'assurer une meilleure stabilité de la suspension pendant le séchage. Le matériau que l'on obtient est un élastomère réticulé, chargé avec des billes de silices greffées. On note que la concentration en colloïdes est supérieure au seuil de gélification, ce qui signifie que les billes greffées forment un réseau qui donnent à l'échantillon des caractéristiques élastiques avant la réticulation. La moyenne porte sur 2 éprouvettes.
- L'échantillon Sil0% (une éprouvette) sert de référence pour le précédent. Il est fabriqué à partir du copolymère PolyDiméthylSiloxane/PolyMéthylVinylSiloxane réticulé mais non chargé.
- L'échantillon EVC est un composite silicone/silice fabriqué suivant une recette industrielle, ce qui permet de situer les performances des autres échantillons. La

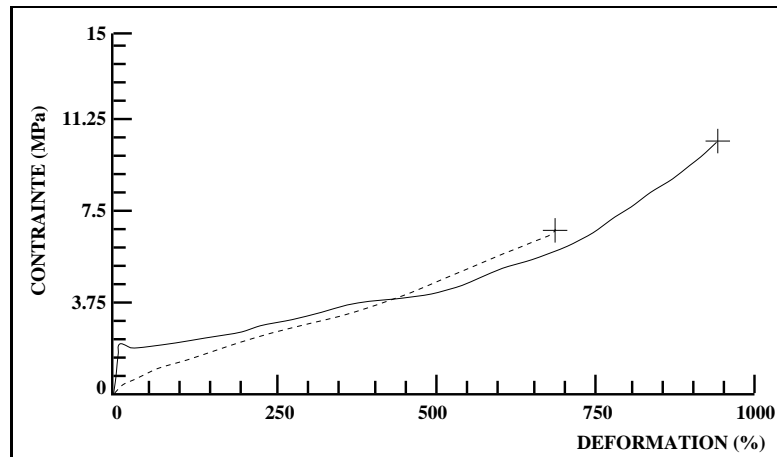


FIG. 4.34 - Courbes de traction d'échantillons fabriqués par évaporation d'une suspension de billes greffées. En trait plein, la fraction volumique en silice vaut 48 %; en pointillé elle est de 35%. Les particules de silice ont pour rayon $R = 150 \text{ \AA}$ et le polymère une masse $M_w = 160000$.

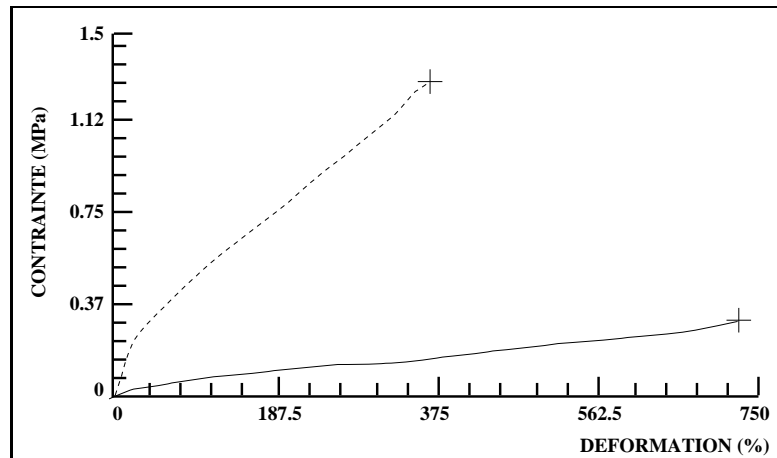


FIG. 4.35 - Courbes de traction d'un élastomère chargé avec des billes greffées (en pointillé) et d'un élastomère non chargé (en plein). Le premier échantillon contient 64 % en volume d'une gomme vinylée que l'on a réticulée. Le reste du matériau est constitué de particules de silices de rayon $R = 150 \text{ \AA}$ sur lesquelles on a greffé du polymère de masse $M_w = 160000$. Le taux de greffage est de $\Gamma = 5.2 \text{ mg/m}^2$.

moyenne porte sur 3 éprouvettes.

Echantillon	Φ_{silice}	Surface spécifique (m^2/g)	Module (MPa)	Valeurs à la rupture	
				Contrainte max (MPa)	Elongation max (%)
Si148%	0.48	70	24 ± 7	9 ± 1	860 ± 120
Si135%	0.35	55	1.3 ± 0.4	5 ± 1.6	630 ± 50
Si117%	0.17	31	1.0 ± 0.13	1.3 ± 0.14	320 ± 70
Si10%	0	0	0.11	0.33	730
EVC	0.10	30	2.4	5.7 ± 0.3	703 ± 25

Les modules sont déterminés à partir de la tangente à l'origine des courbes de traction. Les contraintes à la rupture sont calculées en divisant la force par la section de l'éprouvette

au repos.

Les courbes de traction sont présentées sur les figures (4.34) et (4.35). On remarque que :

a) Pour les élastomères contenant des silices greffées, les caractéristiques à la rupture sont d'autant meilleures que la fraction volumique de la silice est importante. Que ce soit pour l'élongation maximale ou la contrainte maximale, on peut classer les échantillons de la série "Sil" en fonction du taux de silice qu'ils contiennent.

b) On note toutefois une exception à cette tendance, l'élastomère non chargé a une élongation de 730 %, bien supérieure à l'échantillon chargé équivalent. Toutefois, comme son module est plus faible, pour pouvoir comparer leurs valeurs ultimes, il faut considérer l'énergie stockée à la rupture. Elle est de 2.45 mJ/mm^3 pour le film qui contient des billes greffées contre 1.25 mJ/mm^3 pour celui qui n'en contient pas. L'effet renforçant des billes greffées est donc également sensible sur cet échantillon qui contient une proportion relativement faible (17 %) de silice.

c) La fraction volumique en silice n'est pas le seul élément qui permette d'interpréter les résultats de traction. Du fait de la couronne de polymère qui entoure les charges, celles-ci sont dispersées dans la matrice et ne sont jamais en contact direct. C'est la raison pour laquelle des matériaux contenant une grande quantité de silice (48 % en volume) supportent des allongements importants (860 %). Nous avons essayé de fabriquer des échantillons de même composition que ceux de la série "Sil" à partir de PDMS libre et de silice de Stöber nue. Les deux constituants sont mélangés dans de la DiEthylCétone (la suspension est alors stable) puis le solvant est évaporé. Contrairement au cas où les billes sont greffées, le matériau formé est cassant car la silice s'est agrégée pendant le séchage. Cette expérience montre l'importance du degré d'homogénéité du mélange silice/PDMS sur les caractéristiques de l'élastomère.

d) Les résultats de traction dépendent également de la taille des chaînes de PDMS qui sont greffées à la surface de la silice. A titre de comparaison nous avons accroché des chaînes courtes de PDMS (trois unités siloxane) sur des billes de silice, ce qui est suffisant pour empêcher qu'elles ne s'agrègent. Un échantillon de même composition que Sil48% contenant ce type de charge a une consistance pâteuse. Il n'y a pas formation de matériau élastique et des essais de traction sont impossibles à réaliser.

e) L'échantillon industriel a des caractéristiques globales comprises entre celles de Sil35% et Sil48%. La quantité de silice qu'il contient est bien plus faible (10%), il s'agit de silice "structurée" (présente sous forme d'agrégats fractals) ayant une qualité de surface différente de celles des silices de Stöber (elle est plus adsorbante pour le PDMS).

4.4.4 Renforcement par des colloïdes greffés

A des concentrations en silice de l'ordre de 15%, les essais de tractions ont montré que l'effet renforçant des billes greffées est moins bon que celui des charges structurées utilisées dans l'échantillon industriel. Ce résultat est trop ponctuel pour conclure, il serait bon d'étudier plus précisément le mode d'action des particules greffées, notamment en ce qui concerne :

- l'importance de la surface spécifique. Introduire des particules sans les agréger dans une matrice élastomère permet d'obtenir de grandes surfaces de contact entre le PDMS et la silice. Dans ces conditions, les interactions au niveau de l'interface entre les charges et la matrice ont une forte influence sur les caractéristiques globales du matériau. Pour étudier cet effet, et comparer les billes greffées aux silices industrielles, il faut connaître la qualité de la surface (acidité et nombre des silanols). Cela demande de contrôler la pollution éventuelle de la silice pendant le greffage ou d'effectuer par la suite un traitement pour obtenir une surface bien définie. Pour tirer le meilleur parti du fait que les billes greffées sont dispersées dans la matrice, il peut être intéressant également

de diminuer la taille de leur cœur de silice.

- l'influence de l'état d'agrégation. Contrairement à des agrégats fractals qui emmagasinent de l'énergie élastique en se déformant, les billes greffées sont rondes et ne peuvent contribuer de cette manière au renforcement. Pour juger de l'importance de cet effet, il faudrait comparer des matériaux contenant des particules greffées dispersées à d'autres dont les charges seraient faites de la même silice mais agrégées de manière contrôlée.

- l'influence de la couronne de polymère. De même qu'un agrégat établi, du fait de sa nature fractale, des connexions dans la matrice, les billes recouvertes de longs polymères greffés favorisent la formation de liens entre les charges. La liaison est assurée par les chaînes qui pontent deux particules, suivant le mécanisme qui a permis d'interpréter le phénomène de gélification. Nous savons qu'un greffage dense de chaînes courtes détruit cet effet. Il peut être intéressant d'étudier les propriétés renforçantes en fonction de la masse du PDMS greffé. Par ailleurs, pour rendre plus solide les connexions entre charges, il est envisageable d'établir une liaison covalente au niveau de l'interface silice/PDMS à la place d'une liaison par adsorption ou encore de réticuler la couronne avec la matrice.

A des concentrations en silice supérieures à 35%, les élastomères formés de billes greffées (exclusivement) sont particulièrement intéressants. En premier lieu, c'est dans ce régime que nous avons obtenus des échantillons dont les caractéristiques mécaniques sont meilleures ou comparables à celles de l'échantillon industriel. En second lieu, ce sont des matériaux nouveaux par la proportion de silice qu'ils contiennent ainsi que par leur aspect transparent. Ces caractéristiques peuvent être exploitées pour obtenir des élastomères ayant une bonne tenue en température et des propriétés optiques.

Pour introduire une grande quantité de silice dans un matrice silicone, le procédé qui consiste à greffer du polymère sur la silice avant puis à assembler les particules traitées semble prometteur. Il présente l'avantage que, sous étirement, les charges en se déplaçant

restent liées à une partie de la matrice (correspondant au volume de la couronne). Ainsi, elles glissent les unes sur les autres et le matériau reste homogène à une échelle locale.

Nous pensons que les proportions en silice de l'échantillon Sil48% sont assez proches de l'optimum, car pour des concentrations supérieures, il peut se créer des chemins de percolation entre les particules, ce qui conduirait à un matériau cassant. Toutefois, il reste de nombreuses études à faire concernant ce régime qui devraient permettre d'améliorer sensiblement les performances de Sil48%.

- Il faut contrôler l'état de surface de la silice afin qu'elle soit la plus adsorbante possible. Ce point a déjà été évoqué plus haut.

- Il est intéressant d'étudier l'influence de l'agencement des charges (de manière ordonnée ou non) sur les propriétés mécaniques des matériaux. D'après les études faites sur des systèmes ayant une structure en étoile (voir chapitre 1), les colloïdes ayant une couronne de polymère dense s'ordonnent plus facilement. Il devrait donc être possible d'augmenter le caractère ordonné des charges dans un élastomère en utilisant des billes sur lesquelles sont greffées de manière dense des chaînes courtes de PDMS. Nous savons, toutefois, que cela a un effet négatif sur l'adhésion entre billes greffées. Il y a peut-être un optimum à trouver. Par ailleurs, il est possible que, sous un étirement moyen, l'ordre disparaisse dans l'élastomère (voir page 224) et soit donc sans conséquence sur les caractéristiques ultimes.

- Dans les cas où l'adhésion entre particules ne semble pas suffisante, par exemple quand la couronne est très dense, il est envisageable de réticuler le polymère et de créer ainsi des nœuds de réseau dans le volume de la matrice.

Nous pensons, toutefois, qu'il est préférable que les points de réticulation soient en surface de la silice. Dans ce cas, leur répartition est liée à celle des particules, qui est assez homogène, alors que l'usage d'agents réticulants en volume conduit généralement à des

gels hétérogènes^[85].

Les matériaux formés en séchant des suspensions de billes greffées ont une structure interne particulière. A petite échelle, les cœurs de silice occupent des positions fluctuantes tandis qu'ils paraissent répartis uniformément à grande échelle. Des mesures en traction montrent que le module et les caractéristiques ultimes augmentent avec la fraction volumique en silice. Les matériaux formés exclusivement de billes greffées, du fait de leur structure particulière, restent élastiques pour des proportions en silices aussi élevées que 48%. Il serait intéressant d'étudier plus en détail des élastomères formés pour moitié de silice et dont les charges auraient été traitées préalablement afin de pouvoir réagir avec les extrémités du polymère. Cela peut être un procédé pour mieux répartir les points de réticulation dans l'élastomère.

Nous avons suivi au long de ce chapitre, l'évolution des propriétés rhéologiques puis mécaniques de suspensions de billes greffées dont on augmente la concentration jusqu'à retirer totalement le solvant. Au cours de ce processus, les propriétés que l'on observe sont de plus en plus marquées par la présence du cœur de silice dans les colloïdes. En suspension diluée, les interactions inter-particulaires sont peu sensibles à la structure des régions profondes de la couche de polymère. Pour des concentrations plus élevées, l'influence des billes de silice est d'abord due à leur volume, impénétrable au polymère. Elle est ensuite due à leur surface sur laquelle les chaînes peuvent s'adsorber et ponter ainsi les colloïdes entre eux. On observe alors une gélification des suspensions : la transition se caractérise par une divergence de la viscosité en fonction du temps (suivant une loi de puissance d'exposant 2.9) et ensuite par l'apparition d'un module élastique (dont la croissance au cours du temps suit une loi de puissance d'exposant 1.9).

L'histoire de la suspension au cours du séchage détermine la structure, qui reste figée, des films que l'on forme par l'évaporation du solvant. Les matériaux obtenus contiennent des particules sphériques dispersées de manière homogène dans une matrice en silicone. Des essais de traction montrent que le module, l'élongation à la rupture et la contrainte à la rupture augmentent avec la fraction de silice.

Mais la fraction de silice n'est pas le seul élément à intervenir dans les caractéristiques mécaniques des matériaux formés à partir de billes de silices greffées. Parmi les autres paramètres importants, citons le fait que les charges sont bien réparties dans la matrice et qu'elles restent séparées même sous étirement. Il est vraisemblablement possible d'augmenter l'ordre suivant lequel sont disposées les billes de silice en utilisant des particules greffées dont la couronne de polymère est dense. La question se pose de savoir si une corrélation structurale plus importante se traduit, d'un point de vue mécanique, par une meilleure répartition des contraintes. Mais l'intérêt de ce type de structure peut se trouver limité si l'ordre est détruit sous élongation.

Dans les élastomères formés exclusivement de billes greffées, les points de réticulation, ou leurs équivalents, sont situés à la surface des billes de silice. Cela permet, dans une certaine mesure, de mieux contrôler leur répartition, en comparaison avec les gels usuels réticulés chimiquement. Ce point mérite d'être étudié.

Enfin, un des aspects les plus prometteurs de cette étude concerne les matériaux contenant une fraction volumique importante de silice (proche de celle à l'empilement compact). Leur structure et leur composition sont nouvelles et leurs propriétés mécaniques sont bonnes ; certaines de leurs caractéristiques (optiques par exemple) pourraient être exploitées pour des applications.

Conclusion

Après avoir synthétisé des billes chevelues formées d'un cœur de silice sur lequel sont greffées de longues chaînes de PolyDiméthylSiloxane, nous avons cherché, à travers cette étude, à faire apparaître les éléments essentiels de leur structure, de leurs interactions et de leurs propriétés rhéologiques et mécaniques.

Pour être en mesure de fabriquer des particules de silice greffées, il s'est avéré nécessaire de connaître en détail les conditions de stabilité des suspensions et d'établir le diagramme de phase de billes de silice nues dans de la DiEthylCétone en présence de chaînes de PDMS libres. En outre, nous avons mis en évidence que la réactivité de la surface des silices dépend de leur mode de fabrication : pour les échantillons que nous avons étudiés, elle diminue avec la taille des particules. Cette difficulté a pu être résolue en catalysant la réaction de greffage avec une amine. Nous avons tenu compte de ces différentes contraintes, de stabilité colloïdale et de chimie, pour mettre au point un procédé permettant d'attacher, par une extrémité, du PolyDiméthylSiloxane sur des billes de silice de 150 Å de rayon.

La quantité de polymère accroché à l'interface est déterminée par spectroscopie d'absorption infra-rouge. Sur des particules de rayon 150 Å sont greffées environ une cinquantaine de chaînes de PDMS de masse $M_w = 150000$. Des informations plus précises sur la structure sont obtenues par diffusion de neutrons aux petits angles. En particulier, nous avons mesuré l'épaisseur de la couronne qui s'étend typiquement sur une distance de 500 Å à partir du centre. La comparaison entre différents modèles de profil interfacial a permis d'établir que la concentration en monomères décroît avec la distance au centre. En choisissant un mélange de solvants de composition isotopique appropriée, il est possible d'observer séparément le cœur du colloïde et sa couronne. La confrontation des spectres obtenus dans les deux contrastes permet de déterminer l'état de dispersion de la suspension.

Nous avons ainsi vérifié que les particules greffées synthétisées dans une cétone ne sont pas agrégées.

Les propriétés rhéologiques des suspensions, pour des concentrations inférieures à la concentration de recouvrement, sont cohérentes avec la description structurale. D'une part, le volume hydrodynamique déterminé à partir de la viscosité spécifique est celui d'une sphère de rayon 500 Å. D'autre part, la variation de la viscosité en fonction de la concentration suit un comportement intermédiaire entre celui de polymères linéaires et de sphères dures, ce qui s'explique par la présence de la couronne de PDMS, qui est facilement déformable.

Pour des concentrations supérieures à la concentration de recouvrement, une transition sol-gel se produit dans les suspensions de billes greffées. Le gel ne peut être dissout par ajout de solvant : ce phénomène est irréversible. Il n'est observé sur aucun autre système ayant une structure en étoile. Nous l'attribuons à un mécanisme de pontage qui a lieu quand une chaîne de PDMS s'adsorbe simultanément sur deux particules. Cela n'est possible que dans des conditions où les couronnes s'interpénètrent largement. Nous avons suivi l'évolution de la viscosité, puis du module élastique d'une suspension en cours de gélification. Au voisinage du point de gel, un comportement critique en loi de puissance est observé ; l'exposant de la viscosité est égal à 2.9 et celui du module élastique à 1.9.

Du fait de l'adsorption du PDMS sur la silice, les billes greffées peuvent se lier entre elles, ce qui permet, par évaporation du solvant, de fabriquer des matériaux élastiques sans qu'il soit nécessaire de réticuler la matrice polymère. L'élastomère obtenu contient des charges de silice rondes réparties de manière homogène. Des essais de tractions ont montré que de tels matériaux ont des propriétés mécaniques intéressantes dans la limite des grandes fractions volumiques en silice, proches de celles à l'empilement compact.

Dans ces différents résultats, et c'est là un fait marquant, les propriétés liées à la surface de la silice apparaissent de manière récurrente. Notre objectif était précisément de modifier

cette surface y attachant de longues chaînes de polymère afin de lui donner des propriétés nouvelles. Nous constatons que la présence du PolyDiméthylSiloxane à l'interface ne fait pas disparaître les caractéristiques initiales de la silice nue. Elles se manifestent dans la plupart de nos résultats, en particulier dans ceux qui concernent la réaction de greffage du polymère, la stabilité des suspensions concentrées et les caractéristiques mécaniques des matériaux formés à partir de billes greffées.

Dans le système que nous avons étudié, ainsi que dans tous ceux formés de matière à l'état divisé, les phénomènes de surface ont une importance considérable. Dans le cas des billes greffées, l'interface conjugue les propriétés de la couche de polymère et celles de la surface de silice. C'est pourquoi, il est essentiel d'être en mesure de contrôler à la fois les caractéristiques de la première (en choisissant convenablement la longueur des chaînes, leur polydispersité et le taux de greffage) mais aussi de la seconde (en adaptant l'acidité des silanols, en réalisant des traitements pour modifier l'énergie d'adsorption).

La modification de ces paramètres permet d'envisager de nombreuses études. En variant la densité du greffage et en utilisant des chaînes courtes, il doit être possible d'augmenter l'ordre dans les suspensions. La nature de la surface, suivant qu'elle est adsorbante ou non, peut permettre de contrôler l'apparition de forces attractives. Agir sur la forme du profil de concentration des monomères dans les couronnes doit être un moyen de modifier la façon dont elles s'interpénètrent et donc d'établir des connexions différentes dans les matériaux formés par séchage.

La liste que nous venons d'amorcer témoigne de la richesse de ce système : il permet d'aborder de nombreux problèmes fondamentaux au carrefour entre la physique des colloïdes, des polymères et des matériaux. Au delà de leur intérêt scientifique, les études qu'il suggère restent toujours très proches des applications et laissent espérer une génération de matériaux transparents, fortement extensibles, à fort module et résistant à la chaleur.

Bibliographie

- [1] M. Adam, M. Delsanti, D. Durand, G. Hild, J.P. Munch, "Mechanical properties near gelation Threshold, comparison with classical and 3d percolation theories". *Pure and Appl. Chem.* **53** (1981), pp 1489-1494.
- [2] M. Adam, L.J. Fetters, W.W. Graessley, T.A. Witten, "Concentration dependence of static and dynamic properties for polymeric stars in good solvent". *Macromolecules* **24** (1991), pp 2434-2440.
- [3] C. Allain, L. Salomé, "Hydrolysed polyacrilamide/ Cr^{3+} gelation". *Polymer Communications* **28** (1987), pp 109-112.
- [4] C. Allain, L. Salomé, "Gelation of semidilute polymer solutions by ion complexation". *Macromolecules* **23** (1990), pp 981-987.
- [5] L.H. Allen, E. Matijevic, "Stability of colloïdal silica". *J. Colloid Interface Sci.* **31** (1969), pp 287-296.
- [6] M.A. Anderson, A.J. Rubin, "Adsorption of inorganics at solid-liquid interface". Ann Arbor Science(1981).
- [7] D. Andrew, R. Jones, B. Leary, D.V. Boger, "The rheology of a concentrated colloïdal suspension of hard spheres". *J. Colloid Interface Sci.* **147** (1991), pp 479-495.
- [8] N.W. Ashcroft, J.Lekner, "Structure and resistivity of liquid metals". *Phys. Rev.* **145** (1966), pp 83-90.
- [9] M. Aubouy, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (1995).
- [10] P. Auroy, Thèse de doctorat de l'Université Paris IX Orsay (1990).
- [11] P. Auroy, L. Auvray, L. Léger, "Structures of end-grafted polymer layers: a SANS study". *Macromolecules* **24** (1991), pp 2523-2528.
- [12] P. Auroy, L. Auvray, L. Léger, "Building of a grafted layer. Role of the concentration of free polymers in the reaction bath". *Macromolecules* **24** (1991), pp 5158-5165.
- [13] P. Auroy, L. Auvray, L. Léger, "Silica particles stabilized by long grafted polymer chains". *J. Colloid Interface Sci.* **150** (1992), pp 187-194.
- [14] P. Auroy, Y. Mir, L. Auvray, "Local structure and density profile of polymer brushes". *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992), pp 93-95.

- [15] L. Auvray, P. Auroy "Scattering by interfaces: variations on Porod's law" in "Neutrons, X-Ray and Light scattering" P. Lindner and Th. Zemb (Editors). Elsevier Science Publishers(1991).
- [16] A.M. Cazabat, M. Veyssié. Ecole d'été d'Aussois (France), "Colloïdes et interfaces". Les éditions de physique. Les Ulis(1983).
- [17] M.J. Azzopardi, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1994).
- [18] J.K. Bailey, M.L. Mecartney, "Formation of colloidal silica particles from alkoxides". *Colloids and Surfaces* **63** (1992), pp 151-161.
- [19] R.C. Ball, J.F. Marko, S.T. Milner, T.A. Witten, "Polymers grafted to a convex surface". *Macromolecules* **24** (1991), pp 693-703.
- [20] B.J. Bauer, L.J. Fetters, W.W. Graessley, N. Hadjichristidis, G.F. Quack, "Chain dimensions in dilute polymer solutions: a light scattering and viscometric study of multiarmed polyisoprene stars in good and Θ solvents". *Macromolecules* **22** (1989), pp 2337-2347.
- [21] T.M. Birshstein, E.B. Zhulina, "Conformations of star-branched macromolecules". *Polymer* **25** (1984), pp 1453-1461.
- [22] G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski, "Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction". *J. Non-Cryst. Solids* **104** (1988), pp 95-106.
- [23] G.H. Bogush, C.F. Zukoski, "Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides". *J. Colloid Interface Sci.* **142** (1991), pp 1-34.
- [24] E. Bouchaud, Thèse de doctorat de l'Université Paris IX Orsay (1988).
- [25] J.F. Brady, "The rheological behavior of concentrated colloidal dispersions". *J. Chem. Phys.* **99** (1993), pp 567-581.
- [26] A. Burneau, B. Humbert, "Aggregative growth of silica from an alkoxysilane in a concentrated solution of ammonia". *Colloids and Surfaces A* **75** (1993), pp 111-121.
- [27] H. Cochrane, S. Lin, "The influence of fumed silica properties on the processing, curing and reinforcement properties of silicone rubber". *Rubber Chem. and Tech.* **66** (1992), pp 48-59.
- [28] J.P. Cohen-Addad, "Sol or gel-like behaviour of ideal silica-siloxane mixtures: percolation approach". *Polymer* **33** (1992), pp 2762-2767.
- [29] M.A. Cohen-Stuart, T. Cosgrove, B. Vincent, "Experimental aspects of polymer adsorption at solid/solution interfaces". *Adv. Colloid Interface Sci.* **24** (1986), pp 143-239.
- [30] S. Corona-Vallet, Thèse de doctorat de l'Université Paris IX Orsay (1994).
- [31] J.P. Cotton "Initial data treatment" in "Neutrons, X-Ray and Light scattering" P. Lindner and Th. Zemb (Editors). Elsevier Science Publishers(1991).

- [32] M. Daoud, "Vulcanization and critical exponents". *J. Physique Lettres* **40** (1979), pp 201-205.
- [33] M. Daoud, J.P. Cotton, "Star shaped polymers: a model for the conformation and its concentration dependence". *J. Physique* **43** (1982), pp 531-538.
- [34] P. Dimon, S.K. Sinha, D.A. Weitz, C.R. Safinya, G.S. Smith, W.A. Varady, H.M. Lindsay, "Structure of aggregated gold colloids". *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986), pp 595-598.
- [35] W.D. Dozier, J.S. Huang, L.J. Fetters, "Colloidal nature of star polymer dilute and semidilute solutions". *Macromolecules* **24** (1991), pp 2810-2814.
- [36] D.C. Edwards, "Review polymer-filler interactions in rubber reinforcement". *J. Mater. Sci.* **25** (1990), pp 4175-4185.
- [37] J. Edwards, S. Lenon, A. Toussaint, B. Vincent in "Polymer adsorption and dispersion stability", E. Goddard, B. Vincent Ed., ACS Symposium Series. **240** (1984), pp 281-296.
- [38] P.J. Feeney, D.H. Napper, R.G. Gilbert, "Coagulative nucleation and particle size distributions in emulsion polymerisation". *Macromolecules* **17** (1984), pp 2520-2529.
- [39] G.J. Fleer, M.A. CohenStuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, "Polymers at interfaces". *Chapman and Hall*(1993).
- [40] P.J. Flory "Principles of polymer chemistry", Cornell University Press. London(1953).
- [41] P.-G. de Gennes "Scaling concepts in polymer physics". Cornell University Press(1979).
- [42] P.-G. de Gennes, "Reptation of stars". *J. Physique* **36** (1975), pp 1199-1203.
- [43] P.-G. de Gennes, "Conformation of polymers attached to an interface". *Macromolecules* **13** (1980), pp 1069-1075.
- [44] P.-G. de Gennes, "Interaction between two plates carrying adsorbed polymer layers". *Macromolecules* **15** (1982), pp 1069-1075.
- [45] M. Gordon, K.R. Roberts, "Graph-like state of matter : Static and dynamic entanglements". *Polymer* **20** (1979), pp 681-690.
- [46] W.W. Graessley, J. Roovers, "Melt rheology of four-arm and six-arm star polystyrenes". *Macromolecules* **12** (1979), pp 959-965.
- [47] G.S.Grest, K. Kremer, S.T. Milner, T.A. Witten, "Relaxation of Self-Entangled Many-Arm Star Polymers". *Macromolecules* **22** (1989), pp 1904-1910.
- [48] O. Guiselin, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (1992).
- [49] A. Halperin, "Polymeric micelles: a star model". *Macromolecules* **20** (1987), pp 2943-2946.

- [50] H. de Hek, A. Vrij, "Interactions in mixtures of colloidal silica spheres and polystyrene molecules in cyclohexane". *J. Colloid Interface Sci.* **84** (1981), pp 409-422.
- [51] A. van Helden, J. W. Jansen, A. Vrij, "Preparation and characterisation of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents". *J. Colloid Interface Sci.* **81** (1981), pp 354-368.
- [52] R.K. Iler, "The chemistry of silica". John Wiley and Sons, New-York(1979).
- [53] J. Israelachvili, "Intermolecular and surface forces". Academic Press, San Diego(1992).
- [54] J.F. Joanny, L. Leibler, P.G. de Gennes, "Effects of polymer solutions on colloid stability". *J. Polymer Sci.* **17** (1979), pp 1073-1084.
- [55] A. Karim, S.J. Satija, J.F. Douglas, J.F. Ankner, L.J. Fetters, "Neutron reflectivity study of the density profile of a model end-grafted polymer brush : influence of solvent quality". *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), pp 3407-3410.
- [56] M. Kolb, R. Jullien, "Chemically limited versus diffusion limited aggregation". *J. Physique Lett.* **45** (1984), L 977-981.
- [57] M. Kotlarchyk, S.H. Chen, "Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids". *J. Chem. Phys.* **79** (1983), pp 2461-2469.
- [58] I.M. Krieger, "Rheology of monodisperse latices". *Adv. Colloid Interface Sci.* **3** (1972), pp 111-136.
- [59] C.G. de Kruif, E.M.F. van Iersel, A. Vrij, "Hard Sphere colloidal dispersions : Viscosity as a function of shear rate and volume fraction". *J. Chem. Phys.* **83** (1985), pp 4717-4725.
- [60] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols". *J. Am. Chemical Soc.* **72** (1950), pp 4847-4854.
- [61] A. Lapp, Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1987).
- [62] J. Lyklema, "Fundamentals of interface and colloidal science". Academic Press, San Diego(1991).
- [63] G.A. McConnell, A.P. Gast, J.S. Huang, S.D. Smith, "Disorder-Order transitions in soft-sphere polymer micelles". *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), pp 2102-2105.
- [64] P.F. McKenzie, V. Kapur, J.L. Anderson, "Effects of adsorbed homopolymer and diblock copolymer on molecular transport in micropores". *Colloids and Surfaces A* **86** (1994), pp 263-274.
- [65] C.M. Marques, J.F. Joanny, "Adsorption of semi-dilute polymer solutions on fractal colloidal grains". *J. Physique* **49** (1988), pp 1103-1109.
- [66] J.E. Mark, "Experimental determination of crosslink densities". *Rubber Chem. Tech.* **55** (1982), pp 762-768.

- [67] J.E. Mark, CY. Jiang, MY. Tang, "Simultaneous curing and filling of elastomers". *Macromolecules* **17** (1984), pp 2613-2616.
- [68] T. Matsoukas, E. Gulari, "Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate". *J. Colloid Interface Sci.* **124** (1988), pp 252-261.
- [69] S.T. Milner, "Compressing polymer brushes: a quantitative comparison of theory and experiment". *Europhys. Lett.* **7** (1988), pp 695-699.
- [70] S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates, "Theory of the grafted polymer brush". *Macromolecules* **21** (1988), pp 2610-2619.
- [71] S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates, "Effects of polydispersity in the end-grafted polymer brush". *Macromolecules* **22** (1989), pp 853-861.
- [72] Y. Mir, Thèse de doctorat de l'Université Paris VII Jussieu (1995).
- [73] D.H. Napper, "Polymeric stabilization of colloidal suspensions". Academic Press, London(1983).
- [74] J.Th.G. Overbeek. "The stability of colloidal dispersions" in S.A.Safran, N.A. Clark, "Physics of complex and supermolecular fluids", John Wiley and Sons(1987)
- [75] S. Patel, M. Tirrell, "A simple model for forces between surfaces bearing grafted polymers applied to data on adsorbed block copolymers". *Colloids and Surfaces* **31** (1988), pp 157-179.
- [76] P. Pincus. "Interaction between polymers and colloidal particles". Presented at XVII Reunion de fisica estadistica. Mexico(1988).
- [77] P. Pincus, "Colloid stabilisation with grafted polyelectrolytes". *Macromolecules* **24** (1991), pp 2912-2919.
- [78] K.E. Polmanteer, C.W. Lentz, "Reinforcement studies: effect of silica structure on properties and crosslink density". *Rubber Chemistry and Technology* **48** (1975), pp 795-809.
- [79] D.E. Quemada. "Advances in Rhéology. Vol 2. Fluids". B. Mena et al. Mexico city(1984).
- [80] Y. Rharbi, Thèse de doctorat de l'Université Orsay-Paris XI (1995).
- [81] Y. Rharbi, F. Boue, M. Joannicot, B. Cabane, "Deformation of cellular polymeric films". *Macromolecules (to be published)* (1995), .
- [82] E. Raspaud, D. Lairez, M. Adam, "On the number of blobs per entanglement in semidilute and good solvent solution: melt influence". *Macromolecules* **28** (1995), pp 927-933.
- [83] J. Roovers, "Concentration dependance of the relative viscosity of star polymers". *Macromolecules* **27** (1994), pp 5359-5364.
- [84] J. Roovers, L.L. Zhou, P.M. Toporowski, M. van der Zwan, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, "Regular star polymers with 64 and 128 arms. Models for polymeric micelles". *Macromolecules* **26** (1993), pp 4324-4331.

- [85] C. Rouf, J. Bastide, J.M. Pujol, F. Schosseler, J.P. Munch, "Strain effect on quasistatic fluctuations in a polymer gel". *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), pp 830-833.
- [86] R.P.W. Scott, S. Traiman, "Multilayer adsorption of water on the surface of silica gel". *J. Chromatogr.* **196** (1980), pp 193-205.
- [87] S. Selim, A. Al-Naafa, C. Jones, "Brownian diffusion of hard spheres at finite concentrations". *AIChE Journal* **39** (1993), pp 3-16.
- [88] M.J. Snowden, S.M. Clegg, P.A. Williams, "Flocculation of silica particles by adsorbing and non-adsorbing polymers". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** (1991), pp 2201-2207.
- [89] Dietrich Stauffer, Antonio Coniglio, Mireille Adam, "Gelation and Critical Phenomena". *Adv. Polymer Sci.* **44** (1982), pp 103-158.
- [90] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range". *J. Colloid Interface Sci.* **26** (1968), pp 62-69.
- [91] T.F. Tadros. "Solid/liquid dispersions". Academic Press. London(1987).
- [92] Y. Takahashi, I. Noda, M. Nagasawa, "Steady-state compliance of linear polymer solutions over a wide range of concentration". *Macromolecules* **18** (1985), pp 2220-2225.
- [93] C.P. Tripp, M.L. Hair, "Reaction of alkylchlorosilanes with silica at the solid/gas and solid/liquid interface". *Langmuir* **8** (1992), pp 1961-1967.
- [94] C.P. Tripp, M.L. Hair, "Chemical attachment of chlorosilanes to silica: a two-step amine-promoted reaction". *The Journal of Physical Chemistry* **97** (1993), pp 5693-5698.
- [95] A. van Blaaderen, PhD thesis, University of Utrecht, the Netherlands(1992).
- [96] J.C. Van der Werff, C.G. de Kruif, "Hard-sphere colloidal dispersions: the scaling of rheological properties with particle size, volume fraction and shear rate". *J. Rheology* **33** (1989), pp 421-454.
- [97] T.G.M. van de Ven. "Colloidal hydrodynamics". Academic Press. San Diego(1989).
- [98] A. Viallat, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble (1987).
- [99] B. Vincent, "The preparation of colloidal particles having (post-grafted) terminally-attached polymer chains". *Chemical Engineering Sci.* **48** (1993), pp 429-436.
- [100] B. Vincent, J. Edwards, S. Emmet, A. Jones, "Depletion flocculation in dispersions of sterically-stabilised particles". *Colloids and Surfaces* **18** (1986), pp 261-281.
- [101] A. Voet, "Reinforcement of elastomers by fillers: review of period 1967-1976". *J. Polymer Sci.* **15** (1980), pp 327-373.
- [102] P. Vondráček, A. Pouchelon, "Ammonia-induced tensile set and swelling in silica-filled silicone rubber". *Rubber Chem. and Tech.* **63** (1990), pp 203-214.

- [103] C.M. Wilmans, E.B. Zhulina, "Polymer brushes at curved surfaces". *Macromolecules* **26** (1993), pp 7214-7224.
- [104] C.M. Wilmans, F.A.M. Leermakers, G.J. Fleer, "Pair potentials between polymer-coated mesoscopic particles". *Langmuir* **10** (1994), pp 4514-4516.
- [105] L. Willner, O. Jucknischke, D. Richter, B. Farago, L.J. Fetters, J.S. Huang, "Ordering phenomena of stars polymers in solution by SANS". *Europhys. Lett.* **19** (1992), pp 297-303.
- [106] T.A. Witten, L.M. Sander, "Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon". *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981), pp 1400-1403.
- [107] T.A. Witten, P.A. Pincus, "Colloid stabilisation by long grafted polymers". *Macromolecules* **19** (1986), pp 2509-2513.
- [108] T.A. Witten, P.A. Pincus, M.E. Cates, "Macrocystal ordering in star polymer solutions". *Europhys. Lett.* **2** (1986), pp 137-140.
- [109] T.A. Witten, M. Rubinstein, R.H. Colby, "Reinforcement of rubber by fractal aggregates". *J. Physique II France* **3** (1993), pp 367-383.
- [110] H. Yotsumoto, R.H. Yoon, "Application of extended DLVO theory". *J. Colloid Interface Sci.* **157** (1993), pp 434-441.
- [111] E.B. Zhulina, V.A. Priamitsyn, O.V. Borisov, "Structure and conformational transitions in grafted polymer chains layers". *Vysokomol. Soedin. Ser. A* **31** (1989), pp 185-194.
- [112] E.B. Zhulina, O.V. Borisov, V.A. Priamitsyn, "Theory of steric stabilisation of colloid dispersions by grafted polymers". *J. Colloid Interface Sci.* **137** (1990), pp 495-511.

Résumé

Notre étude porte sur des particules de silice de 150 Å de rayon stabilisées en solvant organique par greffage covalent de longues chaînes de polydiméthylsiloxane. Le cœur de silice est synthétisé par la méthode de Stöber. Nous montrons que la réactivité des silanols de surface dépend de la taille des particules, ce qui rend nécessaire dans notre cas de catalyser la réaction d'accrochage du polymère. Les conditions de stabilité de la suspension pendant la réaction ainsi que les moyens de contrôler la masse de PDMS greffé par particule sont analysés. La mesure de la quantité de polymère attachée est faite par spectroscopie d'absorption infra-rouge. La structure de la couronne de PDMS est étudiée par diffusion de neutrons aux petits angles : l'épaisseur de la couche est typiquement de 350 Å, le profil de concentration en monomères est progressivement décroissant avec la distance au centre. En changeant la composition isotopique du solvant il est possible d'observer sélectivement la diffusion du cœur ou de la couronne des colloïdes. Ce procédé est utilisé pour déterminer la quantité de polymère greffé, valeur qui est en accord avec les mesures d'infra-rouge. Cette description de la structure est cohérente avec les propriétés rhéologiques des suspensions diluées, qui se situent entre celles de polymères linéaires et celles de sphères dures. En suspension concentrée se produit un phénomène de pontage entre les particules de silice recouvertes de polymère. Des mesures de rhéologie ont permis de déterminer la cinétique de ce processus ainsi que le seuil à partir duquel il se manifeste. Des essais de traction réalisés sur des matériaux formés en séchant une suspension ont montré qu'ils sont fortement extensibles et qu'ils ont un module élastique important dans la limite des grandes fractions volumiques en silice, proches de celle à l'empilement compact.

Abstract

We study the synthesis and the structure of small silica particles (radius 150 Å), stabilized in organic solvents by covalent grafting of long polydimethylsiloxane chains. The silica core is synthesized using the Stöber's method. We show that the reactivity of the surface silanols depends on particle size, it is necessary to catalyze the grafting reaction. We analyze the stability of the suspension during the reaction time and the way to control the mass of grafted PDMS per particle. This last quantity is measured by infra-red absorption spectroscopy. The structure of the PDMS corona is studied by small angle neutron scattering. It shows that the layer is typically 350 Å high and that the monomer density profile decreases progressively with increasing distance from the center of the colloid. By choosing an appropriate isotopic composition of the solvent, it is possible to observe either the scattering from the core or from the corona. This is used to measure the grafting density: we find a value that is in agreement with infra-red spectroscopy. This picture of the structure is consistent with the rheological properties of dilute suspensions, that are in-between those of linear polymers and those of hard spheres. In concentrated suspensions, bridging between polymer grafted silica particles occurs. By measuring the viscosity and the elastic modulus, we could monitor the kinetics, and determine the gelation threshold. We also performed stretching experiments on elastomers made by evaporating the solvent of a suspension: we see that such materials are extensible and have a high elastic modulus, with a volume fraction of silica that is close to the close-packing limit.